

Research  
Green Chemical Engineering—Article

## 流动电极微生物电合成提高产物生成速率及降低能量消耗

褚娜<sup>a,b</sup>, 王东麟<sup>c</sup>, 王厚锋<sup>a</sup>, 梁勤军<sup>a</sup>, 常佳丽<sup>d</sup>, 高瑜<sup>a</sup>, 蒋永<sup>a,\*</sup>, 曾建雄<sup>a</sup><sup>a</sup> Fujian Provincial Key Laboratory of Soil Environmental Health and Regulation, College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China<sup>b</sup> CAS Key Laboratory of Environmental and Applied Microbiology, Environmental Microbiology Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China<sup>c</sup> State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China<sup>d</sup> Division of Environmental Engineering, School of Chemistry, Resources and Environment, Leshan Normal University, Leshan 614000, China

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 5 June 2021

Revised 8 September 2021

Accepted 14 September 2021

Available online 15 December 2021

## 关键词

CO<sub>2</sub> 利用

生物阴极

宏转录组

微生物电化学技术

胞外电子传递

## 摘要

微生物电合成(microbial electrosynthesis, MES)利用可再生电力驱动微生物固定CO<sub>2</sub>合成化学品,在推进碳循环经济中具有一定潜力,受到广泛关注。但是,很少有研究通过高效反应器设计来促进产乙酸并降低能耗。本研究中,新型流动电极MES反应器的总产乙酸速率[(16 ± 1) g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>]比无粉末活性炭(powder activated carbon, PAC)对照[(8 ± 3) g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>]高两倍。流动电极MES反应器的库仑效率为43.5% ± 3.1%,能量消耗为(0.020 ± 0.005) kW·h·g<sup>-1</sup>,产乙酸的效率为18.7% ± 1.3%。基于PAC的流动电极能够降低水跨膜通量、传质阻力,但是对装置电压、流变行为、乙酸吸附的影响较小。流动电极MES反应器中,能量代谢相关基因高表达, *Acetobacterium* 的丰度增加。MES反应器中同时存在用于碳固定的还原性乙酰辅酶A途径(Wood-Ljungdahl pathway, WLP)与还原性三羧酸循环途径(reductive citric acid cycle, rTCA)。堆叠型流动电极MES中的乙酸浓度达7.0 g·L<sup>-1</sup>。本研究提供一种构建可扩展MES反应器的新方法,促进CO<sub>2</sub>利用以及产物生成。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

快速城市化和人口增长对环境产生颇多负面影响,包括温室气体排放[1–3]。当前,发展碳捕集与封存技术可降低CO<sub>2</sub>排放,但受限于其成本高或CO<sub>2</sub>自身价值低[4]。因此,为向低碳循环经济过渡,发展与CO<sub>2</sub>利用相关的热化学、电化学、生物电化学方法,受到极大关注[5–6]。

微生物电合成(microbial electrosynthesis, MES)是一种利用电极驱动微生物,通过固定CO<sub>2</sub>合成产物的新技术

[7]。由于生物催化剂廉价、过电位低、操作条件温和,过去十年间, MES受到不同领域研究人员的关注。因为MES选择性高[8],并能通过在线分离[9]避免产物抑制[10],因此学者们付诸努力,以促进MES产乙酸。以乙酸为中间产物进行生物转化,可将MES与其他生物炼制技术整合,合成高附加值化学品,如中链脂肪酸、蛋白质、生物塑料等[11–13]。

从工程的角度分析,从阴极到微生物的电子传递过程依赖于电极面积,但是合成产物的性能取决于反应器体积

\* Corresponding author.

E-mail address: [jiangyongchange@163.com](mailto:jiangyongchange@163.com) (Y. Jiang).

[14]。因此，MES反应器的设计与放大将显著区别于传统生化反应器。过去十年，促进从阴极到微生物的电子传递过程已取得系列进展，包括使用纳米材料提高电极的生物相容性，筛选可高效自养固碳的微生物[11–12]。此外，使用三维材料、填充床材料制备阴极，可促进产物积累[14]；但是，传统固定电极，难以同时满足硬度高、导电性好、防生物堵塞、电势分布均匀等要求[15–16]。目前，少有研究关注可扩展MES反应器设计；过去十年间，70%左右的MES研究均采用传统的H型反应器[17]。

基于流动电极的电化学反应器，液态流动电极与电化学反应器主体部件分置，显著区别于传统基于固定电极的电化学反应器[18]。通过导电微粒间相互碰撞，从集流体获得电子。因此，流动电极能够在增加电极面积的同时不受制于反应器体积[19]。例如，流动电极电容去离子（flow-electrode capacitive deionization, FCDI）已用于脱盐、营养物质回收[20]。如何在不受制于反应器体积的条件下有效提升电化学反应面积，是MES反应器设计亟待解决的技术难题。这是因为，生物膜厚度有限，其电子消耗速率难以满足工业应用所要求的高电流密度[21]。值得一提的是，前人研究中提出的“穿透型碳毡阴极”[22]与本文提到的流动电极不是一个概念[20]。尽管尚缺少实验证据，将流动电极引入MES反应器，可望增加生物膜附着面积，促进CO<sub>2</sub>生物利用，调控微生物碳能代谢过程。

本研究首次构建一种基于流动电极的新型MES反应器，以提高产物生成速率，降低能量消耗。从产物生成、库仑效率、能量回收、电化学特征等角度，对流动电极MES反应器与无粉末活性炭（powder activated carbon, PAC）对照的性能进行评估。使用宏转录组学技术，解析电极驱动自养微生物的碳能代谢途径。此外，构建堆叠型

流动电极MES反应器。本研究提供了一种设计高性能、可扩展MES反应器的新方法。

## 2. 材料和方法

### 2.1. 反应器构建和运行

构建四个具有相同结构和尺寸的MES反应器，分为两组：流动电极MES反应器、无PAC对照。流动电极MES反应器（图1）中，阴极液加入2.0 g·L<sup>-1</sup>的粉末活性炭（PAC, YEC-200D, 福州益环碳素有限公司）。PAC的平均粒径为20 μm，比表面积为2013 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。因此，阴极的总表面积约为402.6 m<sup>2</sup>，主要是PAC贡献，而不是刻蚀石墨流道。选择该浓度是因为我们前期的研究表明：PAC浓度过高会抑制微生物活性[9]。阳极为钎钛钛网（6 cm × 6 cm × 0.1 cm, 邢台云轩金属材料有限公司）。提取室由置于一对阴阳离子交换膜[cation exchange membrane (CEM), anion exchange membrane (AEM), 3361BW, 上海上化水处理材料有限公司]之间的两片硅胶垫及一片0.9 mm厚的尼龙网组成。因此，还原CO<sub>2</sub>生成的乙酸能以阴离子形式穿过AEM，从阴极室迁移到提取室[23]。阳极室和阴极室由刻蚀石墨流道构成（附录A中的图S1）。流道的宽、高均为2 mm，表面积为11.92 cm<sup>2</sup> [24]。通过钛片（1 cm × 5 cm × 0.003 cm）收集石墨片上的电流。流动电极MES反应器的照片见附录A中的图S2。搭建配备碳毡（carbon felt, CF）阴极的H型MES反应器、配备石墨片阴极的多工作电极MES反应器作为生物对照。非生物对照不接种微生物。

阴极液组分如下：K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 2.6 g·L<sup>-1</sup>；KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 4.4 g·L<sup>-1</sup>；NH<sub>4</sub>Cl, 0.31 g·L<sup>-1</sup>；Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.05 g·L<sup>-1</sup>；Mg-

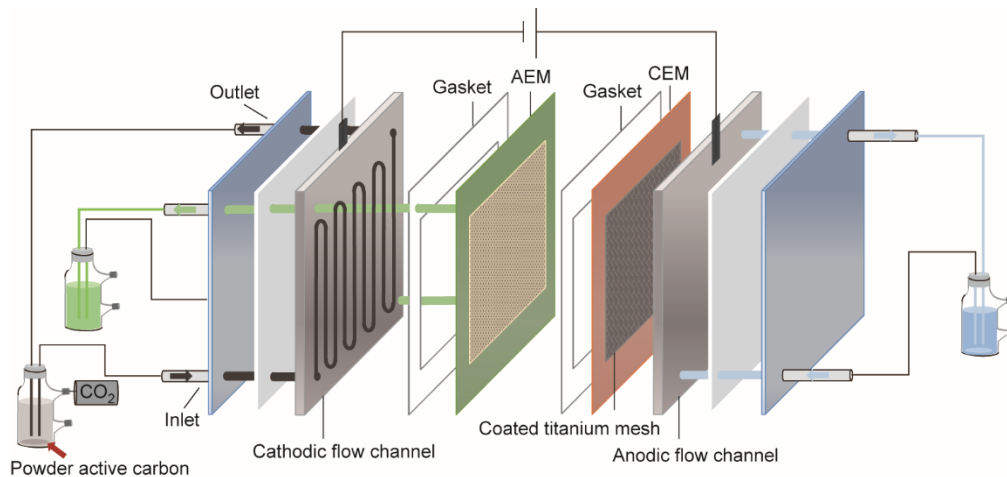


图1. 流动电极MES反应器的示意图。AEM: 阴离子交换膜；CEM: 阳离子交换膜。

$\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 酵母提取物,  $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{NaHCO}_3$ ,  $4.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和2-溴乙基磺酸盐,  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。阳极液和提取液组分为:  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $2.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $4.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。阴极液、阳极液、提取液的体积均为100 mL, 分置于三个玻璃循环瓶中。阴极液、提取液均曝 $\text{N}_2$ 气15 min, 以保证厌氧环境。阴极液循环瓶连接一个1 L气袋, 以供应 $\text{CO}_2$ 。阴极液接种清洗三次后的活性污泥[25]。使用蠕动泵 (BT100-1L, 保定兰格恒流泵有限公司) 将阴极液、阳极液、提取液的循环流速固定为 $(1.3 \pm 0.1) \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。该流速可确保流动电极在反应器中平稳流入、流出。未来研究可进一步探究流速对流动电极MES反应器的影响。MES反应器在恒电流模式下运行; 该模式可使用廉价电化学设备在两电极体系中完成[26–28]。由于传统的参比电极不能插入MES反应器, 因此仅记录装置电压。电流依次设置为1 mA、3 mA、6 mA, 各运行12 d [29], 使产物生成、装置电压均达到稳定。使用低电流启动, 可避免快速产 $\text{H}_2$ 导致pH急剧升高。此外, 构建堆叠型流动电极MES反应器。反应器在室温下运行。

## 2.2. 分析和计算

使用电池测试系统 (CT-4008, 深圳新威尔电子有限公司) 记录装置电压和电流。阴极液、阳极液、提取液样品使用配备火焰离子检测器 (flame ionization detector, FID) 的气相色谱仪 (Nexis GC-2030, 日本岛津公司) 分析。气体成分使用配备热导检测器 (thermal conductivity detector, TCD) 的气相色谱仪 (SP 6890, 滕州鲁南新科仪器有限公司) 分析。

产物生成速率的计算被单位化为石墨流道的面积 ( $11.92 \text{ cm}^2$ )。探究PAC对阴极液中乙酸的吸附能力[30]。使用流变仪 (Discovery HR-1, TA Instruments, New Castle, DE, USA) 对阴极液的流变性能进行分析。稳定剪切模式下, 剪切速率范围为 $0.01 \sim 500 \text{ s}^{-1}$ [31]。

MES反应器的电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 使用电化学工作站 (660E, 上海辰华仪器有限公司) 进行测试: 阴极为工作电极, 阳极为对电极, 频率范围为100 000 Hz到0.010 Hz, 振幅为10 mV, 装置电压为0 V。使用有机玻璃蚀刻流道对阴极液进行EIS和循环伏安扫描 (cyclic voltammetry, CV), 以评估PAC对阴极液电化学特性的影响[32]。使用H型反应器在非生物条件下, 分析阴离子跨膜情况。使用库仑效率 (coulombic efficiency, CE) 评价电子回收性能[33]。

能量消耗通过式 (1) 计算:

$$\text{Energy consumption} = \frac{UIt}{(C_t - C_0) \times V} \quad (1)$$

式中,  $U$ 为装置电压 (V);  $I$ 为电流 (A);  $t$ 为运行时间 (s);  $C$ 为产物浓度 ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $V$ 为电解液体积 (L)。

能量效率通过产物的热值 (higher heating value, HHV) 除以反应器的能量消耗计算, 如式 (2) [34]:

$$\text{Energy efficiency} = \frac{(C_t - C_0) \times \text{HHV} \times V}{UIt} \times 100\% \quad (2)$$

用于宏转录组学分析的生物样品取自流动电极 (AC1)、无PAC对照的阴极液、H型MES反应器的碳毡 (CF1)。使用E.Z.N.A.® Soil RNA Midi Kit (Omega Bio-tek, Norcross, GA, USA)提取DNA。因为生物量有限, 须将相同实验条件下的两个样品混合取样[35]。但是, 无PAC对照的样品未能提取到合格的RNA。使用Ribo-Zero Magnetic kit (Epicentre)去除rRNAs。使用TruSeq™ RNA Sample Prep Kit构建RNA序列文库, 依托商业化Illumina HiSeq X Ten instrument (上海美吉生物医药科技有限公司)测序。使用CLC Genomics Workbench 6.5.1 software (Qiagen)分析RNA序列。在过滤掉低质量的短读长序列后, 使用SortMeRNA算法去除样本中的rRNA序列片段。组装好的重叠群 (长度 $\geq 500 \text{ bp}$ )通过Prodigal (v2.6.3)进行基因预测, 获得开放阅读框 (ORF) [36]。过滤掉长度小于100 bp的ORFs, 通过CD-HIT (v4.7)构建非冗余基因集[37]。本研究中, 获得了共62 862个非冗余ORFs。ORF对应的蛋白序列通过DIAMOND (v0.8.12)比对至NCBI-NR数据库, 并通过eggNOG进行功能注释[38]。最后, 通过BBmap (v0.43.1)将每个样品的原始短读长序列对齐到非冗余基因集上进行基因定量, 通过手动筛选表达差异倍数 $\geq 5$ 的基因进行后续分析。

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 投加PAC对产物生成的影响

流动电极MES反应器与无PAC对照的阴极液、提取液、阳极液中产物随时间变化的情况如图2所示。第6天在阴极液检测到乙酸, 表明微生物需要一个过程以适应电化学反应条件, 与先前研究[39–40]一致。阴极液中的产乙酸速率随着电流的增加而增加[图2 (a)、(b)]。电流增加到6 mA时, 流动电极MES反应器阴极液中的产乙酸速率为 $(5.5 \pm 0.5) \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , 高于无PAC对照的 $(4.7 \pm 1.5) \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。提取液中的产乙酸速率也随着电流的增加而增加。电流增加到6 mA时, 流动电极MES反应器提取液中的产乙酸速率为 $(8.6 \pm 0.1) \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , 高于无PAC对照的 $(2.7 \pm$

1.3)  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ]。阳极液中，流动电极MES的乙酸最高浓度为 $(0.31 \pm 0.01) \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，高于无PAC对照 $[(0.12 \pm 0.02) \text{g}\cdot\text{L}^{-1}]$ 。非解离态的乙酸可穿过CEM，与前人研究[41]一致。总产乙酸速率：流动电极MES反应器为 $(16 \pm 1) \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ，无PAC对照为 $(8 \pm 3) \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 。

非生物对照没有检测到乙酸（附录A中的图S3）。本研究中，H型MES反应器（附录A中的图S4）和多工作电极MES反应器（附录A中的图S5）的产乙酸性能与前人研究一致[42–43]。流动电极MES反应器的产乙酸速率比多工作电极MES更高，但与H型MES反应器相近（附录A中的图S6）。产乙酸能量消耗：流动电极MES反应器为 $(0.020 \pm 0.005) \text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，无PAC对照为 $(0.04 \pm 0.01) \text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。流动电极MES反应器的产乙酸能量消耗，仅为H型MES反应器的一半、多工作电极MES的四分之一（图S6）。

本研究中，流动电极MES反应器的总产乙酸速率为 $(16 \pm 1) \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ，高于无孔整块电极（如石墨板、碳片、石墨棒，其值仅为 $0.06$ 至 $2 \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ），与纤维电极（如

碳毡、石墨毡）相当[44–47]，但略低于表面修饰电极[48]。值得注意的是，如果单位化到阴极投影面积，本研究的产乙酸速率将远低于基于3D纳米材料修饰阴极的研究。例如，使用多壁碳纳米管（multiwalled carbon nanotubes, MWCNT）修饰的网状玻璃碳（reticulated vitreous carbon, RVC）电极，产乙酸速率可达 $685 \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  [49]。此外，依据线性扫描伏安（linear-sweep voltammetry, LSV）数据计算的产乙酸速率高达 $1330 \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ，但该数值可因电极电容过大而被放大[50]。

阴极液和提取液中检测到的溶解性副产物包括丁醇、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸，最高浓度均低于 $0.3 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [图2 (c)]。副产物随时间变化情况见附录A中的图S7。已有研究表明，MES可利用 $\text{CO}_2$ 生成多种副产物[11,27,51]，这是因为生成了乙酰辅酶A这一关键中间代谢产物[44]。MES中投加PAC对装置电压影响轻微[图2 (d)]。电流增加到 $6 \text{mA}$ 时，流动电极MES反应器的装置电压为 $(2.8 \pm 0.1) \text{V}$ ，无PAC对照为 $(2.7 \pm 0.1) \text{V}$ 。

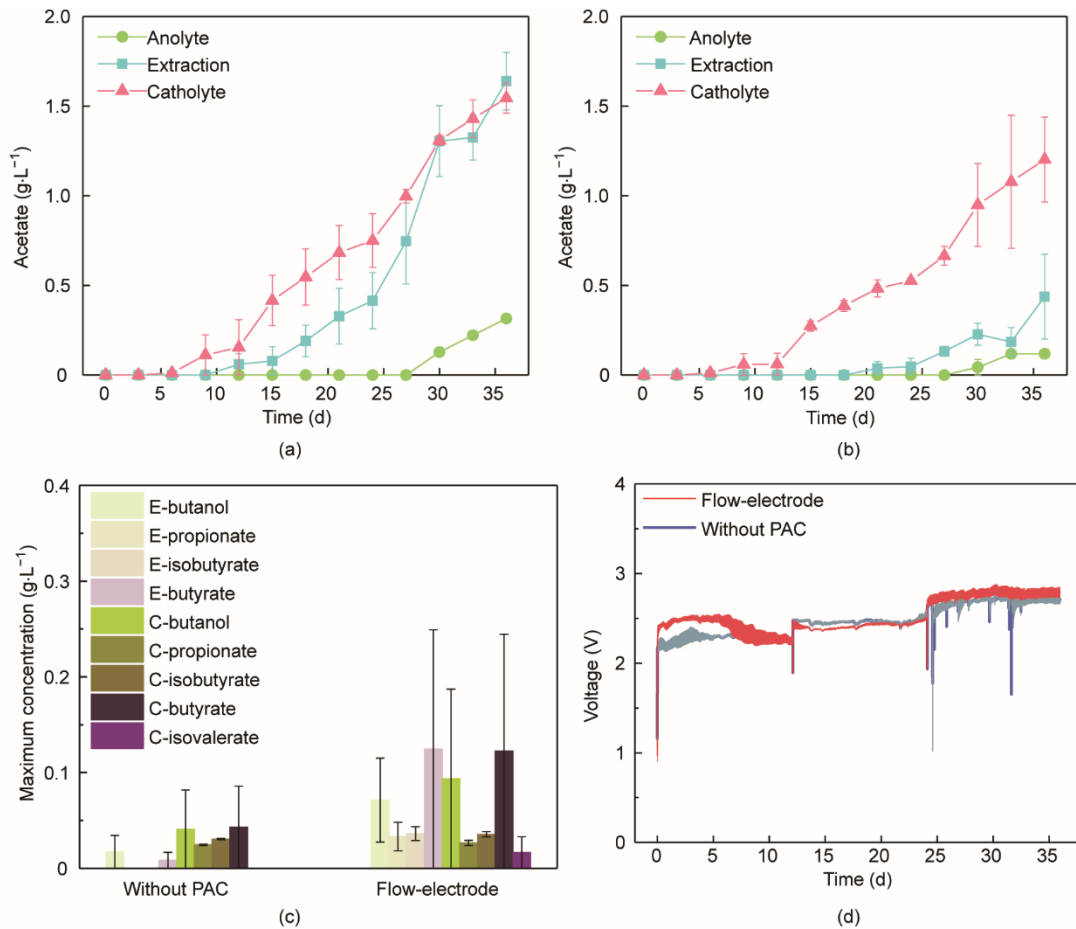


图2. 流动电极MES反应器 (a) 和无PAC对照 (b) 的产乙酸情况, (c) 溶解性副产物的最高浓度, (d) 装置电压变化情况。首先将电流固定在 $1 \text{mA}$ ，然后是 $3 \text{mA}$ 和 $6 \text{mA}$ ，各持续 $12 \text{d}$ 。E：提取液；C：阴极液。(a) 和 (b) 中的符号以及 (c) 中的柱状图表示来自重复实验设置的平均值，误差条表示它们的范围。

### 3.2. CO<sub>2</sub>利用和pH波动

气体的生成/消耗情况如图3 (a)、(b) 所示。CO<sub>2</sub>利用速率随时间增加而增加：流动电极MES反应器可达  $(137 \pm 1) \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ ，无PAC对照为  $(126 \pm 5) \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ 。因加入甲烷抑制剂，产甲烷速率低于  $1 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$  [52]。因此，生成碳酸氢盐/碳酸盐，对CO<sub>2</sub>消耗有一定贡献。电流增加到6 mA时，无PAC对照的产H<sub>2</sub>速率为  $(18 \pm 12) \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ ，远高于流动电极MES反应器（小于  $0.6 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ ）。MES中，H<sub>2</sub>的原位生成和消耗，对电子从阴极到微生物的胞外电子传递过程十分重要[40,44]。电化学和微生物均对产H<sub>2</sub>有一定贡献。本研究中，刻蚀石墨流道、基于PAC的流动电极均不是优良的产H<sub>2</sub>催化剂[53]。但是，附着于阴极的生物膜、微生物介导生成的微粒均可促进产H<sub>2</sub>，并被认为是MES产H<sub>2</sub>的主要来源。无PAC对照显著积累H<sub>2</sub>，表明流动电极MES反应器的生物活性高于无PAC对照。气体消耗随时间变化的情况见附录A中的图S8。

两种反应器在运行期间，阴极液pH最初略微增加至  $7.7 \pm 0.1$ ，之后稳定于  $7.3 \pm 0.2$  [图3 (c)、(d)]。两种反应器的阳极液pH，前三天从  $6.5 \pm 0.1$  急剧降低至  $3.2 \pm 0.2$ ，并随电流增加持续降低，最终稳定于  $2.2 \pm 0.2$ 。电流为1 mA时，运行12天后，两种反应器的提取液pH稳定

在  $6.4 \pm 0.3$ 。电流增加到6 mA时，提取液pH快速降低：流动电极MES反应器为  $3.0 \pm 0.5$ ，无PAC对照为  $4.1 \pm 0.6$ 。前人研究表明，MES反应器能够在阴极液pH为4.4~10之间运行[12]。析氢反应（hydrogen evolution reaction, HER）通过消耗质子提高pH [54]，产酸反应可降低pH [11]。本研究中，用AEM分隔的低pH提取液和产酸反应均有助于降低阴极液pH。这些结果表明，流动电极MES反应器能够实现pH的动态平衡。

### 3.3. 电子和能量回收

电子/能量的输入和回收情况如图4所示。恒电流模式下，电子输入随电流的增加而增加。阴极液、提取液、阳极液电子/能量大部分以产乙酸的形式回收，少部分以溶解性副产物的形式回收。流动电极MES反应器的产乙酸库仑效率和总库仑效率依次为  $43.5\% \pm 3.1\%$  和  $50.8\% \pm 8.4\%$ ，而无PAC对照的产乙酸库仑效率和总库仑效率依次为  $21.8\% \pm 6.1\%$  和  $23.4\% \pm 6.7\%$ 。产乙酸能量效率：流动电极MES反应器为  $18.7\% \pm 1.3\%$ ，而无PAC对照为  $9.6\% \pm 2.7\%$ 。

研究报道，混菌MES的库仑效率可在0%~100%之间波动[8,44]。库仑效率低通常与电化学活性低、生物原位

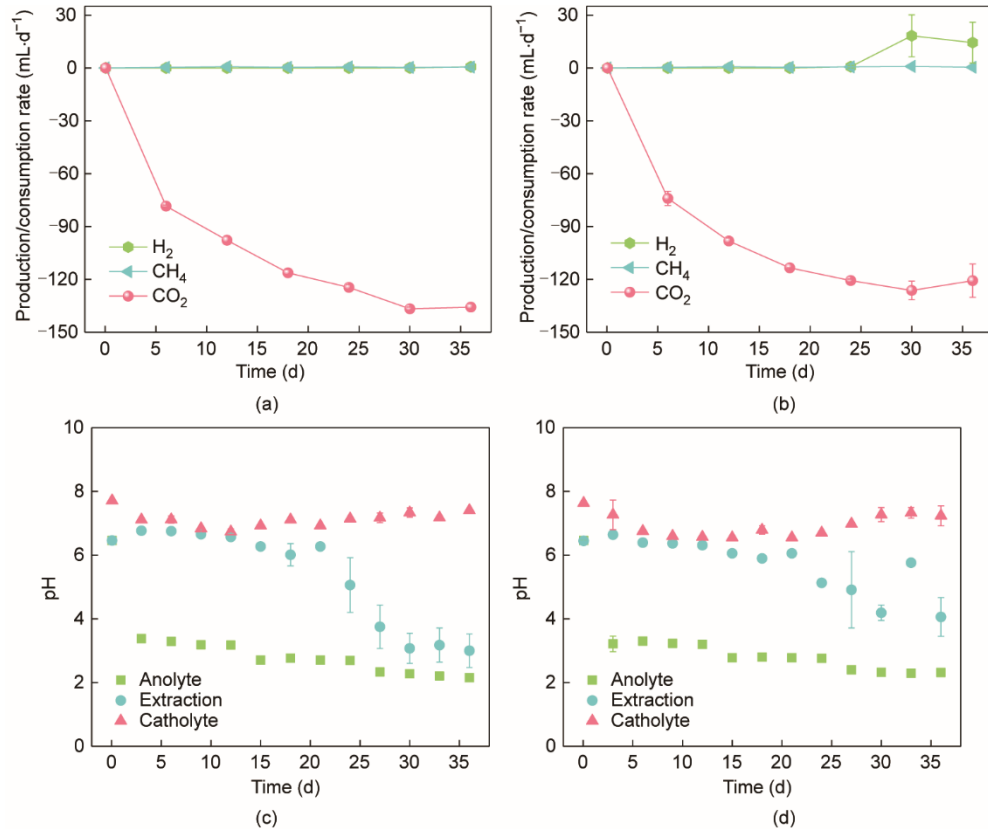


图3. 流动电极MES反应器 (a) 和无PAC对照 (b) 的气体生成/消耗，流动电极MES反应器 (c) 和无PAC对照 (d) 的pH波动情况。符号代表重复实验设置的平均值，误差条代表其范围。

利用 $H_2$ 速率低、产物被异养菌消耗等相关。最新综述总结到，过去十年间近70%的MES研究采用传统的H型反应器[17]。H型反应器的电极间距长，离子交换膜面积小，内阻高，施加电压高。例如，H型反应器的电压高达3.8 V，产乙酸能量效率低于4.7% [39]。本研究的产乙酸能量效率（ $18.7\% \pm 1.3\%$ ）甚至高于一项极具显示度、基于网状玻璃碳（reticulated vitreous carbon, RVC）、模块化设计反应器的研究（12.1%）[34]。

### 3.4. PAC对于电化学特征的影响

分析投加PAC对MES反应器电化学特征的影响。投加PAC显著降低水跨膜通量（图5）。例如，电流为1 mA或3 mA时，没有观察到流动电极MES反应器的水跨膜现象。电流增加到6 mA时，提取液和阴极液之间的水跨膜速率为 $(2.7 \pm 0.6) \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ 。然而，无PAC对照的水跨膜通量随电流增加而降低，从1 mA时的 $(14.4 \pm 6.5) \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ 降低到6 mA时的 $(7.3 \pm 5.6) \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$ 。水跨膜通量是电渗、反向扩散综合作用的结果，受离子膜类型、电解液性质、操作参数的影响[9,55]。投加PAC能略微降低无机阴离子（如硝酸盐）以及有机阴离子（如乙酸）的跨膜迁移（附录A中的图S9）。此外，投加PAC能够增加阴极液的电

容，降低电阻。综上，流动电极MES反应器的水跨膜通量低，是因为投加PAC可降低阴离子跨膜迁移、增加电容、降低电阻。

投加PAC对非生物电解液的流变性影响较小，但形成生物膜会略微增加黏度。阴极电解液呈现剪切稀化的非牛顿流体特性。流动电极MES反应器形成生物膜后，显著降低反应器内阻，尤其是传质阻力[图5（d）]。已有研究表明，导电材料填充非生物电化学装置，能够促进离子传递[56]。但本研究中，流动电极MES反应器的装置电压没有降低。可能因为高离子强度下，离子传递对内阻贡献小[57]。投加PAC对乙酸的吸附作用有限，在阴极液中的吸附容量低于 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ （附录A中的图S10），这是因为阴极液成分复杂。此外，其使用浓度比电容去离子技术至少低一个数量级[20]。

总之，以上结果表明基于PAC的流动电极能够通过降低水跨膜通量、降低传质阻力来提高MES反应器的性能，对流变性、产物吸附的影响小。本研究使用流动电极MES仅还原 $\text{CO}_2$ 产乙酸。实际上，已有多种策略可望调控碳代谢过程，促使长碳链化合物生成，如新型微生物催化剂[58]、耦合工艺[59]、有机物协同转化[39]、参数优化[60]。

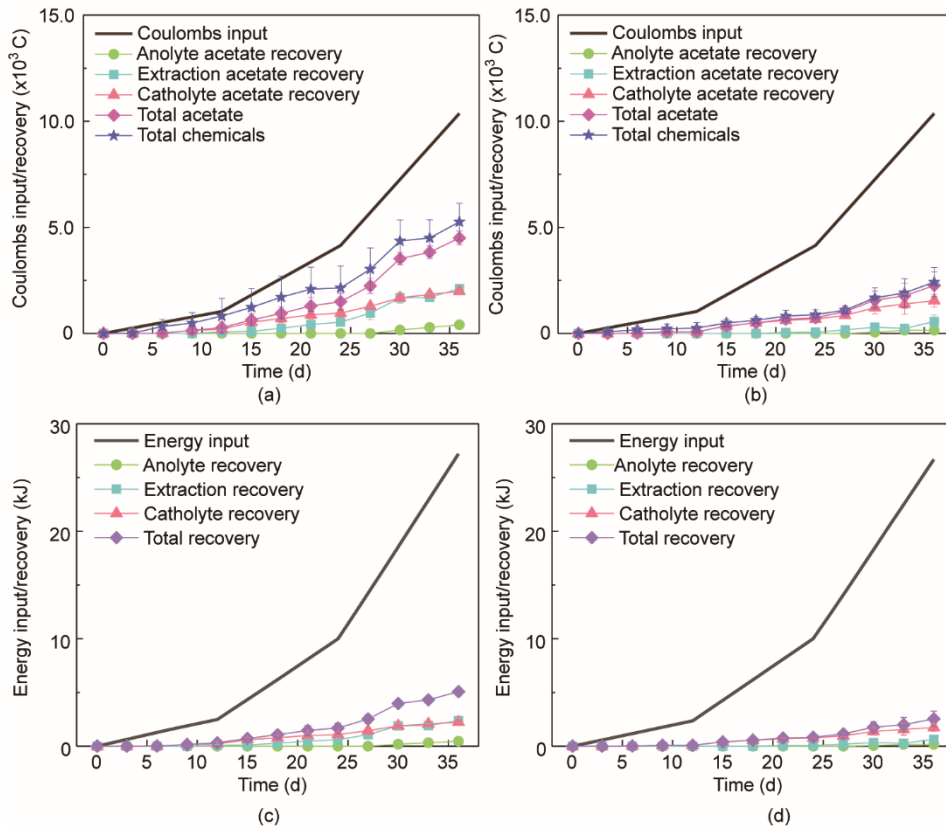


图4. 流动电极MES反应器（a）和无PAC对照（b）的电子输入/回收，流动电极MES反应器（c）和无PAC对照（d）的能量输入/回收。符号代表重复实验设置的平均值，误差条代表其范围。

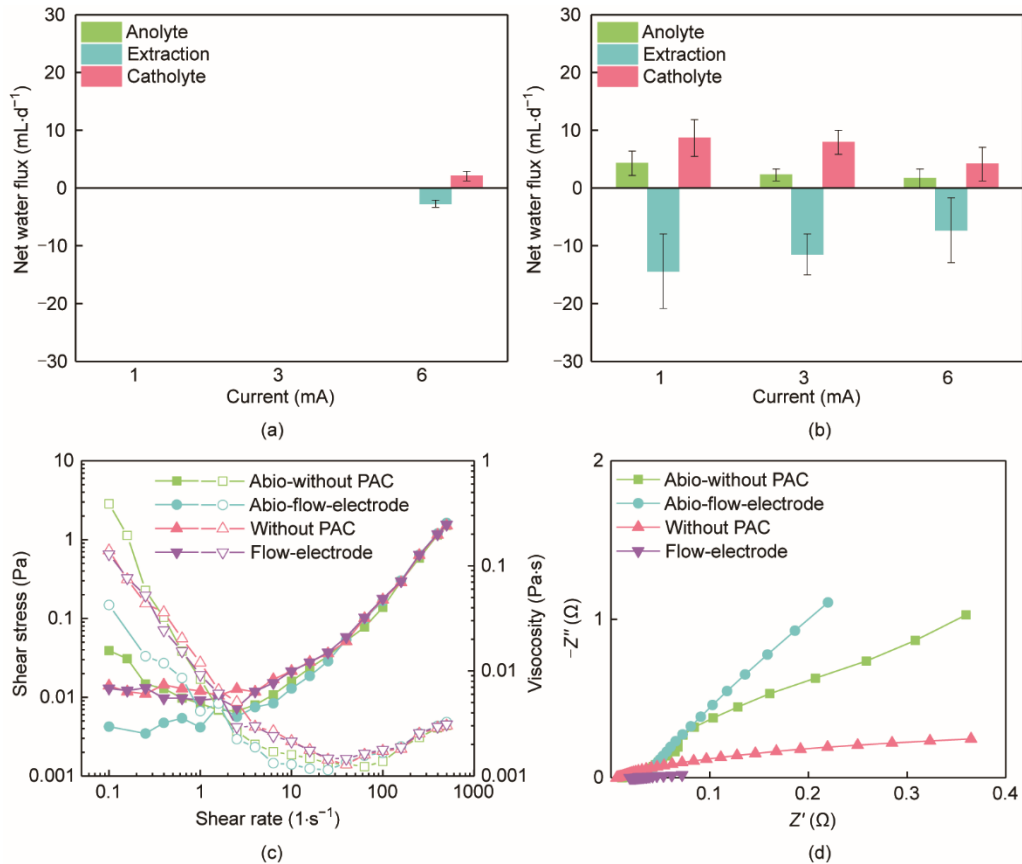


图5. 流动电极MES反应器 (a) 和无PAC对照 (b) 的水跨膜通量 (符号代表重复实验设置的平均值, 误差条代表其范围)。(c) 电解液的流变性: 实心标识为剪切力, 空心标识为黏度。(d) 电化学阻抗图。

### 3.5. 转录分析

*Acetobacterium* (AC1 中达 41.7%, CF1 中达 24.94%) 和 *Wolinella* (AC1 中达 27.96%, CF1 中达 13.06%) 是属水平上的优势微生物 (图 6、附录 A 中的图 S11)。富集的 *Acetobacterium wieringae*、*Acetobacterium* sp. \_MES1、*Acetobacterium dehalogenans* 能够利用 CO<sub>2</sub> 产乙酸。基于 16S rRNA 微生物多样性分析的已有 MES 研究中, 很少报道 *Wolinella* [61]。本研究中, 宏转录组学技术表明 *Wolinella* 具有高活性。*W. succinogenes* 是一种非发酵共生瘤胃细菌, 能够使用甲酸或 H<sub>2</sub> 作为电子供体, 还原不同电子受体, 包括硝酸盐、亚硝酸盐、一氧化二氮、延胡索酸、二甲基亚砷、多硫化物[62]。MES 反应器中, 容易生成作为电子载体的甲酸或 H<sub>2</sub>, 但 *Wolinella* 在碳代谢中的作用还有待进一步探究。

流动电极 MES 反应器中, 与信号转导、能量产生和转换相关的基因表达增加。因此, 对差异 ≥ 5 倍、涉及能量产生和转换的基因进行分析[图 6 (a)、(b)]。这些基因中, 与三价铁结合、参与氧化还原的相关基因差异较大。例如, 在 AC1 中, 与细胞色素、细胞色素 C 氧化酶相关的 COG1290、COG1969、COG2857、COG2993、

COG3278、ENOG4111TV1; 作为电子传递复合体的 COG4659; 与铁硫结合相关的 ENOG410Y8PW、ENOG4111UAK 均高表达。此外, AC1 中 COG4656 (固氮作用)、COG2033 (超氧化还原酶)、COG1151 (羟胺还原相关) 高表达。在 CF1 中, COG3259 (镍依赖型氢化酶)、COG1941 (NADH 泛醌氧化还原酶)、COG1229 (呋喃脱氢酶) 高表达。最新研究表明, 提高金属辅酶浓度, 能够提升产乙酸菌的 CO<sub>2</sub> 固定速率[63]。这些结果表明, MES 反应器中, 流动电极能够增加 *Acetobacterium* 的相对丰度, 促进电子传递相关的基因表达, 促进与能量产生和转换相关的基因表达。

基于 KEGG 功能注释, AC1 (附录 A 中的图 S12) 和 CF1 (附录 A 中的图 S13) 中, 均存在用于 CO<sub>2</sub> 固定的还原性乙酰辅酶 A 途径 (Wood-Ljungdahl pathway, WLP) 和还原性三羧酸循环途径 (reductive citric acid cycle, rTCA)。WLP 是熟知的产乙酸菌 CO<sub>2</sub> 固定路径, 也被认为是 MES 反应器中 CO<sub>2</sub> 还原的主要途径[64]。rTCA 主要存在于变形菌门、产水菌门、绿色硫细菌中[65]。本研究中, AC1 和 CF1 中均存在依赖于 ATP 的柠檬酸合酶 (2.3.3.8), 其参与电极驱动微生物 CO<sub>2</sub> 固定 (附录 A 中的图 S14)。

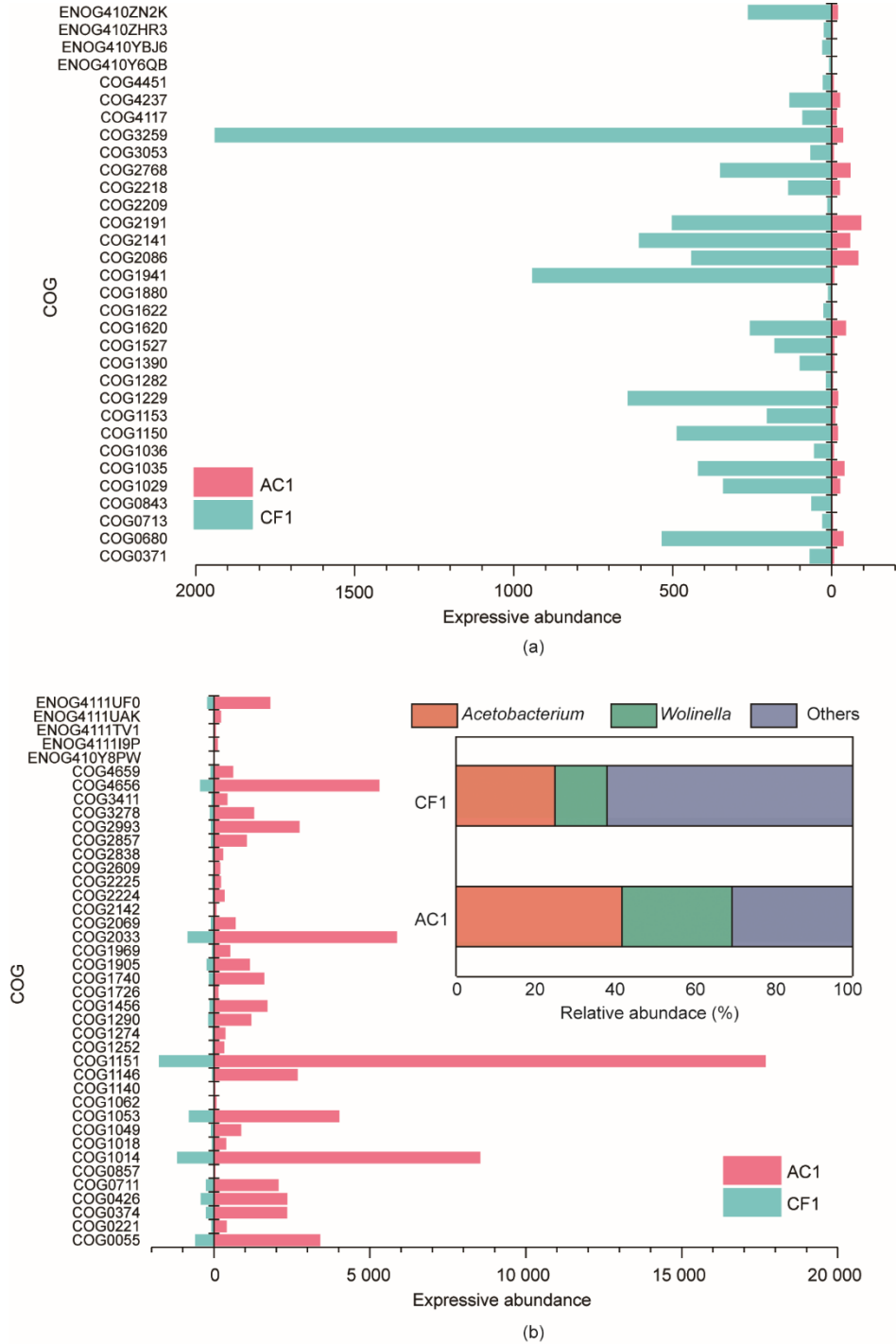


图6. 能量代谢相关基因的表达差异及活性微生物的丰度。(a) 基于传统碳毡阴极 (carbon felt, CF1) 的H型MES反应器的高表达基因；(b) 基于PAC (active carbon, AC1) 的流动电极MES反应器的高表达基因。(b) 中插图为属水平上的活性微生物的丰度；在所有样本中丰度低于5%的序列被归为“其他”。

MES中， $\text{CO}_2$ 的含量通常较高， $\text{H}_2$ 可通过消耗阴极提供的电子生成；但是，MES中rTCA对于碳固定的作用还需进一步探究[66]。

### 3.6. 堆叠型流动电极MES反应器提高乙酸浓度

本研究中，流动电极MES中的循环液体积是阴极室

体积的60倍。如果依据前人研究，通过单位化到阴极室体积，而不是循环液体积，体积产率数据将显著提高[67]。为了提高乙酸浓度，本研究进一步通过水力串联，构建堆叠型流动电极MES反应器[图7(a)]。乙酸浓度在提取液中达 $7.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，阳极液中达 $4.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，阴极液中达 $2.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。电流为6 mA时，堆叠型流动电极MES能稳



定运行。电流为 12 mA 时，阴极液 pH 急剧增加。但当电流从 12 mA 降到 6 mA 时，微生物活性能够完全恢复[图 7 (b)]。气体变化情况表明微生物活性对 pH 敏感[图 7 (c)]。本研究中，反应器在室温 ( $17.3 \pm 3^\circ\text{C}$ ) 下操作，性能有进一步提升的空间[图 7 (d)]。

近期，基于流动电极的电化学反应装置放大受到学者关注。例如，使用集流器两侧刻蚀流道，可构建含五个模块的堆叠型 FCDI [68]。基于膜-集流体组件 (membrane-current collector, MCC) 的 FCDI 能够降低能耗，增加膜面积利用率[69]。此外，基于蜂窝形格子结构的三维 FCDI 具有一定的放大潜力[70]。

温度影响微生物活性。MES 的相关研究几乎均在  $25\sim 35^\circ\text{C}$  下进行[58]。最近，有研究使用 MES 反应器分别在  $50^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$  下产乙酸、聚羟基丁酸酯 (polyhydroxybutyrate, PHB) [58,71]。有研究报道，低温会降低 MES 性能，并影响微生物结构[72]。

本研究中，通过连接气袋，以被动扩散的方式给 MES 反应器供应  $\text{CO}_2$ 。因此，MES 的性能会受限于  $\text{CO}_2$  传质[51,73]。为促进  $\text{CO}_2$  传质，有研究在阴极室连续曝  $\text{CO}_2$ ，投加高浓度碳酸氢盐作为缓冲[74]。此外，基于金

属镍中空纤维膜、气体扩散阴极等搭建新型 MES 反应器，可提高  $\text{CO}_2$  浓度，优化气泡大小，促进  $\text{CO}_2$  传质[22,51,75]。阴极液中的碳酸氢盐和  $\text{CO}_2$  浓度，受到温度、pH、盐度的影响[73,76–77]。这些结果表明，优化结构和参数可进一步提升流动电极 MES 反应器的性能。

## 4. 结论

本研究首次构建新型流动电极 MES 反应器，提高产物生成速率并降低能量消耗。流动电极 MES 反应器中，总产乙酸速率为  $(16 \pm 1) \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ，能量消耗为  $(0.020 \pm 0.005) \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ，能量效率为  $18.7\% \pm 1.3\%$ ，乙酸库仑效率以及总库仑效率依次为  $43.5\% \pm 3.1\%$  和  $50.8\% \pm 8.4\%$ 。流动电极能够降低水跨膜通量、传质阻力，但对装置电压、流变性、乙酸吸附的影响较小。*Acetobacterium* 和 *Wolinella* 是优势微生物，WLP 和 rTCA 是  $\text{CO}_2$  固定途径。流动电极能促进能量代谢相关基因高表达。堆叠型 MES 反应器的乙酸浓度达到  $7.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。本研究提出一种高性能 MES 反应器，阐明了电极驱动微生物的自养固碳途径，探究了不同类型电极作用下的基因表达差异。未来可围绕

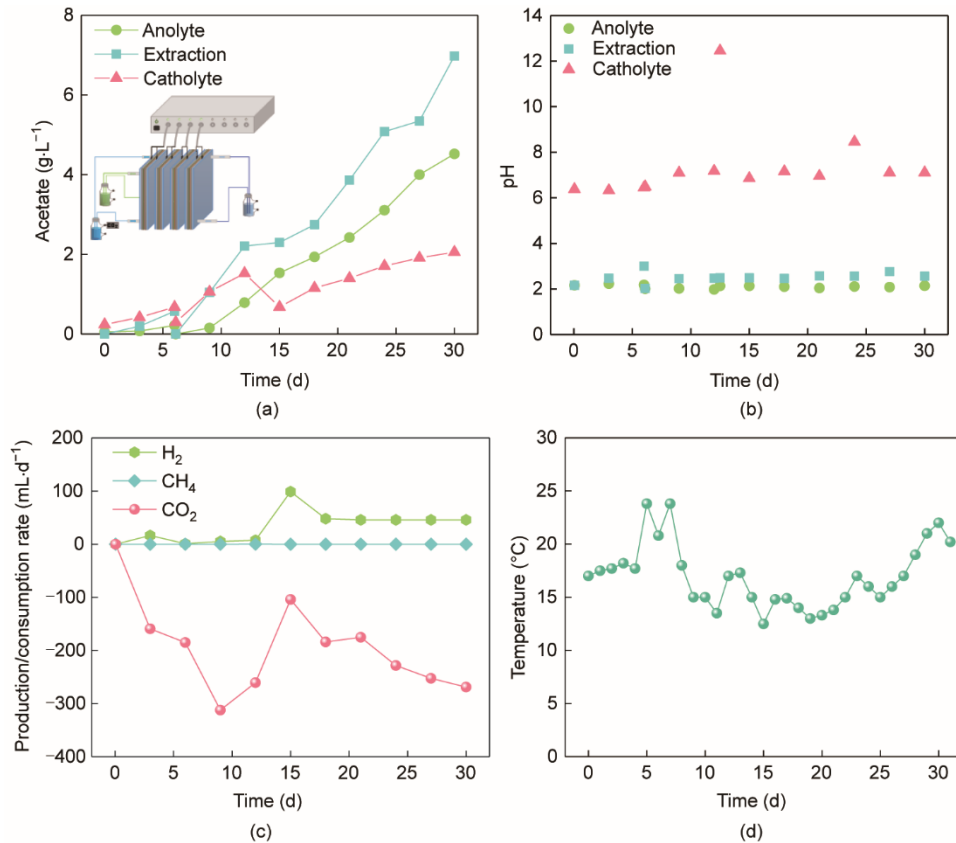


图7. (a) 堆叠型流动电极MES反应器的产乙酸性能；(b) pH变化；(c) 气体生成/消耗；(d) 温度变化。电流在0~6天期间固定为3 mA，在6~12天期间固定为6 mA，在12~12.5天期间固定为12 mA，而在12.5~30天期间又将电流调整回6 mA。(a) 中插图堆叠型反应器的示意图。

流动电极MES反应器的产物增值开展研究。

## 致谢

本研究得到国家自然科学基金(51908131)和福建省自然科学基金(2020J01563)的资助。

## Compliance with ethics guidelines

Na Chu, Donglin Wang, Houfeng Wang, Qinjun Liang, Jiali Chang, Yu Gao, Yong Jiang, and Raymond Jianxiong Zeng declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.09.015>.

## References

- Zhou L, Wang H, Zhang Z, Zhang J, Chen H, Bi X, et al. Novel perspective for urban water resource management: 5R generation. *Front Environ Sci Eng* 2021; 15(1):16.
- Hu G, Chen C, Lu HT, Wu Y, Liu C, Tao L, et al. A review of technical advances, barriers, and solutions in the power to hydrogen (P2H) roadmap. *Engineering* 2020;6(12):1364–80.
- Huang Z, Grim RG, Schaidle JA, Tao L. The economic outlook for converting CO<sub>2</sub> and electrons to molecules. *Energy Environ Sci* 2021;14(7):3664–78.
- Zhang Z, Pan SY, Li H, Cai J, Olabi AG, Anthony EJ, et al. Recent advances in carbon dioxide utilization. *Renew Sustain Energy Rev* 2020;125:109799.
- Grim RG, Huang Z, Guarneri MT, Ferrell JR, Tao L, Schaidle JA. Transforming the carbon economy: challenges and opportunities in the convergence of low-cost electricity and reductive CO<sub>2</sub> utilization. *Energy Environ Sci* 2020;13 (2):472–94.
- Greig C. Getting to net-zero emissions. *Engineering* 2020;6(12):1341–2.
- Dessi P, Rovira-Alsina L, Sánchez C, Dinesh GK, Tong W, Chatterjee P, et al. Microbial electrosynthesis: towards sustainable biorefineries for production of green chemicals from CO<sub>2</sub> emissions. *Biotechnol Adv* 2021;46:107675.
- Flexer V, Jourdin L. Purposely designed hierarchical porous electrodes for high rate microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide. *Acc Chem Res* 2020;53(2):311–21.
- Jiang Y, Liang Q, Chu N, Hao W, Zhang L, Zhan G, et al. A slurry electrode integrated with membrane electrolysis for high-performance acetate production in microbial electrosynthesis. *Sci Total Environ* 2020;741:140198.
- Kim Y, Lama S, Agrawal D, Kumar V, Park S. Acetate as a potential feedstock for the production of value-added chemicals: metabolism and applications. *Biotechnol Adv* 2021;49:107736.
- LaBelle EV, Marshall CW, May HD. Microbiome for the electrosynthesis of chemicals from carbon dioxide. *Acc Chem Res* 2020;53(1):62–71.
- Chu N, Liang Q, Jiang Y, Zeng RJ. Microbial electrochemical platform for the production of renewable fuels and chemicals. *Biosens Bioelectron* 2020; 150: 111922.
- Chu N, Hao W, Wu Q, Liang Q, Jiang Y, Ren JZ, et al. Microbial electrosynthesis for producing medium chain fatty acids. *Engineering* 2022; 16: 141–53.
- Zeng AP. New bioproduction systems for chemicals and fuels: needs and new development. *Biotechnol Adv* 2019;37(4):508–18.
- Liang P, Duan R, Jiang Y, Zhang X, Qiu Y, Huang X. One-year operation of 1000- L modularized microbial fuel cell for municipal wastewater treatment. *Water Res* 2018;141:1–8.
- Quejigo JR, Korth B, Kuchenbuch A, Harnisch F. Redox potential heterogeneity in fixed-bed electrodes leads to microbial stratification and inhomogeneous performance. *ChemSusChem* 2021;14(4):1155–65.
- Jourdin L, Burdyny T. Microbial electrosynthesis: where do we go from here? *Trends Biotechnol* 2021;39(4):359–69.
- Ma J, Ma J, Zhang C, Song J, Dong W, Waite TD. Flow-electrode capacitive deionization (FCDI) scale-up using a membrane stack configuration. *Water Res* 2020;168:115186.
- Mourshed M, Niya SMR, Ojha R, Rosengarten G, Andrews J, Shabani B. Carbonbased slurry electrodes for energy storage and power supply systems. *Energy Storage Mater* 2021;40:461–89.
- Yang F, He Y, Rosentsvit L, Suss ME, Zhang X, Gao T, et al. Flow-electrode capacitive deionization: a review and new perspectives. *Water Res* 2021;200: 117222.
- Claassens NJ, Cotton CAR, Kopjar D, Bar-Even A. Making quantitative sense of electromicrobial production. *Nat Catal* 2019;2(5):437–47.
- Bajracharya S, Vanbroekhoven K, Buisman CJN, DPBTBStrik, Pant D. Bioelectrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to chemicals: CO<sub>2</sub> as a next generation feedstock for electricity-driven bioproduction in batch and continuous modes. *Faraday Discuss* 2017;202:433–49.
- Jiang Y, Chu N, Zeng RJ. Submersible probe type microbial electrochemical sensor for volatile fatty acids monitoring in the anaerobic digestion process. *J Clean Prod* 2019;232:1371–8.
- Yang F, Ma J, Zhang X, Huang X, Liang P. Decreased charge transport distance by titanium mesh-membrane assembly for flow-electrode capacitive deionization with high desalination performance. *Water Res* 2019;164:114904.
- Jiang Y, Chu Na, Zhang W, Ma J, Zhang F, Liang P, et al. Zinc: a promising material for electrocatalyst-assisted microbial electrosynthesis of carboxylic acids from carbon dioxide. *Water Res* 2019;159:87–94.
- Izadi P, Fontmorin JM, Godain A, Yu EH, Head IM. Parameters influencing the development of highly conductive and efficient biofilm during microbial electrosynthesis: the importance of applied potential and inorganic carbon source. *NPJ Biofilms Microbiomes* 2020;6(1):40.
- Chen H, Dong F, Minter SD. The progress and outlook of bioelectrocatalysis for the production of chemicals, fuels and materials. *Nat Catal* 2020; 3(3): 225–44.
- Wang L, Yang C, Thangavel S, Guo Z, Chen C, Wang A, et al. Enhanced hydrogen production in microbial electrolysis through strategies of carbon recovery from alkaline/thermal treated sludge. *Front Environ Sci Eng* 2021; 15(4):56.
- Liang Q, Gao Y, Li Z, Cai J, Chu N, Hao W, et al. Electricity-driven ammonia oxidation and acetate production in microbial electrosynthesis systems. *Front Environ Sci Eng* 2022;16(4):42.
- Wu S, Li H, Zhou X, Liang P, Zhang X, Jiang Y, et al. A novel pilot-scale stacked microbial fuel cell for efficient electricity generation and wastewater treatment. *Water Res* 2016;98:396–403.
- Wang HF, Hu H, Yang HY, Zeng RJ. Characterization of anaerobic granular sludge using a rheological approach. *Water Res* 2016;106:116–25.
- Ma J, Liang P, Sun X, Zhang H, Bian Y, Yang F, et al. Energy recovery from the flow-electrode capacitive deionization. *J Power Sources* 2019;421:50–5.
- Jiang Y, Su M, Zhang Y, Zhan G, Tao Y, Li D. Bioelectrochemical systems for simultaneously production of methane and acetate from carbon dioxide at relatively high rate. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(8):3497–502.
- LaBelle EV, May HD. Energy efficiency and productivity enhancement of microbial electrosynthesis of acetate. *Front Microbiol* 2017;8:756.
- Zhang X, Zhang D, Huang Y, Wu S, Lu P. The anodic potential shaped a cryptic sulfur cycling with forming thiosulfate in a microbial fuel cell treating hydraulic fracturing flowback water. *Water Res* 2020;185:116270.
- Hyatt D, Chen GL, Locascio PF, Land ML, Larimer FW, Hauser LJ. Prodigal: prokaryotic gene recognition and translation initiation site identification. *BMC Bioinf* 2010;11(1):119.
- Fu L, Niu B, Zhu Z, Wu S, Li W. CD-HIT: accelerated for clustering the nextgeneration sequencing data. *Bioinformatics* 2012;28(23):3150–2.
- Huerta-Cepas J, Szklarczyk D, Heller D, Hernández-Plaza A, Forslund SK, Cook H, et al. eggNOG 5.0: a hierarchical, functionally and phylogenetically annotated orthology resource based on 5090 organisms and 2502 viruses. *Nucleic Acids Res* 2019;47(D1):D309–14.

- [39] Jiang Y, Chu N, Qian DK, Zeng RJ. Microbial electrochemical stimulation of caproate production from ethanol and carbon dioxide. *Bioresour Technol* 2020; 295:122266.
- [40] Chen H, Simoska O, Lim K, Grattieri M, Yuan M, Dong F, et al. Fundamentals, applications, and future directions of bioelectrocatalysis. *Chem Rev* 2020; 120(23):12903–93.
- [41] Gildemyn S, Verbeeck K, Slabbinck R, Andersen SJ, PrévotEAU A, Rabaey K. Integrated production, extraction, and concentration of acetic acid from CO<sub>2</sub> through microbial electrosynthesis. *Environ Sci Technol Lett* 2015;2(11):325–8.
- [42] Chu Na, Liang Q, Zhang W, Ge Z, Hao W, Jiang Y, et al. Waste C1 gases as alternatives to pure CO<sub>2</sub> improved the microbial electrosynthesis of C4 and C6 carboxylates. *ACS Sustain Chem Eng* 2020;8(23):8773–82.
- [43] Mohanakrishna G, Vanbroekhoven K, Pant D. Imperative role of applied potential and inorganic carbon source on acetate production through microbial electrosynthesis. *J CO<sub>2</sub> Util* 2016;15:57–64.
- [44] Jiang Y, May HD, Lu L, Liang P, Huang X, Ren ZJ. Carbon dioxide and organic waste valorization by microbial electrosynthesis and electrofermentation. *Water Res* 2019;149:42–55.
- [45] Patil SA, Arends JBA, Vanwongerhem I, van Meerbergen J, Guo K, Tyson GW, et al. Selective enrichment establishes a stable performing community for microbial electrosynthesis of acetate from CO<sub>2</sub>. *Environ Sci Technol* 2015; 49(14):8833–43.
- [46] Xiang Y, Liu G, Zhang R, Lu Y, Luo H. High-efficient acetate production from carbon dioxide using a bioanode microbial electrosynthesis system with bipolar membrane. *Bioresour Technol* 2017;233:227–35.
- [47] Roy M, Yadav R, Chiranjeevi P, Patil SA. Direct utilization of industrial carbon dioxide with low impurities for acetate production via microbial electrosynthesis. *Bioresour Technol* 2021;320(Pt A):124289.
- [48] Aryal N, Ammam F, Patil SA, Pant D. An overview of cathode materials for microbial electrosynthesis of chemicals from carbon dioxide. *Green Chem* 2017;19(24):5748–60.
- [49] Jourdin L, Grieger T, Monetti J, Flexer V, Freguia S, Lu Y, et al. High acetic acid production rate obtained by microbial electrosynthesis from carbon dioxide. *Environ Sci Technol* 2015;49(22):13566–74.
- [50] Jourdin L, Freguia S, Flexer V, Keller J. Bringing high-rate, CO<sub>2</sub>-based microbial electrosynthesis closer to practical implementation through improved electrode design and operating conditions. *Environ Sci Technol* 2016; 50(4): 1982–9.
- [51] Bian B, Bajracharya S, Xu J, Pant D, Saikaly PE. Microbial electrosynthesis from CO<sub>2</sub>: challenges, opportunities and perspectives in the context of circular bioeconomy. *Bioresour Technol* 2020;302:122863.
- [52] Park SG, Rhee C, Shin SG, Shin J, Mohamed HO, Choi YJ, et al. Methanogenesis stimulation and inhibition for the production of different target electrobiofuels in microbial electrolysis cells through an on-demand control strategy using the coenzyme M and 2-bromoethanesulfonate. *Environ Int* 2019; 131: 105006.
- [53] Nevin KP, Woodard TL, Franks AE, Summers ZM, Lovley DR, Colwell RR. Microbial electrosynthesis: feeding microbes electricity to convert carbon dioxide and water to multicarbon extracellular organic compounds. *mBio* 2010; 1(2):e00103–10.
- [54] Satinover SJ, Schell D, Borole AP. Achieving high hydrogen productivities of 20 L/L-day via microbial electrolysis of corn stover fermentation products. *Appl Energy* 2020;259:114126.
- [55] Gildemyn S, Verbeeck K, Jansen R, Rabaey K. The type of ion selective membrane determines stability and production levels of microbial electrosynthesis. *Bioresour Technol* 2017;224:358–64.
- [56] Bian Y, Yang X, Liang P, Jiang Y, Zhang C, Huang X. Enhanced desalination performance of membrane capacitive deionization cells by packing the flow chamber with granular activated carbon. *Water Res* 2015;85:371–6.
- [57] Ma J, Ma J, Zhang C, Song J, Collins RN, Waite TD. Water recovery rate in shortcircuited closed-cycle operation of flow-electrode capacitive deionization (FCDI). *Environ Sci Technol* 2019;53(23):13859–67.
- [58] Reiner JE, Geiger K, Hackbarth M, Fink M, Lapp CJ, Jung T, et al. From an extremophilic community to an electroautotrophic production strain: identifying a novel Knallgas bacterium as cathodic biofilm biocatalyst. *ISME J* 2020;14(5):1125–40.
- [59] Jiang Y, Zeng RJ. Expanding the product spectrum of value added chemicals in microbial electrosynthesis through integrated process design—a review. *Bioresour Technol* 2018;269:503–12.
- [60] Vassilev I, Hernandez PA, Batlle-Vilanova P, Freguia S, Krömer JO, Keller J, et al. Microbial electrosynthesis of isobutyric, butyric, caproic acids, and corresponding alcohols from carbon dioxide. *ACS Sustain Chem Eng* 2018; 6(7):8485–93.
- [61] Logan BE, Rossi R, Ragab A, Saikaly PE. Electroactive microorganisms in bioelectrochemical systems. *Nat Rev Microbiol* 2019;17(5):307–19.
- [62] Hein S, Witt S, Simon J. Clade II nitrous oxide respiration of *Wolinella succinogenes* depends on the NosG, -C1, -C2, -H electron transport module, NosB and a Rieske/cytochrome bc complex. *Environ Microbiol* 2017;19(12): 4913–25.
- [63] Jin S, Jeon Y, Jeon MS, Shin J, Song Y, Kang S, et al. Acetogenic bacteria utilize light-driven electrons as an energy source for autotrophic growth. *Proc Natl Acad Sci USA* 2021;118(9): e2020552118.
- [64] Müller V. New horizons in acetogenic conversion of one-carbon substrates and biological hydrogen storage. *Trends Biotechnol* 2019;37(12):1344–54.
- [65] Liu Z, Wang K, Chen Y, Tan T, Nielsen J. Third-generation biorefineries as the means to produce fuels and chemicals from CO<sub>2</sub>. *Nat Catal* 2020;3 (3):274–88.
- [66] Steffens L, Pettinato E, Steiner TM, Mall A, König S, Eisenreich W, et al. High CO<sub>2</sub> levels drive the TCA cycle backwards towards autotrophy. *Nature* 2021; 592(7856):784–8.
- [67] Jourdin L, Winkelhorst M, Rawls B, Buisman CJN, DPBTBStrik. Enhanced selectivity to butyrate and caproate above acetate in continuous bioelectrochemical chain elongation from CO<sub>2</sub>: steering with CO<sub>2</sub> loading rate and hydraulic retention time. *Bioresour Technol Rep* 2019;7:100284.
- [68] Yang S, Jeon S, Kim H, Choi J, Yeo J, Park H, et al. Stack design and operation for scaling up the capacity of flow-electrode capacitive deionization technology. *ACS Sustain Chem Eng* 2016;4(8):4174–80.
- [69] Xu L, Mao Y, Zong Y, Wu D. Scale-up desalination: membrane-current collector assembly in flow-electrode capacitive deionization system. *Water Res* 2021;190:116782.
- [70] Cho Y, Lee KS, Yang S, Choi J, Park H, Kim DK. A novel three-dimensional desalination system utilizing honeycomb-shaped lattice structures for flow-electrode capacitive deionization. *Energy Environ Sci* 2017;10(8):1746–50.
- [71] Rovira-Alsina L, Perona-Vico E, Bañeras L, Colprim J, Balaguer MD, Puig S. Thermophilic bio-electro CO<sub>2</sub> recycling into organic compounds. *Green Chem* 2020;22(9):2947–55.
- [72] Yang HY, Hou NN, Wang YX, Liu J, He CS, Wang YR, et al. Mixed-culture biocathodes for acetate production from CO<sub>2</sub> reduction in the microbial electrosynthesis: impact of temperature. *Sci Total Environ* 2021;790:148128.
- [73] PrévotEAU A, Carvajal-Arroyo JM, Ganigué R, Rabaey K. Microbial electrosynthesis from CO<sub>2</sub>: forever a promise? *Curr Opin Biotechnol* 2020;62: 48–57.
- [74] Ameen F, Alshehri WA, Nadhari SA. Effect of electroactive biofilm formation on acetic acid production in anaerobic sludge driven microbial electrosynthesis. *ACS Sustain Chem Eng* 2020;8(1):311–8.
- [75] Fontmorin JM, Izadi P, Li D, Lim SS, Farooq S, Bilal SS, et al. Gas diffusion electrodes modified with binary doped polyaniline for enhanced CO<sub>2</sub> conversion during microbial electrosynthesis. *Electrochim Acta* 2021; 372: 137853.
- [76] Zhang S, Jiang J, Wang H, Li F, Hua T, Wang W. A review of microbial electrosynthesis applied to carbon dioxide capture and conversion: the basic principles, electrode materials, and bioproducts. *J CO<sub>2</sub> Util* 2021;51:101640.
- [77] Gao T, Zhang H, Xu X, Teng J. Integrating microbial electrolysis cell based on electrochemical carbon dioxide reduction into anaerobic osmosis membrane reactor for biogas upgrading. *Water Res* 2021;190:116679.