

## 特约评述

DOI: 10.12211/2096-8280.2021-078

## 材料-生物杂化体的光驱生物催化

王雪云<sup>1,2</sup>, 杨文君<sup>1,2</sup>, 钟超<sup>1,2</sup>, 高翔<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院深圳先进技术研究院, 深圳合成生物学创新研究院, 中国科学院定量工程生物学重点实验室, 广东 深圳 518055; <sup>2</sup> 中国科学院深圳先进技术研究院, 深圳合成生物学创新研究院, 材料合成生物学中心, 广东 深圳 518055)

**摘要:** 材料-生物杂化体的光驱生物催化, 又称为半人工光合作用, 利用高效捕获光能的材料与高选择性的生物催化相结合, 从而实现光能到化学能高效、高特异性的转化。天然光合系统光能到化学能的转换效率低, 进而发展了光能捕获和转换效率更高的人工光合作用, 然而人工光合系统很难实现特异性合成高能量密度、高附加值的多碳化合物。基于材料-生物杂化体构建的半人工光合作用, 同时具备材料和生物系统两者的优势, 实现优势互补, 为光能到化学能的转化提供新的机遇和应用。本文详细介绍了材料-生物杂化体的构建方式, 杂化体通过光吸收剂与催化剂进行复合, 其复合方式包括以天然光系统作为光吸收剂与纳米催化剂相结合, 和以材料作为光吸收剂与酶或微生物全细胞催化剂相结合; 分别总结不同复合方式的研究进展、不同系统之间的优缺点以及不同杂化体的应用方向, 并对未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 光合作用; 人工光合作用; 材料-生物杂化体

**中图分类号:** Q81 **文献标志码:** A

## Biohybrid materials for light-driven biocatalysis

WANG Xueyun<sup>1,2</sup>, YANG Wenjun<sup>1,2</sup>, ZHONG Chao<sup>1,2</sup>, GAO Xiang<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> CAS Key Laboratory of Quantitative Engineering Biology, Shenzhen Institute of Synthetic Biology, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, Guangdong, China; <sup>2</sup> Center for Materials Synthetic Biology, Shenzhen Institute of Synthetic Biology, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

**Abstract:** Biohybrid materials for light-driven biocatalysis, also named semi-artificial photosynthesis, are efficient light-harvesting materials that couple with highly specific biocatalysts for solar-to-chemical energy conversion. The natural photosynthesis that converts solar energy to chemical compounds is limited by the low efficiency of light absorption and the limited understanding of complicated cellular metabolism. Artificial photosynthesis, mimic natural photosynthesis, has the potential for highly efficient solar-to-chemical energy conversion. However, the production of compounds containing two or more carbons with higher value through such a pathway is still

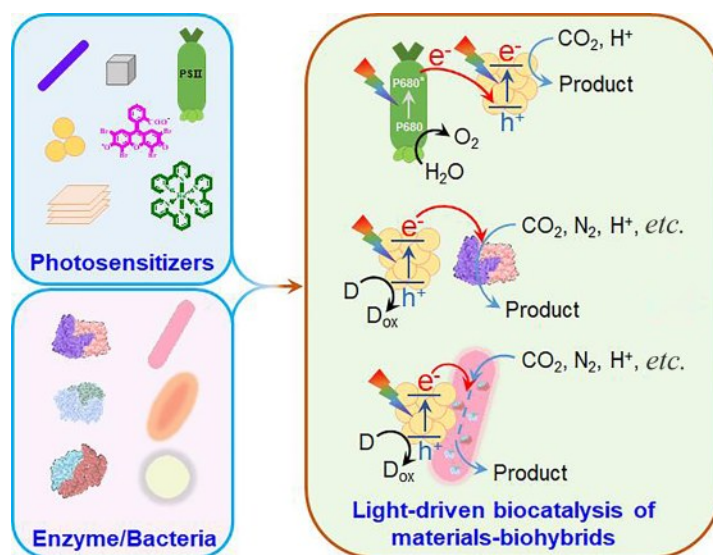
收稿日期: 2021-07-23 修回日期: 2021-10-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (32171426); 深圳先进技术研究院优青基金新引进人才项目 (E1G022)

引用本文: 王雪云, 杨文君, 钟超, 高翔. 材料-生物杂化体的光驱生物催化[J]. 合成生物学, 2022, 3(1): 98-115

Citation: WANG Xueyun, YANG Wenjun, ZHONG Chao, GAO Xiang. Biohybrid materials for light-driven biocatalysis[J]. Synthetic Biology Journal, 2022, 3(1): 98-115

challenging. Recent development in synthetic biology enables biological systems to produce more high valued and specific chemicals. The semi-biological approaches have been developed for complementary advantages in materials science and biology, which gain new opportunities for solar-to-chemical energy conversion. The hybrid systems have been elaborated in a variety of ways, such as biological antenna as a light-harvester for nanoparticle catalysts or materials functioning as a light capturer to couple conversion catalyzed by enzymes and bacterial whole cells. The biological photosensitizer-material hybrids that use photosystems I/II and photosensitizing proteins to harvest light energy for synthetic materials through catalyzing the reduction reactions have been studied with a focus primarily on hydrogen production. The pure isolated biological photosensitizers are good candidates for exploring the electron transport pathway. However, photosystems I/II can only maintain activity for a couple of hours, making them difficult for applying to industrial processes, but the material antenna-based biohybrids take the advantage of more stable semiconductors that can be engineered to produce lots of specific chemicals. In this article, advantages and recent processes on the application of the hybrid systems are commented, and their future development is highlighted.



**Keywords:** photosynthesis; artificial photosynthesis; material biohybrids

## 1 光合作用

建立在化石原料炼制基础上的传统经济发展模式正面临资源与环境的两大难题，开发CO<sub>2</sub>资源化利用的技术，使用清洁能源，推进化石燃料能源系统向绿色能源为主导的能源系统的转型已在全球范围内达成共识<sup>[1-2]</sup>。太阳能作为最丰富的可再生能源，如何将太阳的能量转化为稳定可用的能量形态，以便于储存、运输并配送至终端使用者，是研究人员一直追求的目标<sup>[3]</sup>。光伏发电是目前太阳能转化最成功的技术，但其缺点是不能

连续工作以及需要长距离电力传输<sup>[4]</sup>。天然光合作用直接利用光能将水和CO<sub>2</sub>转化为有机物，人工光合作用通过模拟天然光合作用，人工合成光吸收剂和催化剂，吸收光能并转化为化学能，可以避免上述光伏发电的缺点<sup>[2, 5]</sup>。以半导体材料为基础的人工光合系统能高效捕获光能并产生激发态的电子，应用于水裂解产氢、CO<sub>2</sub>还原和氮气固定等<sup>[5-7]</sup>。人工光合系统易于设计且具有更高光能捕获效率，可以克服天然光合系统低光电转换效率、仅吸收可见光等缺陷，但天然光合系统具有更高的催化特异性以及更温和的反应条件<sup>[8]</sup>。因此，近年来研究人员结合人工合成光吸收剂和天然生

物催化系统（酶或全细胞催化剂），构建材料-生物杂化体的光驱生物催化应用于光能到化学能的高效、高特异性的转化，这种新技术也被命名为“半人工光合作用”<sup>[3, 8]</sup>。将电极或纳米材料等“人工组分”与“生物组分”创造性结合，构建材料-生物杂化体，可整合自然光合系统和人工光合系统的优势<sup>[9]</sup>。材料-生物杂化体通过材料与酶进行复合，实现光驱动的、产物选择性高的简单催化反应；与微生物进行复合，结合近年来快速发展的合成生物学技术改造微生物底盘细胞，实现光能驱动合成代谢途径，特异性生产多种高附加值的化合物。因此基于材料-生物杂化体的光驱生物催化，可潜在提高太阳能到化学能的转化效率和产物的选择性，是单一生物组分或人工组分无法完成的。目前，该领域的研究尚处于起步阶段，主要集中于开发新的杂化体，研究光能到化学能的转化过程和机制。Erwin Reisner、Yang Peidong 和 Paul W. King 等在材料-生物杂化体系或半人工光合作用领域已发表多篇相关综述<sup>[3, 8-12]</sup>，邹志刚院士团队<sup>[13]</sup>在2019年发表一篇极具代表性的中文综述。本文主要从材料-生物杂化体的构建方式及其在光驱生物催化方向的应用进行总结，探讨当前该领域发展的挑战和机遇，为国内的研究人员提供参考。

### 1.1 天然光合作用

天然光合作用是指植物、蓝细菌和微藻等光合自养生物通过利用光能、水和CO<sub>2</sub>来合成生物质，同时释放氧气。光合作用主要分为光反应和暗反应两个阶段。光反应中心在类囊体膜上，主要包括光系统II（PS II）和光系统I（PS I）、细胞色素b<sub>6</sub>f（cyt b<sub>6</sub>f）、质体醌池（PQ）、质体蓝素（PC）、铁氧还蛋白（Fd）、铁氧还蛋白-NADP<sup>+</sup>还原酶（FNR）和三磷酸腺苷合酶（ATPase）[图1(a)]。PS II 和 PS I 中的反应中心色素分别称为P680和P700，两个光系统通过“Z图式”串联系统协同工作，由PS II的天线复合体捕获光子以激发电子，驱动光解水并产生氧气；激发电子经过PQ、Cyt b<sub>6</sub>f、PC传递给光PSI，传送过来的电子被二次激发，并最终被输送到FNR，并将氧化型的烟酰胺

腺嘌呤二核苷酸磷酸（NADP<sup>+</sup>）还原为NADPH。同时，水的氧化和电子传递的过程将质子从类囊体外转移至膜内，建立类囊体膜内外质子梯度，并以此驱动ATPase合成ATP。该过程电荷分离的量子效率几乎可达100%<sup>[14]</sup>。暗反应是指自养生物通过卡尔文循环（Calvin-Benson-Bassham cycle, CBB循环）利用光反应合成的NADPH和ATP，固定CO<sub>2</sub>合成有机物[图1(a)]。然而天然光系统极高的电荷分离量子效率，并没有建立高效的光能到生物质的转换。因为自然光合作用是由多个酶共同参与的多种代谢途径的综合表现，而自养生物优先进行生长而不是进行高能代谢物的合成。

### 1.2 提高天然光合作用效率的策略

天然光合作用效率低主要有几个原因：①光系统只能吸收可见光（λ=400~700 nm），且对绿光（λ=500~600 nm）的吸收弱；②光保护机制等降低对光能捕获效率；③光能传递和利用效率低；④CBB循环固碳效率低。因此，天然光合作用中光能到化学能转换效率通常低于1%，在最优的条件下可达7%<sup>[17-18]</sup>。针对上述光合效率低的主要因素，研究人员通过最近快速发展的合成生物学策略和技术优化天然光合系统，提高光能到化学能的转换效率。

首先，对光反应的光能捕集和转化进行优化，提高光能的利用效率。拓宽光合生物吸收光谱可以为固碳途径提供更强的驱动力。悉尼大学Chen Min团队和宾夕法尼亚州立大学Roberta Croce团队先后发现可以吸收红外光的新型叶绿素d和f，它们可以吸收700~750 nm的红外光<sup>[19-20]</sup>，并且证实通过在聚球藻7002中表达叶绿素f使其吸收原来不能利用的红外光<sup>[21]</sup>。在自然光照条件下，植物冠层或高光照的光生物反应器中，表层细胞过多捕获光子致使表层细胞开启光保护机制，同时阻碍光向下层穿透，导致上层能量浪费，而下层却缺少光子，不利于光能的有效利用<sup>[22]</sup>。研究人员针对性地遗传改造光合生物，加速关闭植物光保护过程<sup>[23]</sup>和光系统的修复机制<sup>[24]</sup>，从而提高植物光合作用效率；或者，表达截短的捕光天线复合体或下调捕光天线复合体表达提高绿藻光合作用效

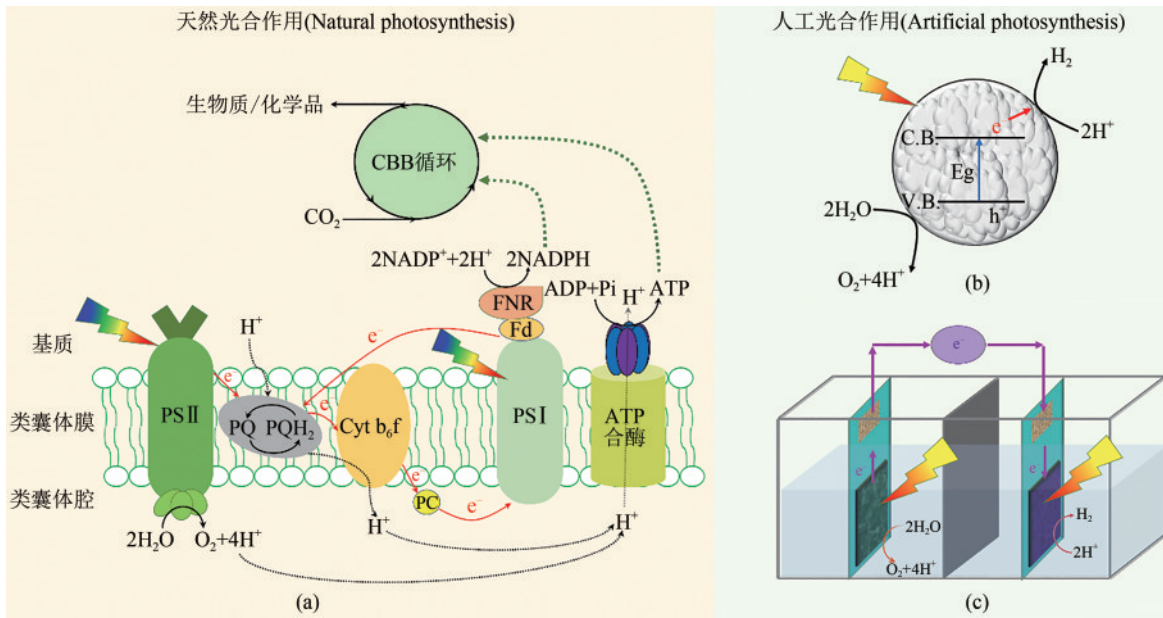


图1 天然光合作用和人工光合作用

(a) 天然光合作用的电子和能量传递示意图，天然光合作用分为光反应（下）和暗反应（上）：光反应通过吸收光能并将能量储存在NADPH和ATP中；暗反应的CBB循环利用NADPH和ATP驱动CO<sub>2</sub>固定，合成生物质和多碳化合物<sup>[3, 10, 15-16]</sup>。人工光合作用系统包含半导体材料体系和电极体系。(b) 利用半导体材料分解水时，材料吸收光能产生电荷分离，e<sup>-</sup>从价带（V.B.）跃迁到导带（C.B.），在V.B.上留下空穴（h<sup>+</sup>），水为还原剂消耗h<sup>+</sup>并释放O<sub>2</sub>，导带上e<sup>-</sup>将H<sup>+</sup>还原成H<sub>2</sub><sup>[6]</sup>。(c) 光阳极材料氧化水生成O<sub>2</sub>并提供e<sup>-</sup>，并传递到光阴极端，还原H<sup>+</sup>成H<sub>2</sub><sup>[3]</sup>

Fig. 1 Diagram for natural photosynthesis and artificial photosynthesis

(a) Schematic diagram of natural photosynthesis with light reaction (lower) and dark reaction (upper). Photoreaction uses light energy to generate NADPH and ATP, and in the dark reaction, NADPH and ATP are used to drive CO<sub>2</sub> fixation through the CBB cycle. (b) The artificial photosynthesis composed of a semiconductor material system and an electrode system<sup>[3, 10-12]</sup>. The semiconductor material absorbs light and generates electron (e<sup>-</sup>), e<sup>-</sup> transitions from the valence band (V.B.) to the conduction band (C.B.) to reduces H<sup>+</sup> to H<sub>2</sub><sup>[6]</sup>. The holes (h<sup>+</sup>) left on V.B. are consumed using water as reducing agent and O<sub>2</sub> is released. (c) The photoanode material oxidizes water to generate O<sub>2</sub> and provide e<sup>-</sup>, and the electron is transferred to the photocathode for reducing H<sup>+</sup> to H<sub>2</sub><sup>[3]</sup>

率<sup>[25]</sup>。在光合作用中，光反应生产ATP和NADPH的比率是1.28：1，而CBB循环中ATP和NADPH利用的比率是1.5：1，因此光合作用中光反应和暗反应之间的能量和还原力消耗不平衡<sup>[26]</sup>。光合电子传递链循环电子流可以提供更多的ATP，神户大学Tomohisa Hasunuma团队<sup>[27]</sup>在集胞藻PCC6803中过表达NADPH氧化还原酶，强化循环电子流，增加胞内ATP供应，最终提高工程菌的生长速率和生物量；另外，通过向蓝细菌表达视紫红质蛋白，可以在工程菌中形成额外的跨膜梯度，从而提高ATP的供应<sup>[28]</sup>，但由于该蛋白表达对工程菌造成严重的代谢负担，工程菌生长速率并未提高，需要后续进一步优化。

其次，对固碳途径进行优化，提高CO<sub>2</sub>固定的效率。CBB循环中固碳酶核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶/加氧酶（ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/

oxygenase, RuBisCO）<sup>[29]</sup>，其可以分别与CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>发生羧化和加氧反应。但在自然环境中，CO<sub>2</sub>浓度仅为0.04%，远低于O<sub>2</sub>的浓度（21%），蓝细菌进化出一套CO<sub>2</sub>的浓缩机制，进入细胞的碳酸盐可以选择性进入羧化体，RuBisCO在羧化体发生固碳反应。Kamennaya等<sup>[30]</sup>通过强化碳酸盐转运蛋白的表达，使工程菌在空气环境中生长速率提高1倍。优化CBB循环中关键酶表达量和活性，是提高固碳效率的重要策略，研究人员通过优化RuBisCO、景天庚酮糖-1,7-二磷酸酶（SBPase）、果糖二磷酸酶（FBPase）、果糖二磷酸醛缩酶（FBA）和转酮酶（TKT）等<sup>[31-36]</sup>，将光合生物的生物量提高约20%~45%<sup>[29]</sup>。此外，引入新的固碳酶或固碳途径也将提高光合固碳效率。江南大学刘立明团队和微生物所李寅团队<sup>[37]</sup>，通过将磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶（PEPC）与苹果酸脱氢酶

(MDH) 在聚球藻 7942 中共表达, 工程菌 ATP 的供应显著增加,  $\text{CO}_2$  固定速率提高 110%。近年来, 随着合成生物学的发展, 研究人员设计和组装了人工固定  $\text{CO}_2$  的途径<sup>[38]</sup>。马普陆地微生物所 Tobias J. Erb 研究团队在 2016 年利用体外多酶体系设计和验证一个新的  $\text{CO}_2$  固定途径, 由 17 个酶组成的巴豆酰 CoA/乙基丙二酰 CoA/羟基丁酰 CoA (crotonylCoA/ethylmalonyl-CoA/hydroxybutyryl-CoA, CETCH) 循环, 固碳效率经过优化可达  $5 \text{ nmol}/(\text{min}\cdot\text{mg}_{\text{蛋白}})$ , 该途径的固碳效率超过天然固碳途径的 5 倍<sup>[39]</sup>, 2020 年该团队利用合成生物学与微流控技术结合, 通过类囊体膜和 CETCH 途径的酶包裹在微液滴中, 制备了人工叶绿体, 能直接利用光能固定  $\text{CO}_2$  合成乙醛酸, 但该人工叶绿体仅在 2 h 内有活性<sup>[40]</sup>。

上述通过生物法提高光合作用效率的策略, 其受限于天然光合系统的固有特性, 很难进一步提升, 特别是提高光能捕获的效率, 这主要体现在以下几个方面: 第一, PSI 和 PSII 最大吸收波段重合, 存在竞争关系; 第二, 新型叶绿素 d 和 f 吸收的最大波长为 750 nm, 仅能利用极少量的红外光<sup>[19]</sup>; 第三, 生物法需要对光合生物进行遗传改造, 遗传改造周期长且需要对不同的光合生物分别进行改造, 考虑到相当部分的光合生物缺少遗传操作方法, 仅通过生物来提高依然有很大的局限性<sup>[41]</sup>。

### 1.3 人工光合作用

人工光合作用的设想由 Ciamician 在 1912 年提出<sup>[42]</sup>, 其通过模拟天然光合作用, 利用半导体材料作为光催化剂捕获光能, 发生电荷分离, 产生电子和空穴对来驱动光还原反应: 还原  $\text{CO}_2$ , 合成  $\text{H}_2$  和固氮反应 [图 1(b)、(c)]<sup>[43]</sup>。近年来, 研究人员通过半导体掺杂和引入异质结等方法, 提高电荷分离和电子传输效率。相比于天然光合作用, 人工光合作用具有如下显著特点: ①半导体材料捕获光能的效率高, 光电转换效率已经超过 20%; ②构筑过程简单可控, 易于通过模块化方式进行优化; ③依赖于高纯度半导体材料, 而这些半导体材料在溶液中容易被分解和腐蚀, 且无法自主

修复, 其规模化使用面临巨大挑战; ④ $\text{CO}_2$  还原反应的选择性差, 产物多为混合物, 且多为低值一碳产物 (甲烷、甲酸等)。因此, 人工光合系统在特异性合成高能量密度、高附加值的多碳化合物方面先天不足<sup>[6]</sup>。

## 2 基于生物光吸收剂的杂化体

上文提到, PSI 和 PSII 可以捕获光能, 发生电荷分离, 并传递电子。通过分离纯化获取的离体 PSI 和 PSII, 或直接利用蓝细菌细胞与材料或者电极复合, 构建的杂化体实现光能到化学能的转换和储存 (图 2)。

PSI 含有大量的叶绿素和类胡萝卜素作为天线分子高效捕获光能, 激发电子 (量子效率接近 100%), 通过电子传递链将能量储存在 NAD(P)H 和 Fd 中, 驱动胞内代谢途径生产多种复杂产物<sup>[49]</sup>。因此, PSI 能驱动光能向化学能转化, 是一个理想的构建杂化体的生物光吸收剂。目前, 基于 PSI 杂化体的研究主要集中在光催化产氢。为提高光系统产生的电子传递到材料的效率, Grimme 等<sup>[44]</sup> 在金或铂纳米颗粒 (Au NPs、Pt NPs) 表面修饰 1,6-己二硫醇, 将 PS I 与 Au NPs 或 Pt NPs 共价交联构建杂化体 [图 2(a)]。PS I 激发的电子通过短链的硫醇传递到纳米颗粒, 催化  $\text{H}^+$  还原产生  $\text{H}_2$ 。在该杂化体中添加有效电子供体细胞色素  $c_6$  (PSI 的天然电子供体), 可进一步将  $\text{H}_2$  合成速率提高 5 倍, 证明硫醇作为“分子导线”连接, 有效提高电子从 PSI 传递到纳米催化剂的效率。光激发的电子在生物组分和材料组分之间的界面传输一直是杂化体研究的重点和难点, 在天然光系统中, Fd 和黄素氧还原蛋白结合在 PSI 的基质“口袋”中, Utschig 等<sup>[50]</sup> 通过模拟蛋白相互作用, 将巯基琥珀酸修饰的铂纳米颗粒通过静电自组装的方式结合在 PSI 的口袋中, 发现该系统  $\text{H}_2$  合成速率与通过分子导线连接相同。研究人员进一步通过电子顺磁共振光谱分析, 表明 Pt NPs 模拟黄素氧还原蛋白的结合, 使得电子通过 PSI 的流量增强, 该系统是第 1 个通过光谱分析电子转移的杂化体系。由于电极具有更好的还原电位的可调和更易进行表面修饰, 近年来, 逐渐构建 PSI

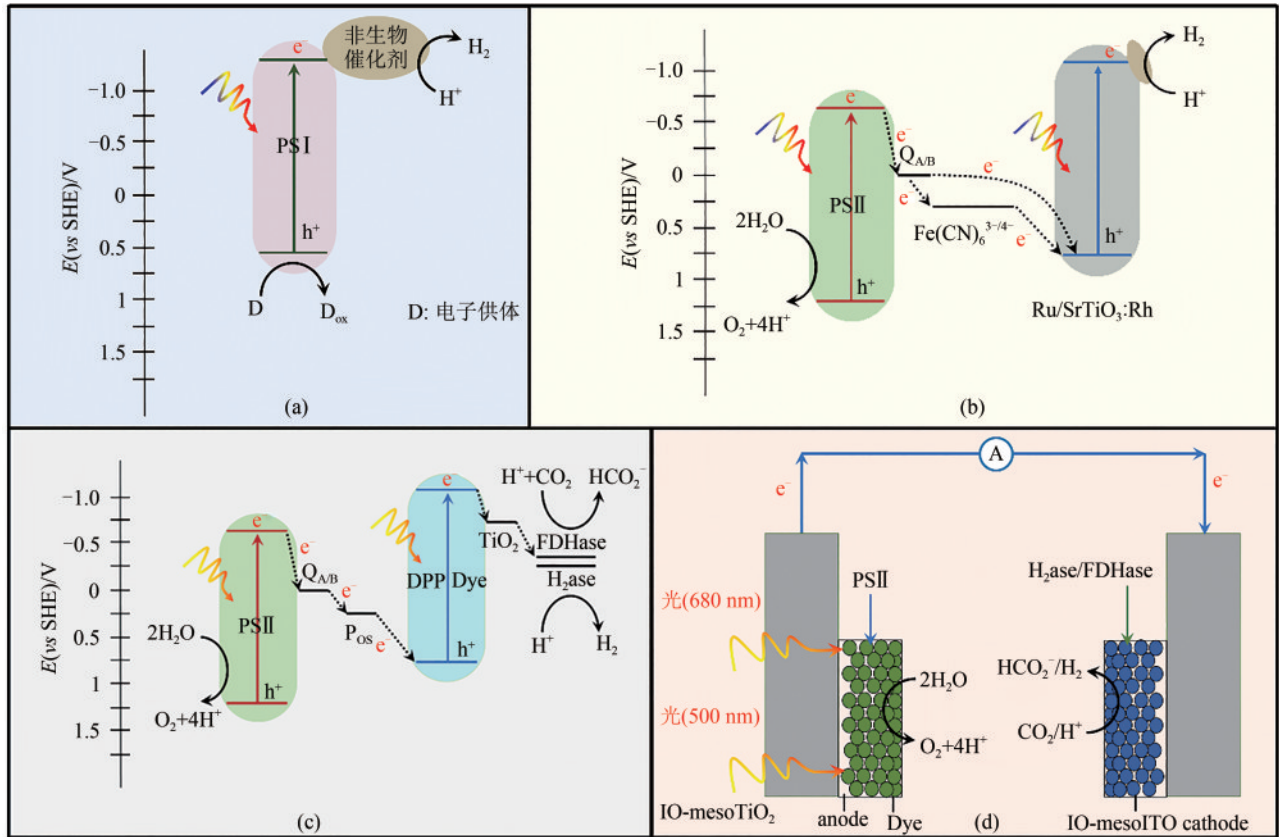


图2 基于生物光吸收剂的杂化体示意图

H<sub>2</sub>ase—氢酶；FDHase—甲酸脱氢酶

(a) PSI 作为光敏剂，吸收光能后发生电子-空穴分离，导带上 e<sup>-</sup> 转移给非生物催化剂，最终还原 H<sup>+</sup> 成 H<sub>2</sub> [44]；(b) PSII 和 Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 构建 Z 型方式传递，PSII 导带上激发的光电子传递到 Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh，经过二次激发产生电势较高的电子，用于还原 H<sup>+</sup> 成 H<sub>2</sub> [45]；(c) PSII 和 DPP 染料构建 Z 型电子传递链，与 H<sub>2</sub>ase 或 FDHase 构建半导体-酶杂化体 [46]；DPP 染料 C.B. 的光生电子参与酶催化反应将 H<sup>+</sup> 还原为 H<sub>2</sub> 或将 CO<sub>2</sub> 固定为甲酸盐；(d) 在 PSII 和 H<sub>2</sub>ase/FDHase 酶构成的对电极中，PSII 作为阳极光解水提供电子，阴极的酶则利用电子进行还原反应 [3, 47-48]

Fig. 2 Diagram for biological photosensitizer-material hybrids

(a) PSI photosensitizer harvests light and generates e<sup>-</sup>, which is then transferred to non-biological catalyst for reducing H<sup>+</sup> to H<sub>2</sub> [44]. (b) PS II and Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh form a Z-scheme structure. Photoelectrons from PS II neutralize h<sup>+</sup> on V.B. of Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh, leaving electrons with higher reduction potential on C.B. of Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh to reduce H<sup>+</sup> to H<sub>2</sub> [45]. (c) PS II and DPP dye form a Z-scheme electron transfer structure, and together with formate dehydrogenase (H<sub>2</sub>ase) or formate dehydrogenase (FDHase) to build semiconductor-enzyme hybrid. Electrons on C.B. of DPP dye participate in catalytic reaction of enzyme to reduce H<sup>+</sup> to H<sub>2</sub> or fix carbon dioxide into formate [46]. (d) PS II acts as photoanode to catalyze water splitting to provide electrons, and enzyme at photocathode uses the electrons to drive reduction reaction [3, 47-48]

与电极的杂化体，实现在光照的条件下产生光电流和 H<sub>2</sub> [51-52]。但 PSI 构建的杂化体，均需要额外的电子供体。PSII 是自然界中唯一能够催化水氧化的酶，所以基于 PSII 构建的杂化体可以直接利用水作为电子供体 [图2(b)~(d)]，该功能也使 PSII 成为研究水氧化反应的理想模型。但由于 PSII 反应中心为一个超大的多蛋白复合体，只有在膜上表达才有活性，因此构建具有功能的 PSII 杂化体需要将纳米材料整合在膜上，极具挑战 [53]。Wang 等 [45] 分

离包含 PSII 的膜结构后与纳米材料 Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 复合，通过醌-铁氰化物作为人工电子传递链，将 PSII 在可见光下分解水产生的电子传递到 Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 上产生 H<sub>2</sub> [图2(b)]。Utschig 等 [54] 通过模拟自然光合作用光反应的 Z 型机制，将 Pt 纳米材料通过静电自组装结合到 PSI 位于基质侧的末端，PSII 在可见光驱动下裂解水产生的电子转移至 PSI，最终到达纳米材料并驱动 H<sup>+</sup> 还原生产 H<sub>2</sub>。与 PSI 相似，构建的 PSII-电极杂化体的操作性更强，以 Erwin

Reisner 为代表的课题组在该领域作出了重要贡献<sup>[47]</sup>。他们将蓝细菌或菠菜来源的 PSII 固定在电极上,产生的最大光电流已经超过  $900 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ <sup>[46]</sup>。在此基础上将氢酶固定在阴极,PSII 修饰的阳极在光照条件光解水产生的电子,在外加电场偏压下,电子通过导线由阳极传递至阴极上的氢酶,催化质子还原成  $\text{H}_2$ 。在上述电子传递的过程中,PSII 吸光产生的光激发电子,其还原电位约  $-0.6 \text{ V}$ ,并直接传递给 PQ,其还原电位降至约  $0 \text{ V}$ ,而氢酶 Fe-S 簇的还原电位约为  $-0.4 \text{ V}$ ,因此需要外加电场克服  $0.4 \text{ V}$  的电位差 [图 2(c)]。天然光系统中,PSII 通过偶联 PSI 再次吸收光能产生还原电位更强的电子,通过模拟天然光系统,研究人员向 PSII 修饰的光阳极中引入第二光吸收剂: CdS、PbS 或有机分子染料二酮吡咯并吡咯 (PPy)<sup>[47]</sup>,例如,李灿院士团队构建 CdS-PSII 的杂化体,可以在无外加电场的条件实现光能到  $\text{H}_2$  的转化,其效率为  $0.34\%$ <sup>[48]</sup> [图 2(c)、(d)]。

PSI 和 PSII 构建的杂化体目前已成功实现光驱动的全水分解,生产  $\text{H}_2$  和甲酸。但是,光系统分离过程烦琐,稳定性差<sup>[15]</sup>,因此基于离体的光系统构建的杂化体系统更适合研究生物-材料界面电子传递机制,而不适合实际应用。Erwin Reisner 系统地比较了离体 PSII 和蓝细菌细胞与电极结合之后的光电化学性质<sup>[55]</sup>,发现离体 PSII 蛋白修饰的光阳极产生的光电流 ( $185 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 比蓝细菌生物被膜修饰的光阳极高 10 倍 ( $14.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ),但是离体 PSII 稳定性非常差,仅在分离后的前 6 h 产生光电流,而生物膜修饰光阳极电流可以持续 5 d 以上。因此,基于蓝细菌细胞与电极构建的杂化体具有更高的稳定性、持久性且更具操作性。但是,蓝细菌胞内 PSII 产生的电子,需要经过较长的电子传递链并传递给多个电子受体,才能应用于胞内的合成代谢反应(合成生物质和胞内代谢物),而目前构建的杂化体系统仅能将少量的光激发电子有效引导到电极上产生光电流。因此,需要研究蓝细菌生物被膜与电极界面的电荷转移机制并优化电子传递,提高蓝细菌光合作用的效率,只有将基于蓝细菌杂化体的光电流至少提高几个数量级之后,才有可能具有商业应用的潜力<sup>[56]</sup>。

### 3 基于材料光吸收剂的杂化体

通过模拟生物光吸收剂,开发基于材料光吸收剂的杂化体,利用材料吸收光能为生物组分提供能量,提高杂化体的性能。这里材料光吸收剂主要包括:分子染料、高分子、半导体和光响应电极等<sup>[57]</sup> [图 3(a)],另外还包括具有光敏活性的蛋白(不在本综述中讨论)。材料通过吸收光子产生激发电子传递给生物催化剂,电子的还原电位由材料的能带位置决定,因此针对特定的生物还原反应可以选择最合适的材料吸光剂,以驱动生物催化反应合成还原性的产物<sup>[58]</sup>。基于杂化体系中生物组分,本文将使用材料吸光剂的杂化体分为两类:材料-酶杂化体和材料-微生物杂化体,并分别总结两个杂化体系近年来的研究进展。

#### 3.1 材料-酶杂化体

材料吸收光能产生的高能电子可以通过直接或间接的方式传递给酶 [图 3(b)],而对应的空穴需要电子供体来消耗,从而维持材料光吸收剂诱导光生电子的能力。常用的电子供体主要包括:抗坏血酸 (AA)、三乙醇胺 (TEOA)、水和乙二胺四乙酸 (EDTA) 等 [图 3(c)]。这里直接电子传递是指光激发的电子可以直接传递到酶分子的活性中心辅基,例如:血红素 (Heme)、黄素 (Flavins)、和铁硫簇 [Fe-S] 等<sup>[57]</sup>;而间接电子传递是指光激发电子需要通过氧化还原介质传递到相应的酶<sup>[57]</sup>。图 3 列举了在光驱动的杂化体中常见的光吸收剂、酶催化剂、电子供体和氧化还原介质。

##### 3.1.1 直接电子传递驱动酶催化反应

一部分催化还原反应的酶,其活性中心包含能直接接受电子的辅基,如含有 [Fe-S] 的氢酶和一氧化碳脱氢酶、含有 Heme 细胞色素 P450、含有 Flavins 的老黄酶和延胡索酸还原酶。将材料吸光剂与相应的酶结合,在酶与光吸收剂接触位点设计合理的能级结构,使光激发的电子有效传递到酶上参与氧化还原反应,而不依赖于辅酶等氧化还原介质 [图 4(a)]<sup>[60]</sup>。

材料-酶的杂化体中,目前研究最广泛的酶是

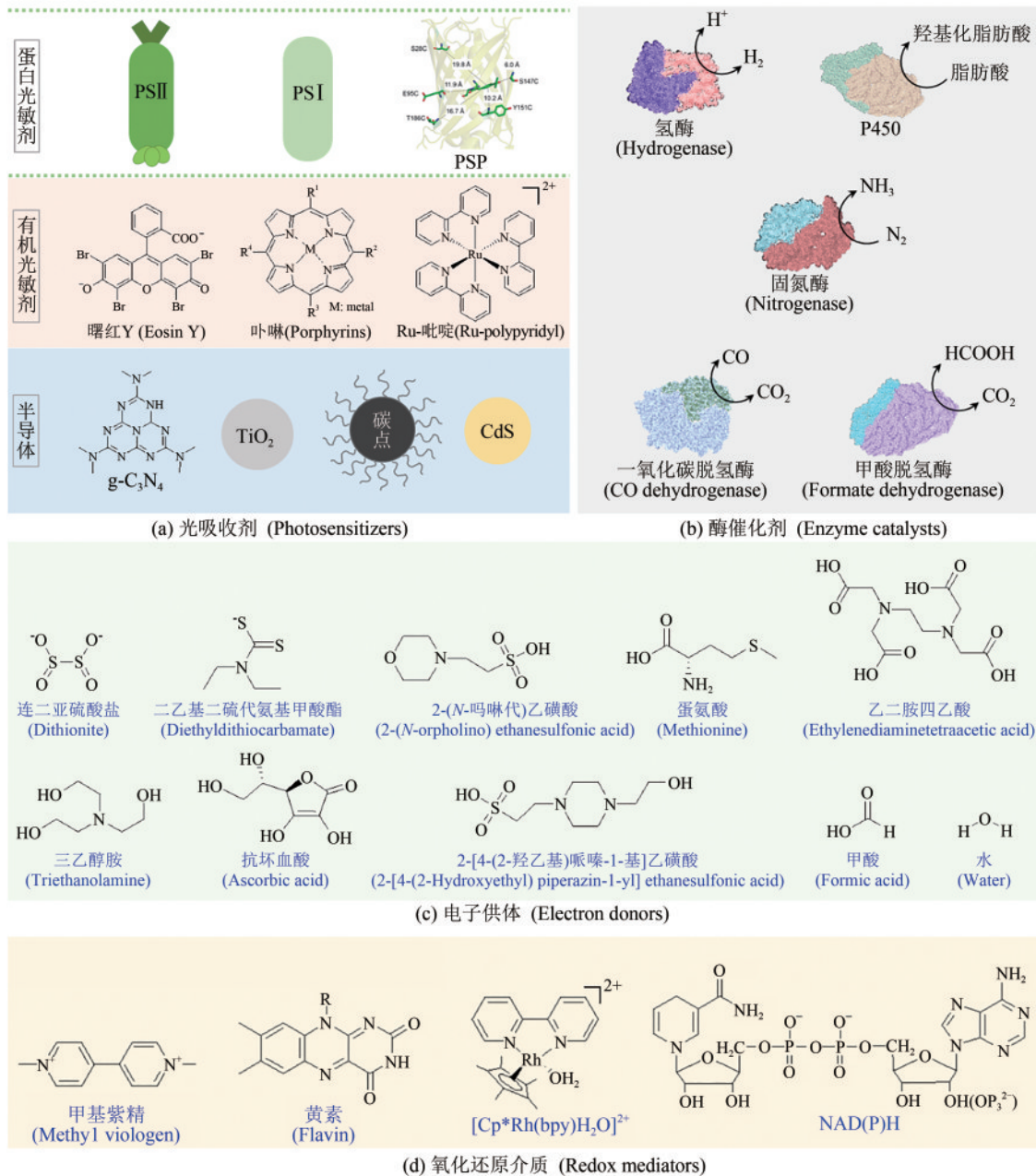


图3 材料-酶杂化体中的主要组成部分

(a) 常用光吸收剂主要分为蛋白质光敏剂，染料/高分子为主的有机光敏剂和半导体材料<sup>[57]</sup>；(b) 用于构建的材料-酶杂化体中常用的酶<sup>[3]</sup>；(c) 主要电子供体的结构式，电子供体用于在催化体系中中和空穴，提供电子，使反应顺利连续进行<sup>[57]</sup>；(d) 氧化还原介质的结构式，其中 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 和NAD(P)H是使用最广泛的介质<sup>[57]</sup>；PSP—光敏蛋白质<sup>[59]</sup>

Fig. 3 Diagram for components in materials-enzymes hybrid systems

(a) Major photosensitizers including proteins, organic photosensitizers and semiconductor materials<sup>[57]</sup>. (b) Representative enzymes used in the material-enzyme hybrids<sup>[3]</sup>. (c) Major electron donors<sup>[57]</sup>. (d) Redox mediators.  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  and NAD(P)H are the most widely used mediators<sup>[57]</sup>. PSP—Photo-sensitive protein<sup>[59]</sup>

氢酶，根据活性位点铁基金属离子族的种类可以将氢酶分为不同的类型（例如  $[\text{FeFe}]$  氢酶、 $[\text{NiFe}]$  氢酶、 $[\text{NiFeSe}]$  氢酶）。通过纳米材料-氢酶偶联，光生电子经过  $[\text{Fe-S}]$  到达酶的活性中心，

催化质子还原成  $\text{H}_2$ 。目前已有多种纳米材料与氢酶成功构建了杂化体，包括  $\text{CdS}$ <sup>[62]</sup>、 $\text{CdTe}$ <sup>[63]</sup>、碳点<sup>[64]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[65-66]</sup> 等。Brown 等<sup>[62]</sup> 通过在  $\text{CdS}$  表面修饰 3-巯基丙酸，使其表面带负电，通过静电自

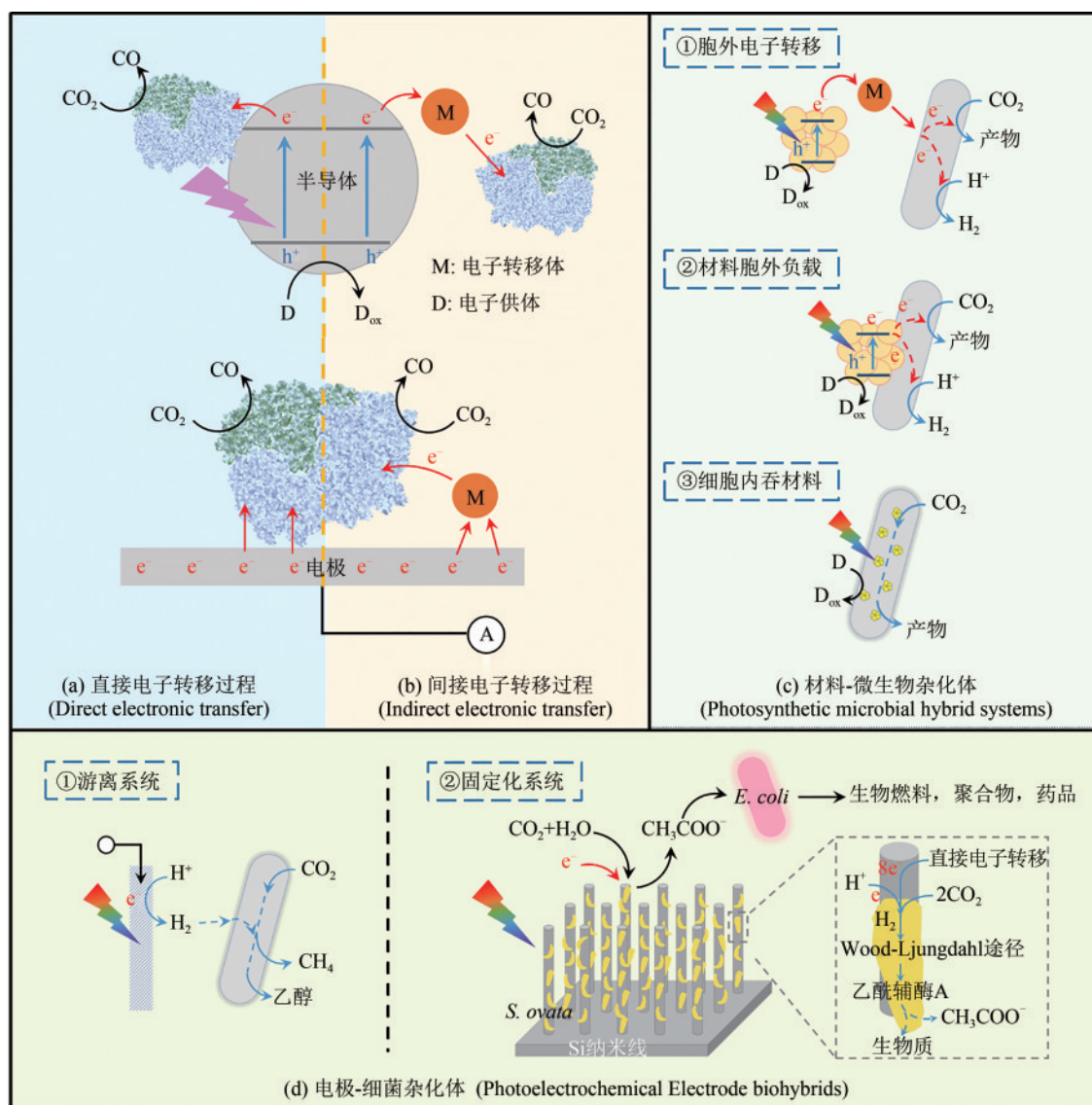


图4 材料-生物杂化体示意图

[在基于半导体或电极构筑的材料-酶杂化体系中，电子的转移方式分为直接电子转移 (a) 和间接电子转移 (b)<sup>[3, 57]</sup>；在材料-微生物杂化体 (c) 中，材料可以分布在细胞外，细胞膜上和细胞内部，材料产生的光电子会进入微生物细胞内，为胞内代谢途径提供能量<sup>[3]</sup>；电极-细菌杂化体 (d) 分为游离系统和固定化系统<sup>[3, 9, 61]</sup>]

Fig. 4 Diagram for materials biohybrid systems

[In semiconductor/electrode-enzyme hybrid systems, there are two electron transfer routes: direct (a) and indirect electron transfer (b)<sup>[3, 57]</sup>; In semiconductor-microbial hybrid systems (c), the nanoparticles are distributed at different sites of the cell, including extracellular, surface and intracellular<sup>[3]</sup>; Electrode-bacteria hybrids (d) include free and immobilized cell systems<sup>[3, 9, 61]</sup>]

组装将带正电的 [Fe-Fe] 氢酶连接到材料表面，在无氧、405 nm 的光照条件下，氢酶的转换数  $10^6 \text{ h}^{-1}$ ，量子效率达到 20%。尽管 [FeFe] 氢酶的产氢活性较高，但对  $\text{O}_2$  极其敏感，微量的  $\text{O}_2$  会导致酶不可逆的失活<sup>[67]</sup>。[NiFeSe] 氢酶对  $\text{O}_2$  具有较好耐受性，可以在空气条件下产  $\text{H}_2$ 。Reisner 等<sup>[67]</sup> 将光吸收剂 Ru 修饰的  $\text{TiO}_2$  与杆状脱硫细菌 (*D. baculatum*) 来

源的 [NiFeSe] 氢酶复合，将 Ru 与氢酶同时固定在  $\text{TiO}_2$  的表面，缩短 Ru 在光照的条件下产生的电子传递到氢酶活性中心的距离，最终可以实现空气环境中、可见光驱动的产氢，转化数达  $1 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ 。另外，Reisner 等<sup>[68]</sup> 报道通过有机染料曙红 Y (EY) 与 [NiFeSe] 氢酶复合，该杂化体在无氧的条件下，EY 吸光产生的激发电子直接传递到氢酶活性

中心, 生产 $H_2$ 的转换数为 $5 \times 10^4 h^{-1}$ , 同时证实该杂化体在空气中也具有活性。

除了氢酶之外, 直接电子传递介导的材料-酶的杂化体还应用于 $CO_2$ 还原, 氮气固定和P450等催化的氧化还原反应。Armstrong等基于吸附了光敏剂Ru-吡啶的 $TiO_2$  NPs (RuP- $TiO_2$  NPs) 和具有活性中心的一氧化碳脱氢酶([NiFe]CODH), 构建了酶光耦合催化系统将 $CO_2$ 还原成CO<sup>[69]</sup>。RuP吸收可见光, 激发态电子被注入 $TiO_2$ 的导带, 进一步通过D-簇进入[NiFe]CODH, 经过[Ni4Fe-4S]簇到达酶的活性中心参与 $CO_2$ 还原。RuP上的空穴注入价带后与牺牲剂(如MES、EDTA等)提供的电子结合, 重新回到基态。Erwin Reisner等<sup>[61]</sup>将来自*Desulfovibrio Hildenborough* (DvH)的甲酸脱氢酶结合在RuP- $TiO_2$  NPs金属氧化物电极上, 在可见光驱动下光敏剂提供电子, 通过酶-金属氧化物界面的直接(无扩散介体)电子转移, 将 $CO_2$ 还原为甲酸盐。Brown等<sup>[7]</sup>构建CdS与MoFe固氮酶的杂化体系, 首次实现光驱动 $N_2$ 固定合成 $NH_3$ 的重大突破, 其固氮速率为生物固氮的64%。上述采用直接电子传递方式的材料-酶杂化体体系简单, 酶的活性和稳定性较高。

### 3.1.2 间接电子传递驱动的酶催化反应

酶的性能与结构有关, 并非所有酶都能直接接受电子, 自然界中很多酶利用电子进行催化反应需要经过中间转移过程。在自然光合作用的光反应中, 叶绿素吸收一个光子产生一个电子, 高能电子沿电子传递链传递, 并最终还原Fd。Fd作为电子转移介体, 与FNR反应, 再生具有酶活性的NADPH。叶绿素通过从水的光解过程中重新获得电子<sup>[70]</sup>, 并释放 $O_2$ 。

与自然光合作用类似, 材料-酶杂化体系使用的多种不同功能的酶, 例如与 $CO_2$ 还原相关的酶, 需要通过氧化还原介质[M, 也称为电子传递介质, 如甲基紫精( $MV^{2+}$ )、NAD(P)H等]来介导电子的传递, 才能实现催化作用。如图4(b)所示, 在电子产生和转移过程中, 半导体光吸收剂为体系提供电子, M则为该反应转移电子, 最终推动酶催化反应循序进行。其中辅因子NADH具有立体特异性和区域特异性, 是酶催化系统中常用的和关键的牺牲剂, 能在温和条件下促进质子和电

子传递到酶活性中心。多个材料-酶光催化固碳系统, 依赖NADH辅酶来推动酶的氧化还原反应, 因此提高辅酶的再生效率和稳定性在间接电子传递驱动酶催化反应中至关重要。青岛科技大学刘健团队通过仿生硅藻细胞膜结构合成石墨基氮化碳( $g-C_3N_4$ ), 光生电子在电子传递介质五甲基环戊二烯铑联吡啶( $[Cp^*Rh(bpy)H_2O]^{2+}$ )的协助下, 催化 $NAD^+$ 还原再生NADH, NADH在反应2 h后再生效率高达100%, 而无电子传递介质时, 再生效率仅为50%<sup>[71]</sup>。在此基础上, 该团队发展了一种仿生二维单原子光催化剂, 设计合成了Co单原子负载的 $C_3N_4$ 纳米片催化剂( $Co_1/C_3N_4$ ), 实现原位再生NADH驱动氧化脱氢酶将苯甲醛还原成苯甲醇, 转化效率达100%<sup>[72]</sup>。

尽管材料-酶杂化体在光驱动酶催化研究中取得重要研究进展, 但该系统依然面临两大主要问题: ①光吸收剂以及光生空穴对酶的抑制, 即吸光材料与酶分子的相容性; ②电子在光吸收剂和酶之间传递效率。最近, 天津大学姜忠义研究团队<sup>[73]</sup>受自然界光合作用过程中电子传递和酶保护协调机制启发, 通过在 $g-C_3N_4$ 表面修饰 $[Cp^*Rh(bpy)H_2O]^{2+}$ 和介孔 $TiO_2$ 涂层, 一方面保护醇脱氢酶不被 $g-C_3N_4$ 和 $[Cp^*Rh(bpy)H_2O]^{2+}$ 抑制, 另一方面,  $g-C_3N_4$ 光生电子直接传递或通过介孔 $TiO_2$ 传递给 $[Cp^*Rh(bpy)H_2O]^{2+}$ , 原位再生NADH, 提高电子传递到酶的效率并减少电子与空穴复合, 最终驱动醇脱氢酶将甲醛还原成甲醇, 与没有修饰的 $g-C_3N_4$ 相比, 醇脱氢酶的活性提高了4.2倍。

上述反应体系多为单酶催化过程, 生物催化途径通常含有多步酶催化反应, 来实现利用不同底物合成目标产物。Seelajaroen等<sup>[74]</sup>将甲酸脱氢酶、甲醛脱氢酶和甲醇脱氢酶固定在石墨烯上, 制成电极, 利用电极直接注入电子电化学再生NADH, 催化酶级联反应进行, 将 $CO_2$ 还原成甲醇, 法拉第效率达12%。

## 3.2 材料-微生物杂化体

材料-酶杂化体光驱生物催化已成功应用于光能到化学能的转化和多种产品的合成, 为解析光生电子在材料与酶分子之间的传递过程和机理提

供简易模型, 指导了材料-生物杂化体的构建和优化。尽管材料-酶杂化体系具有上述诸多优点, 但该体系有一些固有的缺点: ①酶的分离纯化过程繁杂及其在离体环境中的不稳定性; ②材料本身以及在光催化过程中产生的活性物质对酶活性的抑制; ③需要添加额外的电子供体牺牲剂, 而且大部分体系需要添加电子媒介  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  促进电子传递, 但  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$  成本较高, 目前尚未开发出高效廉价的电子媒介; ④离体酶无法实现再生和自主修复<sup>[57]</sup>。这些缺点限制了材料-酶杂化体在太阳能转换中的商业应用价值。

与材料-酶杂化体相比, 微生物细胞能进行自主复制和自我修复, 细胞内的代谢途径和酶网络可以实现更复杂的化学反应, 能够特异和高效地引导底物生成, 产生多种材料-酶杂化体无法合成的复杂产物<sup>[10]</sup>。材料-细胞杂化体的核心是结合纳米材料与微生物催化体系的优势, 利用材料作为光吸收剂, 生物细胞作为“催化剂”, 光吸收剂产生的光生电子被微生物利用, 参与代谢反应, 从而选择性合成目标代谢产物 [图4(c)]。目前, 已通过半导体、染料/高分子和电极与不同细胞的复合, 设计和制备了多种具有半人工光合作用的材料-微生物杂化体。

### 3.2.1 半导体-微生物杂化体

基于半导体-微生物复合的半人工光合作用, 其本质是半导体材料在光照下产生电子, 将其传递给微生物, 参与胞内代谢反应 [图4(c)]。在最初的光催化剂-微生物复合的半人工光合体系的研究中, 杨培东课题组<sup>[75]</sup>利用热醋穆尔菌 (*M. thermoacetica*) 的自然解毒机制, 将具有生物毒性的镉离子 ( $\text{Cd}^{2+}$ ) 与细胞共培养, 在此过程中, 细菌细胞表面原位形成并沉积 CdS NPs。光照下, 来自 CdS NPs 的光生电子穿过细胞膜, 通过 Wood-Ljungdahl 途径参与  $\text{CO}_2$  转化为乙酸的反应, 其光能转化为乙酸的量子效率 2.4%。同样, 研究人员将光合固氮细菌 (*R. capsulata*) 与敏化的  $\text{TiO}_2\text{-MV}^{2+}$  系统相偶联, 在光驱动下复合体系能催化产生  $\text{H}_2$ <sup>[76]</sup>。Wang 等<sup>[77]</sup>利用光合沼泽红假单胞菌 (*R. palustris*) 与 CdS NPs 组成无机-生物杂化体系, 经可见光照射 CdS NPs 产生的光生电子促进 *R. palustris* 的  $\text{CO}_2$  还原和有价值的  $\text{C}_2$  化学品生成, 在该过程中, CBB

循环中间体甘油醛-3-磷酸、生物质、类胡萝卜素和聚  $\beta$ -羟基丁酸酯的产量均增加。

除了上述自养微生物, 材料-微生物杂化体系在异养生物中也证实有效。Wang 等<sup>[78]</sup>通过在细胞表面沉积 CdS NPs 促进非光合生物大肠杆菌 (*E. coli*) 在厌氧条件下生产  $\text{H}_2$ 。随后 Wei 等<sup>[79]</sup>在此基础上利用表面展示系统在 *E. coli* 细胞表面原位生物合成具有生物相容性的 CdS NPs, 同时引入二氧化硅封装策略, 使这种混合系统即使在自然有氧条件下也能连续生产  $\text{H}_2$ 。Guo 等<sup>[80]</sup>在酿酒酵母 (*S. cerevisiae*) 细胞表面修饰磷化铟 (InP) 纳米材料, 有效光再生 NADPH, 成功实现了光驱动异养细胞合成莽草酸。目前, 已有多种异养微生物例如卵形鼠孢菌 (*S. ovata*)<sup>[61]</sup>、巴氏甲烷八叠球菌 (*M. barkeri*)<sup>[81-82]</sup> 和罗尔斯通菌 (*R. eutropha*)<sup>[83]</sup> 等成功构建具有光合功能的材料-微生物杂化体。在这些混合杂化体中, 微生物细胞通过材料接收外界传递的电子或还原当量, 利用细胞内特有途径进行合成代谢反应, 从而光驱动合成化学品或能源燃料。除此之外, 研究者们探究了材料-微生物杂化体其他方向的应用, 如周顺桂课题组研究了杂化体在环境污水治理方面的应用, 利用微生物细胞构建了硫还原地杆菌 (*Geobacter sulfurreducens*)-CdS 杂化体, 用于光驱动下生物还原偶氮染料甲基橙 (MO)。在此系统中一部分光生电子直接还原 MO, 另一部分电子被微生物利用进行 MO 的生物还原, 其处理效果优于使用单独的 CdS 材料或细胞<sup>[84]</sup>。张先正课题组<sup>[85]</sup>报道了一种光控材料辅助微生物系统, 通过在希瓦菌 K3259 (*Shewanella algae* K3259, *S. algae*) 表面生物合成 AuNPs 制备了杂化生物系统, 利用 *S. algae* 的双向电子传递机制, 增强了抗肿瘤河豚毒素的原位合成, 具有良好的抗肿瘤作用。

除了半导体纳米材料外, 具有量子尺寸效应的材料, 也能为细胞提供电子。Li 等报道较小尺寸 (约 5 nm) 的 Au NPs 可进入小球藻 (*C. zofingiensis*) 细胞内部 [图4(c)], 提高 PSII 中的相对电子传递速率和胞内的活性氧水平, 从而提高类胡萝卜素的产量<sup>[86]</sup>。杨培东团队<sup>[87]</sup>在构建 CdS-*M. thermoacetica* 杂化体的工作基础, 利用生物相容性更好的光吸收剂——金纳米团簇 (Au NCs) 代替 CdS, 降低材料与微生物结合后产生的毒性; Au NCs 可以直

接进入细菌细胞内，在胞内产生电子和还原力，缩短电子传递距离，最终在杂化体系中光驱动  $\text{CO}_2$  合成乙酸，与 CdS 基杂化体相比量子效率提高了 33%。为了进一步提高材料与胞内代谢酶特异性的相互作用，Ding 等<sup>[88]</sup> 设计了多种核壳结构的量子点 (QDs)，所有 QDs 均由硫化锌 (ZnS) 外壳包裹，同时通过合成生物学方法在微生物细胞内引入表达组氨酸标签 (His-tag) 的目标代谢酶 (例如氢酶、固氮酶)。ZnS 外壳可以使 QDs 特异性结合表达 His-tag 的酶，在光照条件下，QDs 的光生电子直接传递给酶，最终有效提高光驱动  $\text{H}_2$  产量和  $\text{N}_2$  的固定效率。为实现光能的高效吸收及电子的高效传递，雍阳春团队<sup>[89]</sup> 合理设计周质光敏生物杂交系统 (periplasmic photo sensitized biohybrid system, PPBS)，将作为光敏剂的  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  QDs 及作为生物催化剂的氢化酶均定位于细胞的周质空间内，实现了高效的太阳能制氢。PPBS 在可见光照射下表现出显著的连续产氢特性，远远高于单独使用 QDs 或细胞。

半导体材料在光照下产生电子-空穴对，光生电子进入细胞参与胞内代谢反应，因此材料与细胞之间的界面电荷转移是影响材料-微生物杂化体性能的重要因素，研究人员目前开发的半导体-微生物杂化体中，材料有分布于细胞表面、细胞内部、胞内特定蛋白上这几种方式，从而形成不同的电子传输界面 [图 4(c)]。在不同的分布体系中，光生电子的传输方式和传输效率，还需进一步研究。

### 3.2.2 染料/高分子-微生物杂化体

染料和高分子也是一类能提供光生电子的光敏剂，相比固体的半导体纳米材料，它们能以游离的分子形式使用，通过静电作用、范德华力或物理作用等与细胞复合，有利于形成接触良好的杂化体。

EY、卟啉和 Ru-吡啶染料等材料被广泛用于提供光电子。在微生物中表达活性的 P450，需要同时表达还原伴侣蛋白，来源于 NAD(P)H 的 2 个电子需经过还原伴侣蛋白才能传递到 P450 反应中心激活加氧反应<sup>[90]</sup>。Park 等<sup>[60]</sup> 研究发现 EY 可以穿过 *E. coli* 的细胞膜进入细胞内，特异性结合到外源表达的 P450 蛋白的 Heme 活性中心区域，EY 的

光生电子可以直接传递到 Heme 激活加氧反应，实现在不表达还原伴侣蛋白的条件下维持 P450 活动。该结果为将来表达具有活性的 P450 提供一种全新的策略，特别是对还未找到相应还原伴侣的 P450 表达提供帮助。

王树研究团队开发了一系列有机高分子光敏剂材料，例如，光活性阳离子聚(苄-共-亚苯基)衍生物 (PFP) 与蓝细菌 (*Synechococcus* sp. PCC7942, Syne) 通过静电组装构建了杂化体，PFP 优异的紫外光捕获能力显著提高了 Syne 的光利用，加速了电子转移速率，进一步增强了光合作用的效率<sup>[91]</sup>。茈二酰亚胺衍生物 (PDI) 和聚 PFP 形成 p-n 异质结层覆着于 *M. thermoacetica* 细胞表面作为光敏剂，细胞因此可以从 PFP/PDI 异质结层获得光激发电子，通过 Wood-Ljungdahl 途径固定  $\text{CO}_2$  合成乙酸<sup>[92]</sup>。该团队还开发了具有荧光特性的双亲性低聚(对亚苯基亚乙烯基)-Rh 配合物 (OPV-Rh)，其表面带正电荷，与细胞亲和能力强，可作为细胞内催化剂将  $\text{NADP}^+$  转化为 NADPH，从而增强聚羟基丁酸酯 (PHB) 生物材料的生物合成<sup>[93]</sup>。此外，Zhou 等<sup>[94]</sup> 发现具有绿光吸收和远红光发射的聚合物聚(硼-二吡咯甲基-共-苄) (PBF) 可以提高蛋白核小球藻 (*C. pyrenoidosa*) PSI 的活性，随后进一步提高 PSII 活性以增强自然光合作用，PBF 调控 PSI 和 PSII 之间的状态转换，加速了光合电子传递，增加了  $\text{O}_2$ 、ATP 和 NADPH 的产量。Qi 等<sup>[95]</sup> 研究发现利用细胞生成的生物钼催化剂可在 *C. pyrenoidosa* 细胞表面原位合成光活性聚苯乙烯乙炔 (PPE)，PPE 通过扩大光吸收范围和加速循环电子的传递从而增强胞内 ATP 的合成。

目前，在构建材料-微生物杂化体的研究中，关于染料/高分子的使用相对较少，原因可能是相较于半导体材料，染料容易发生光漂白，且能带难以调节，提供的还原电势较弱；高分子光敏剂的能带可以通过官能团修饰和控制聚合度来调控，但单体聚合合成不可控，得到的物质是混合物，重现性较差。此外，二者还面临生物相容性和环境毒性的问题。

### 3.2.3 电极-微生物杂化体

与基于光催化剂-微生物复合的半人工光合作

用体系相比, 电极-微生物杂化体具有更好的可调性和可操作性。根据细菌与电极的相互作用方式, 电极-微生物杂化体可以分为 [图4(d)]: ①游离系统, 微生物细胞以游离的形式分散在电解池中, 电极产生的电子与  $H_2$  或氧化还原介质的合成相偶联, 然后再被微生物利用; ②固定化系统, 微生物固定在光电极上, 电极产生的电子直接传递给微生物。

杨培东及其合作课题组<sup>[81]</sup>构建由一个光解水的  $TiO_2$  光阳极和合成  $H_2$  的 p-InP-Pt 光阴极组成的光电化学池与游离的甲烷菌 (*M. barkeri*) 复合的杂化系统, 在光照的条件下, *M. barkeri* 可以利用阴极产生的  $H_2$  作为还原力, 驱动  $CO_2$  还原成甲烷。该系统 7 d 累计甲烷产量为 4.24 mmol, 法拉利效率为 74%。Nocera 团队采用类似的策略, 构建了 CoPi 阳极和 Co-P 阴极, 与经过代谢工程改造的富养产碱菌 (*R. eutropha*) 复合, 实现阴极产生的  $H_2$  驱动  $CO_2$  还原成多种高能量的多碳化合物: 聚(3-羟基丁酸酯)、异丙醇、异丁醇和 3-甲基-1-丁醇。所构建光伏设备的光电转换效率可达 18%, 基于该效率, 上述电极-*R. eutropha* 杂化体光能转换为生物质的效率接近 10%, 光能转换为化学品效率超过 7%<sup>[96]</sup>, 与天然光合作用效率最高的微藻在最佳培养条件下的光能转换效率相当 (5%~7%)<sup>[17]</sup>。除了固碳之外, Nocera 团队将上述电极与固氮菌 (自养黄色杆菌 *X. autotrophicus*) 复合, 应用于能量需求更高的固氮反应<sup>[97]</sup>。该系统也是利用  $H_2$  作为电子载体, 连接电极和微生物细胞。但是, 由于  $H_2$  在水溶液中溶解度非常低 (0.79 mmol/L) 且在电极界面传递的效率低, 因此限制了整个系统的能量传递速率。最近, Liu 团队<sup>[98]</sup> 利用氟化碳纳米乳剂作为  $H_2$  的载体, 提高  $H_2$  的传递效果和微生物细胞周围可利用的  $H_2$  浓度, 将  $H_2$  驱动 *S. ovata* 还原  $CO_2$  合成乙酸的效率提高 1.9 倍。

通过将微生物紧密结合在电极上, 电极上的电子无需转移给低溶解度的电子载体  $H_2$ , 可以直接通过细胞膜进入细胞内参与胞内代谢途径 [图4(d)]。杨培东团队<sup>[61]</sup> 在 2015 年首次将硅纳米线阵列与 *S. ovata* 复合, 微生物细胞结合在硅纳米线上, 能直接利用硅纳米线的光生电子在中性 pH、无辅助介质的条件下, 驱动胞内 Wood-Ljungdahl 途径固

定  $CO_2$  合成乙酸; 合成生物学改造的 *E. coli* 可以直接利用乙酸作为底物, 合成高附加值的化学品和药物 [图4(d)]。该系统在概念上证实可直接利用光能将  $CO_2$  和水转化为多碳化合物, 但其光能到化学能转化效率仅为 0.4%。近期, 杨培东课题组<sup>[99]</sup> 报道通过优化电解质 pH 和缓冲能力, 提高细菌与电极的界面相互作用, 实现了高密度的细菌与硅纳米线阵列结合。该优化系统的  $CO_2$  还原电流密度达到 0.65 mA/cm<sup>2</sup>, 对应光能到化学能转化效率提高至 3.6%, 可以媲美绝大部分天然光合作用的转化效率 (4%~5%)。微生物固定到电极表面有利于电子传递, 在传递效率上, 结合在电极表面的细菌越多越好, 但超过一定厚度的细菌结合在电极材料表面, 就会抑制光电极的吸光性能, 在一定程度上限制电极-固定微生物系统光能向化学能的转化效率。因此, 将来对电极-微生物杂化体的设计中, 在扩大细菌结合位点的同时应避免过厚的细菌叠积, 例如设计三维多孔电极, 有利于提高电极-微生物相互作用和提高光能转换效率。

## 4 总结与展望

目前材料-生物杂化体的光驱生物催化技术还处于起步阶段, 光能转化为化学能的效率、系统的稳定性和可持续性以及规模化等, 还无法满足实际应用的需求。解决上述问题的关键是深入理解材料-微生物的界面相互作用, 提高材料的稳定性和生物相容性, 改善能量与电荷在界面处的传递效率以及生物体系能量利用效率。

当前可以利用的材料还非常有限, 但随着材料化学的不断发展, 将会有更多的新型材料应用于杂化体系。通过对材料的组成成分、形貌和表面修饰等方面进行调整和优化, 可以为创造最佳的材料-生物组合提供条件。例如活性氧自由基是材料-生物杂化体系中最常见的有毒物质, 杨培东团队<sup>[100]</sup> 通过在严格厌氧菌 (*M. thermoacetica*) 表面包裹一层金属有机框架 (MOFs) 材料, 在有氧的条件下可以有效降低体系中活性氧自由基对细菌的毒性, 提高杂化体系的稳定性。另外, 根据生物组分 (微生物细胞或酶) 的特性和目标代谢

途径选择合适材料元件, 能实现材料与微生物细胞的可控结合(分布在细胞外、细胞膜上、细胞内和特异性结合目标蛋白), 从而构建功能性的杂化体。

微生物在材料-生物杂化体中有着至关重要的作用, 目前该领域的研究团队主要来自材料或化学相关背景的领域, 材料-微生物杂化体中涉及的微生物种类有限, 且微生物多为野生型菌株或仅仅导入一些简单代谢途径的工程菌。随着越来越多的微生物学和合成生物学领域的研究人员加入这一新兴的领域, 对微生物进行多种多样的改造和优化, 将进一步拓宽材料-生物杂化体的研究及应用。值得关注的是, 材料与微生物的结合必定对微生物产生影响, 最近研究人员通过蛋白质组学和代谢组学分析, 发现微生物与材料结合后, 胞内多种蛋白和代谢物都不同程度地上调或下调, 其中与能量代谢相关的基因(如NADH脱氢酶、ATP合酶等)显著上调, 符合光驱动纳米材料为胞内提供更多能量的预期<sup>[101]</sup>。另外, 目前针对半导体光催化产生的电子向胞内传递的通路, 通过光谱分析(瞬态吸收光谱、时间分辨红外光谱)发现野生型的*M. thermoacetica*细胞膜上的氢酶参与电子传递, 且存在其他途径<sup>[102]</sup>, 但具体电子传递链至今未知。最近, Xiong等<sup>[103]</sup>通过电极与PSII功能缺失的蓝细菌突变体进行复合, 结合光合电子传递抑制剂, 发现胞外电子的入口可能是PQ。未来将进一步结合组学分析、光谱学分析和微生物生理生化分析, 解析能量和电荷在材料-微生物界面传递的通路、胞内电子传递通路及能量利用的优先顺序, 这将有利于寻找潜在提高胞内能量的利用效率的靶点, 理性指导细菌电子转移和受体蛋白的遗传改造, 以提高电子传递效率为细菌提供充足电子, 使材料-微生物杂化体高效合成目标产物成为可能。

总之, 为了获取更高的光能到化学能的转化效率, 基于材料-生物杂化体的光驱生物催化集合了自然光合作用和人工光合作用的优势, 未来工作需要分别从材料、微生物以及材料-微生物的复合形式等多方面开展工作, 最终推动材料-生物杂化体的规模化利用。

## 参 考 文 献

- [1] ARMAROLI N, BALZANI V. The future of energy supply: challenges and opportunities[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(1/2): 52-66.
- [2] LI X B, TUNG C H, WU L Z. Semiconducting quantum dots for artificial photosynthesis[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 2(8): 160-173.
- [3] FANG X, KALATHIL S, REISNER E. Semi-biological approaches to solar-to-chemical conversion[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(14): 4926-4952.
- [4] NAYAK P K, MAHESH S, SNAITH H J, et al. Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art[J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(4): 269-285.
- [5] TACHIBANA Y, VAYSSIERES L, DURRANT J R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(8): 511-518.
- [6] ALBERO J, PENG Y, GARCÍA H. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to C<sub>2+</sub> products[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(10): 5734-5749.
- [7] BROWN K A, HARRIS D F, WILKER M B, et al. Light-driven dinitrogen reduction catalyzed by a CdS: nitrogenase MoFe protein biohybrid[J]. *Science*, 2016, 352(6284): 448-450.
- [8] KORNIENKO N, ZHANG J Z, SAKIMOTO K K, et al. Interfacing nature's catalytic machinery with synthetic materials for semi-artificial photosynthesis[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(10): 890-899.
- [9] CESTELLOS-BLANCO S, ZHANG H, KIM J M, et al. Photosynthetic semiconductor biohybrids for solar-driven biocatalysis[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(3): 245-255.
- [10] BROWN K A, KING P W. Coupling biology to synthetic nanomaterials for semi-artificial photosynthesis[J]. *Photosynthesis Research*, 2020, 143(2): 193-203.
- [11] ZUO W L, ZHANG L, ZHANG Z D, et al. Degradation of organic pollutants by intimately coupling photocatalytic materials with microbes: a review[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2021, 41(2): 273-299.
- [12] SAHOO P C, PANT D, KUMAR M, et al. Material-microbe interfaces for solar-driven CO<sub>2</sub> bioelectrosynthesis[J]. *Trends in Biotechnology*, 2020, 38(11): 1245-1261.
- [13] 熊威, 冯建勇, 马为民, 等. 基于无机材料-微生物复合的半人工光合作用[J]. *无机化学学报*, 2019, 35(9): 1521-1534.  
XIONG W, FENG J Y, MA W M, et al. Semi-artificial photosynthesis based on inorganic material-microbe hybrids[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 35(9): 1521-1534.
- [14] FLEMING G R, SCHLAU-COHEN G S, AMARNATH K, et al. Design principles of photosynthetic light-harvesting[J]. *Faraday Discussions*, 2012, 155: 27-41.
- [15] ZHANG J Z, BOMBELLI P, SOKOL K P, et al. Photoelectro-

- chemistry of photosystem II *in vitro* vs *in vivo*[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(1): 6-9.
- [16] SCHMERMUND L, JURKAŠ V, ÖZGEN F F, et al. Photo-biocatalysis: Biotransformations in the presence of light[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(5): 4115-4144.
- [17] BLANKENSHIP R E, TIEDE D M, BARBER J, et al. Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement[J]. Science, 2011, 332(6031): 805-809.
- [18] ZHU X G, LONG S P, ORT D R. Improving photosynthetic efficiency for greater yield[J]. Annual Review of Plant Biology, 2010, 61: 235-261.
- [19] CHEN M. Chapter Four-Chlorophylls d and f: Synthesis, occurrence, light-harvesting, and pigment organization in chlorophyll-binding protein complexes[M]//GRIMM B. Advances in Botanical Research. Academic Press. 2019: 121-139.
- [20] CHEN M, SCHLIEP M, WILLOWS R D, et al. A red-shifted chlorophyll[J]. Science, 2010, 329(5997): 1318-1319.
- [21] TROS M, BERSANINI L, SHEN G Z, et al. Harvesting far-red light: Functional integration of chlorophyll f into Photosystem I complexes of *Synechococcus* sp. PCC 7002[J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics, 2020, 1861(8): 148206.
- [22] JARCHUM I. Photosynthesis gets a boost[J]. Nature Biotechnology, 2017, 35(1): 30.
- [23] KROMDIJK J, GŁOWACKA K, LEONELLI L, et al. Improving photosynthesis and crop productivity by accelerating recovery from photoprotection[J]. Science, 2016, 354(6314): 857-861.
- [24] CHEN J H, CHEN S T, HE N Y, et al. Nuclear-encoded synthesis of the D1 subunit of photosystem II increases photosynthetic efficiency and crop yield[J]. Nature Plants, 2020, 6(5): 570-580.
- [25] MELIS A. Solar energy conversion efficiencies in photosynthesis: minimizing the chlorophyll antennae to maximize efficiency[J]. Plant Science, 2009, 177(4): 272-280.
- [26] KRAMER D M, EVANS J R. The importance of energy balance in improving photosynthetic productivity[J]. Plant Physiology, 2010, 155(1): 70-78.
- [27] HASUNUMA T, MATSUDA M, SENGA Y H, et al. Overexpression of *flv3* improves photosynthesis in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC6803 by enhancement of alternative electron flow[J]. Biotechnology for Biofuels, 2014, 7(1): 493.
- [28] CHEN Q, VAN DER STEEN J B, DEKKER H L, et al. Expression of holo-proteorhodopsin in *Synechocystis* sp. PCC 6803[J]. Metabolic Engineering, 2016, 35: 83-94.
- [29] DUCAT D C, SILVER P A. Improving carbon fixation pathways[J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2012, 16(3/4): 337-344.
- [30] KAMENNAYA N A, AHN S, PARK H, et al. Installing extra bicarbonate transporters in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC6803 enhances biomass production[J]. Metabolic Engineering, 2015, 29: 76-85.
- [31] TAMOI M, NAGAOKA M, MIYAGAWA Y, et al. Contribution of fructose-1, 6-bisphosphatase and sedoheptulose-1, 7-bisphosphatase to the photosynthetic rate and carbon flow in the Calvin cycle in transgenic plants[J]. Plant and Cell Physiology, 2006, 47(3): 380-390.
- [32] ZHU X G, DE STURLER E, LONG S P. Optimizing the distribution of resources between enzymes of carbon metabolism can dramatically increase photosynthetic rate: a numerical simulation using an evolutionary algorithm[J]. Plant Physiology, 2007, 145(2): 513-526.
- [33] JABLONSKY J, BAUWE H, WOLKENHAUER O. Modeling the Calvin-Benson cycle[J]. BMC Systems Biology, 2011, 5: 185.
- [34] ROSENTHAL D M, LOCKE A M, KHOZAEI M, et al. Overexpressing the C<sub>3</sub> photosynthesis cycle enzyme sedoheptulose-1-7 bisphosphatase improves photosynthetic carbon gain and yield under fully open air CO<sub>2</sub> fumigation (FACE)[J]. BMC Plant Biology, 2011, 11: 123.
- [35] KÖHLER I H, RUIZ-VERA U M, VANLOOCKE A, et al. Expression of cyanobacterial FBP/SBPase in soybean prevents yield depression under future climate conditions[J]. Journal of Experimental Botany, 2017, 68(3): 715-726.
- [36] JANASCH M, ASPLUND-SAMUELSSON J, STEUER R, et al. Kinetic modeling of the Calvin cycle identifies flux control and stable metabolomes in *Synechocystis* carbon fixation[J]. Journal of Experimental Botany, 2018, 70(3): 973-983.
- [37] HU G P, ZHOU J, CHEN X L, et al. Engineering synergetic CO<sub>2</sub>-fixing pathways for malate production[J]. Metabolic Engineering, 2018, 47: 496-504.
- [38] BAR-EVEN A, NOOR E, LEWIS N E, et al. Design and analysis of synthetic carbon fixation pathways[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107(19): 8889-8894.
- [39] SCHWANDER T, VON BORZYSKOWSKI L S, BURGNER S, et al. A synthetic pathway for the fixation of carbon dioxide *in vitro*[J]. Science, 2016, 354(6314): 900-904.
- [40] MILLER T E, BENEYTON T, SCHWANDER T, et al. Light-powered CO<sub>2</sub> fixation in a chloroplast mimic with natural and synthetic parts[J]. Science, 2020, 368(6491): 649-654.
- [41] CARDONA T, SHAO S X, NIXON P J. Enhancing photosynthesis in plants: The light reactions[J]. Essays in Biochemistry, 2018, 62(1): 85-94.
- [42] CIAMICIAN G. The Photochemistry of the future[J]. Science, 1912, 36(926): 385-394.
- [43] ZHOU G, SHAN Y, HU Y Y, et al. Half-metallic carbon nitride nanosheets with micro grid mode resonance structure for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. Nature Communi-

- cations, 2018, 9: 3366.
- [44] GRIMME R A, LUBNER C E, BRYANT D A, et al. Photosystem I/molecular wire/metal nanoparticle bioconjugates for the photocatalytic production of H<sub>2</sub>[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(20): 6308-6309.
- [45] WANG W Y, LI Z, CHEN J, et al. Crucial roles of electron-proton transport relay in the photosystem II -photocatalytic hybrid system for overall water splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(5): 2605-2612.
- [46] MERSCH D, LEE C Y, ZHANG J Z, et al. Wiring of photosystem II to hydrogenase for photoelectrochemical water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(26): 8541-8549.
- [47] TIAN Y, ZHOU Y N, ZONG Y C, et al. Construction of functionally compartmental inorganic photocatalyst-enzyme system *via* imitating chloroplast for efficient photoreduction of CO<sub>2</sub> to formic acid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(31): 34795-34805.
- [48] LI Z, WANG W Y, DING C M, et al. Biomimetic electron transport *via* multiredox shuttles from photosystem II to a photoelectrochemical cell for solar water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(3): 765-771.
- [49] UTSCHIG L M, SOLTAU S R, TIEDE D M. Light-driven hydrogen production from Photosystem I-catalyst hybrids[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2015, 25: 1-8.
- [50] UTSCHIG L M, DIMITRIJEVIC N M, POLUEKTOV O G, et al. Photocatalytic hydrogen production from noncovalent biohybrid photosystem I/Pt nanoparticle complexes[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(3): 236-241.
- [51] NOJI T, SUZUKI T, KONDO M, et al. Light-induced hydrogen production by photosystem I-Pt nanoparticle conjugates immobilized in porous glass plate nanopores[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(11): 7731-7742.
- [52] ZHAO F Y, CONZUELO F, HARTMANN V, et al. Light induced H<sub>2</sub> evolution from a biophotocathode based on photosystem I-Pt nanoparticles complexes integrated in solvated redox polymers films[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(43): 13726-13731.
- [53] LUBITZ W, CHRYSINA M, COX N. Water oxidation in photosystem II [J]. *Photosynthesis Research*, 2019, 142(1): 105-125.
- [54] UTSCHIG L M, SOLTAU S R, MULFORT K L, et al. Z-scheme solar water splitting *via* self-assembly of photosystem I-catalyst hybrids in thylakoid membranes[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(45): 8504-8512.
- [55] ZHANG J Z, BOMBELLI P, SOKOL K P, et al. Photoelectrochemistry of photosystem II *in vitro* vs *in vivo*[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(1): 6-9.
- [56] MCCORMICK A J, BOMBELLI P, BRADLEY R W, et al. Biophotovoltaics: oxygenic photosynthetic organisms in the world of bioelectrochemical systems[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(4): 1092-1109.
- [57] LEE S H, CHOI D S, KUK S K, et al. Photobiocatalysis: activating redox enzymes by direct or indirect transfer of photoinduced electrons[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(27): 7958-7985.
- [58] CHEN S Y, WANG L W. Thermodynamic oxidation and reduction potentials of photocatalytic semiconductors in aqueous solution[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(18): 3659-3666.
- [59] FU Y, HUANG J, WU Y Z, et al. Biocatalytic cross-coupling of aryl halides with a genetically engineered photosensitizer artificial dehalogenase[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(2): 617-622.
- [60] PARK J H, LEE S H, CHA G S, et al. Cofactor-free light-driven whole-cell cytochrome P450 catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(3): 969-973.
- [61] LIU C, GALLAGHER J J, SAKIMOTO K K, et al. Nanowire-bacteria hybrids for unassisted solar carbon dioxide fixation to value-added chemicals[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3634-3639.
- [62] BROWN K A, WILKER M B, BOEHM M, et al. Characterization of photochemical processes for H<sub>2</sub> production by CdS nanorod-[FeFe]hydrogenase complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(12): 5627-5636.
- [63] BROWN K A, SONG Q, MULDER D W, et al. Diameter dependent electron transfer kinetics in semiconductor-enzyme complexes[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10790-10798.
- [64] HUTTON G A M, REUILLARD B, MARTINDALE B C M, et al. Carbon dots as versatile photosensitizers for solar-driven catalysis with redox enzymes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(51): 16722-16730.
- [65] CAPUTO C A, WANG L D, BERANEK R, et al. Carbon nitride-TiO<sub>2</sub> hybrid modified with hydrogenase for visible light driven hydrogen production[J]. *Chemical Science*, 2015, 6(10): 5690-5694.
- [66] REISNER E, ARMSTRONG F A. A TiO<sub>2</sub> nanoparticle system for sacrificial solar h<sub>2</sub> production prepared by rational combination of a hydrogenase with a ruthenium photosensitizer[M]// WANG P. *Nanoscale biocatalysis: methods and protocols*. Totowa, NJ; Humana Press, 2011: 107-117.
- [67] REISNER E, POWELL D J, CAVAZZA C, et al. Visible light-driven H<sub>2</sub> production by hydrogenases attached to dye-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(51): 18457-18466.
- [68] SAKAI T, MERSCH D, REISNER E. Photocatalytic hydrogen evolution with a hydrogenase in a mediator-free system under high levels of oxygen[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(47): 12313-12316.
- [69] WOOLERTON T W, SHEARD S, REISNER E, et al. Efficient

- and clean photoreduction of CO<sub>2</sub> to CO by enzyme-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles using visible light[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(7): 2132-2133.
- [70] ZHANG Y Y, ZHAO Y J, LI R, et al. Bioinspired NADH regeneration based on conjugated photocatalytic systems[J]. *Solar RRL*, 2021, 5(2): 2000339.
- [71] LIU J, ANTONIETTI M. Bio-inspired NADH regeneration by carbon nitride photocatalysis using diatom templates[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(5): 1486.
- [72] LIU W, HU W, YANG L, et al. Single cobalt atom anchored on carbon nitride with well-defined active sites for photo-enzyme catalysis[J]. *Nano Energy*, 2020, 73: 104750.
- [73] ZHANG S H, ZHANG Y S, CHEN Y, et al. Metal hydride-embedded titania coating to coordinate electron transfer and enzyme protection in photo-enzymatic catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(1): 476-483.
- [74] SEELAJAROEN H, BAKANDRITSOS A, OTYEPKA M, et al. Immobilized enzymes on graphene as nanobiocatalyst[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(1): 250-259.
- [75] SAKIMOTO K K, WONG A B, YANG P D. Self-photosensitization of nonphotosynthetic bacteria for solar-to-chemical production[J]. *Science*, 2016, 351(6268): 74-77.
- [76] GURUNATHAN K. Photobiocatalytic production of hydrogen using sensitized TiO<sub>2</sub>-MV<sup>2+</sup> system coupled *Rhodospseudomonas capsulata*[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 156(1/2): 59-67.
- [77] WANG B, JIANG Z F, YU J C, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> reduction and valuable C<sub>2</sub> + chemical production by a CdS-photosynthetic hybrid system[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(19): 9296-9301.
- [78] WANG B, ZENG C P, CHU K H, et al. Enhanced biological hydrogen production from *Escherichia coli* with surface precipitated cadmium sulfide nanoparticles[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(20): 1700611.
- [79] WEI W, SUN P Q, LI Z, et al. A surface-display biohybrid approach to light-driven hydrogen production in air[J]. *Science Advances*, 2018, 4(2): eaap9253.
- [80] GUO J L, SUÁSTEGUI M, SAKIMOTO K K, et al. Light-driven fine chemical production in yeast biohybrids[J]. *Science*, 2018, 362(6416): 813-816.
- [81] NICHOLS E M, GALLAGHER J J, LIU C, et al. Hybrid bioinorganic approach to solar-to-chemical conversion[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(37): 11461-11466.
- [82] YE J, YU J, ZHANG Y Y, et al. Light-driven carbon dioxide reduction to methane by *Methanosarcina barkeri*-CdS biohybrid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 257: 117916.
- [83] TORELLA J P, GAGLIARDI C J, CHEN J S, et al. Efficient solar-to-fuels production from a hybrid microbial-water-splitting catalyst system[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(8): 2337-2342.
- [84] HUANG S F, TANG J H, LIU X, et al. Fast light-driven biodecolorization by a geobacter sulfurreducens-CdS biohybrid[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(18): 15427-15433.
- [85] WANG X N, NIU M T, FAN J X, et al. Photoelectric bacteria enhance the *in situ* production of tetrodotoxin for antitumor therapy[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(10): 4270-4279.
- [86] LI X J, SUN H, MAO X M, et al. Enhanced photosynthesis of carotenoids in microalgae driven by light-harvesting gold nanoparticles[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(20): 7600-7608.
- [87] ZHANG H, LIU H, TIAN Z Q, et al. Bacteria photosensitized by intracellular gold nanoclusters for solar fuel production[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(10): 900-905.
- [88] DING Y C, BERTRAM J R, ECKERT C, et al. Nanorg microbial factories: Light-driven renewable biochemical synthesis using quantum dot-bacteria nanobiohybrids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(26): 10272-10282.
- [89] LUO B F, WANG Y Z, LI D, et al. A periplasmic photosensitized biohybrid system for solar hydrogen production[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(19): 2100256.
- [90] GUENGERICH F P. Common and uncommon cytochrome P450 reactions related to metabolism and chemical toxicity[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2001, 14(6): 611-650.
- [91] ZENG Y, ZHOU X, QI R L, et al. Photoactive conjugated polymer-based hybrid biosystems for enhancing cyanobacterial photosynthesis and regulating redox state of protein[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(8): 2007814.
- [92] GAI P P, YU W, ZHAO H, et al. Solar-powered organic semiconductor-bacteria biohybrids for CO<sub>2</sub> reduction into acetic acid[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(18): 7224-7229.
- [93] DAI N, ZHAO H, YU W, et al. Oligo(*p*-phenylenevinylene)-rhodium complex as intracellular catalyst for enhancing biosynthesis of polyhydroxybutyrate biomaterials[J]. *Science China Chemistry*, 2021, 64(1): 143-150.
- [94] ZHOU X, ZENG Y, TANG Y Y, et al. Artificial regulation of state transition for augmenting plant photosynthesis using synthetic light-harvesting polymer materials[J]. *Science Advances*, 2020, 6(35): eabc5237.
- [95] QI R L, ZHAO H, ZHOU X, et al. *In situ* synthesis of photoactive polymers on a living cell surface *via* bio-palladium catalysis for modulating biological functions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(11): 5759-5765.
- [96] LIU C, COLÓN B C, ZIESACK M, et al. Water splitting-bio-synthetic system with CO<sub>2</sub> reduction efficiencies exceeding photosynthesis[J]. *Science*, 2016, 352(6290): 1210-1213.

- [97] LIU C, SAKIMOTO K K, COLÓN B C, et al. Ambient nitrogen reduction cycle using a hybrid inorganic-biological system[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2017, 114(25): 6450-6455.
- [98] RODRIGUES R M, GUAN X, IÑIGUEZ J A, et al. Perfluorocarbon nanoemulsion promotes the delivery of reducing equivalents for electricity-driven microbial CO<sub>2</sub> reduction[J]. Nature Catalysis, 2019, 2(5): 407-414.
- [99] SU Y D, CESTELLOS-BLANCO S, KIM J M, et al. Close-packed nanowire-bacteria hybrids for efficient solar-driven CO<sub>2</sub> fixation[J]. Joule, 2020, 4(4): 800-811.
- [100] JI Z, ZHANG H, LIU H, et al. Cytoprotective metal-organic frameworks for anaerobic bacteria[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(42): 10582-10587.
- [101] ZHANG R T, HE Y, YI J, et al. Proteomic and metabolic elucidation of solar-powered biomanufacturing by bio-abiotic hybrid system[J]. Chemistry, 2020, 6(1): 234-249.
- [102] KORNIENKO N, SAKIMOTO K K, HERLIHY D M, et al. Spectroscopic elucidation of energy transfer in hybrid inorganic-biological organisms for solar-to-chemical production[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 113(42): 11750-11755.
- [103] LI Z D, WU C, GAO X, et al. Exogenous electricity flowing through cyanobacterial photosystem I drives CO<sub>2</sub> valorization with high energy efficiency[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(10): 5480-5490.



**通讯作者:** 高翔(1987—),男,博士,副研究员。研究方向材料-细菌人工杂合系统的设计与应用。

E-mail: gaoxiang@siat.ac.cn



**第一作者:** 王雪云(1993—),女,博士后。研究方向为半导体材料光驱动合成生物学。

E-mail: xy.wang5@siat.ac.cn



**第一作者:** 杨文君(1986—),女,博士后。研究方向为半导体材料光驱动合成生物学。

E-mail: wj.yang@siat.ac.cn