

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2015.03.017



# 生物电化学系统还原二氧化碳产甲烷 研究进展

蒋海明, 季祥, 司万童, 潘建刚, 蔡禄

(内蒙古科技大学数理与生物工程学院;

内蒙古自治区生物质能源化利用重点实验室, 包头 014010)

**摘要:**生物电化学系统还原  $\text{CO}_2$  合成燃料或有机化工产品近年来已成为环境微生物学的研究热点。首先就生物电化学系统的工作原理、生物电化学系统还原  $\text{CO}_2$  产甲烷的阴极功能微生物、生物电化学系统还原  $\text{CO}_2$  产甲烷的机制、生物电化学系统的反应器及影响生物电化学系统还原  $\text{CO}_2$  产甲烷的因素等方面的研究进展进行了综述, 然后分析了生物电化学系统还原  $\text{CO}_2$  产甲烷存在的问题, 并讨论了其今后的重点研究方向, 以期对生物电化学系统还原  $\text{CO}_2$  产甲烷研究提供参考。

**关键词:**生物电化学系统; 二氧化碳捕集; 生物燃料; 生物催化; 二氧化碳; 甲烷

**中图分类号:** Q939.99    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1674-4764(2015)03-0127-07

## Literature review of reduction of carbon dioxide to methane with bioelectrochemical systems

Jiang Haiming, Ji Xiang, Si Wantong, Pan Jiangan, Cai Lu

(School of Mathematics, Physics and Biological Engineering; Inner Mongolia Key Laboratory of Biomass-Energy Conversion, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, 014010 P. R. China)

**Abstract:** Reduction of  $\text{CO}_2$  to fuels and industrial chemicals with bioelectrochemical system has been widely studied. This review focuses on recent development in methane production from  $\text{CO}_2$  with bioelectrochemical systems, which includes the functional microbe used in cathode, the mechanism of conversing  $\text{CO}_2$  to methane with bioelectrochemical systems, and the influence factors of the conversion of  $\text{CO}_2$  to methane as well as the reactors of bioelectrochemical systems. After that, problems of conversing  $\text{CO}_2$  to methane with bioelectrochemical system are analyzed, and the directions of future research are also discussed. This review aims to motivate and inspire further research for the conversing  $\text{CO}_2$  to methane

**收稿日期:** 2014-09-08

**基金项目:** 国家自然科学基金(31460142, 31360126); 内蒙古自治区高等学校科学技术研究(NJZY150); 内蒙古科技大学创新基金(2014QDL001); 内蒙古自治区重大基础研究开放课题(20120908)

**作者简介:** 蒋海明(1977-), 男, 主要从事生物能源与环境污染生物监控研究, (E-mail) jhmhn@163.com.

蔡禄(通信作者), 男, 教授, (E-mail) nmcailu@163.com.

**Received:** 2014-09-08

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (No. 31460142, 31360126); the Scientific Research Project of the Inner Mongolia Autonomous Region Colleges and Universities (No. NJZY150); the Foundation for Innovative Research of Inner Mongolia University of Science and Technology (No. 2014QDL001); the Open Project of Major Basic Research of Inner Mongolia Autonomous Region (No. 20120908).

**Author brief:** Jiang Haiming (1977-), main research interests: bioenergy and biological monitoring environmental pollutant, (E-mail) jhmhn@163.com.

Cai Lu (corresponding author), professor, (E-mail) nmcailu@163.com.

with bioelectrochemical systems.

**Key words:** bioelectrochemical systems; CO<sub>2</sub> capture; biofuel; biocatalysis; carbon dioxide; methane

生物电化学系统(Bioelectrochemical systems, 简称 BESs)是利用微生物为催化剂,进行阳极氧化和(或)阴极还原的生物电化学技术<sup>[1]</sup>,近年来已成为环境微生物学研究的热点。生物电化学系统还原 CO<sub>2</sub> 生产能源物质及有机化学品<sup>[2-10]</sup>是一种兼顾环境与能源问题的新技术,可在处理有机废水及有机固体废弃物的同时实现 CO<sub>2</sub> 向甲烷的高效转化,既符合 CO<sub>2</sub> 减排的理念,又能实现 CO<sub>2</sub> 和有机废弃物的资源化利用。2009 年,Cheng 等<sup>[2]</sup>首次以产甲烷菌作为生物电化学系统阴极催化剂还原 CO<sub>2</sub> 产生 CH<sub>4</sub>,此研究为生物电化学系统的应用开拓了新的思路。此后,利用微生物作为生物电化学系统阴极催化剂还原 CO<sub>2</sub> 生产能源物质(如甲烷<sup>[11-13]</sup>和乙醇<sup>[14-16]</sup>)及有机化学品(如甲酸<sup>[17]</sup>、乙酸<sup>[4, 13, 16-18]</sup>和 2-羧基丁酸<sup>[4, 17]</sup>、丁酸<sup>[19]</sup>、己酸和辛酸<sup>[20]</sup>)引起了越来越多科研工作者的兴趣。

本文就生物电化学系统工作原理、生物电化学系统还原 CO<sub>2</sub> 产甲烷阴极功能微生物、生物电化学系统还原 CO<sub>2</sub> 产甲烷机制、生物电化学系统反应器及影响生物电化学系统还原 CO<sub>2</sub> 产甲烷因素的研究等方面进行了综述。

## 1 生物电化学系统的基本结构与工作原理

生物电化学系统包括微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)和微生物电解池(Microbial electrolysis Cell, MEC)。微生物燃料电池是以微生物为催化剂氧化有机质或无机物质,将化学能转化为电能的装置<sup>[21]</sup>。微生物电解池是以电能作为能量输入、微生物为催化剂生产燃料和化学品的装置<sup>[22-23]</sup>。MEC 工作原理如图 1 所示:1)阳极室中的微生物催化氧化有机物产生电子和质子(或阳极电解水产生 O<sub>2</sub>、质子和电子);2)产生的电子传递至阳极电极,然后经外电路传递至阴极电极,同时,质子经质子交换膜迁移至阴极;3)在阴极室,质子和电子在外加电压的作用下结合产生氢气或在外加电压的作用下用于还原 CO<sub>2</sub> 合成低碳燃料(如甲烷、乙醇)和其他有机化学品(如乙酸等)。当还原 CO<sub>2</sub> 合成低碳燃料(如甲烷、乙醇)和其它有机化学品(如乙酸等)时一般都需要生物阴极催化剂,如产

甲烷需要甲烷菌作为阴极催化剂。

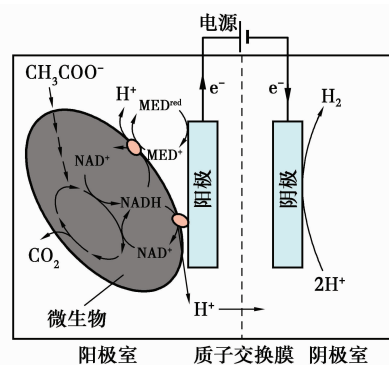


图 1 微生物电解池工作原理示意图<sup>[22]</sup>

Fig. 1 Principle schematic diagram of microbial electrolysis cell

## 2 生物电化学系统还原 CO<sub>2</sub> 产甲烷的阴极功能微生物

阴极功能微生物的研究主要集中在利用分子生物学技术对电辅助生物产甲烷系统中获得的阴极微生物的菌落结构进行解析,并分析其中的主要功能微生物。表 1 为目前文献报道的电辅助生物产甲烷系统阴极中的微生物,其中富集获得的阴极微生物一般都由产甲烷菌和细菌两部分构成,而其中的产甲烷菌以嗜氢型甲烷杆菌属(*Methanobacterium* sp.)为主<sup>[2, 12, 18, 24-25]</sup>。

如 Cheng 等<sup>[2]</sup>分析其产甲烷生物电化学系统中阴极功能微生物包括 *M. palustre*、*M. boonei* 及 *M. hungatei* 等古菌,荧光原位杂交结果表明产甲烷菌为优势菌,经荧光原位杂交及变性梯度凝胶电泳分析后发现功能菌为嗜氢型产甲烷菌 *M. palustre*。Marshall 等<sup>[18]</sup>以啤酒废水接种微生物电解池阴极,在 -0.59 V (versus NHE) 的阴极电势下富集获得了含混合微生物的产甲烷生物阴极。产甲烷生物阴极的微生物群落包括与 *Methanobacterium* sp. (> 93%) 和 *Methanobrevibacter* (~5%) 具有同源性的产甲烷菌及与 *Sphingobacteriales* WCHB1-69 科、*Spirochaetaceae* 科及 *Synergistaceae* 科具有同源性的细菌,并认为 *Sphingobacteriales* 科的细菌可能催化生物电化学制氢。Van Eerten-Jansen 等<sup>[24]</sup>以处理酿酒废水的上流式厌氧污泥床反应器中的厌氧污

泥接种微生物电解池的阴极富集获得了生物阴极。16S rRNA 基因克隆文库分析表明,生物阴极的微生物群落主要包括 3 个种系型古菌及 6 个种系型细菌。古菌种系型与 *M. palustre* 和 *M. aarhusense* 具有相似性,而体系中细菌的 16S rRNA 基因序列与

*Methylocystis* sp. SC2 strain SC2、*Acidovorax caeni* strain R-24608 或 *Hydrogenophaga caeni* strain EMB71、*Desulfovibrio putealis* strain B7-43、*Petrimonas sulfuriphila* strain BN3 及 *Ottowia thiooxydans* 具有同源性。

表 1 文献报道的电辅助生物产甲烷系统中的阴极微生物

Table 1 Microbe used in cathode of BESs

阴极微生物组成	文献来源
Archaea: <i>Methanobacterium palustre</i> 、 <i>Methanoregula boonei</i> 及 <i>Methanospirillum hungatei</i> 等	[2]
Bacteria: <i>Sedimentibacter hongkongensis</i> 、 <i>Clostridium sticklandii</i> 及 <i>Clostridium aminobutyricum</i> 等	[2]
Pure microbe <i>Methanobacterium palustre</i> (ATCC BAA-1077)	[2]
Archaea: dominant microbe <i>Methanobacterium</i> sp.	[18]
Bacteria: dominant microbe <i>Acetobacterium</i> sp.	[18]
Archaea: <i>Methanobacterium palustre</i> strain DSM3108、 <i>Methanobacterium aarhusense</i> strain H <sub>2</sub> -LR	[24]
Bacteria: <i>Methylocystis</i> sp. SC2 strain SC2、 <i>Hydrogenophaga caeni</i> strain EMB71、 <i>Desulfovibrio putealis</i> strain B7-43、 <i>Petrimonas sulfuriphila</i> strain BN3	[24]
Pure microbe <i>Methanobacterium thermoautotrophicus</i>	[25]

目前,虽对生物电化学产甲烷系统阴极微生物有一定的研究,但对不同生境来源接种物接种生物电化学系统获得的阴极功能微生物群落结构的异同、群落结构中产甲烷菌与传统的以 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 为底物生物合成甲烷的产甲烷菌间的关系及电活性产甲烷菌的共性都缺乏深入研究。现有研究接种物来源单一,今后应系统研究不同接种物接种生物电化学系统获得的阴极微生物的群落结构,尤其是与产甲烷相关的功能微生物的异同,从而了解电活性产甲烷菌的共性,进而为高效电活性产甲烷菌的筛选提供理论依据。此外,应从分子水平探讨阴极功能微生物中的产甲烷菌与传统的 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 营养性型产甲烷菌间的关系,即是否所有传统 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 营养性型产甲烷菌都具备电活性或只有特殊部分具有。如目前已知产甲烷菌 *M. palustre* 既可以 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 产甲烷,又可直接以 H<sup>+</sup>、e<sup>-</sup> 及 CO<sub>2</sub> 产甲烷<sup>[2]</sup>,两种合成甲烷途径在分子水平上具有哪些异同。

### 3 生物电化学系统还原 CO<sub>2</sub> 产甲烷的机制

电辅助微生物还原 CO<sub>2</sub> 产甲烷机制有两种解释:1)在电辅助生物产甲烷系统的阴极电极表面产生了 H<sub>2</sub>,然后附着在阴极电极表面的嗜氢型产甲烷

菌以 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 为底物合成甲烷;2)阴极功能微生物可以直接从阴极电极表面获得电子还原二氧化碳产甲烷。如 Van Eerten-Jansen 等<sup>[24]</sup> 及 Kobayashi 等<sup>[26]</sup> 的研究表明在电辅助生物产甲烷系统中,产氢细菌可以通过产生 H<sub>2</sub> 作为中间产物为产甲烷菌产甲烷提供 H<sup>+</sup> 和 e<sup>-</sup>。Hara 等<sup>[27]</sup> 研究了纯微生物 *M. thermoautotrophicus* strain ΔH 作为生物电化学系统阴极功能微生物产甲烷的机制,结果表明产甲烷菌是利用阴极电极表面非生物电催化产生的 H<sub>2</sub> 合成甲烷,且电极的析氢反应是限速步骤。然而 Cheng 等<sup>[2]</sup> 利用表面涂布有 H<sub>2</sub> 清除剂的阴极电极及线性扫描伏安技术研究了电辅助 *M. palustre* 还原 CO<sub>2</sub> 产甲烷的机制,结果表明系统中的阴极功能微生物 *M. palustre* 可以直接从阴极电极表面获得电子还原 CO<sub>2</sub> 产甲烷,即  $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。但是 Villano 等<sup>[12]</sup> 的研究表明上述这两种机制都存在,每种机制的相对贡献高度依赖于所设置的阴极电位,当所设置的阴极电位较正时 (> -650 mV vs. SHE),阴极功能微生物可以直接从阴极电极表面获得电子还原 CO<sub>2</sub> 产甲烷,然而当所设置的阴极电位较负时 (< -650 mV vs. SHE),两种产甲烷方式都存在。

如果生物电化学系统还原 CO<sub>2</sub> 产甲烷是通过

在阴极电极表面产生  $H_2$ , 然后附着在阴极电极表面的嗜氢型产甲烷菌以  $H_2/CO_2$  为底物合成甲烷, 则产甲烷菌产甲烷的机制与传统  $CO_2/H_2$  营养型产甲烷菌合成甲烷的机制相同, 不同之处在于  $H_2$  的提供方式不同。生物电化学系统还原  $CO_2$  产甲烷时合成甲烷所需的  $H_2$  由阴极电还原  $H^+$  提供, 而传统  $CO_2/H_2$  营养型产甲烷菌产甲烷时所需的  $H_2$  是由有机物发酵提供。但电活性产甲烷菌直接从阴极电极表面获得电子还原  $CO_2$  产甲烷(即  $CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ )这一途径的内部作用机制尚不清楚。因为现有的研究仅证实了可由  $CO_2$ 、 $H^+$  和  $e^-$  生成  $CH_4$ (即由反应物到产物), 但并没有揭示电活性产甲烷菌与电极间电子传递的机制, 更没有解析在电活性产甲烷菌胞内这一过程是如何发生的。如  $H^+$  在电活性产甲烷菌产甲烷过程中是如何代谢的?  $e^-$  在电活性产甲烷菌产甲烷过程中又是如何传递的? 因此, 应从以下两个方面研究生物电化学系统还原  $CO_2$  产甲烷的机制: 1) 电活性产甲烷菌直接利用质子、电子及二氧化碳合成甲烷的机制; 2) 电活性产甲烷菌与电极间电子传递的机制。

## 4 生物电化学系统还原 $CO_2$ 产甲烷的反应器研究

提高生物电化学系统还原  $CO_2$  产甲烷性能的研究主要集中在反应器设计, 其总体思路是降低成本和减小内阻。Cheng 等<sup>[28]</sup>设计了一种新型的无膜旋转生物电化学接触器, 并评价其利用低浓度有机废水产甲烷的能力。Clauwaert 等<sup>[29]</sup>设计了一种无膜生物电化学产甲烷反应器, 不仅能降低建造成本, 而且使反应器内阻减小了 50%。Rader 等<sup>[30]</sup>构建了多电极连续流生物电化学产甲烷反应器用于产甲烷研究。此外, van Eerten-Jansen 等<sup>[31]</sup>构建了可连续操作的平板型微生物电解池用于产甲烷研究。但是, 生物电化学系统还原  $CO_2$  产甲烷反应器的设计更多地建立在微生物燃料电池及产氢微生物电解池的研究基础上, 如何针对生物电化学系统还原  $CO_2$  产甲烷系统的特点, 开发出低成本、高效及易放大的生物反应器是今后的一个研究重点。

## 5 影响生物电化学系统还原 $CO_2$ 产甲烷的因素

影响生物电化学系统还原  $CO_2$  产甲烷的因素

包括: 阴极功能微生物、反应器、外加电压、阴极材料及碳源等, 目前的研究主要集中在外加电压的影响。

### 5.1 外加电压

外加电压影响生物电化学系统还原  $CO_2$  产甲烷的机制。当所设置的阴极电位较正时 ( $> -650$  mV vs. SHE), 阴极功能微生物可以直接从阴极电极表面获得电子还原  $CO_2$  产甲烷, 然而当所设置的阴极电位较负时 ( $< -650$  mV vs. SHE), 两种产甲烷方式都存在<sup>[12]</sup>。这是因为阴极电极为中等析氢过电位的碳材料, 阴极电位较正时不利于  $H_2$  析出, 此时阴极功能微生物以直接从阴极电极表面获得电子还原  $CO_2$  产甲烷的方式产甲烷, 然而当阴极电位较负时有利于  $H_2$  析出, 此时阴极功能微生物可以两种方式产甲烷。

此外, 外加电压对电辅助生物产甲烷系统中的阴极功能微生物的组成、产物类型及产物组成具有很大的影响<sup>[13, 16, 32-33]</sup>。Villano 等<sup>[12]</sup>的研究表明: 当所设置的阴极电位较正时 ( $> -650$  mV), 产物基本上都为甲烷, 然而当所设置的阴极电位较负时 ( $< -650$  mV), 随着阴极电势朝负方向迁移, 产物中  $H_2$  的含量逐渐增加, 这是因为当阴极电位较负时有利于  $H_2$  在碳电极表面非生物催化析出。Jiang 等<sup>[33]</sup>的研究表明: 当所设置的阴极电位  $> -850 \sim -950$  mV(vs Ag/AgCl)时, 随着阴极电势朝负方向迁移, 产甲烷的速率逐渐增加, 然而当所设置的阴极电位较负时  $< -950$  mV(vs Ag/AgCl)时, 开始有乙酸产生。这是因为  $2CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_3COOH$  的标准电极电势低于  $CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$  的标准电极电势<sup>[34]</sup>, 所以甲烷先于乙酸析出, 但随着阴极电势朝负方向迁移达到乙酸析出电位时, 此时开始有乙酸析出。因此, 需结合阴极电极材料特性, 系统性地研究不同产物的最优析出外加电压。

### 5.2 阴极电极材料

阴极电极材料会影响生物电化学系统还原  $CO_2$  产甲烷的机制, 主要体现在电极材料的过电位, 但还没有相关的研究报道。阴极电极材料的析氢过电位较低时(如铂电极), 在较低外加电压下, 在阴极电极表面很容易析出  $H_2$ , 此时, 阴极功能微生物主要以  $H_2/CO_2$  方式合成甲烷。如果阴极电极为中等析氢过电位材料(如碳电极或铜电极)时, 当所设置的阴极电位较正时阴极功能微生物可以直接从阴极电极

表面获得电子还原  $\text{CO}_2$  产甲烷,然而,当所设置的阴极电位较负时两种产甲烷方式都存在, Villano 等<sup>[12]</sup>的研究证实了这种现象的存在。这一推测也与阴极电位较正时( $> -650 \text{ mV}$ ),阴极电极表面没有非生物电催化产生  $\text{H}_2$ ,然而当所设置的阴极电位较负时( $< -650 \text{ mV}$ ),阴极电极表面非生物电催化产生了  $\text{H}_2$  的研究相一致<sup>[12]</sup>。此外,如果阴极电极为高析氢过电位材料(如铅电极)时,此时阴极功能微生物直接从阴极电极表面获得电子还原  $\text{CO}_2$  产甲烷,这是因为在电极表面不会析出  $\text{H}_2$ ,阴极功能微生物无法以  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  方式合成甲烷。因此,需系统研究由不同析氢过电位阴极材料构建的生物电化学系统产甲烷的特性。

### 5.3 阴极功能微生物

阴极功能微生物性质对生物电化学系统还原  $\text{CO}_2$  产甲烷的机制及产甲烷效率都具有影响。如果阴极功能微生物不具有纳米导线或外膜细胞色素,则阴极功能微生物不具备从阴极电极直接接受电子的能力,只能以  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  方式合成甲烷<sup>[27]</sup>。但是如果阴极功能微生物具有纳米导线或外膜细胞色素,则阴极功能微生物具备从直接阴极电极表面获得电子还原  $\text{CO}_2$  产甲烷的能力,且这种方式产甲烷的效率要高于  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  方式,因为它避免了  $\text{H}_2$  扩散进入产甲烷菌胞内这一过程,同时不受  $\text{H}_2$  在水中溶解度的影响。

### 5.4 碳源

生物电化学系统还原  $\text{CO}_2$  产甲烷研究都是以  $\text{CO}_2$  作为碳源。自然界中  $\text{CO}_2$  存在  $\text{CO}_2$ 、 $\text{HCO}_3^-$  及  $\text{CO}_3^{2-}$  三种形式,它们之间会随着环境条件的变化而互相转化。光合作用中,一般认为游离的  $\text{CO}_2$  可以通过扩散直接穿过膜结构,而  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  不能<sup>[35]</sup>。有研究发现,不同形式的碳源对微藻生长影响显著,当环境中  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度较低时微藻会利用游离的  $\text{CO}_2$  作为碳源,而当环境中  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度较高时,部分  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  会在胞外碳酸酐酶的作用下解离成  $\text{CO}_2$  扩散进去,另一部分则依赖离子泵主动运输进入,而胞内碳酸酐酶通过调节  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_2$  之间的平衡,维持基质适宜  $\text{pH}$ <sup>[36]</sup>。在光合作用中,光能电解水产生电子和质子,产生的电子和质子将氧化态的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸( $\text{NAD}^+$ )还原为还原态的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸( $\text{NADH}$ ), $\text{NADH}$  进一步为  $\text{CO}_2$  的还原提供

电子和质子。以  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  为原料合成甲烷过程中, $\text{H}_2$  被氧化产生质子和电子,产生的电子将氧化态铁氧还原蛋白( $\text{Fd}_{\text{ox}}$ )还原为  $\text{Fd}_{\text{red}}^{2-}$ , $\text{Fd}_{\text{red}}^{2-}$  进一步为  $\text{CO}_2$  的还原提供还原力,这二者具有相似之处。因此,碳的类型对生物电化学系统还原  $\text{CO}_2$  产甲烷可能也具有相类似的影响作用,但目前并没有相关的研究报道。此外,在生物电化学系统中,阴极功能微生物对碳源的利用效率以及耐受能力也缺乏相关研究。在传统  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  营养型产甲烷系统中,系统提供的碳源一般无法改变(以  $\text{CO}_2$  为主),而在生物电化学系统中碳源可以改变。因此,系统研究碳源( $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$  及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )对生物电化学系统产甲烷的影响有助于了解产甲烷的机制及提高产甲烷效率。

## 6 展望

目前,电辅助生物产甲烷的研究主要集中在阴极微生物的分析和外加电压对电辅助生物产甲烷系统产甲烷的影响,同时,对电辅助生物产甲烷系统产甲烷的机制进行了初步研究。但是,对不同生境来源接种物接种生物电化学系统获得的阴极微生物在群落结构上的异同及群落结构中产甲烷菌与传统的以  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  为底物生物合成甲烷的产甲烷菌间的关系缺乏深入研究。此外,对电活性产甲烷菌直接从阴极电极表面获得电子还原  $\text{CO}_2$  合成甲烷(即  $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ )这一途径的作用机制缺乏深入研究。因此,对生物电化学系统阴极功能微生物、阴极功能微生物与电极间电子传递机制、生物电化学系统还原  $\text{CO}_2$  产甲烷机制及碳源对产甲烷的影响等展开深入研究,既可为电辅助电活性产甲烷菌还原  $\text{CO}_2$  合成  $\text{CH}_4$  的研究奠定理论基础,又可为电辅助微生物还原  $\text{CO}_2$  高效合成  $\text{CH}_4$  的研究提供技术支持。

### 参考文献:

- [1] Hamelers H V M, Ter H A, Sleutels T H J A, et al. New applications and performance of bioelectrochemical systems [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 85(6):1673-1685.
- [2] Cheng S A, Xing D F, Call D F, et al. Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10):3953-3958.

- [ 3 ] Gabriele C, Alessandra Q E, Siglinda P. Catalysis for CO<sub>2</sub> conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(6):1711-1731.
- [ 4 ] 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):1-4.
- [ 5 ] Song J, Kim Y, Lim M, et al. Microbes as electrochemical CO<sub>2</sub> conversion catalysts [J]. *Chemsuschem*, 2011, 4(5):587-590.
- [ 6 ] Jeon B Y, Jung I L, Park D H. Conversion of carbon dioxide to metabolites by clostridium acetobutylicum KCTC1037 cultivated with electrochemical reducing power [J]. *Advances in Microbiology*, 2012, (2):332-339.
- [ 7 ] Reda T, Plugge C M, Abram N J, et al. Reversible interconversion of carbon dioxide and formate by an electroactive enzyme [J]. *Pnas*, 2008, 105(31):10654-10658.
- [ 8 ] Hawkins A S, McTernan P M, Lian H, et al. Biological conversion of carbon dioxide and hydrogen into liquid fuels and industrial chemicals [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2013, 24(3):376-384.
- [ 9 ] Li H, Liao J C. Biological conversion of carbon dioxide to photosynthetic fuels and electrofuels [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(10):2892-2899.
- [10] Lovley D R, Nevin K P. Electrobiocommodities: powering microbial production of fuels and commodity chemicals from carbon dioxide with electricity [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2013, 24 ( 3 ): 385-390.
- [11] Villano M, Monaco G, Aulenta F, et al. Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(22):9467-9472.
- [12] Villano M, Aulenta F, Ciucci C, et al. Bioelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(9):3085-3090.
- [13] 蒋永, 苏敏, 张尧, 等. 生物电化学系统还原二氧化碳同时合成甲烷和乙酸[J]. *应用与环境生物学报*, 2013, 19(5): 833-837.
- Jiang Y, Su M, Zhang Y, et al. Simultaneous production of methane and acetate from carbon dioxide with bioelectrochemical systems [J]. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2013, 19(5):833-837. (in Chinese)
- [14] Steinbusch K J J, Hamelers H V M, Schaap J D, et al. Bioelectrochemical ethanol production through mediated acetate reduction by mixed cultures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(1):513-517.
- [15] Li H, Opgenorth P H, Wernick D G, et al. Integrated electromicrobial conversion of CO<sub>2</sub> to higher alcohols [J]. *Science*, 2012, 335(6076):1596-1596.
- [16] 苏敏, 蒋永, 张尧, 等. 生物电化学耦合 H<sub>2</sub> 还原 CO<sub>2</sub> 合成简单有机物[J]. *应用与环境生物学报*, 2013, 19 (5):827-832.
- Su M, Jiang Y, Zhang Y, et al. Coupled bioelectrochemical system for reducing CO<sub>2</sub> to simple organic compounds in the presence of H<sub>2</sub> [J]. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2013, 19 (5):827-832. (in Chinese)
- [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 [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77(9):2882-2886.
- [18] Marshall C W, Ross D E, Fichot E B, et al. Electrosynthesis of commodity chemicals by an autotrophic microbial community [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012, 78 ( 23 ): 8412-8420.
- [19] Choi O, Um Y, Sang B I. Butyrate production enhancement by clostridium tyrobutyricum using electron mediators and a cathodic electron donor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2012, 109 ( 10 ): 2494-2502.
- [20] van Eerten-Jansen M C A A, Ter Heijne A, Grootsholten T I M, et al. Bioelectrochemical production of caproate and caprylate from acetate by mixed cultures [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(5):513-518.
- [21] Rabaey K, Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation [J]. *Trends in Biotechnology*, 2005, 23(6):291-298.
- [22] Liu H, Grot S, Logan B E. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11):

- 4317-4320.
- [23] Ditzig J, Liu H, Logan B E. Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32 (13): 2296-2304.
- [24] van Eerten-Jansen M C A A, Veldhoen A B, Plugge C M, et al. Microbial community analysis of a methane-producing biocathode in a bioelectrochemical system [J]. *Archaea*, 2013; 481784-481796.
- [25] Sato K, Kawaguchi H, Kobayashi H. Bioelectrochemical conversion of carbon dioxide to methane in geological storage reservoirs [J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 66:343-350.
- [26] Kobayashi H, Saito N, Fu Q, et al. Bioelectrochemical property and phylogenetic diversity of microbial communities associated with bioelectrodes of an electromethanogenic reactor [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, 116(1):114-117.
- [27] Hara M, Onaka Y, Kobayashi H, et al. Mechanism of electromethanogenic reduction of CO<sub>2</sub> by a thermophilic methanogen [J]. *Energy Procedia*, 2013, 37: 7021-7028.
- [28] Cheng K Y, Ho G, Cord-Ruwisch R. Novel methanogenic rotatable bioelectrochemical system operated with polarity inversion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(2):796-802.
- [29] Clauwaert P, Verstraete W. Methanogenesis in membraneless microbial electrolysis cells [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, 82 (5): 829-836.
- [30] Rader G K, Logan B E. Multi-electrode continuous flow microbial electrolysis cell for biogas production from acetate [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(17):8848-54.
- [31] van Eerten-Jansen M C A A, Ter Heijne A, Buisman C J N, et al. Microbial electrolysis cells for production of methane from CO<sub>2</sub>: long-term performance and perspectives [J]. *International Journal of Energy Research*, 2012, 36(6):809-19.
- [32] 解明利. 电辅助微生物厌氧系统产甲烷性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.  
Xie Ming-li. The study of methanogenesis performance of electrochemical microbial anaerobic system [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [33] Jiang Y, Su M, Zhang Y, et al. Bioelectrochemical systems for simultaneously production of methane and acetate from carbon dioxide at relatively high rate [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38 (8):3497-3502.
- [34] Qiao J, Liu Y, Hong F, et al. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43 (2):631-675.
- [35] Miyachi S, Iwasaki I, Shiraiwa Y. Historical perspective on microalgal and cyanobacterial acclimation to low- and extremely high-CO<sub>2</sub> conditions [J]. *Photosynthesis Research*, 2003, 77(2/3):139-153.
- [36] Thoms S, Pahlow M, Wolf-Gladrow D A. Model of the carbon concentrating mechanism in chloroplasts of eukaryotic algae [J]. *Journal of Theoretical Biology*, 2001, 208(3):295-313.

(编辑 胡玲)