

## 特约评述

DOI: 10.12211/2096-8280.2023-039

## 生物光伏：环境友好的新型太阳能利用技术

朱华伟，李寅

(中国科学院微生物研究所，中国科学院微生物生理与代谢工程重点实验室，微生物资源前期开发国家重点实验室，北京100101)

**摘要：**生物光伏利用可自我更新的光合细胞作为光电转化材料，是一种环境友好的新型太阳能利用技术。生物光伏包括光合细胞中的光化学反应、细胞与电极间的跨膜电子传递、生物电化学系统中的电流产生三个核心过程。光合细胞的天然跨膜电子传递效率较低，成为了生物光伏电能输出的主要限制因素。针对这一问题，近年来研究人员发展了一些新的跨膜电子传递策略，包括基于外源电子载体的间接电子传递、基于导电纳米材料的杂合电子传递以及基于合成微生物组的定向电子传递。本文简要回顾了生物光伏的发展历史，综述了不同电子传递策略的基本原理、优势和不足，总结了提高生物光伏电能输出的研究进展。最后，探讨了生物光伏在高功率电子器件领域的应用前景，及如何利用合成生物技术增强跨膜电子传递效率，以期加速生物光伏的发展。

**关键词：**生物光伏；光合电子传递；跨膜电子传递；合成微生物组

**中图分类号：**Q81 **文献标志码：**A

## Biophotovoltaics: an environmentally friendly technology for solar energy utilization

ZHU Huawei, LI Yin

(CAS Key Laboratory of Microbial Physiological and Metabolic Engineering, State Key Laboratory of Microbial Resources, Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

**Abstract:** Biophotovoltaics (BPV) is an environmentally friendly power generation technology that uses self-renewing photosynthetic microorganisms to absorb solar energy and convert it into electricity. BPV is an energy transduction process that involves photochemical reactions occurring in photosynthetic cells, extracellular electron transfer occurring at cell-electrode interfaces, and electrical current generation occurring in bioelectrochemical systems. However, the intrinsic light-dependent exoelectrogenic activity of photosynthetic microorganisms is extremely weak, which hampers the electrical outputs of BPV systems. In recent years, different electron transfer strategies have been developed to more efficiently extract photosynthetic electrons. These include the exogenous electron mediators-based strategy, conductive nanomaterials-based strategy, and synthetic microbial consortia-based strategy. Among them, the

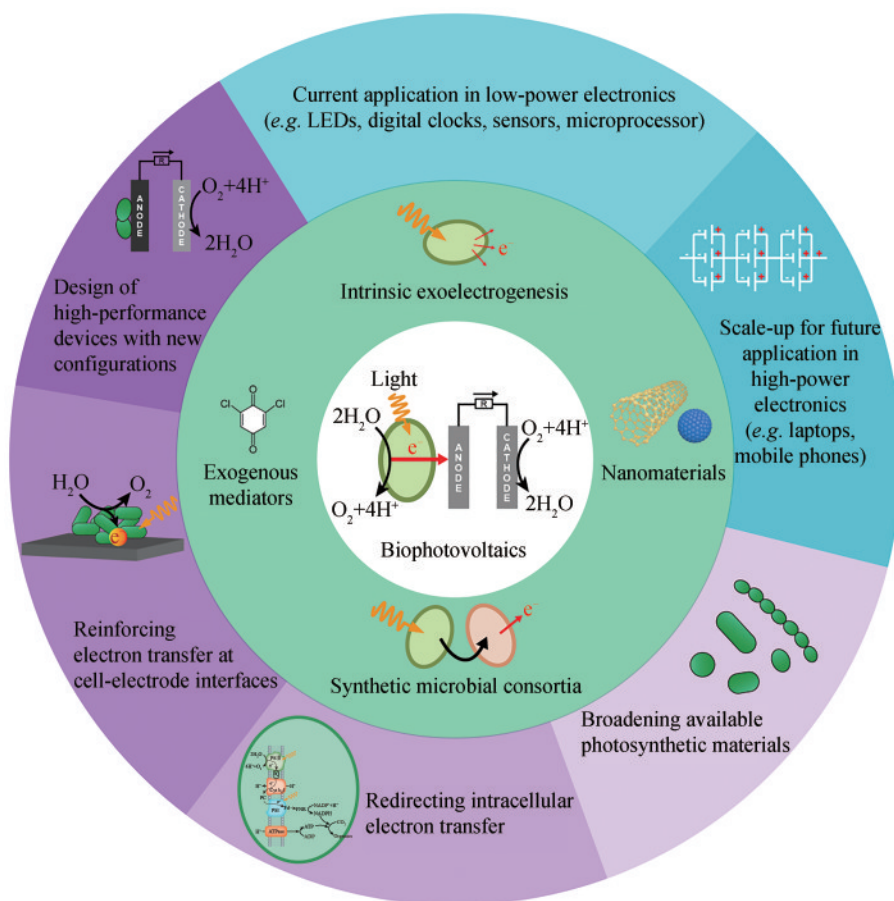
收稿日期: 2023-06-13 修回日期: 2023-08-10

基金项目: 国家自然科学基金 (32201194); 中国科学院战略性先导科技专项 (XDB0480000); 中国博士后科学基金 (BX20220333, 2022M710161)

引用本文: 朱华伟, 李寅. 生物光伏: 环境友好的新型太阳能利用技术[J]. 合成生物学, 2023, 4(6): 1259-1280

Citation: ZHU Huawei, LI Yin. Biophotovoltaics: an environmentally friendly technology for solar energy utilization[J]. Synthetic Biology Journal, 2023, 4(6): 1259-1280

exogenous electron mediators-based strategy could improve the instantaneous efficiency; however, the improvement tends to be unstable. The conductive nanomaterials-based strategy can hardly achieve a targeted distribution of nanomaterials, and the cost of nanomaterials is also an issue. The synthetic microbial consortia-based strategy shows great potential in enhancing the power output and prolonging the lifetime of BPV systems. This review gives an overview of the development history of BPV technology, and summarizes the fundamental principles, advantages, and disadvantages of different strategies for electron extraction. Moreover, we also discuss different biotic/abiotic approaches that have been taken to improve the electrical outputs of BPV systems. These approaches mainly include broadening available photosynthetic materials, remolding intracellular metabolism and electron transfer, developing advanced electrodes with new materials and structures, and designing high-performance devices with novel configurations. Furthermore, we envision the real-world applications of BPV technology in the future, e.g., running small electronic sensors on environmental and agricultural internet of things, driving hydrogen production, and even being applied in space scientific research. To this end, the scale-up of BPV systems is required to amplify the output voltage and output power. Lastly, we propose that it is crucial to understand the molecular mechanisms behind the exoelectrogenesis of photosynthetic microorganisms in order to facilitate the advancement of BPV technology. One possible approach is to utilize synthetic biology to reconstruct transmembrane molecular wires using multi-heme cytochromes or nanowires.



**Keywords:** biophotovoltaics; photosynthetic electron transfer; extracellular electron transfer; synthetic microbial consortia

能源是支撑人类社会生存和发展的重要基础，发展清洁能源是实现联合国可持续发展目标和实现我国“碳达峰、碳中和”战略目标的必由之路。作为人类拥有的最丰富的可再生能源，太阳能的转化利用具有重要的科学意义和应用价值。当前，人工利用太阳能的主要途径是光伏发电技术，其全球装机容量已累计超过500 GW，贡献了全球约3%的电力资源<sup>[1]</sup>。但是，光伏材料含有毒元素，光伏板制造过程能耗高、污染大，废弃光伏板总量巨大、回收处理困难。随着光伏市场的不断扩大，其对环境造成的冲击不容忽视<sup>[2-3]</sup>。因此，开发环境友好的新型太阳能利用技术，受到科学家关注。

生物光伏 (biophotovoltaics, BPV)，又称光合微生物燃料电池或微生物太阳能电池，一般指利用包括蓝藻和真核藻类在内的放氧光合微生物将光能转化为电能的生物电化学系统<sup>[4]</sup>。广义上，生物光伏也包括以离体光合元件如类囊体、光系

统为核心光电转化元件的生物电化学系统，相关内容可参考作者近期的综述文章<sup>[5]</sup>，本文重点讨论基于微生物细胞的生物光伏。在生物光伏系统中，光合微生物通过光系统吸收光能，裂解水产生电子，电子传递到细胞外被阳极接收，电子经外电路再传递到阴极，阴极发生还原反应，从而形成电流 (图1)。生物光伏以生物学方式进行太阳能的人工利用，它利用地球上最丰富、最廉价的能量来源 (太阳能) 和电子来源 (水) 进行发电。光合微生物具有可再生的特点，其生产过程成本低廉、无环境污染，而且能固定二氧化碳。因此，生物光伏是一种环境友好、更符合低碳发展目标的新型太阳能发电技术，其相关研究在近五年呈现出快速增长的势头。随着合成生物学的融入，生物光伏的发展被注入了新的动能。本文将简要回顾生物光伏的发展历史和基本原理，重点介绍生物光伏系统中的电子传递策略，总结提高生物光伏电能输出的研究进展，并探讨生物光伏的应用前景。

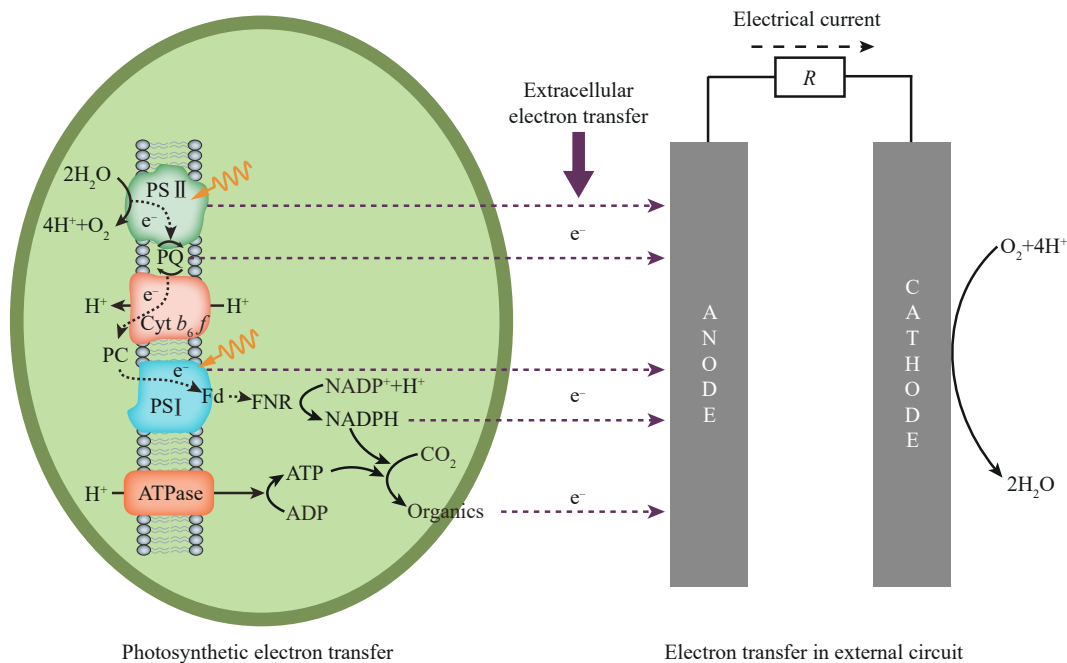


图1 生物光伏基本原理示意图

(由光系统 II 光解水产生的电子，分别经过光合电子传递、跨膜电子传递，再经外电路到达阴极，形成电流。理论上，光电子可以从不同位置、以不同形式跨膜传递到胞外，包括以激发态形式从光系统 II 或光系统 I 的直接传递，以 PQ/PQH<sub>2</sub>、NADPH 或有机碳等能量载体形式的间接传递)

Fig. 1 Schematic diagram for BPV systems

(The photosynthetic electrons, generated by photolysis of water at PS II, pass through photosynthetic electron transfer and extracellular electron transfer, finally flow towards the cathode, thus forming electrical current. Theoretically, the photosynthetic electrons generated at PS II can be directly exported outside from PS II or PS I in the form of excited electrons, or indirectly exported outside from the reduced energy carriers such as PQ/PQH<sub>2</sub>, NADPH or organics.)

## 1 生物光伏的起源与发展

20世纪70年代,科学家们开始将分离的光合元件固定到电极上产生光电流。使用的光合元件包括叶绿素a<sup>[6]</sup>、光系统<sup>[7]</sup>、类囊体膜<sup>[8]</sup>、叶绿体<sup>[9]</sup>和细菌光反应中心<sup>[10]</sup>等。Ochiai等<sup>[11]</sup>利用聚乙烯醇将叶绿体固定到二氧化锡透明电极上,证明了光电流直接产生于叶绿体的光合电子传递链,光电流大小为1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。Bhardwaj等<sup>[12]</sup>开发了叶绿体光电化学电池,其能量转化效率接近1%。离体的光合元件虽然可以产生光电流,但极易失活、稳定性差。

1980年,Ochiai等<sup>[13]</sup>首次报道利用完整的光合微生物研究其光电转化,开启了生物光伏的研究纪元。研究者利用聚乙烯醇和海藻酸钠分别将嗜热蓝藻 *Mastigocladus laminosus* 固定到二氧化锡电极上,产生的光电流分别为1.2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和0.1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。在持续光照条件下,其光电流可以维持20 d以上,证明了利用完整的光合微生物替代离体的光合元件可以有效克服失活问题。紧接着,Ochiai等<sup>[14]</sup>利用另一株嗜热蓝藻 *Phormidium* sp. 进行光电转化,光电流提高到6.6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,并研究了电解液、温度、pH、电子传递抑制剂和电子载体等因素对光电流的影响。Tanaka等<sup>[15]</sup>以2-羟基-1,4-萘醌(2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, HNQ)作为电子载体,研究了蓝藻 *Anabaena variabilis* M-2 光电流的来源,发现黑暗条件下电流的产生与细胞内碳水化合物如糖原直接关联,而光照条件下电流的产生源于光合水氧化和糖原分解。Yagishita等<sup>[16]</sup>系统研究了光合电子传递链抑制剂对光电流的影响,证明HNQ夺取光电子的主要位点是铁氧化还原蛋白-NADP<sup>+</sup>还原酶(ferredoxin-NADP<sup>+</sup> reductase, FNR)。之后,科学家们又陆续尝试了多种电子载体,以提高并稳定光电流<sup>[17-19]</sup>。在生物光伏起步发展的前30年,研究进展总体比较缓慢,主要通过外源添加电子载体来促进胞内电子的转移,侧重于研究不同菌株、电子传递抑制剂和实验条件等对光电流的影响,产生的光电流较低。

从2010年左右起,更多的科学家投入到生物光伏研究当中。首先,基于外源电子载体的生物光伏研究向定量化发展。Bombelli等<sup>[20]</sup>搭建了以

铁氰化钾为电子载体的微型多通道生物光伏装置,可靠性高、重复性好且操作简便。利用该装置定量分析了光合细胞密度、电子载体浓度、光照强度等对光电流的影响,通过电子传递抑制剂实验确认了光电流主要来源于光系统I (photosystem I, PS I) 下游,为生物光伏下一步发展提供了重要参考。其次,不依赖外源电子载体的生物光伏也逐步发展起来。McCormick等<sup>[21]</sup>通过在透明电极上培养藻类形成生物膜,构建了无外源电子载体的生物光伏系统(mediator-less BPVs),证实了两株蓝藻和两株真核绿藻均具有光依赖外电活性(光合电子被光合微生物转移到胞外环境中的一种特性),其中蓝藻 *Synechococcus* sp. WH5701 产生的最大功率密度最高,为10.3  $\text{mW}/\text{m}^2$ 。该研究发现,在不同光谱照射下,光合放氧速率与功率输出的变化相一致,表明功率输出与光合活性直接相关。而且,基于生物膜的生物光伏系统能自我维持超过30 d。将4套生物光伏装置串联后,能够维持一台小型数字时钟的运行。Pisciotta等<sup>[22]</sup>测试了10株蓝藻,发现其均具有光依赖外电活性,表明光依赖外电活性在蓝藻中普遍存在,并提出外电活性可能是蓝藻在高光条件下进行自我保护的一种生理机制<sup>[23]</sup>。无外源电子载体生物光伏系统的开发,有效避免了外源电子载体的细胞毒性和光化学不稳定性,系统运行时间得以延长。

2015年,McCormick等<sup>[24]</sup>计算了生物光伏的理论最大电流密度和最大输出功率。选取北半球较北部城市奥斯陆和近赤道城市利雅得,其地面太阳能辐射分别为481  $\mu\text{E}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 和1228  $\mu\text{E}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ ,作为太阳能输入的最高值和最低值。将光合有效辐射(photosynthetic active radiation, PAR)定义为50%,蓝藻对PAR的吸收效率定义为90%,并考虑消耗4个光子产生2个电子,即光子转化为电子的效率定义为50%。将细胞代谢导致的能量消耗定义为低值3%或高值33%,电子从胞内转移到外电路的效率定义为低值60%或高值95%。综合以上能量损失,计算得生物光伏的最大电流密度为340~2460  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。进一步地,考虑生物光伏系统的电势降分别为低值213 mV或高值315 mV,计算得生物光伏最大输出功率为0.7~7.7  $\text{W}/\text{m}^2$ ,该功率密度与已建成的光伏电站相当。Ryu等<sup>[25]</sup>利用纳

米技术将纳米电极直接插入到莱茵衣藻细胞中，使纳米电极直接从胞内的叶绿体处攫取电子，光电流密度高达  $6 \text{ A/m}^2$ ，约 20% 的光电子被电极捕获，单个细胞可产生  $1.2 \text{ pA}$  光电流，与模式产电菌（如地杆菌）处于同等水平<sup>[26]</sup>。尽管该技术不适合放大，但如此高的电流密度展现出光合细胞超高的量子效率和生物光伏的巨大潜力。

生物光伏的能量效率和输出功率理论上可以达到光伏技术水平。但是，生物光伏的实际输出功率普遍低于  $10 \text{ mW/m}^2$ ，与理论最大输出功率相差甚远。近几年来，围绕如何提高输出功率问题，科学家采用不同策略，将生物光伏的发展推向了新的水平。Liu 等<sup>[27]</sup> 在蓝藻细胞内原位合成了金纳米颗粒，增强光吸收和电子传递，最大功率密度提高了 33 倍，达到  $188 \text{ mW/m}^2$ 。Bombelli 等<sup>[28]</sup> 利用微流控技术开发出微型系统，有效降低了装置内阻，提高了传质速率，增大了细胞与电极的物理接触，最大功率密度提高到  $294 \text{ mW/m}^2$ 。Liu 等<sup>[29]</sup> 利用导电聚合物聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸 (PEDOT: PSS) 修饰碳布电极，促进了蓝藻生物膜的形成，并提高了电子传递效率，使微型生物光伏的最大功率密度达到  $438 \text{ mW/m}^2$ 。Saar 等<sup>[30]</sup> 将充电和放电过程解耦，对充电和放电两个过程分别进行操作参数优化，得益于装置微型化、液流式操作、蓝藻突变株和外源电子载体的使用，最大功率密度达到  $500 \text{ mW/m}^2$ 。Kusama 等<sup>[31]</sup> 利用 CRISPRi 技术去除了蓝藻细胞外膜，突变株的光电流相比野生型提高了数十倍，达到  $30 \mu\text{A/cm}^2$ 。Chen 等<sup>[32]</sup> 利用 3D 打印技术将 ITO 纳米颗粒制备成柱状阵列电极，有效提高了蓝藻负载量和光能利用效率，最终基于外源电子载体产生了  $245 \mu\text{A/cm}^2$  的光电流密度，接近理论预测值。作者利用合成微生物组技术开发了双菌和四菌生物光伏系统，其最大功率密度分别达到  $150 \text{ mW/m}^2$  和  $1700 \text{ mW/m}^2$ ，开辟了生物光伏新的发展形式<sup>[33-34]</sup>。

## 2 生物光伏的基本原理

生物光伏是将光能转变为电流的过程，可分为 3 个子过程，即：胞内光化学反应、光电子跨膜传递、胞外光电流产生。胞内光化学反应依赖于

放氧光合作用，涉及光能吸收、电荷分离、电子传递与储存等，包括光反应和暗反应两个阶段<sup>[35]</sup>。光反应由光合电子传递链上的一系列光合元件完成（图 1），主要包括：光系统 II (PS II)、质体醌 (PQ/PQH<sub>2</sub>)、细胞色素 *b<sub>6</sub>f* 复合体 (Cyt *b<sub>6</sub>f*)、质体蓝素 (PC)、光系统 I (PS I)、铁氧化还原蛋白 (Fd)、铁氧化还原蛋白-NADP<sup>+</sup>还原酶 (FNR) 和 ATP 合酶 (ATPase)。在光反应中，PS II 吸收光能，裂解水产生光电子，电子通过 PQ/PQH<sub>2</sub> 传递给 Cyt *b<sub>6</sub>f*，进一步通过 PC 传递到 PS I。PS I 吸收光能后，对电子进行再次激发，处于较高激发态的电子随后依次传递到 Fd 和 FNR，并将 NADP<sup>+</sup> 还原为 NADPH。同时，ATPase 利用水裂解和电子传递产生的质子浓度梯度驱动 ADP 生成 ATP。暗反应则利用光反应产生的 NADPH 和 ATP，通过卡尔文循环固定无机碳，同时将能量存储在有机碳中<sup>[36]</sup>。

胞内光化学反应产生的电子需传递到胞外电极上，该过程称为跨膜电子传递或胞外电子传递 (extracellular electron transfer, EET)。理论上，光电子既能以激发态形式从光合电子传递链如 PS II 或 PS I 直接传递到胞外，也能以能量载体形式（如 PQ/PQH<sub>2</sub>、NADPH 或有机碳）间接传递到胞外。光电子传递到光合细胞外以后，后续过程将在电化学系统即外电路中进行（图 1）。首先，阳极接收电子后，其氧化还原电势处于相对较负的状态（势能高）。其次，在阴极将发生一个氧化还原电势相对较正（势能低）的还原反应，如氧还原反应。由此，阳极和阴极之间形成电势差，驱动电子从阳极流向阴极，从而形成光依赖的外部电流（图 1）。

## 3 生物光伏的跨膜电子传递策略

光电子跨膜传递是生物光伏的关键过程，也是当前生物光伏效率的主要限制因素。目前，生物光伏中使用的跨膜电子传递策略可分为 4 种：基于外源电子载体的间接电子传递、基于内在外活性的直接电子传递、基于导电纳米材料的杂合电子传递、基于合成微生物组的定向电子传递（图 2）。表 1 总结了 4 种电子传递策略的基本原理、优势和不足。

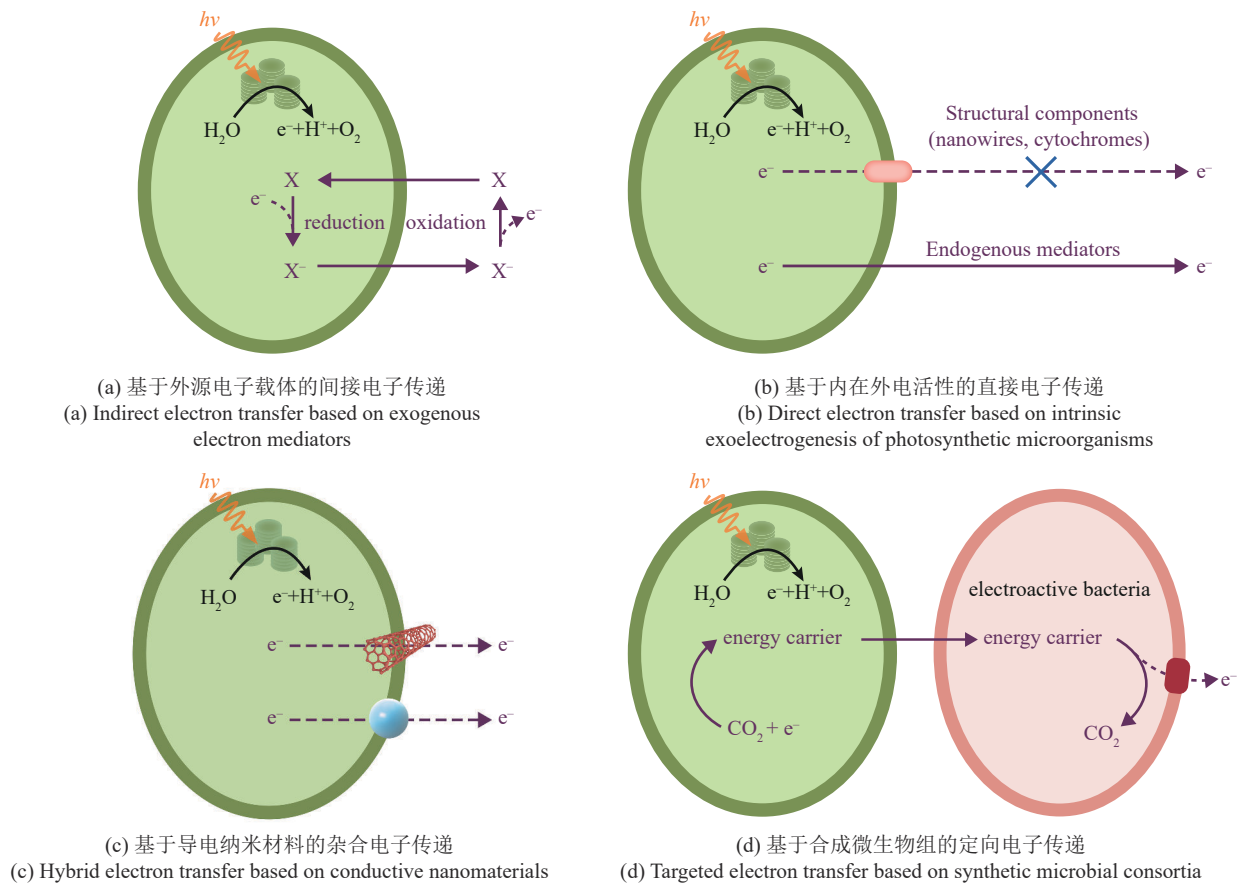


图2 生物光伏的跨膜电子传递策略

Fig. 2 Different strategies of extracellular electron transfer used in BPV systems

表1 生物光伏中使用的跨膜电子传递策略

Table 1 Different strategies of extracellular electron transfer used in BPV systems

传递策略	基本原理	优势	劣势
基于外源电子载体的间接电子传递	电子载体在细胞与电极之间通过可逆的氧化还原反应实现电子传递	操作简便、体系易放大、理论能量效率高(37%)	电子载体易发生猝灭,有细胞毒性,系统不稳定
基于内在电活性的直接电子传递	由细胞组分或内源电子载体传递电子,具体分子机制尚不清楚	操作简便、系统稳定、理论能量效率高(37%)	电子传递速率慢
基于导电纳米材料的杂合电子传递	导电纳米材料与光合细胞杂合,通过纳米材料介导跨膜电子传递	电子传递速率快、理论能量效率高(37%)	操作复杂,材料成本高,系统不稳定
基于合成微生物组的定向电子传递	光合微生物将光能储存在有机碳中,异养产电微生物通过氧化有机碳产电	操作简便、系统稳定	理论能量效率低(4.6%~6.0%)

注: 理论能量效率指光能到电能的转化效率(参考Zhu等<sup>[37]</sup>)。

### 3.1 基于外源电子载体的间接电子传递

电子载体是一类能发生可逆氧化还原反应的小分子物质<sup>[38]</sup>。电子载体在细胞和电极之间穿梭,重复进行电子捕获(被还原)和电子释放(被氧化)的过程[图2(a)]。在生物光伏发展初期,引入外源电子载体是细胞与电极之间实现“电连接”

的主要方式。使用较多的电子载体有HNQ $[-0.14\text{ V vs. SHE}]$ <sup>[15-16, 39-43]</sup>和甲基紫精(methyl viologen,  $-0.45\text{ V vs. SHE}$ )<sup>[13-14, 44-45]</sup>。其余还包括苄基紫精(benzyl viologen,  $-0.359\text{ V vs. SHE}$ )、维生素K<sub>3</sub>(vitamin K<sub>3</sub>,  $-0.26\text{ V vs. SHE}$ )、四甲基对苯二胺(diaminodurene,  $-0.259\text{ V vs. SHE}$ )等<sup>[17]</sup>。但是,上述电子载体的氧化还原电

势偏负，热力学上不利于从光系统中捕获电子，且还原性的MV、BV等容易被空气氧化<sup>[46]</sup>。因此，这些电子载体不适用于生物光伏系统。

醌类化合物是生命基本活动中一类重要的小分子物质，特别是在好氧呼吸（泛醌）、厌氧呼吸（甲基萘醌）和光合作用（质体醌）过程中作为胞内电子传递体。醌类化合物作为电子载体已被广泛应用于各类生物电化学系统，包括生物光伏。Torimura等<sup>[18]</sup>使用1,4-苯醌（1,4-benzoquinone, BQ）和2,6-二甲基-1,4-苯醌（2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone, DMBQ）从蓝藻*Synechococcus elongatus* PCC 7942（以下简称*Synechococcus*）中提取光电子，发现往BQ方向的电子传递速率达到了光合放氧速率的68%。从氧化还原电势看，BQ（+0.28 V vs. SHE）和DMBQ（+0.32 V vs. SHE）更有利于从光系统中夺取电子，因为其电势比质体醌PQ（+0.08 V vs. SHE）偏正。Sekar等<sup>[47]</sup>在生物光伏中添加2 mmol/L BQ，功率密度从35 mW/m<sup>2</sup>提高到100 mW/m<sup>2</sup>。Longatte等<sup>[48]</sup>基于荧光分析，表征了7种醌类化合物从莱茵衣藻（*Chlamydomonas reinhardtii*）PS II中提取光电子的能力。结果表明，2,6-二氯苯醌（2,6-dichlorobenzoquinone, 2,6-DCBQ）、2,5-二氯苯醌（2,5-dichlorobenzoquinone, 2,5-DCBQ）和对苯基苯醌（*p*-phenylbenzoquinone, PPBQ）相比于另外4种醌类化合物具有更高的光电子提取效率。紧接着，Longatte等<sup>[49]</sup>用荧光法建立分区图来预测醌类电子载体从细胞中提取电子的最佳浓度和最适光强。上述研究中，醌类电子载体的添加可以实现10~60 μA/cm<sup>2</sup>的高电流密度，但也出现了光电流随时间推移逐渐下降的现象。Longatte等<sup>[50]</sup>进一步利用荧光和电化学方法揭示了光电流下降的3个可能原因：一是强光照导致光系统失活；二是醌类化合物普遍存在动力学猝灭现象；三是醌类化合物减少了PS II开放中心的数量，这说明醌类化合物对细胞具有毒性。Beauzamy等<sup>[51]</sup>基于荧光和电化学分析，建立了电子载体与细胞间相互作用的动力学模型，发现最大电流密度受限于还原性电子载体往胞外运送的速率，醌类电子载体的脂溶性使其更倾向于留在胞内。除了筛选和改善醌类化合物性质以适配光合细胞外，Fu等<sup>[52]</sup>通过截短PS II中PsbT亚基的

C端部分，缩短了Q<sub>A</sub>与DMBQ的作用距离，提高了DMBQ的电子提取速率。

除了醌类化合物，铁氰化钾也被广泛应用于生物光伏系统中<sup>[20, 53-60]</sup>。铁氰化钾是非脂溶性分子，只能穿透细胞外膜，不能穿透细胞质膜。铁氰化钾穿过外膜进入周质空间，从质膜外侧夺取电子。由于不能进入细胞内，铁氰化钾作为电子载体的细胞毒性较醌类化合物更小<sup>[24]</sup>。此外，铁氰化钾的高水溶性使其能以较高浓度在生物光伏系统中进行使用<sup>[61]</sup>。但是，铁氰化钾在紫外光下会发生分解反应，产生有毒的氰化物<sup>[62]</sup>。因此，自然光照或全光谱光源下长期使用铁氰化钾也存在毒性问题。

电子载体的选择需要考虑其氧化还原电势。基于热力学可行性，电子只能从偏负的电势向偏正的电势方向传递，电子载体的氧化还原电势越偏正，越容易从光合电子传递链中夺取电子<sup>[46]</sup>。但是，电子载体的氧化还原电势不是越高越好，过高的氧化还原电势会带来过大的热力学损失，如DCBQ与PS I末端电子受体Fd之间的电势差约700 mV，意味着较大的热力学损失。因此，一个热力学合适的电子载体的氧化还原电势应该比光合电子传递链组分如Fd的电势（-0.41 V vs. SHE）略偏正。为此，Clifford等<sup>[63]</sup>从吩嗪类化合物中鉴定到了绿脓菌素（pyocyanin, PYO），其氧化还原电势为-0.12 V vs. SHE。相比其他常用的电子载体，该电子载体带来的热力学损失较小。PYO添加能使光电流提升4倍，证明了PYO可以穿透细胞膜发挥电子载体功能，并确认PYO从PS I的下游夺取电子。由于PYO属于微生物次级代谢产物，因此具有改造蓝藻让其内源分泌的潜力。

尽管外源电子载体可以提高光电流密度，但外源电子载体的使用会带来细胞毒性和环境毒性，并且会增加生物光伏成本<sup>[58, 64-65]</sup>。其次，电子载体普遍存在光化学不稳定性，扩散限制带来的慢反应活性，以及与光合电子传递链组分相互作用的非靶向性，这些特征使得电子载体介导的生物光伏系统输出不够稳定<sup>[61]</sup>。

### 3.2 基于内在外电活性的直接电子传递

在生物光伏系统中，光合微生物主要以悬浮

(suspension) 或生物膜 (biofilm) 形式发挥作用。前者应用于依赖外源电子载体的生物光伏系统, 后者应用于不依赖外源电子载体的生物光伏系统。光合微生物在光合作用过程中产生的光电子, 部分会被转移到胞外环境中, 这种特性称为光依赖的外电活性。无外源电子载体条件下, 光电子的跨膜传递主要依靠光合微生物内在的外电活性 [图2(b)]。

光依赖外电活性已经被证明广泛存在于光合微生物中, 但其分子机制还未被完全阐明。异化金属还原菌如希瓦氏菌 (*Shewanella*) 和地杆菌 (*Geobacter*) 是两类广泛应用于微生物电化学系统的模式微生物, 具有高效的跨膜电子传递途径, 其电子传递机制研究较为透彻 [66]。其中, 希瓦氏菌的电子传递策略是利用多个含血红素的c型细胞色素蛋白 (c-type cytochromes), 组成跨膜电子传递复合体, 同时通过内源分泌的核黄素促进电子传递 [67-68]。类似地, 地杆菌中也存在由多个c型细胞色素蛋白组成的跨膜电子传递途径。此外, 硫还原地杆菌中还进化出由外膜c型细胞色素蛋白 OmcS 或 OmcZ 组成的纳米导线 (nanowires), 可以介导长距离的跨膜电子传递 [69-70]。

根据基因组分析, 蓝藻中不存在含血红素的c型细胞色素蛋白, 表明蓝藻产电的分子基础不同于希瓦氏菌和地杆菌 [24]。Gorby 等 [71] 研究发现蓝藻 *Synechocystis* sp. PCC 6803 (以下简称 *Synechocystis*) 在二氧化碳限制条件下培养可产生纳米导线, 并通过扫描隧道显微镜和隧道效应光谱学证明其具有导电性。此外, Sure 等 [72] 发现另一株光合细菌 *Microcystis aeruginosa* PCC 7806 也能产生纳米导线, 并证明 *Synechocystis* 中产生的纳米导线属于IV型菌毛 (Type IV pili), 直径约4.5~7 nm。但是, Thirumurthy 等 [73] 在最新研究中发现, 将 *Synechocystis* 中合成IV型菌毛的关键基因 *pilD* 敲除后, 产生的光电流与野生型之间没有显著差别, 证明IV型菌毛不参与蓝藻光电流的产生。此外, 导电原子力显微镜测试发现IV型菌毛无导电性。另外, Wey 等 [74] 通过敲除 *pilA1* 基因破坏了IV型菌毛结构, 发现IV型菌毛不参与蓝藻的产电过程, 但可以促进细胞与电极之间的黏附, 有助于生物膜的形成。上述研究说明, 蓝藻 *Synechocystis* 中不

存在基于c型细胞色素蛋白或纳米导线介导的跨膜电子传递 [75]。

蓝藻的光依赖外电活性很可能依赖于内源电子载体。微生物中常见的3类内源电子载体分别是吩嗪类、黄素类和醌类。首先, 吩嗪化合物生物合成基因在蓝藻基因组中不存在。其次, 虽然蓝藻可以合成黄素和醌类分子用于胞内电子传递, 但没有发现负责黄素和醌类分子转运的分泌系统, 对蓝藻发酵液进行循环伏安分析也没有发现可分泌到胞外的氧化还原物质 [24]。这些证据说明这3类微生物中常见的内源电子载体没有参与蓝藻的跨膜电子传递。Zhang 等 [76] 通过循环伏安分析发现, 蓝藻在光照下会分泌一种氧化还原活性物质, 其氧化还原电势约为+0.34 V vs. SHE, 可能属于苯醌类或黄素类衍生物。同时, Saper 等 [75] 通过循环伏安分析和分子截留等实验发现, 蓝藻能分泌一种分子量小于3000的氧化还原活性分子, 且该分子具有水溶性, 具有60 °C下失活和光照下分泌量增加的特点, 研究者推测这可能是可溶性醌类、黄酮类或小分子肽。最新研究发现, NADPH可能作为内源电子载体参与蓝藻光电流的产生。Shlosberg 等 [77] 在光照条件下运行BPV系统时, 在电解液中检测到了NADPH的分泌和积累。此外, 外源添加FNR以结合NADPH可消除光电流, 而外源添加NADP<sup>+</sup>可提高光电流, 且该现象均存在于测试的3株蓝藻菌株中。除蓝藻外, Shlosberg 等 [78-79] 还发现NADPH参与了真核藻类 *Dunaliella salina* 与海洋大型藻类 *Ulva* sp. 光电流的产生。Hatano 等 [80] 通过阻断蓝藻的磷酸戊糖途径以减少NADPH的生成, 发现蓝藻光电流出现了下降, 表明NADPH对蓝藻光电流产生非常重要。但是, 最近一项研究发现, 无论BPV系统运行与否, 在电解液中均未检测到NADPH的积累, 且电解液的荧光图谱与NADPH标准荧光图谱存在偏差 [31]。综上所述, NADPH是否作为蓝藻的内源性电子载体目前仍存在争议, 需要进一步研究来阐明内源电子载体的分子基础。

除c型细胞色素蛋白、纳米导线和内源电子载体外, 细胞结构组分如肽聚糖层、S层 (S-layer) 和胞外附属物等也可能会影响光合微生物的产电活性。Kusama 等 [31] 利用CRISPRi技术剥夺了蓝藻

细胞外膜，跨膜电子传递效率和光电流提高了数十倍。此外，对蓝藻细胞进行轻微的物理破坏也发现可以提高光电流，表明完整的细胞结构是电子跨膜传递的障碍<sup>[75]</sup>。因此，削弱细胞结构是提高跨膜电子传递效率的一种有效策略。

### 3.3 基于导电纳米材料的杂合电子传递

纳米材料因具有较小的尺寸、优良的导电性和生物相容性，已被广泛应用于促进细胞的跨膜电子传递，包括光合细胞和非光合细胞[图2(c)]。

导电聚合物是一类结构丰富多样的导电纳米材料，因其表面带正电荷，可以增强细胞与电极间的相互作用。常用的导电聚合物包括聚苯胺 (polyaniline, PANI)、聚吡咯 (polypyrrole, PPy)、聚多巴胺 (polydopamine, PDA)、聚(3,4-乙炔二氧噻吩)(PEDOT) 和钽聚合物 (Os-polymer) 等。Zou等<sup>[81]</sup>利用 PANI 和 PPy 介导光合细胞到电极之间的电子传递，光电流得到显著提高。在同一系统下，Zou等<sup>[82]</sup>引入了具有纳米结构的 PPy，使功率密度提高了 4.5 倍。钽聚合物以电子跳跃 (electron hopping) 的方式进行电子传递，且钽聚合物具有多样的结构和可变的氧化还原电势。Gorton 研究组将多种不同的钽聚合物应用于蓝藻<sup>[57]</sup>、真核藻类<sup>[58]</sup> 和光合菌群<sup>[83]</sup>，使光电流提升了 20~60 倍不等。由于溶解度高、细胞膜可及性好和相对偏正的氧化还原电势，钽聚合物可以很好地发挥分子导线功能<sup>[58]</sup>。Reggente等<sup>[84]</sup>利用 PEDOT 作为细胞与电极间的分子导线，将蓝藻 *Synechocystis* 的光电流提高了 6 倍。其他方面，Cevik等<sup>[85]</sup>利用树枝状大分子 (ferrocene cored polyamidoamine, FcPAMAM) 将光合菌群的光电流提高了近 40 倍。

碳纳米材料如碳纳米管 (carbon nanotube, CNT) 也可以介导细胞和电极间的电子传递。Sekar等<sup>[47]</sup>利用多壁碳纳米管 (multi-walled CNT, MWCNT) 构建了蓝藻-MWCNTs 杂合系统，有效提高了蓝藻细胞与电极之间的直接电子传递。Giraldo等<sup>[86]</sup>观察到单壁碳纳米管 (single-walled CNT, SWCNT) 可以被转运到叶绿体脂膜，

SWCNT 的插入提高了叶绿体的最大电子传递速率，使光合效率提高了 3 倍。近期，Antonucci等<sup>[87]</sup>发现溶菌酶包被的 SWCNT 能够自发地穿透蓝藻细胞壁，并主要分布在近细胞被膜区域。SWCNT 很可能在蓝藻细胞中形成了跨膜分子导线，最终增强了蓝藻光电流的产生。除碳纳米材料外，金纳米颗粒内化到蓝藻细胞内也可以提高光电流，其主要作用是增强光吸收和提高电子传递效率<sup>[27, 88]</sup>。这些研究体现了纳米材料与光合微生物结合的巨大潜力。当前，纳米材料和光合微生物的结合主要作用是介导细胞表面到电极之间的电子传递过程，而更深层次的融合如纳米材料与类囊体膜直接作用尚无报道。其次，纳米材料与细胞相互作用的具体位点和电子传递路径，以及纳米材料对细胞生理代谢的影响等问题还有待深入研究。

将纳米电极直接插入光合细胞内，是提取光电子最直接的策略。Ryu等<sup>[25]</sup>开发了尖端直径小于 30 nm 的金纳米电极，实现从莱茵衣藻细胞中直接提取光电子。在单纳米电极基础上，该研究组又进一步开发了垂直排列的纳米电极阵列，实现同时从多个光合细胞中提取光电子，放大了光电流<sup>[89-90]</sup>。之后，Kim等<sup>[91]</sup>提出了一种简便、高效地将大量光合细胞插入纳米电极阵列的方法，该方法不仅有助于系统的放大，同时可以有效维持光合细胞的活性。

### 3.4 基于合成微生物组的定向电子传递

光合微生物虽然普遍具有光依赖外电活性，但活性非常弱，产生的光电流较低。外源电子载体和导电纳米材料虽然可以介导跨膜电子传递，但外源电子载体存在细胞毒性与光化学副反应问题，且纳米材料与光合细胞的深度融合技术尚不成熟。因此，开发其他电子传递策略势在必行。在光合微生物中，其固定的光能倾向于储存到生物物质或其他有机碳中。假设储存于光合有机碳中的电子能够高效地传递到电极上，生物光伏有望实现较高的电能输出。为此，可以考虑将光合微生物与异养产电微生物相结合，构建光合-产电微生物组，应用于生物光伏系统 [图2(d)]。

构建光合-产电微生物组最简单的方式是使用野生型菌株 [图3(a)]。Nishio等<sup>[92]</sup>构建了由野生型莱茵衣藻 (*Chlamydomonas reinhardtii*) 和硫还原地杆菌 (*Geobacter sulfurreducens*) 构成的微生物组, 证明了光能到电能的转化是通过两种微生物间的营养相互作用实现的。Liu等<sup>[93]</sup>利用野生型蓝藻 *Synechocystis* 与希瓦氏菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 构建的生物光伏系统可以持续产电13天。在此基础上, Liu等<sup>[94]</sup>继续引入另一产电微生物即铜绿假单胞菌 *Pseudomonas aeruginosa* PA01, 构成三菌生物光伏系统, 最终产生了  $600 \text{ mW/m}^2$  的最大功率密度。在上述几项研究中, 使用的光合微生物均为野生型, 只能分泌少量的固碳产物且种类未知, 不能与产电微生物底物谱较好地匹配, 从而限制了光合微生物到产电微生物的能量通量。

为了最大限度地光合电子定向产电微生物, 本课题组设计了一种具有定向电子流的合成微生物组, 该微生物组由一个工程化蓝藻菌株和一个

工程化希瓦氏菌组成 [图3(b)]<sup>[33]</sup>。其中, 工程化蓝藻通过光合作用, 将光能存储到D-乳酸中, 希瓦氏菌可以快速氧化D-乳酸, 并通过其高效的EET途径产生电流。D-乳酸在该合成微生物组中作为能量载体, 负责光合微生物到产电微生物之间的能量传递。该工程化蓝藻可以将大约10%的固定光能存储到D-乳酸中, 增大了用于产电的能量通量。最终, 该双菌生物光伏系统的最大功率密度达到  $150 \text{ mW/m}^2$ , 远高于无特定能量载体的微生物组系统, 说明设计具有特定能量载体的合成微生物组, 实现光合电子定向传递, 可以有效提高生物光伏效率。

近期, 本课题组报道了一种基于四菌合成微生物组的生物光伏系统 [图3(c)]<sup>[34]</sup>。该合成微生物组由工程改造的蓝藻、工程改造的大肠杆菌、工程改造的希瓦氏菌和硫还原地杆菌组成。其中, 蓝藻负责固定光能并将其存储在蔗糖分子中, 大肠杆菌负责将蔗糖转化为D-乳酸, 希瓦氏菌和硫

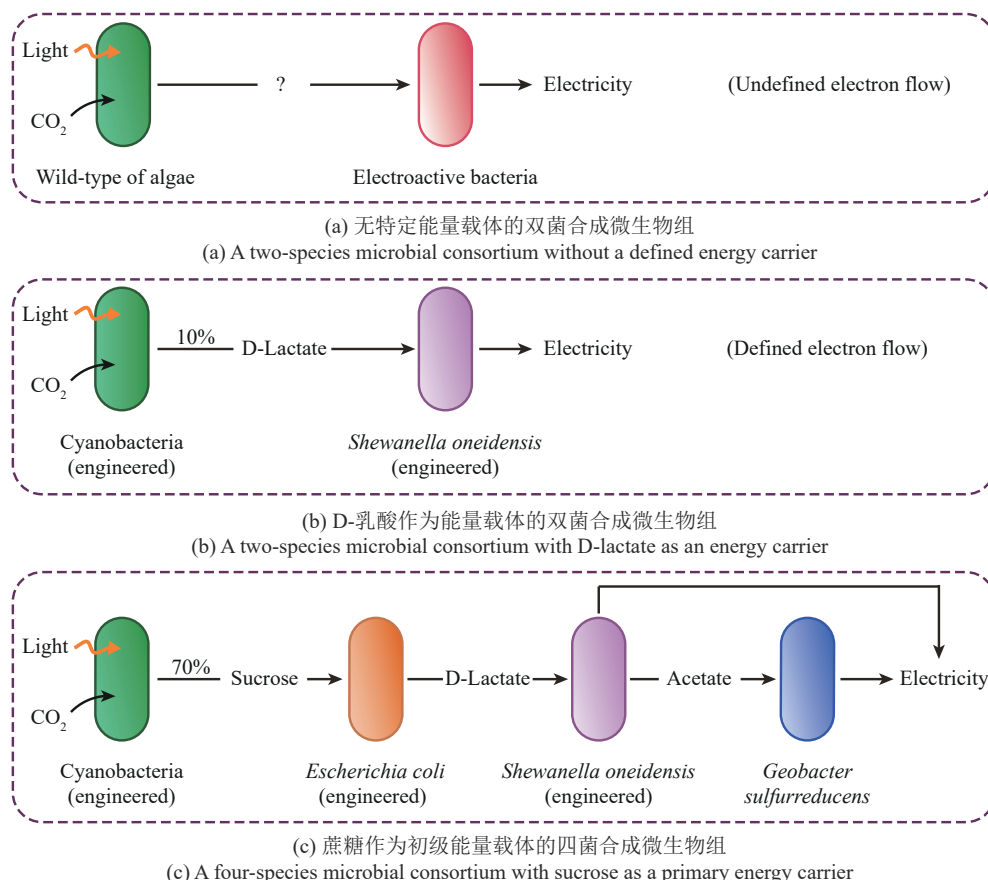


图3 合成微生物组生物光伏系统

Fig. 3 BPV systems based on different synthetic microbial consortia

还原地杆菌负责将D-乳酸完全氧化, 释放出全部电子并产生电流。相比第一代的双菌生物光伏系统, 该四菌生物光伏系统可以将约70%的固定光能存储在初级能量载体即蔗糖分子中, 进一步提高了产电能量通量。另外, 硫还原地杆菌的引入可以将希瓦氏菌代谢产物即乙酸进一步氧化, 将能量载体中储存的电子全部释放出来。该四菌生物光伏系统的最大功率密度达到1700 mW/m<sup>2</sup>, 为目前报道的最高水平。通过模拟海洋生态系统沉积层, 创制了具有良好生物相容性的导电水凝胶, 用于封装大肠杆菌、希瓦氏菌和硫还原地杆菌, 避免其受到蓝藻光合放氧的不利影响。最终, 四种不同微生物实现了在同时空下协同工作, 并构筑了一体化生物光伏电池, 可持续稳定运行一个月以上。上述研究表明, 利用合成微生物组策略可以规避光合微生物较弱的外电活性, 提高生物光伏的输出功率和系统寿命。

## 4 提高生物光伏电能输出的研究进展

电能输出是衡量生物光伏系统性能的核心指标。近年来, 科学家开发了不同的方法和策略, 以提高生物光伏的电能输出, 主要包括: 菌株发掘扩大生物材料可利用范围、遗传工程重构胞内电子传递路径、电极工程强化界面电子传递、装置构型设计提高系统整体性能等。

### 4.1 菌株发掘扩大生物材料可利用范围

应用于生物光伏系统的光合微生物主要包括蓝藻、真核藻类和光合菌群三大类。蓝藻中, 模式菌株即集胞藻 *Synechocystis* sp. PCC 6803 的应用最为广泛<sup>[20-22, 28-30, 54, 77, 81, 84, 95-98]</sup>。 *Synechocystis* sp. PCC 6803 呈单细胞球状, 直径约1.6 μm。另外, 聚球藻属 (*Synechococcus* sp.) 在生物光伏中的使用也较多<sup>[16-19, 21, 40, 99-102]</sup>。其他使用的蓝藻菌株还有: 钝顶螺旋藻 (*Spirulina platensis*)<sup>[103-106]</sup>, 念珠藻 (*Nostoc punctiforme*)<sup>[47, 107]</sup>, 铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*)<sup>[108]</sup> 和鞘丝藻 (*Leptolyngbya* sp.)<sup>[109]</sup> 等。真核藻类中, 使用最多的是绿藻和硅藻这两大类: 绿藻主要有衣藻 (*Chlamydomonas*)<sup>[56, 110-111]</sup>、小球

藻 (*Chlorella*)<sup>[112-116]</sup>、杜氏藻 (*Dunaliella*)<sup>[21]</sup> 等; 硅藻主要有三角褐指藻 (*Phaeodactylum tricornutum*) 和假微型海链藻 (*Thalassiosira pseudonana*) 等<sup>[59]</sup>。近期, 海洋大型藻类也被报道具有光依赖外电活性, 并且其产生的光电流密度高于常用的单细胞光合微生物<sup>[79]</sup>。

相比纯培养藻株, 自然光合菌群具有更强的环境耐受性, 且菌群中的异养菌可以促进光合有机质的降解和电子传递过程。Malik等<sup>[117]</sup>利用浅海沉积物和海水作为接种源, 构建了基于菌群的自组装自修复微生物太阳能电池, 并揭示了电流的产生过程与光合作用的昼夜节律保持一致。Zou等<sup>[81]</sup>利用池塘沉积物作为接种源, 培养后形成光合生物膜, 构建的光合微生物电池具有正向光响应。Darus等<sup>[118]</sup>从不同区域获取了两份海水接种物, 富集形成了由蓝藻占主导的光合生物膜, 可以在12 h光照/12 h黑暗条件下循环产生电流, 并能持续数十天。在自然光合菌群中, 电流普遍存在“光照条件下降低而黑暗条件下升高”的现象, 这是因为在光合菌群中, 电流产生主要依靠光合有机质的分解, 而光照条件下光合产氧会导致电子通过有氧呼吸而耗散<sup>[83, 118-121]</sup>。虽然自然光合菌群构筑的系统较稳定, 但其富集培养过程需要花费较长时间, 一般需要1~2个月。

### 4.2 遗传工程重构胞内电子传递路径

为适应环境中的光强变化, 蓝藻进化出了多种光保护机制, 其中一种是FDP (flavodiiron protein) 电子池, 它可以耗散PS I下游积累的过剩光电子。FDP有4种亚型, 依次命名为Flv1~4, 它们以异源二聚体Flv1/3或Flv2/4的形式发挥功能, 催化氧气还原并生成水, 其中Flv1/3的催化反应较快<sup>[122]</sup>。另一种光保护机制是将过剩电子传递到呼吸电子传递链, 通过末端氧化酶催化氧的还原。蓝藻中的末端氧化酶有3种, 包括bd型醌氧化酶 (Cyd)、细胞色素c氧化酶 (COX) 和替代呼吸末端氧化酶 (ARTO)。在生物光伏中, 这些光保护途径的存在会消耗电子, 导致向胞外传递的电子通量减小。为此, Bradley等<sup>[54]</sup>通过基因敲除获得不同末端氧化酶缺失的突变株, 并研究了

这些突变株的铁氰化钾还原速率和光电流产生情况。结果发现,同时缺失Cyd和COX使黑暗条件下铁氰化钾的还原速率提高了18倍,3种末端氧化酶同时缺失则使铁氰化钾还原速率提高24倍。3种末端氧化酶同时缺失重构了胞内电子传递,使黑暗下向外流向铁氰化钾的电子从0.2%提高到了10%。Saar等<sup>[30]</sup>同时敲除蓝藻*Synechocystis*中的3种末端氧化酶(Cyd、COX、ARTO)和FDPs(Flv1/3和Flv2/4)。相比野生型菌株,突变株的最大功率密度从270 mW/m<sup>2</sup>提高到540 mW/m<sup>2</sup>。

前面提到,蓝藻中不存在由c型细胞色素蛋白所构成的跨膜电子传递途径。但是,可以通过基因工程或合成生物学手段引入异源EET途径,如来自希瓦氏菌的MtrCAB途径或来自地杆菌的OMC(outer membrane cytochrome,外膜细胞色素)途径<sup>[123]</sup>。Sekar等<sup>[124]</sup>在蓝藻*Synechococcus*中异源表达来自地杆菌的外膜c型细胞色素蛋白OmcS。表达OmcS的菌株展现出了比野生型菌株更高的铁氰化钾还原速率,同时该工程菌株产生的光电流比野生型提高了9倍。Dong等<sup>[125]</sup>在固氮工程蓝藻中表达OmcS,提高了从胞外电极到蓝藻胞内的电子传递效率,固氮速率提高了13倍。本课题组在产乳酸工程蓝藻中表达OmcS,发现胞内NADH水平升高,乳酸产量提高<sup>[126]</sup>。理论上,表达单一的c型细胞色素蛋白不能贯通蓝藻细胞膜/细胞壁。Schuergers等<sup>[65]</sup>分析了在蓝藻中异源表达完整MtrCAB复合体的难点,包括膜蛋白表达及转运、含血红素细胞色素蛋白的成熟与加工、膜蛋白复合体的正确组装、对蓝藻产生的代谢负担等。该研究通过热力学分析,展望了通过合成生物学手段在蓝藻中引入EET途径的可行性,计算出基于c型细胞色素蛋白的电子传递通路可以实现6%~10%的太阳能转化效率。截至目前,尚无在蓝藻中成功表达完整EET途径的报道。

### 4.3 电极工程强化界面电子传递

在生物光伏中,阳极(在三电极体系中称为工作电极)负责接收从光合细胞传递出来的电子。在生物电化学系统中,对电极的基本要求是良好

的导电性、电化学稳定性和生物相容性。特别地,对生物光伏来说,阳极还应具备有利于光合细胞附着的物理结构和较好的透光性。此外,电极成本也是选择电极材料的重要因素。

生物光伏阳极材料的发展可分为四个代际阶段。一代电极是利用无机材料制造的平面电极,如不锈钢、铜、铂和二氧化锡,满足了导电性、稳定性和生物相容性的基本要求,但不利于细胞附着,重现性差<sup>[127]</sup>。二代电极使用碳材料制备,包括碳毡<sup>[19]</sup>、碳布<sup>[95]</sup>、碳纸<sup>[47]</sup>、石墨(毡)<sup>[109, 119]</sup>和还原性氧化石墨烯<sup>[128]</sup>等不同形式。相比一代电极,碳电极具有粗糙的表面,有利于光合细胞附着和生物膜的形成,此外还具有成本低和化学惰性等优点。然而,碳电极存在不透光和导电性弱等不足,其导电性比金属电极低1~2个数量级。

在二代电极基础上,以多孔性和透光性为特征的三代电极开始出现。三代电极根据蓝藻细胞大小而设计,其孔径适合光合细胞的装载和光线透过,同时多孔结构有利于传质和营养扩散。三代电极非常适合负载细胞,能有效扩大细胞与电极的接触面积,增强细胞和电极间的相互作用。氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)和氟掺杂氧化锡(fluorine-doped tin oxide, FTO)因具有良好的透光性和高导电性,逐渐成为广泛使用的阳极材料<sup>[20-21, 53]</sup>。Thorne等<sup>[53]</sup>利用二氧化钛陶瓷开发了毫米孔径大小的多孔电极,在表面涂覆FTO使其具有导电性,再让小球藻在多孔结构中形成生物膜。最终,该多孔电极产生的功率密度比常规碳电极高16倍。毫米孔电极主要适用于细胞直径较大的真核藻类;对于尺寸相对较小的蓝藻,微米孔或纳米孔电极可能更适宜。Wenzel等<sup>[107]</sup>利用ITO材料开发了表面孔隙度各异的三种电极,包括无孔电极、微孔电极(孔径10~40 μm)和纳米孔电极(孔径10~100 nm)。将*Synechocystis*和*Nostoc punctiforme*分别培养于三种电极表面,结果显示,微孔电极和纳米孔电极上产生的光电流相比无孔电极高出近300倍。微孔电极可以让蓝藻细胞进入微孔结构,增大细胞与电极之间的直接接触面积;而纳米孔电极虽不能让细胞直接进入纳米孔结构,但可以增加细胞表面与电极的接触点,或增加电子载体与电极的接触点。该研究说

明电极表面结构对电极与细胞的相互作用具有重要影响, 展现出微孔和纳米孔电极应用于生物光伏的潜力。最近, Chen等<sup>[32]</sup>通过气溶胶喷射打印技术, 利用ITO纳米颗粒制备了一种分枝柱状阵列电极即BP-ITO, 代表了第四代高性能生物光伏电极[图4(a)]。该电极在细胞负载量、光能利用率和电子传递效率等方面性能优异, 最终基于外源电子载体产生了245 mA/cm<sup>2</sup>的光电流密度, 为目前报道的最高光电流水平。这些研究表明, 改善电极材料及表面结构对强化细胞和电极相互作用、促进界面电子传递和提高BPV系统效率非常有效。

#### 4.4 装置构型设计提高系统整体性能

装置构型直接影响着生物光伏系统的传质效率、内阻大小、单位体积功率和操作简便性等, 也关系到系统的制造成本和放大技术。总体来说, 紧凑型或微型装置可以增强传质效率, 降低内阻, 提高输出功率。常规的生物光伏系统体积(阳极腔室)在10~500 mL之间, 而微型生物光伏的体积在0.2~500  $\mu$ L之间。

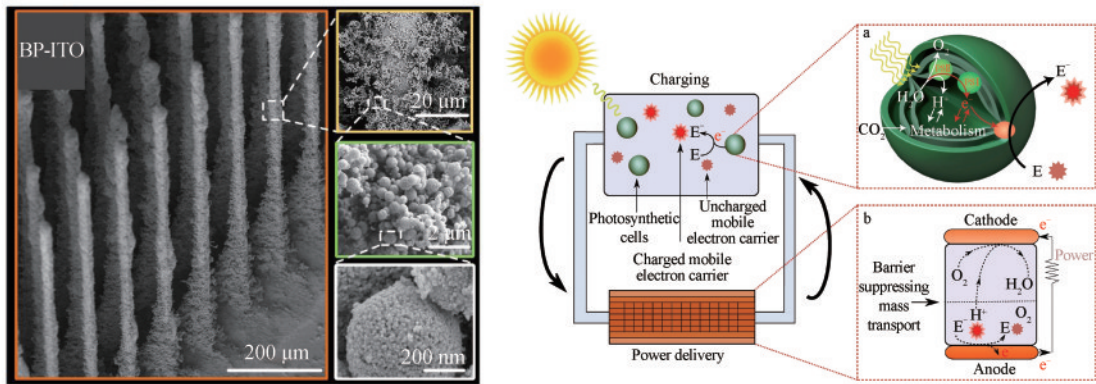
生物光伏的微型化最早可追溯到2006年, Chiao等<sup>[129]</sup>构建了体积为16  $\mu$ L的微流控生物光伏装置, 产生了0.4  $\mu$ W/m<sup>2</sup>功率密度。Bombelli等<sup>[20]</sup>构建了150  $\mu$ L体积的微型生物光伏装置, 产生了1.2 mW/m<sup>2</sup>功率密度。Bombelli等<sup>[28]</sup>利用软刻蚀技术制造了体积只有0.4  $\mu$ L的微流控装置, 将功率密度从之前的10 mW/m<sup>2</sup>以下提高到了105 mW/m<sup>2</sup>。Saar等<sup>[30]</sup>利用体积为40  $\mu$ L微型液流式生物光伏装置, 将充电和放电两个阶段分别进行操作参数优化, 最终将功率密度提高到500 mW/m<sup>2</sup>[图4(b)]。

Choi研究组近年来致力于微型生物光伏系统的开发, 共开发了四代微型生物光伏装置, 体积在50~300  $\mu$ L不等, 使用的菌株均为*Synechocystis*, 不添加外源电子载体。其第一代微型生物光伏系统是传统的双室构型, 以透明薄膜金电极作为阳极材料, 功率密度为0.07 mW/m<sup>2</sup><sup>[130]</sup>。第二代微型生物光伏系统引入了空气阴极, 构型从双室变成单室, 阳极正面朝上扩大光吸收面积, 顶部封装气泡促进气体交换, 装置内阻从第一代的2.3 M $\Omega$

减小到470 k $\Omega$ , 功率密度提高到9 mW/m<sup>2</sup><sup>[131]</sup>。第三代微型生物光伏系统利用石墨/PTFE复合电极促进了生物膜形成和电子传递, 搭建三明治电极构型减小了系统内阻, 预留顶空体积并用气体交换膜分隔促进了气体交换。最终, 功率密度提高到27 mW/m<sup>2</sup>, 且能维持10天<sup>[132]</sup>。在第三代系统基础上, Liu等<sup>[29]</sup>开发了以导电聚合物为阳极材料、顶部完全透气的第四代微型生物光伏系统, 将功率密度提高到438 mW/m<sup>2</sup>, 产电时长达20天。Liu等<sup>[96]</sup>还将微型生物光伏系统制作成自充电的生物电容器, 8套装置串联后产生了1.8 V的输出电压, 在多次循环充放电后保持稳定。

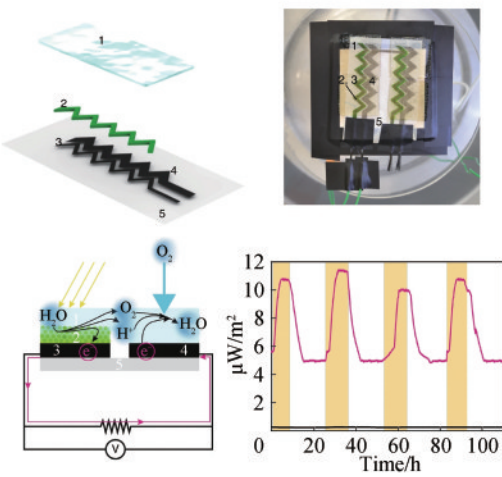
常见的生物光伏系统都是液态体系, 而固态或半固态体系更有利于系统放大和实际应用。Mohammadifar等<sup>[133]</sup>利用琼脂水凝胶替换传统的电解液, 构建了半固态生物光伏装置, 省去了烦琐的液流系统, 构型可以多变, 系统可持续产电4天。Ng等<sup>[134]</sup>利用海藻酸钠水凝胶将小球藻固定到电极上, 实现了细胞快速固定和装置快速组装, 功率密度比悬浮体系提高了20%。Sawa等<sup>[135]</sup>创造性地利用喷墨打印机在纸张上制造BPV系统, 先在纸张上打印CNT导电层, 然后在导电层上打印蓝藻层, 实现生物和非生物元件的快速集成建造[图4(c)]。纸张打印的生物光伏电池体积小、柔性化, 非常有利于批量组装和放大, 经过串并联后可以驱动运行小型数字时钟和低功率LED。Liu等<sup>[136]</sup>也开发了一种基于纸张的微型生物光伏系统, 以纸张为基底, 依次涂覆由导电聚合物构成的导电层和由蓝藻构成的催化层, 由此组装成超薄微型BPV系统, 其最大电流密度和最大功率密度分别达到650 mA/m<sup>2</sup>和107 mW/m<sup>2</sup>。

其他方面, Kim等<sup>[137]</sup>开发了氧化锌纳米棒和金纳米颗粒组成的杂化光阳极, 利用纳米材料的局域表面等离子共振效应, 与蓝藻光合作用结合, 最终扩大了光谱利用范围[图4(d)]。Roxby等<sup>[138]</sup>将光合细胞限制在一个法布里-珀罗谐振腔中(Fabry-Perot cavity), 通过光学谐振腔与光合作用共振之间的强能量耦合, 提高光能吸收和利用效率, 最终将光电流放大了数倍[图4(e)]。

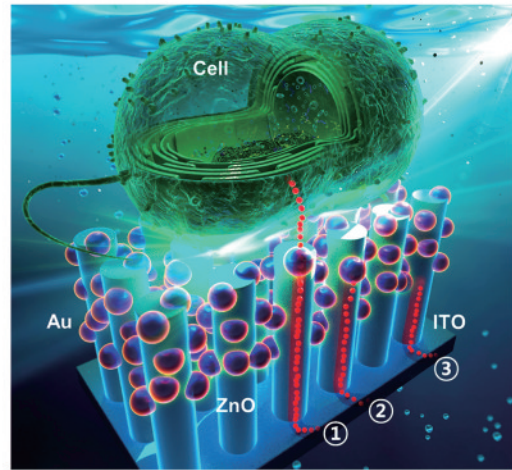


(a) 3D打印分枝柱状阵列电极BP-ITO有利于细胞负载和光能利用  
(a) 3D-printed branched pillars electrode BP-ITO favoring biocatalyst loading and light utilization

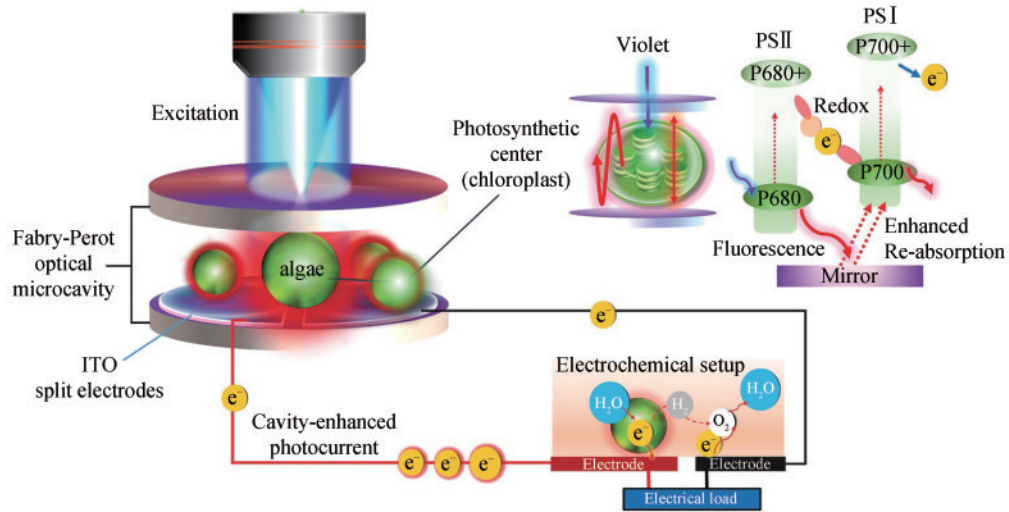
(b) 储能与放能模块的解耦及独立优化  
(b) Decoupling the storage and power delivery processes allows individual optimization



(c) 开发纸张打印BPV系统  
(c) Developing paper-based BPV system through digital printing of cyanobacteria



(d) 开发蓝藻-纳米材料杂化光阳极扩大光谱利用范围  
(d) Hybrid photoanode composed of cyanobacteria, Au nanoparticles and ZnO nanorods could harness the broadband spectra of visible light



(e) 将微藻限制到法布里-珀罗谐振腔中增强光能吸收和光电流产生  
(e) Enhancing photocurrent generation by confining microalgae in a Fabry-Perot microcavity

图4 提高生物光伏电能输出的新方法

Fig. 4 Novel approaches for improving the electrical outputs of BPV systems

## 5 生物光伏的应用

单个生物光伏系统产生的电压普遍在0.2~0.6 V之间,功率在10~100  $\mu\text{W}$ 左右<sup>[139]</sup>。理论上,生物光伏可以按照光伏板形式进行规模化阵列放大,同步提高输出电压和输出功率,以达到电子器件额定水平。鉴于其较低的输出功率,生物光伏的一个潜在应用领域是低功率电子器件,如传感器。传感器应用分两类:一类是利用生物光伏原理开发检测型传感器;另一类是给传感器供电。

目前,基于生物光伏过程已开发出多种检测型传感器。基于藻类对甲醛敏感的特点,Chouler等<sup>[140]</sup>开发了检测水体中甲醛含量的生物光伏传感器,可响应的甲醛浓度下限值为0.27 mmol/L。Tucci等<sup>[141-142]</sup>利用除草剂可抑制光合电子传递的原理,开发了检测除草剂类化合物的生物传感器。利用醇类可破坏细胞膜的原理,Kaushik等<sup>[143]</sup>开发了生物光伏系统用于乙醇检测,检测范围在0.005%~10% (体积分数),响应时间在10 s以内,并且该装置可以保存3个月再使用。Roxby等<sup>[144]</sup>开发了光学谐振腔增强的生物光伏用于检测金属离子,检测限低至50 nmol/L。此外,生物光伏还被开发用于检测硫酸铜、硫酸锌等环境有毒物<sup>[145]</sup>,以及监测蓝藻水华<sup>[146]</sup>和小球藻生物质产量<sup>[147]</sup>等。

在低功率电子器件供电方面,通过串并联数个微型装置,生物光伏已被证明可以驱动运行小型数字时钟和低功率LED<sup>[21, 133, 135]</sup>。随着物联网的发展,数十亿的无线传感节点需要电能供应,而传统电池如锂电池存在电量库容有限问题。特别是在农业和环境领域,传感器被布置在野外偏远地区,可自主维持、可自行充电的生物光伏电池更加适用<sup>[139, 148-150]</sup>。Liu等<sup>[94]</sup>将15个微型生物光伏系统通过串并联堆叠,成功驱动一个物联网传感节点与一部智能手机通过蓝牙协议实现无线配对通信。Bombelli等<sup>[151]</sup>利用铝片作为阳极材料,开发了一套生物光伏系统,成功驱动一台低功率微处理器持续运行了6个月。Howe等<sup>[152]</sup>指出,对BPV系统进行堆叠放大理论上可以达到更高的输出功率(mW~W),从而开辟更多的应用可能,如驱动手机、笔记本电脑等高功率电子器件,但

这依赖于生物光伏性能的实质性改进。

其他方面,生物光伏产生的电流还可驱动阴极产氢<sup>[75]</sup>。通过电化学方式控制跨膜电子传递过程,生物光伏可用于调控蓝藻的昼夜节律<sup>[153]</sup>。此外,生物光伏还有望应用于空间科学研究,包括在太空中提供氧气和电能、吸收辐射、探测地外生命等<sup>[154-155]</sup>。

## 6 总结与展望

生物光伏通过光合微生物进行光电转化,代表一条绿色低碳、环境友好的太阳能利用路线。生物光伏主要包括光合电子传递和跨膜电子传递两个核心过程。光合电子传递主要涉及电荷分离和胞内电子传递,其能量效率相对较高。跨膜电子传递是胞内电子与胞外电极建立电连接的过程。由于光合微生物天然的跨膜电子传递效率非常低,严重制约了生物光伏的电能输出,为提高BPV系统的电能输出,近年来采取了多种生物和非生物策略,包括改造光合细胞、构建合成微生物组、开发电极新结构、设计装置新构型、优选外源电子载体、融合纳米材料等。这些策略从不同角度提高了BPV系统的性能,在未来研究中,可以将这些先进的单元组件集成起来,开发出更高性能的BPV系统。

深入理解光合微生物外排电子的生理意义,阐明其内在外电活性的分子机制,对利用合成生物学手段改造光合微生物,提高跨膜电子传递效率具有重要指导意义。一方面,合成生物学可以强化光合微生物内在外电活性,如提高内源性电子载体的从头合成能力和分泌能力。另一方面,合成生物学可以重构外源跨膜电子传递途径,例如基于c型细胞色素蛋白或纳米导线的电子传递途径。此外,合成生物学在微生物组和材料学方向的拓展有望助力开发出更多元的高效BPV系统。特别地,合成微生物组生物光伏已经在功率密度和系统稳定性方面显示出较大的发展潜力。理论上,只要初级能量载体能够持续再生,合成微生物组就可以持续产电,能量载体通量越大,输出功率越高。目前,合成微生物组还存在能量载体通量低和持续合成能力不足等问题。未来应强化

能量载体的合成速率, 解决因细胞生理调控引发的代谢停滞问题, 突破能量载体持续合成关键技术。

生物光伏具有良好的环境相容性, 同时具有可自我维持和自我修复的特点, 未来有望在农业物联网和环境物联网等领域进行应用。生物光伏已被证明可以在实验室环境下驱动传感器和微处理器等低功率电子器件的运行。总体来看, 生物光伏目前还处于较低的发展水平, 其输出功率和能量效率较低, 存在稳定性差问题, 因此还需要更多的力量来推动这项技术不断发展。一方面, 应加强研究队伍建设, 强化基础研究, 着力解决关键科学问题, 突破生物光电转化效率瓶颈。另一方面, 要以实际应用为导向, 解决BPV系统放大过程中的各类技术问题, 综合考虑BPV系统的成本问题, 研究BPV系统在自然环境下的稳定性。尽管面临许多问题和挑战, 相信在不久的将来, 生物光伏可以成为一项真正可用的洁净能源技术。

### 参 考 文 献

- [1] HEATH G A, SILVERMAN T J, KEMPE M, et al. Research and development priorities for silicon photovoltaic module recycling to support a circular economy[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(7): 502-510.
- [2] KAVLAK G, MCNERNEY J, JAFFE R L, et al. Metal production requirements for rapid photovoltaics deployment [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(6): 1651-1659.
- [3] POLMAN A, KNIGHT M, GARNETT E C, et al. Photovoltaic materials: present efficiencies and future challenges[J]. *Science*, 2016, 352(6283): aad4424.
- [4] ZHU H W, WANG H W, ZHANG Y P, et al. Biophotovoltaics: recent advances and perspectives[J]. *Biotechnology Advances*, 2023, 64: 108101.
- [5] 赵雪桐, 朱华伟, 张延平, 等. 基于类囊体膜的光能利用和光动力学治疗[J]. *科学通报*, 2023, 68(10): 1203-1216.  
ZHAO X T, ZHU H W, ZHANG Y P, et al. Utilization of light energy and photodynamic therapy based on thylakoid membranes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2023, 68(10): 1203-1216.
- [6] TANG C W, ALBRECHT A C. Chlorophyll—a photovoltaic cells[J]. *Nature*, 1975, 254(5500): 507-509.
- [7] GROSS E L, YOUNGMAN D R, WINEMILLER S L. An FMN-photosystem I photovoltaic cell[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1978, 28(2): 249-256.
- [8] ALLEN M J, CRANE A E. Null potential voltammetry—an approach to the study of plant photosystems[J]. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1976, 3(1): 84-91.
- [9] HAEHNEL W, HOCHHEIMER H J. 303 - On the current generated by a galvanic cell driven by photosynthetic electron transport[J]. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1979, 6(4): 563-574.
- [10] JANZEN A F, SEIBERT M. Photoelectrochemical conversion using reaction-centre electrodes[J]. *Nature*, 1980, 286(5773): 584-585.
- [11] OCHIAI H, SHIBATA H, FUJISHIMA A, et al. Photocurrent by immobilized chloroplast film electrode[J]. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1979, 43(4): 881-883.
- [12] BHARDWAJ R, PAN R L, GROSS E L. Solar energy conversion by chloroplast photoelectrochemical cells[J]. *Nature*, 1981, 289(5796): 396-398.
- [13] OCHIAI H, SHIBATA H, SAWA Y, et al. “Living electrode” as a long-lived photoconverter for biophotolysis of water[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1980, 77(5): 2442-2444.
- [14] OCHIAI H, SHIBATA H, SAWA Y, et al. Properties of semiconductor electrodes coated with living films of cyanobacteria[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1983, 8(4): 289-303.
- [15] TANAKA K, TAMAMUSHI R, OGAWA T. Bioelectrochemical fuel-cells operated by the cyanobacterium, *Anabaena variabilis* [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1985, 35(3): 191-197.
- [16] YAGISHITA T, HORIGOME T, TANAKA K. Effects of light, CO<sub>2</sub> and inhibitors on the current output of biofuel cells containing the photosynthetic organism *Synechococcus* sp[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1993, 56(4): 393-399.
- [17] MARTENS N, HALL E A H. Diaminodurene as a mediator of a photocurrent using intact cells of cyanobacteria[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1994, 59(1): 91-98.
- [18] TORIMURA M, MIKI A, WADANO A, et al. Electrochemical investigation of cyanobacteria *Synechococcus* sp. PCC7942-catalyzed photoreduction of exogenous quinones and photoelectrochemical oxidation of water[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 496(1/2): 21-28.
- [19] TSUJIMURA S, WADANO A, KANO K, et al. Photosynthetic bioelectrochemical cell utilizing cyanobacteria and water-generating oxidase[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2001, 29(4/5): 225-231.
- [20] BOMBELLI P, BRADLEY R W, SCOTT A M, et al. Quantitative analysis of the factors limiting solar power transduction by *Synechocystis* sp. PCC 6803 in biological photovoltaic devices[J]. *Energy & Environmental Science*,

- 2011, 4(11): 4690-4698.
- [21] MCCORMICK A J, BOMBELLI P, SCOTT A M, et al. Photosynthetic biofilms in pure culture harness solar energy in a mediatorless bio-photovoltaic cell (BPV) system[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(11): 4699-4709.
- [22] PISCIOTTA J M, ZOU Y J, BASKAKOV I V. Light-dependent electrogenic activity of cyanobacteria[J]. *PLoS One*, 2010, 5(5): e10821.
- [23] PISCIOTTA J M, ZOU Y J, BASKAKOV I V. Role of the photosynthetic electron transfer chain in electrogenic activity of cyanobacteria[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 91(2): 377-385.
- [24] 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.
- [25] RYU W, BAI S J, PARK J S, et al. Direct extraction of photosynthetic electrons from single algal cells by nanoprobe system[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1137-1143.
- [26] JIANG X C, HU J S, PETERSEN E R, et al. Probing single- to multi-cell level charge transport in *Geobacter sulfurreducens* DL-1[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2751.
- [27] LIU L, CHOI S H. Enhanced biophotovoltaic generation in cyanobacterial biophotovoltaics with intracellularly biosynthesized gold nanoparticles[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 506: 230251.
- [28] BOMBELLI P, MÜLLER T, HERLING T W, et al. A high power-density, mediator-free, microfluidic biophotovoltaic device for cyanobacterial cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(2): 1401299.
- [29] LIU L, CHOI S. Self-sustainable, high-power-density bio-solar cells for lab-on-a-chip applications[J]. *Lab on a Chip*, 2017, 17(22): 3817-3825.
- [30] SAAR K L, BOMBELLI P, LEA-SMITH D J, et al. Enhancing power density of biophotovoltaics by decoupling storage and power delivery[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(1): 75-81.
- [31] KUSAMA S, KOJIMA S, KIMURA K, et al. Order-of-magnitude enhancement in photocurrent generation of *Synechocystis* sp. PCC 6803 by outer membrane deprivation [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 3067.
- [32] CHEN X L, LAWRENCE J M, WEY L T, et al. 3D-printed hierarchical pillar array electrodes for high-performance semi-artificial photosynthesis[J]. *Nature Materials*, 2022, 21(7): 811-818.
- [33] ZHU H W, MENG H K, ZHANG W, et al. Development of a longevous two-species biophotovoltaics with constrained electron flow[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 4282.
- [34] ZHU H W, XU L R, LUAN G D, et al. A miniaturized bionic ocean-battery mimicking the structure of marine microbial ecosystems[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 5608.
- [35] FISCHER W W, HEMP J, JOHNSON J E. Evolution of oxygenic photosynthesis[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2016, 44: 647-683.
- [36] FANG X, KALATHIL S, REISNER E. Semi-biological approaches to solar-to-chemical conversion[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(14): 4926-4952.
- [37] ZHU X G, LONG S P, ORT D R. What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass?[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2008, 19(2): 153-159.
- [38] WATANABE K, MANEFIELD M, LEE M, et al. Electron shuttles in biotechnology[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2009, 20(6): 633-641.
- [39] TANAKA K, KASHIWAGI N, OGAWA T. Effects of light on the electrical output of bioelectrochemical fuel-cells containing *Anabaena variabilis* M-2: mechanism of the post-illumination burst[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1988, 42(3): 235-240.
- [40] YAGISHITA T, SAWAYAMA S, TSUKAHARA K I, et al. Effects of intensity of incident light and concentrations of *Synechococcus* sp. and 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone on the current output of photosynthetic electrochemical cell[J]. *Solar Energy*, 1997, 61(5): 347-353.
- [41] YAGISHITA T, SAWAYAMA S, TSUKAHARA K I, et al. Performance of photosynthetic electrochemical cells using immobilized *Anabaena variabilis* M-3 in discharge/culture cycles[J]. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 1998, 85(5): 546-549.
- [42] YAGISHITA T, SAWAYAMA S, TSUKAHARA K, et al. Effects of glucose addition and light on current outputs in photosynthetic electrochemical cells using *Synechocystis* sp. PCC6714[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 1999, 88(2): 210-214.
- [43] YAGISHITA T, SAWAYAMA S, TSUKAHARA K, et al. Behavior of bioelectrocatalytic currents in electrolysis cells using immobilized *Synechocystis* sp. PCC6714 within polyelectrolyte complex on glassy carbon electrodes[J]. *Electrochemistry*, 2000, 68(11): 878-881.
- [44] COETZEE W F, STEVENS S E JR. Photo-induction of electrical current with the cyanobacterium *Agmenellum quadruplicatum* PR-6[J]. *Journal of Applied Phycology*, 1993, 5(3): 363-368.
- [45] ERABI T, MATSUMOTO K, OKAMOTO T, et al. Role of bipyridinium salts in generation of photocurrent by *Rhodospirillum rubrum* cells[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1995, 68(6): 1545-1550.
- [46] TSCHÖRTNER J, LAI B, KRÖMER J O. Biophotovoltaics: green power generation from sunlight and water[J]. *Frontiers*

- in Microbiology, 2019, 10: 866.
- [47] SEKAR N, UMASANKAR Y, RAMASAMY R P. Photocurrent generation by immobilized cyanobacteria via direct electron transport in photo-bioelectrochemical cells[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(17): 7862-7871.
- [48] LONGATTE G, FU H Y, BURIEZ O, et al. Evaluation of photosynthetic electrons derivation by exogenous redox mediators[J]. Biophysical Chemistry, 2015, 205: 1-8.
- [49] LONGATTE G, RAPPAPORT F, WOLLMAN F A, et al. Mechanism and analyses for extracting photosynthetic electrons using exogenous quinones—what makes a good extraction pathway? [J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2016, 15(8): 969-979.
- [50] LONGATTE G, SAYEGH A, DELACOTTE J, et al. Investigation of photocurrents resulting from a living unicellular algae suspension with quinones over time[J]. Chemical Science, 2018, 9(43): 8271-8281.
- [51] BEAUZAMY L, LEMAÎTRE F, DERR J. Underlying mechanisms in microbial solar cells: how modeling can help [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(12): 6004-6010.
- [52] FU H Y, PICOT D, CHOQUET Y, et al. Redesigning the Q<sub>A</sub> binding site of photosystem II allows reduction of exogenous quinones[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15274.
- [53] THORNE R, HU H N, SCHNEIDER K, et al. Porous ceramic anode materials for photo-microbial fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(44): 18055-18060.
- [54] BRADLEY R W, BOMBELLI P, LEA-SMITH D J, et al. Terminal oxidase mutants of the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 show increased electrogenic activity in biological photo-voltaic systems[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(32): 13611.
- [55] THORNE R J, HU H N, SCHNEIDER K, et al. Trapping of redox-mediators at the surface of *Chlorella vulgaris* leads to error in measurements of cell reducing power[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(12): 5810.
- [56] ANDERSON A, LAOHAVISIT A, BLABY I K, et al. Exploiting algal NADPH oxidase for biophotovoltaic energy [J]. Plant Biotechnology Journal, 2016, 14(1): 22-28.
- [57] HASAN K, YILDIZ H B, SPERLING E, et al. Photo-electrochemical communication between cyanobacteria (*Leptolyngbia* sp.) and osmium redox polymer modified electrodes[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(45): 24676-24680.
- [58] HASAN K, ÇEVİK E, SPERLING E, et al. Photoelectrochemical wiring of *Paulschulzia pseudovolvox* (algae) to osmium polymer modified electrodes for harnessing solar energy[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(22): 1501100.
- [59] LAOHAVISIT A, ANDERSON A, BOMBELLI P, et al. Enhancing plasma membrane NADPH oxidase activity increases current output by diatoms in biophotovoltaic devices [J]. Algal Research, 2015, 12: 91-98.
- [60] LAI B, SCHNEIDER H, TSCHÖRTNER J, et al. Technical-scale biophotovoltaics for long-term photo-current generation from *Synechocystis* sp. PCC6803[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2021, 118(7): 2637-2648.
- [61] KIM Y J, HONG H, YUN J, et al. Photosynthetic nanomaterial hybrids for bioelectricity and renewable energy systems[J]. Advanced Materials, 2021, 33(47): 2005919.
- [62] AŠPERGĚR S. Kinetics of the decomposition of potassium ferrocyanide in ultra-violet light[J]. Transactions of the Faraday Society, 1952, 48: 617-624.
- [63] CLIFFORD E R, BRADLEY R W, WEY L T, et al. Phenazines as model low-midpoint potential electron shuttles for photosynthetic bioelectrochemical systems[J]. Chemical Science, 2021, 12(9): 3328-3338.
- [64] XIE X H, LI E L, TANG Z K. Mediator toxicity and dual effect of glucose on the lifespan for current generation by cyanobacterium *Synechocystis* PCC 6714 based photoelectrochemical cells[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2011, 86(1): 109-114.
- [65] SCHUERGERS N, WERLANG C, AJO-FRANKLIN C M, et al. A synthetic biology approach to engineering living photovoltaics[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(5): 1102-1115.
- [66] KUMAR A, HSU L H H, KAVANAGH P, et al. The ins and outs of microorganism-electrode electron transfer reactions[J]. Nature Reviews Chemistry, 2017, 1: 24.
- [67] EDWARDS M J, WHITE G F, BUTT J N, et al. The crystal structure of a biological insulated transmembrane molecular wire[J]. Cell, 2020, 181(3): 665-673.e10.
- [68] BEBLAWY S, BURSAC T, PAQUETE C, et al. Extracellular reduction of solid electron acceptors by *Shewanella oneidensis* [J]. Molecular Microbiology, 2018, 109(5): 571-583.
- [69] WANG F B, GU Y Q, O'BRIEN J P, et al. Structure of microbial nanowires reveals stacked hemes that transport electrons over micrometers[J]. Cell, 2019, 177(2): 361-369.e10.
- [70] YE Y, LIU X, NEALSON K H, et al. Dissecting the structural and conductive functions of nanowires in *Geobacter sulfurreducens* electroactive biofilms[J]. mBio, 2022, 13(1): e03822-21.
- [71] GORBY Y A, YANINA S, MCLEAN J S, et al. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(30): 11358-11363.
- [72] SURE S, TORRIERO A A J, GAUR A, et al. Inquisition of *Microcystis aeruginosa* and *Synechocystis* nanowires:

- characterization and modelling[J]. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 2015, 108(5): 1213-1225.
- [73] THIRUMURTHY M A, HITCHCOCK A, CEREDA A, et al. Type IV pili-independent photocurrent production by the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11: 1344.
- [74] WEY L T, LAWRENCE J M, CHEN X L, et al. A biophotocatalytic approach to unravelling the role of cyanobacterial cell structures in exoelectrogenesis[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 395: 139214.
- [75] SAPER G, KALLMANN D, CONZUELO F, et al. Live cyanobacteria produce photocurrent and hydrogen using both the respiratory and photosynthetic systems[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2168.
- [76] 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.
- [77] SHLOSBERG Y, EICHENBAUM B, TÓTH T N, et al. NADPH performs mediated electron transfer in cyanobacterial-driven bio-photoelectrochemical cells[J]. *iScience*, 2021, 24(1): 101892.
- [78] SHLOSBERG Y, TÓTH T N, EICHENBAUM B, et al. Electron mediation and photocurrent enhancement in *Dunaliella salina* driven bio-photo electrochemical cells[J]. *Catalysts*, 2021, 11(10): 1220.
- [79] SHLOSBERG Y, KRUPNIK N, TÓTH T N, et al. Bioelectricity generation from live marine photosynthetic macroalgae[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2022, 198: 113824.
- [80] HATANO J, KUSAMA S, TANAKA K, et al. NADPH production in dark stages is critical for cyanobacterial photocurrent generation: a study using mutants deficient in oxidative pentose phosphate pathway[J]. *Photosynthesis Research*, 2022, 153(1): 113-120.
- [81] ZOU Y J, PISCIOTTA J, BILLMYRE R B, et al. Photosynthetic microbial fuel cells with positive light response [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2009, 104(5): 939-946.
- [82] ZOU Y J, PISCIOTTA J, BASKAKOV I V. Nanostructured polypyrrole-coated anode for sun-powered microbial fuel cells [J]. *Bioelectrochemistry*, 2010, 79(1): 50-56.
- [83] DARUS L, SADAKANE T, LEDEZMA P, et al. Redox-polymers enable uninterrupted day/night photo-driven electricity generation in biophotovoltaic devices[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(3): H3037-H3040.
- [84] REGGENTE M, POLITI S, ANTONUCCI A, et al. Design of optimized PEDOT-based electrodes for enhancing performance of living photovoltaics based on phototropic bacteria[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(3): 1900931.
- [85] ÇEVİK E, TITIZ M, ŞENEL M . Light-dependent photocurrent generation: novel electrochemical communication between biofilm and electrode by ferrocene cored poly (amidoamine) dendrimers[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 291: 41-48.
- [86] GIRALDO J P, LANDRY M P, FALTERMEIER S M, et al. Plant nanobionics approach to augment photosynthesis and biochemical sensing[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(4): 400-408.
- [87] ANTONUCCI A, REGGENTE M, ROULLIER C, et al. Carbon nanotube uptake in cyanobacteria for near-infrared imaging and enhanced bioelectricity generation in living photovoltaics[J]. *Nature Nanotechnology*, 2022, 17(10): 1111-1119.
- [88] KURUVINASHETTI K, PAKKIRISWAMI S, PAKKIRISAMY M. Gold nanoparticle interaction in algae enhancing quantum efficiency and power generation in microphotosynthetic power cells[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2022, 3(1): 2100135.
- [89] KIM L H, KIM Y J, HONG H, et al. Patterned nanowire electrode array for direct extraction of photosynthetic electrons from multiple living algal cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(42): 7679-7689.
- [90] HA J G, SONG Y S, JUNG S, et al. Novel microbial photobioelectrochemical cell using an invasive ultramicroelectrode array and a microfluidic chamber[J]. *Biotechnology Letters*, 2017, 39(6): 849-855.
- [91] KIM Y J, YUN J H, KIM S I, et al. Scalable long-term extraction of photosynthetic electrons by simple sandwiching of nanoelectrode array with densely-packed algal cell film[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 117: 15-22.
- [92] NISHIO K, HASHIMOTO K, WATANABE K. Light/electricity conversion by defined cocultures of *Chlamydomonas* and *Geobacter*[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013, 115(4): 412-417.
- [93] LIU L, CHOI S H. Self-sustaining, solar-driven bioelectricity generation in micro-sized microbial fuel cell using co-culture of heterotrophic and photosynthetic bacteria[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 348: 138-144.
- [94] LIU L, MOHAMMADIFAR M, ELHADAD A, et al. Spatial engineering of microbial consortium for long-lasting, self-sustaining, and high-power generation in a bacteria-powered biobattery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(22): 2100713.
- [95] CEREDA A, HITCHCOCK A, SYMES M D, et al. A bioelectrochemical approach to characterize extracellular electron transfer by *Synechocystis* sp. PCC6803[J]. *PLoS One*, 2014, 9(3): e91484.
- [96] LIU L, CHOI S H. A self-charging cyanobacterial supercapacitor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 140:

- 111354.
- [97] WEI X J, LEE H K, CHOI S H. Biopower generation in a microfluidic bio-solar panel[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 228: 151-155.
- [98] MADIRAJU K S, LYEW D, KOK R, et al. Carbon neutral electricity production by *Synechocystis* sp. PCC6803 in a microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110: 214-218.
- [99] CINICIATO G P M K, NG F L, PHANG S M, et al. Investigating the association between photosynthetic efficiency and generation of biophotovoltaic in autotrophic microbial fuel cells[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 31193.
- [100] GONZALEZ-ARAVENA A C, YUNUS K, ZHANG L, et al. Tapping into cyanobacteria electron transfer for higher exoelectrogenic activity by imposing iron limited growth[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(36): 20263-20274.
- [101] NG F L, PHANG S M, PERIASAMY V, et al. Algal biophotovoltaic (BPV) device for generation of bioelectricity using *Synechococcus elongatus* (Cyanophyta) [J]. *Journal of Applied Phycology*, 2018, 30(6): 2981-2988.
- [102] PANKAN A O, YUNUS K, SACHYANI E, et al. A multi-walled carbon nanotubes coated 3D printed anode developed for biophotovoltaic applications[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 872: 114397.
- [103] FU C C, SU C H, HUNG T C, et al. Effects of biomass weight and light intensity on the performance of photosynthetic microbial fuel cells with *Spirulina platensis*[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(18): 4183-4186.
- [104] LIN C C, WEI C H, CHEN C I, et al. Characteristics of the photosynthesis microbial fuel cell with a *Spirulina platensis* biofilm[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 135: 640-643.
- [105] LONGTIN N, OLIVEIRA D, MAHADEVAN A, et al. Analysis of *Spirulina platensis* microalgal fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 486: 229290.
- [106] FU C C, HUNG T C, WU W T, et al. Current and voltage responses in instant photosynthetic microbial cells with *Spirulina platensis*[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2010, 52(2/3): 175-180.
- [107] WENZEL T, HÄRTTER D, BOMBELLI P, et al. Porous translucent electrodes enhance current generation from photosynthetic biofilms[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1299.
- [108] MA M R, CAO L M, CHEN L, et al. A carbon-neutral photosynthetic microbial fuel cell powered by *Microcystis aeruginosa*[J]. *Water Environment Research*, 2015, 87(7): 644-649.
- [109] HASAN K, GRIPPO V, SPERLING E, et al. Evaluation of photocurrent generation from different photosynthetic organisms[J]. *ChemElectroChem*, 2017, 4(2): 412-417.
- [110] LAN J C W, RAMAN K, HUANG C M, et al. The impact of monochromatic blue and red LED light upon performance of photo microbial fuel cells (PMFCs) using *Chlamydomonas reinhardtii* transformation F5 as biocatalyst[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2013, 78: 39-43.
- [111] SAYEGH A, LONGATTE G, BURIEZ O, et al. Diverting photosynthetic electrons from suspensions of *Chlamydomonas reinhardtii* algae—new insights using an electrochemical well device[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 304: 465-473.
- [112] KARTHIKEYAN C, RAJ KUMAR T, PANNIPARA M, et al. Ruthenium oxide/tungsten oxide composite nanofibers as anode catalysts for the green energy generation of *Chlorella vulgaris* mediated biophotovoltaic cells[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2019, 38(6): e13262.
- [113] NG F L, PHANG S M, IWAMOTO M, et al. Algal biophotovoltaic devices: surface potential studies[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(28): 10511-10520.
- [114] NG F L, PHANG S M, LAN B L, et al. Optimised spectral effects of programmable LED arrays (PLA)s on bioelectricity generation from algal-biophotovoltaic devices[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 16105.
- [115] PAN K L, ZHOU P J. A hermetic self-sustained microbial solar cell based on *Chlorella vulgaris* and a versatile charge transfer chain[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 467-474.
- [116] PAN K L, ZHOU P J. Performance enhancement with a hydrophilic self-immobilized redox mediator modified anode in *Chlorella vulgaris*-based microbial solar cell[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(9): 1974-1981.
- [117] MALIK S, DROTT E, GRISDELA P, et al. A self-assembling self-repairing microbial photoelectrochemical solar cell[J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(3): 292-298.
- [118] DARUS L, LU Y, LEDEZMA P, et al. Fully reversible current driven by a dual marine photosynthetic microbial community [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 195: 248-253.
- [119] HE Z, KAN J J, MANSFELD F, et al. Self-sustained phototrophic microbial fuel cells based on the synergistic cooperation between photosynthetic microorganisms and heterotrophic bacteria[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(5): 1648-1654.
- [120] BADALAMENTI J P, TORRES C I, KRAJMALNIK-BROWN R. Light-responsive current generation by phototrophically enriched anode biofilms dominated by green sulfur bacteria[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2013, 110(4): 1020-1027.
- [121] DARUS L, LEDEZMA P, KELLER J, et al. Oxygen suppresses light-driven anodic current generation by a mixed phototrophic culture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 14000-14006.

- [122] NIKKANEN L, SANTANA SÁNCHEZ A, ERMAKOVA M, et al. Functional redundancy between flavodiiron proteins and NDH-1 in *Synechocystis* sp. PCC 6803[J]. The Plant Journal, 2020, 103(4): 1460-1476.
- [123] KRACKE F, VASSILEV I, KRÖMER J O. Microbial electron transport and energy conservation—the foundation for optimizing bioelectrochemical systems[J]. Frontiers in Microbiology, 2015, 6: 575.
- [124] SEKAR N, JAIN R, YAN Y J, et al. Enhanced photo-bioelectrochemical energy conversion by genetically engineered cyanobacteria[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2016, 113(3): 675-679.
- [125] DONG F Y, LEE Y S, GAFFNEY E M, et al. Engineering cyanobacterium with transmembrane electron transfer ability for bioelectrochemical nitrogen fixation[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(21): 13169-13179.
- [126] MENG H K, ZHANG W, ZHU H W, et al. Over-expression of an electron transport protein OmcS provides sufficient NADH for D-lactate production in cyanobacterium[J]. Biotechnology for Biofuels, 2021, 14(1): 109.
- [127] WEY L T, BOMBELLI P, CHEN X L, et al. The development of biophotovoltaic systems for power generation and biological analysis[J]. ChemElectroChem, 2019, 6(21): 5375-5386.
- [128] NG F L, JAAFAR M M, PHANG S M, et al. Reduced graphene oxide anodes for potential application in algae biophotovoltaic platforms[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 7562.
- [129] CHIAO M, LAM K B, LIN L W. Micromachined microbial and photosynthetic fuel cells[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2006, 16(12): 2547-2553.
- [130] YOON S, LEE H, FRAIWAN A, et al. A micro-sized microbial solar cell: a demonstration of photosynthetic bacterial electrogenic capabilities[J]. IEEE Nanotechnology Magazine, 2014, 8(1): 24-29.
- [131] LEE H, CHOI S. A micro-sized bio-solar cell for self-sustaining power generation[J]. Lab on a Chip, 2015, 15(2): 391-398.
- [132] WEI X, MOHAMMADIFAR M, YANG W, et al. A microscale biophotovoltaic device[C/OL]//2016 IEEE SENSORS. October 30 - November 3, 2016, Orlando, FL, USA. IEEE, 2017: 1-3 [2023-05-01]. <https://ieeexplore.ieee.org/document/7808944>.
- [133] MOHAMMADIFAR M, TAHERNIA M, CHOI S. A miniaturized, self-sustaining, and integrable bio-solar power system[J]. Nano Energy, 2020, 72: 104668.
- [134] NG F L, PHANG S M, PERIASAMY V, et al. Enhancement of power output by using alginate immobilized algae in biophotovoltaic devices[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 16237.
- [135] SAWA M, FANTUZZI A, BOMBELLI P, et al. Electricity generation from digitally printed cyanobacteria[J]. Nature Communications, 2017, 8: 1327.
- [136] LIU L, CHOI S H. A paper-based biological solar cell[J]. SLAS Technology, 2020, 25(1): 75-81.
- [137] KIM M J, LEE S, MOON C K, et al. A broadband multiplex living solar cell[J]. Nano Letters, 2020, 20(6): 4286-4291.
- [138] ROXBY D N, YUAN Z Y, KRISHNAMOORTHY S, et al. Enhanced biophotocurrent generation in living photosynthetic optical resonator[J]. Advanced Science, 2020, 7(11): 1903707.
- [139] LIU L, CHOI S H. Miniature microbial solar cells to power wireless sensor networks[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2021, 177: 112970.
- [140] CHOUER J, MONTI M D, MORGAN W J, et al. A photosynthetic toxicity biosensor for water[J]. Electrochimica Acta, 2019, 309: 392-401.
- [141] TUCCI M, GRATTIERI M, SCHIEVANO A, et al. Microbial amperometric biosensor for online herbicide detection: photocurrent inhibition of *Anabaena variabilis*[J]. Electrochimica Acta, 2019, 302: 102-108.
- [142] TUCCI M, BOMBELLI P, HOWE C J, et al. A storable mediatorless electrochemical biosensor for herbicide detection [J]. Microorganisms, 2019, 7(12): 630.
- [143] KAUSHIK S, GOSWAMI P. Bacterial membrane depolarization-linked fuel cell potential burst as signal for selective detection of alcohol[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(22): 18630-18640.
- [144] ROXBY D N, RIVY H, GONG C Y, et al. Microalgae living sensor for metal ion detection with nanocavity-enhanced photoelectrochemistry[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2020, 165: 112420.
- [145] LABRO J, CRAIG T, WOOD S A, et al. Demonstration of the use of a photosynthetic microbial fuel cell as an environmental biosensor[J]. International Journal of Nanotechnology, 2017, 14(1/2/3/4/5/6): 213.
- [146] TOKUNOU Y, VIEIRA LEMOS R, TSUJIMURA S, et al. *Synechococcus* and other bloom-forming cyanobacteria exhibit unique redox signatures[J]. ChemElectroChem, 2021, 8(2): 360-364.
- [147] JEON H J, CHOI Y K, SONG K G, et al. Development of a photoelectrochemical sensor for monitoring algal biomass (*Chlorella vulgaris*) [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 185: 405-410.
- [148] KURUVINASHETTI K, GENG G Q, JIANG H B, et al. Perspective—application of micro photosynthetic power cells for IoT in automotive industry[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(3): 037545.
- [149] TANNERU H K, KURUVINASHETTI K, PILLAY P, et al. Feasibility studies of micro photosynthetic power cells as a competitor of photovoltaic cells for low and ultra-low power IoT applications[J]. Energies, 2019, 12(9): 1595.
- [150] CURRY J, HARRIS N. Powering the environmental Internet of

- Things[J]. *Sensors*, 2019, 19(8): 1940.
- [151] BOMBELLI P, SAVANTH A, SCARAMPI A, et al. Powering a microprocessor by photosynthesis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(6): 2529-2536.
- [152] HOWE C J, BOMBELLI P. Is it realistic to use microbial photosynthesis to produce electricity directly? [J]. *PLoS Biology*, 2023, 21(3): e3001970.
- [153] LU Y, NISHIO K, MATSUDA S, et al. Regulation of the cyanobacterial circadian clock by electrochemically controlled extracellular electron transfer[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(8): 2208-2211.
- [154] GUL M M, AHMAD K S. Bioelectrochemical systems: sustainable bio-energy powerhouses[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 142: 111576.
- [155] FIGUEREDO F, CORTÓN E, ABREVAYA X C. *In situ* search for extraterrestrial life: a microbial fuel cell-based sensor for the detection of photosynthetic metabolism[J]. *Astrobiology*, 2015, 15(9): 717-727.



**通讯作者:** 李寅(1974—),男,博士,研究员。研究方向为代谢工程与合成生物学。

E-mail: yli@im.ac.cn



**第一作者:** 朱华伟(1992—),男,博士。研究方向为生物光伏与生物光电转化。

E-mail: zhuhw@im.ac.cn