

特约评述

DOI: 10.12211/2096-8280.2024-073

基于生物体-材料杂化体系的低碳生物合成的研究进展

郭心怡¹, 郭树奇^{1,2}, 李曙伟¹, 焦子悦¹, 费强^{1,2}

(¹ 西安交通大学, 化学工程与技术学院, 陕西 西安 710049; ² 西安市一碳化合物生物转化技术重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 为推进绿色低碳生物经济发展, 基于生物体(工业菌种或工业酶)的低碳生物合成技术由于在温室气体等低碳原料转化和利用中展现出的巨大应用潜力而广受关注。目前, 低碳原料的生物转化过程仍面临能量利用效率低、转化速率慢等问题, 这已成为制约其广泛应用的主要瓶颈之一。生物体与材料的杂化体系能够通过利用光能或电能等可再生能源驱动微生物细胞或工业酶将低碳原料转化为目标产物, 这为低碳生物制造领域的发展提供了新的路径。本文基于可再生能源驱动生物体转化低碳原料的新兴技术, 首先探讨了通过光催化材料或电极材料从可再生能源中捕获能量的相关技术进展。然后结合光/电驱动的生物体-材料杂化体系在转化温室气体原料合成各类化学品中的应用实例, 深入分析了在不同材料和电子传递机制下, 杂化体系对能量供给、底物转化和耗能产物合成等效率的影响作用和最新研究进展。最后, 针对杂化体系在化学品低碳合成过程中遇到的挑战, 展望了具有可行性的进一步解决方案及应用前景, 为“双碳”目标的实现提供了技术支撑。

关键词: 生物体-材料杂化体系; 生物催化; 低碳合成; 可再生能源; 还原力供给

中图分类号: Q819 文献标志码: A

Progress in Biological Entity-Material Hybrid System for Low-Carbon Biosynthesis

GUO Xinyi¹, GUO Shuqi^{1,2}, LI Shuwei¹, JIAO Ziyue¹, FEI Qiang^{1,2}

(¹School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China; ²Xi'an Key Laboratory of C1 Compound Bioconversion Technology, Xi'an 710049, Shaanxi, China)

Abstract: To promote the development of green bio-economy, low-carbon biosynthesis technologies based on biological entities such as industrial microorganisms or enzymes have demonstrated significant application potential in the utilization of low-carbon substrates. One-carbon raw feedstocks such as carbon dioxide and methane can be used as substrates for biosynthesis, which can effectively avoid the use of food-based raw materials such as sugar in the biomanufacturing process and slow greenhouse gas emissions, thus achieving carbon peaking and carbon neutrality

收稿日期: 2024-09-18 修回日期: 2024-12-26

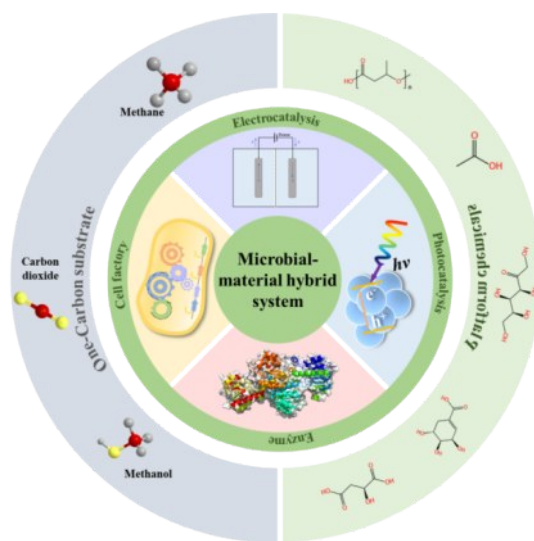
基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC2103500); 国家自然科学基金(2217281)

引用本文: 郭心怡, 郭树奇, 李曙伟, 焦子悦, 费强. 基于生物体-材料杂化体系的低碳生物合成的研究进展[J]. 合成生物学, 2024, 5. DOI: 10.12211/2096-8280.2024-073

Citation: GUO Xinyi, GUO Shuqi, LI Shuwei, JIAO Ziyue, FEI Qiang. Progress in Biological Entity-Material Hybrid System for Low-Carbon Biosynthesis [J].

Synthetic Biology Journal, 2024, 5. DOI: 10.12211/2096-8280.2024-073

goals. Currently, the bioconversion process of low-carbon substrates still faces issues including low energy utilization efficiency and conversion rate, which have emerged as some of the main bottlenecks restricting its wide application. A biological-material hybrid system can harness renewable energy such as light energy or electricity to facilitate biocatalytic reactions and the synthesis of target products, thereby offering novel opportunities for low-carbon biomanufacturing development. Research on biocompatible photosensitive materials such as semiconductor materials, dyes, and polymer materials, as well as the construction of microbial electrochemical systems, enable low-carbon bioconversion technology to break through the limitation of insufficient energy supply in endogenous metabolic processes, therefore they have wide application prospect and development potential. Based on the emerging technology of renewable energy-driven biological conversion of low-carbon substrates, this review first explores the relevant technologies and methods for capturing energy from sustainable energy through photocatalytic materials or electrode materials. Furthermore, combined with the application examples of light/electricity-driven biological entity-material hybrid systems in the synthesis of various chemicals under different materials and electron transfer mechanisms, the effects and latest research progress of hybrid systems on cellular energy supply, substrate conversion efficiency, and synthesis of energy-consuming products were deeply analyzed. Finally, the challenges faced by hybrid systems in the synthesis of low-carbon footprint chemicals, such as photogenerated electron-hole recombination and low electron transfer efficiency at the biological solid-material interface, are outlined, and feasible solutions and application prospects are proposed.



Keywords: biological entity-material hybrid system; biocatalysis; low-carbon synthesis; renewable energy sources; supply of reducing power

随着全球人口的持续增长和经济扩张，人们对化石燃料的需求出现了前所未有的激增，由此引发的气候变化已成为人类社会面临的最严峻的非传统安全问题及重大挑战^[1]。开发绿色低碳的合成路线，以可持续、可再生的生物产品替代制造过程碳排放高、非环境友好的传统化工产品是一种极具应用潜力的发展路径^[2]。在此过程中，

有研究发现一些微生物可以天然地利用二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)、甲醇等一碳底物作为原料，以工程生物系统作为工具进行低碳生物合成。这些原料不仅更加丰富和廉价，具有可再生的优势，还可以减少传统微生物发酵过程对糖基基质的依赖，不与粮食来源竞争，并且与碳减排目标相一致^[3]。

自然界中天然存在的微生物如微藻、嗜甲烷菌等，可以利用其高选择性天然代谢途径将温室气体等低碳原料转化为有机化合物^[4-6]。然而，天然生物体对这些低碳原料的固定、转化和利用是一个耗能过程，需消耗一定数量的还原当量。研究表明天然生物体所需还原力主要来自于光能、氢或还原性无机盐等，其可将电子传递到电子受体^[4-7]。这些过程的还原力获取效率受到电子源有限及电子传递效率慢等因素的限制^[5]，直接影响了底物的转化及化学品的生产。因此，对温室气体等低碳原料转化过程中的能量供给进行调控和优化已成为目前强化生物转化效率的研究热点。

非生物材料由于其较好的稳定性、催化效率和放大可行性，使其可以被定制化设计用以适应任何特定的环境^[8]。比如，非生物材料如半导体纳米材料等，具有易于调节的电子结构，因此能够通过设计控制其还原电位^[9]，使其作为低电位的化学供体将电子传递给微生物，从而为微生物催化反应提供足够的能量。利用非生物材料为细胞提供还原力，构建的微生物-材料杂化体系结合了非生物材料能够从可再生能源获取能量，以及生物催化具有的反应条件温和、选择性高以及长期稳定性好的特点，在驱动一碳原料生产化学品方面展现出显著的优势。同时，研究发现多种电活性微生物能够利用细胞膜与胞外环境交换电子，通过胞外电子转移途径摄取电子，实现可再生电力驱动生物合成^[10]。现阶段，生物体-材料杂化体系已被广泛用于将光能和电能转化为生物能，从而促进温室气体等低碳原料转化合成乙酸、法尼烯、聚羟基丁酸酯 (polyhydroxybutyrate, PHB) 等产品。本文主要介绍了近年来光/电驱动生物体-材料杂化体系在低碳生物合成增值化学品和燃料方面取得的成果，并结合生物体-材料杂化体系在生物合成领域的应用前景，探讨了体系构建和化学品生产等方面面临的机遇和挑战，展望了未来的发展方向。

1 基于光驱动的低碳生物合成

1.1 光驱动杂化体系机制

自然界中，植物、藻类和光合细菌可以将太

阳光吸收并转化为化学能^[11]。然而，自然条件下光合作用效率很容易达到饱和，过多的阳光会导致光损伤^[12]。由于光损伤修复过程中需要消耗能量，因而降低了太阳能转化率^[13]。为了提高光能利用效率，已有大量研究设计并开发了人工光合作用系统，使用光催化材料来捕获光能，模拟自然光合作用^[14-15]。

目前报道的光催化材料主要包括半导体材料、染料等，已被广泛用于光驱动生物体-材料杂化体系的生物合成过程。相比于单一生物体系，这些光催化材料具有更好的可设计性和更广的波长利用范围，但缺少选择性催化的能力^[16]。将光催化材料和天然生物体系相结合，构建的光驱动生物-材料杂化体系兼具光催化和微生物细胞/酶催化的优势，增强了体系催化效率、能量转换效率和可持续性，为可持续的物质生产带来了新的希望^[17]。基于此，本节主要介绍了酶-光催化材料杂化体系和微生物细胞-光催化材料杂化体系的主要机制以及其在转化一碳底物合成化学品方面的应用。

1.1.1 基于酶-光催化材料杂化体系的低碳生物合成

光催化材料能够与酶混合形成杂化体系，结合酶催化的显著立体选择性和区域特异性^[18]优势以及材料更广泛的光吸收能力，促进了光能驱动的底物还原、有机合成等反应，在太阳能到化学能转换以及物质低碳生物合成方面具有广阔的应用前景。酶-光催化材料杂化体系主要由工业酶催化模块和光催化模块组成。光催化模块中的光催化剂捕获并转化光能以产生光生电子，这些电子随后被转化为还原当量或直接转移到生物酶中以支持酶催化反应。根据酶催化模块中酶的还原反应机制，杂化体系可分为辅因子依赖型和非辅因子依赖型。前者的酶催化过程需要辅因子作为氢源，通过 $\text{NAD(P)}^+/\text{NAD(P)H}$ 分子的循环再生将两个模块连接起来。该过程的本质是电子从光催化剂转移到辅因子分子，辅因子分子通过在光催化和酶催化两个模块之间穿梭实现电子转移，从而辅助酶催化反应的进行 (图1)。Tomoyasu^[19]等人基于此开发了一种纳米多孔反应器，与甲酸脱氢酶 (formate dehydrogenase, FDH) 结合将 CO_2 转化为甲酸。该系统使得有机金属光催化剂 Ru

(bpy₃)²⁺、电子介质甲基紫精 (Methyl viologen, MV) 和脱氢酶能够在纳米孔中紧密吸附, 进而提高了通过光诱导 Ru(bpy₃)²⁺ 产生的光生电子在 MV 与酶之间的电子转移效率, 并使得 CO₂ 转换效率从 1% 提高到了 22%。而非辅因子依赖的模式下, 光催化剂与酶结合, 使光诱导电子可以直接转移到催化活性位点。这种直接电子传递过程减少了能量耗散, 电子传递效率更高。CdS 纳米晶体^[20]、锐钛矿 TiO₂^[21] 等材料已被证明可以通过直接将光诱导电子传递至酶催化活性位点从而驱动 CO₂ 还原。

1.1.2 基于细胞-光催化材料杂化体系的低碳生物合成

基于微生物细胞和光催化材料的杂化体系集成了微生物细胞自我复制、自我修复的特点, 同时结合细胞内天然代谢途径的选择性进行长碳链化学品合成, 为系统提供了稳定性和高拓展性, 可以更加有效地生产高附加值的产品^[23]。在光驱

动的细胞-材料杂化体系中, 光催化材料可以充当光吸收剂并产生光生电子, 微生物则利用这些电子完成复杂产物的合成代谢^[24]。目前, 半导体材料、染料和聚合物均可作为光催化材料与微生物结合制备微生物细胞-光催化材料杂化系统。如图 2 所示, 该杂化系统优势和特征在于其可利用光激发材料产生电子空穴对, 而光生电子直接或间接地转移到微生物中提供生物还原力, 最终促进微生物胞内代谢合成目标产物^[25]。

光敏剂与细胞间的电子转移机制由于二者间不同的结合方式而有所区别 (图 2)。当光敏剂在细胞外时, 需要通过电子介质来转移电子 (图 2a)。Honda^[27] 等人开发了一种以锐钛矿型 TiO₂ 作为光敏剂, 以 MV 作为电子介质, 与工程改造的大肠杆菌组成杂化产氢的系统, 体系产氢速率达 0.52 μmol/min, 同时将连续产氢系统的稳定性提高到了酶-材料杂化体系的 2 倍。Sakimoto^[25] 等人使用硫化镉 (CdS) 纳米材料构建了非光合细菌热醋

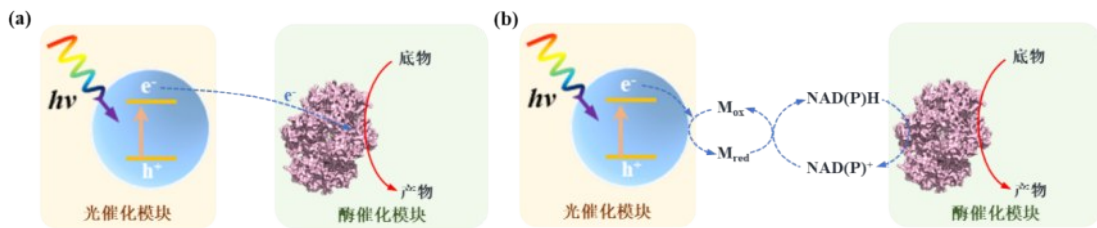


图 1 光驱动酶-材料杂化体系中电子传递机制 (a) 直接电子转移模式; (b) 间接电子转移模式。(M_{ox}: 氧化介质, M_{red}: 还原介质)^[22]

Fig. 1 Electron transport mechanism in light-driven material-enzyme hybrid system. (a) Direct electron transfer between cell and electrode; (b) Indirect electron transfer between cell and electrode. (M_{ox}: oxidized mediator, M_{red}: reduced mediator)

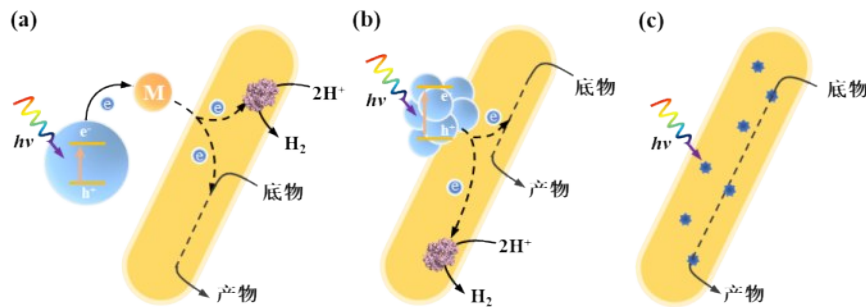


图 2 光驱动微生物-材料杂化系统中材料-微生物杂化形式及相应电子转移机制。材料分别分散在细胞外部 (a), 结合在细胞表面 (b) 或分布在细胞内部 (c) (M: 电子介质)^[26]

Fig. 2 Material-microbial hybrid forms and corresponding electron transfer mechanisms in light-driven material-microbial hybrid systems. Materials are distributed outside the cell (a), adsorbed on the cell surface (b) or distributed inside the cell (c). (M: electron mediator)

穆尔式菌 (*Moorella thermoacetica*)-CdS 杂化系统, 该系统中纳米材料吸附于细胞表面 (图 2b), 产生的电子转移至胞内用于从 CO₂ 到乙酸的生产, 其效率和产量与自然光合作用相当。然而, 由于大多数生物催化反应都是在细胞质中进行, 电子穿梭介质进入细胞质将造成额外的能量消耗。为了减少跨膜运输造成的能量损失, Zhang^[28] 等人以金纳米团簇 (AuNCs) 作为可以被微生物摄取至胞内的光敏剂与 *M. thermoacetica* 相结合 (图 2c)。在这种模式下, 由于光敏剂在胞内产生作用, 规避了细胞膜结合形式下缓慢的电子传递以及能量消耗。同时 AuNCs 还可以作为活性氧 (reactive oxygen species, ROS) 抑制剂, 以提高体系中微生物的生存率。最终该体系的乙酸产量较 *M. thermoacetica*-CdS 杂化体系提高了 30%, 量子产率提高了 33%。目前, 材料表面光生电子和空穴易复合的问题是杂化体系中半导体光催化材料研究的重点问题之一^[29]。通过设计光催化材料的纳米结构, 利用晶体缺陷捕获光生电子从而延长其存在时间是一种行之有效的策略^[30]; 此外, 选择光稳定性更高的催化材料以及适当的尺寸、材料表面电荷和配体等, 可以进一步扩展材料的吸收光谱, 使入射光通量与吸收光通量和酶转化率更好地匹配, 提高光能到化学能的转化效率^[31]。外源添加 MV、甲醇、三乙醇胺等材料作为牺牲剂也能够有效地捕获光催化过程中产生的空穴, 减少光生电子-空穴的复合, 从而促进电荷分离^[32], 以达到强化电子转移效率、减少能量损耗的目的。

除上述半导体材料外, 一些染料和具有半导体特性的聚合物也被开发用于光驱动杂化体系^[33-36]。王树^[34] 团队将一种合成的捕光聚合物 PBF [poly (boron-dipyrromethene-co-fluorene)] 添加到蛋白核小球藻 (*Chlorella pyrenoidosa*) 中, 加速了小球藻的光合电子传递, 使得胞内氧、三磷酸腺苷 (adenosine triphosphate, ATP) 和还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸 (nicotinamide adenine dinucleotide phosphate, NADPH) 的水平分别增加了 120%、97% 和 76%, 光合作用关键酶 Rubisco 的活性提高了 1.5 倍。Tremblay^[36] 等人在研究中采用类石墨相氮化碳 (graphitic carbon nitride, g-C₃N₄) 与非光合细菌真养罗氏菌

(*Ralstonia eutropha*) 进行杂化光合作用, 将从 CO₂ 中生产的生物塑料 PHB 的产量增加了 1 倍。然而, 染料及聚合物材料由于其生物相容性较差、难以调节以及还原能力较弱等原因, 目前相关的研究相对较少。

1.2 光驱动杂化体系的应用

微生物合成法具有选择性高、反应条件温和、能耗低、环境友好等优点。不同的光驱动生物体-材料杂化体系可以基于微生物代谢特征或工业酶催化反应, 实现不同目标产物的生产 (表 1)。

乙酸是一种重要的工业原料, 可以被用于生产乙酸乙烯酯, 并进一步用于制备乙烯基塑料、粘合剂、纺织整理剂和乳胶漆。利用微生物生产乙酸, 具有特异性高、成本低的特点。在光驱动的光敏材料-微生物杂化体系中, 微生物可以高效地利用从光能转化生成的化学能, 固定 CO₂ 生成乙酸。Sakimoto^[25] 等人使用 CdS 半导体材料与非光合细菌杂化, 验证了将光能转化为化学能并实现碳固定的概念, 利用 *M. thermoacetica* 实现了从 CO₂ 到乙酸的连续生产。Jin^[37] 等人将 CdS 与乙醇梭菌 (*Clostridium autoethanogenum* DSM10061) 结合, 构建的光驱动杂化体系可以在光照下积累 12.1 mM 乙酸, 是光照不足条件下的 6 倍。此外, 研究人员^[47-48] 尝试了更换半导体材料或使用不同微生物构建并优化光驱动杂化体系以合成乙酸 (表 2), 为体系的进一步开发提供了思路。

甲醇是一种工业应用广泛的化学能源, 如用于制备燃料混合物、生产各种燃料和平台化学品等^[49]。基于光催化材料的杂化体系已经实现了光驱动甲醇合成。Ji^[42] 等人报道了一种集成的人工光合作用系统, 通过静电驱动的空心纳米纤维对氧化还原酶、NAD(H) 辅因子以及三种催化 CO₂ 级联还原为甲醇的脱氢酶进行精确排列和集成, 从而强化化学物质和光激发电子在光捕获材料与生物酶界面之间的传递, 实现甲醇高效持续的生产。受到类囊体结构和功能的启发, Zhang^[43] 等人使用 CDs 量子点修饰鱼精蛋白-TiO₂ 微胶囊内壁制备了一种人工类囊体, 在保护甲酸脱氢酶、甲醛脱氢酶等生物催化剂免受 ROS 影响的同时,

表1 光驱动生物体-材料杂化体系合成化学品

Tab. 1 Chemicals synthesized by light-driven material-microbial hybrid system

产品种类	原料	产品	材料	菌种	产品产率	量子产率	参考文献
有机酸	CO ₂	乙酸	CdS NPs	<i>Moorella thermoacetica</i>	0.1 mM/h	2.44 ± 0.62%	[25]
			CdS NPs	<i>Clostridium autoethanogenum</i>	12.1 mM	-	[37]
			AuNCs	<i>Moorella thermoacetica</i>	6.0 Mm/g/week	2.86 ± 0.38%	[28]
			PFP/PDI	<i>Moorella thermoacetica</i>	0.6 mM	1.6%	[33]
			MOF	<i>Moorella thermoacetica</i>	-	-	[38]
			CdS NPs	<i>Sporomusa ovata</i>	40.0 mM	16.8 ± 9%	[39]
			CO ₂	L-苹果酸	CdS NPs	<i>Escherichia coli</i>	1.5 mol/mol
葡萄糖	莽草酸	InP NPs	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	48.5mg/L	-	[41]	
生物醇	CO ₂	甲醇	poly(allylamine hydrochloride)	甲酸脱氢酶、甲醛脱氢酶、酵母醇脱氢酶	60.39 μM	-	[42]
			artificial thylakoid	甲酸脱氢酶、甲醛脱氢酶、酵母醇脱氢酶	99 Mm/h	0.66 ± 0.13%	[43]
			CdS-NPs	<i>Clostridium ljungdahlii</i> 、 <i>Acetobacterium woodii</i> 、 <i>Moorella thermoacetica</i> 、 <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0.4 g/L	-	[44]
				BM-TiO ₂	<i>Methylosinus trichosporium</i>	15761.0 μmol/g/h	-
萜类	CH ₄	甲醇	meso-Al ₂ O ₃	<i>Escherichia coli</i>	1816.0 mg/L	-	[30]
	TY培养基	法尼烯	Au NPs	<i>Chlorella zofingiensis</i>	10.7 mg/L	-	[45]
聚合物	CO ₂ /葡萄糖	PHB	g-C ₃ N ₄	<i>Ralstonia eutropha</i>	9.1 g/L	29.72% ± 5.53%	[36]
	CO ₂ /果糖	PHB	CdS NPs	<i>Cupriavidus necator</i>	0.6 mg/L	-	[46]

通过量子点和无定型 TiO₂ 的异质结构实现了高效的光生电子跨囊壁转移，并使系统 CO₂ 转化效率与天然绿色植物相当。Sheng^[50] 等人在此基础上加入甲基酵母，利用其细胞代谢过程实现甲醇的原位同化，打破酶杂化体系产物单一的局限，为复杂化学品的生产提供了可能性。除依赖于酶的 CO₂ 固定以外，基于微生物的杂化体系也被开发用于甲醇的生产。Kumar^[44] 等人采用硫化氢 (H₂S) 替代半胱氨酸 (Cysteine, Cys) 作为硫源合成 CdS 纳米材料，与多种电活性细菌 (electro active bacteria, EAB) 耦合建立杂化体系，将甲醇累积量提高到了 EAB-Cys-CdS 体系的近 2 倍。Bo^[4] 及其同事提出了一种基于板钛矿介孔二氧化钛和甲烷氧化菌 (*Methylosinus trichosporium* OB3b) 组成的光催化材料-微生物杂化体系。该体系在常温常压下具有良好的活性、选择性以及稳定性，并获得了最高达到 15 761±142 μmol/g/h 的甲醇产率，是相同条件下光催化 CH₄ 转化最佳效率的 5 倍。上述研究拓宽了光驱动微生物-材料杂化体系基于一碳

底物利用的产物范围，为多种化学品的生产提供了新的平台。

此外，基于光能的杂化体系还被开发用于长碳链化学品的生产。如前文所述，CdS 纳米颗粒被证实可以在 *M. thermoacetica* 中产生还原当量^[51]，基于此，Chen^[40] 及其团队将 CdS 纳米颗粒自组装模块整合在大肠杆菌中，为构建 CO₂ 封存途径提供还原当量，结果显示经工程改造的大肠杆菌碳回收率显著提高，且增加的 CO₂ 固定主要用于苹果酸的生产。由于光生电子-空穴复合是影响光催化杂化体系中电子转化效率的主要因素之一，因此延长光生电子存在时间可以有效提高光能转化效率。Yuan^[30] 等人利用晶体缺陷捕获电子以延长光生电子寿命。通过介孔 Al₂O₃ 吸收光能并以长寿命自由电子形式传递给工程大肠杆菌，提高大肠杆菌中 NADPH 含量，并将法尼烯产量提高了 100% 以上。Li^[45] 等人报道了微藻小球藻和金纳米颗粒 (AuNPs) 构成的杂化体系，证明了光驱动杂化体系下复杂天然生物产物类胡萝卜素的合成强化。

Guo^[41]等人将磷化铟(InP)纳米颗粒组装在基因工程改造后的酵母细胞上,使光合作用产生的还原力用于氧化还原辅因子NADPH的再生,并促进了NADPH依赖型产物莽草酸的合成,其产量比纯细胞体系提高了1倍。Rowe^[52]等人展示了一种通过MV将电子从有机光敏剂转移到非光合作用微生物 γ -变形杆菌(*Shewanella oneidensis* MR-1)中,并参与甲酸、乳酸及琥珀酸合成的策略。Xu^[46]、Tremblay^[36]等人分别使用光敏剂CdS纳米棒、 $g-C_3N_4$ 为钩虫贪铜菌(*Cupriavidus necator*)提供还原当量,前者将从果糖生产的PHB产量提高了1倍,后者则在自养条件下从CO₂获得了41.02 mg/L的PHB产量,相比黑暗条件提高了120%。

光驱动杂化体系为可再生能源利用、一碳原料转化和化学品生产提供了可持续的平台。总体而言,根据光催化材料-生物体杂化机制,杂化体系利用光能将低碳底物转化为化学品主要涵盖了即太阳能捕获、光生电子的跨膜传输等方面。目前,利用微生物表面矿化策略合成的CdS是构建杂化体系时使用最广泛的纳米材料之一^[44],但由微生物合成的CdS其尺寸结构很难被进一步调整以优化材料性能。因此具有特定特性的其他基于化学合成的材料如InP^[53]、有机框架材料^[54]、碘掺杂的水热碳化碳材料^[55]等也已被开发应用于杂化体系的构建,更好地平衡了纳米材料的太阳能捕获特性和光催化活性。而在电子跨膜传输的问题上,则可以通过改变纳米材料尺寸使其能够进入微生物细胞的胞质以减少电子传递空间距离并减少能量损耗,或对细胞表面以及材料表面进行修饰^[56-57]从而增强跨膜能量传递。未来,可以进一步从光催化材料的特性改良和生物体催化特性及代谢路径优化等方面入手,通过材料结构设计使其更匹配生物体催化过程的能量及反应过程需求,如降低杂化后产生的活性氧对微生物细胞的损伤、利用异质结构减弱电子与空穴间的复合作用等^[58];同时通过对微生物进行基因编辑或蛋白质工程,强化生物体对光生电子的摄取利用速率、实现材料的自组装与锚定,以及其代谢途径以扩大产物谱,减少副反应导致的能量损失^[59],有望进一步提高能量转化和目标产物合成的效率,搭建基于光能驱动的绿色高效的生物体-材料杂合反应平台。

2 基于电驱动的低碳生物合成

2.1 电驱动杂化体系机制

电能是一种被广泛使用且高效的能源形式,可以通过包括光伏电池、风力发电和水力发电等多种可再生绿色能源转换技术生产获得。随着可再生电力变得更加丰富和廉价,通过电化学方法将CO₂转化为具有附加值的化学品引起了科学界广泛的关注^[60]。然而,电化学过程低选择性和低法拉第效率阻碍了其放大应用。生物催化由于具有高选择性、反应条件温和和易于实现碳链延伸等优势,成为一种极具前景的CO₂催化转化及高值化利用策略^[61]。众所周知,C=O键的化学惰性使得CO₂的还原需要丰富的能量输入^[62],采用电化学系统为CO₂的生物还原供能,利用二者的良好互补性,可以实现高价值产品的高效合成。

2.1.1 基于酶-电催化材料杂化体系的低碳生物合成

近年来,酶-电催化杂化体系(Enzymatic electrocatalysis system, EES)受到广泛关注,其主要优势在于酶在温和反应条件下具有的高选择性和催化效率。通常,酶-电催化杂化体系是通过酶的催化中心和电极之间电子的直接或间接转移来完成的(图3)。在该过程中,电化学的主要功能是实现辅因子的再生^[63]。在直接电子转移中,电子直接从电极传递到酶的活性中心。由于电子传递速率与距离相关,这种方法通常更利于活性中心靠近蛋白质表面的酶提高催化活性;而间接电子传递是酶和电极之间进行电子转移的最简单和最常见的方法,该过程依靠电子介质在酶活性中心和电极之间传递电子^[64]。经过设计的电-酶杂化体系可以通过可再生电力驱动CO₂的还原过程,有着广泛的应用前景。

2.1.2 基于细胞-电催化材料杂化体系的低碳生物合成

用电能为生物代谢过程供能始于电营养细菌的发现^[65],这些细菌可以通过胞外电子传递链与环境进行电子交换,并获取还原力^[66]。研究者们根据此特性,设计了微生物电化学系统(Microbial electrochemical systems, MES),使得微生物可以

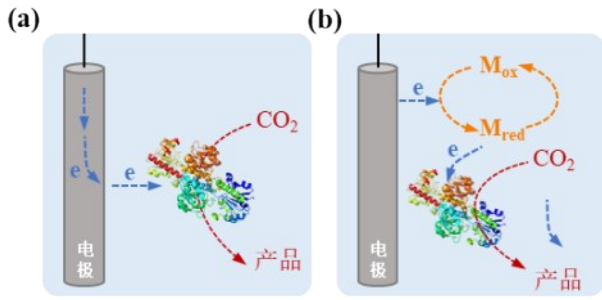


图3 电驱动酶-材料杂化体系中电极-微生物杂化形式及相应电子传递机制。(a) 直接电子转移模式；(b) 间接电子转移模式 (M_{ox} : 氧化介质, M_{red} : 还原介质)

Fig. 3 Enzyme-electrode hybrid forms and corresponding electron transport mechanisms in electrically driven material-microbial hybrid system. (a) Direct electron transfer between cell and electrode; (b) Indirect electron transfer between cell and electrode. (M_{ox} : oxidized mediator, M_{red} : reduced mediator)

将电能转化为化学能。该系统兼具了电化学和生物催化的优势,使其具有更好的长期稳定性以及能够合成比单一电/热催化更长碳链的有机产品^[67]。过去二十年内,关于MES的研究涵盖了水处理^[68]、化学合成/催化^[69]等不同领域。本文将重点介绍MES在化学品合成方面的应用。

MES的基本原理依赖于微生物将电能转换为化学能的能力。在MES系统中,电极作为电子供体,微生物在电极表面或电解质中将低碳原料催化转化为高价值的化学品。典型的MES由两个室组成,即非生物阳极室和生物阴极室,并由质子交换膜隔开(图4)^[70]。在反应过程中,质子从阳极室迁移到阴极室,电子通过外部电路转移到阴

极。阴极室中的电子和质子或能量载体通过生物催化剂结合,主要生产挥发性脂肪酸。

电子从阴极到微生物的转移效率在MES系统中至关重要。该过程涉及两种机制,包括直接电子转移(direct electron transfer, DET)和间接电子转移。当微生物与阴极存在直接接触时,通常发生DET或由氢气(H_2)介导的电子转移,电子可以通过细胞色素c(cytochrome c, Cyt c)等氧化还原活性蛋白直接被细胞接收^[71-72]。当细胞悬浮于阴极电解液而非直接与阴极接触时,电子转移通过大量电子穿梭供体介导。介体可以由微生物本身合成,例如吩嗪和黄素衍生物^[73],也可以外部添加,如醌和甲基紫精^[74],以强化电子传递过程。在后一种情况下,外部添加到电子介体可能对微生物产生毒性作用。

微生物与电极间的低电子传递效率是MES技术面临的主要瓶颈之一,原因包括微生物与电极界面不匹配、电子传递机制不明确等^[75],导致微生物电合成过程的成本大大增加,使得这种电驱动的微生物合成方法的经济可行性存在问题^[76];现阶段报道的天然具有电活性的微生物种类较为有限,且仅能产生 CH_4 或乙酸等短碳链产物,也限制了电驱动杂化体系的产物谱和应用。因此,除了依赖于电化学微生物的电极-微生物耦合体系外,人们进一步开发了电化学和微生物过程解耦的电生物系统。

在解耦系统中,电化学过程和微生物过程是独立运行的(图5)^[77],利用电催化产生的中间产

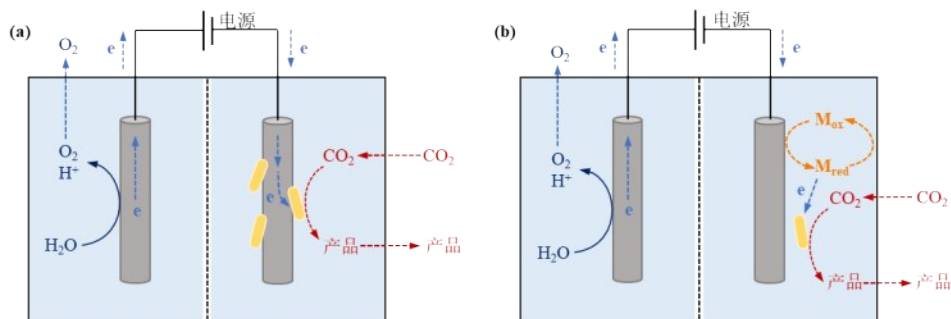


图4 电驱动微生物-材料杂化体系中电极-微生物杂化形式及相应电子传递机制。(a) 直接电子转移模式；(b) 间接电子转移模式 (M_{ox} : 氧化介质, M_{red} : 还原介质)

Fig. 4 Microbe-electrode hybrid forms and corresponding electron transport mechanisms in electrically driven material-microbial hybrid system. (a) Direct electron transfer between cell and electrode; (b) Indirect electron transfer between cell and electrode. (M_{ox} : oxidized mediator, M_{red} : reduced mediator)

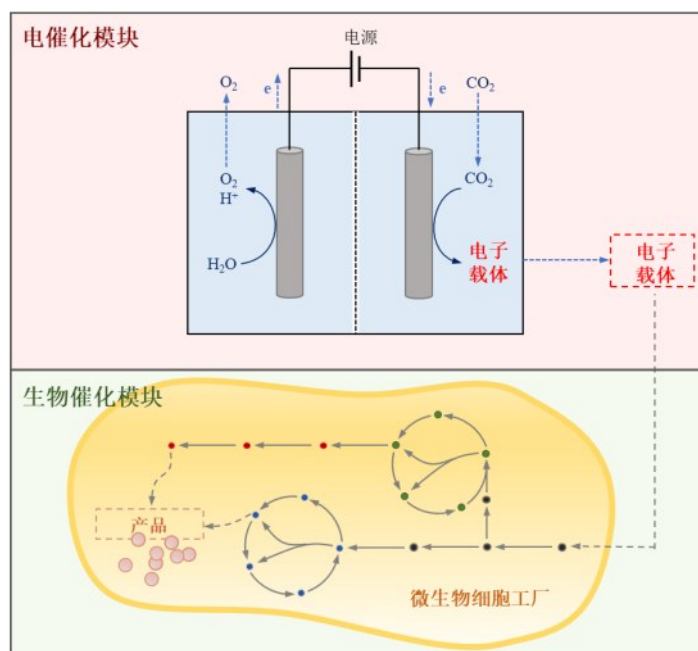


图5 空间解耦的电化学-微生物系统实现低碳生物合成

Fig. 5 Spatially decoupled electrochemical-microbial systems enable low carbon biosynthesis.

物作为电子载体提供给可培养的微生物（或细胞工厂），规避了电极和微生物之间的电子传递问题，同时扩大了微生物细胞工厂的可选范围，将电催化反应的高效性和生物发酵的高选择性结合起来提高产品的多样性。这种模式下，两种工艺的生产速率和能量转换效率可以单独进行优化调整，同时提高了细胞工厂选择的灵活性，扩充了产物谱范围。电子载体的选择及其能否实现高效转化是影响电化学-微生物系统生产效率的重要因素。乙酸盐^[78]和甲醇^[79]由于其可溶性以及微生物可利用性而被作为电子载体进行CO₂的转化和进一步发酵。但前者在细胞膜上的扩散可能导致不必要的损耗，影响产物转化率；后者则可能在参与微生物代谢过程时产生有毒中间产物甲醛。因此，仍然需要对微生物进行工程改造以提高对pH、底物等的耐受性，或对工艺进行设计来进一步优化电化学-微生物系统的生产效率。

2.2 电驱动杂化体系开发与应用

电驱动的微生物-材料杂化体系被广泛应用于CO₂的固定与转化，其中CO₂的甲烷化因具有较高的燃烧值，同时可通过微生物转化等方法进一步被转化为其他高值化学品，具有巨大的应用潜

力^[80-81]。一些产甲烷古菌可以通过上述直接/间接两种形式利用从电极传递给细胞的电子将CO₂转换为CH₄。相关研究已实现了多种基于产甲烷菌的电催化生物转化体系，并深入研究了H₂介导下电驱动CH₄生成过程中电微生物生理学，验证了纯培养条件下的产甲烷细菌在电反应器中的长周期应用^[82-84]。此外，目前也有相关研究尝试对天然固氮菌中的固氮酶进行改造，使其具有催化CO₂转化为CH₄的能力^[85]。基于这些研究，未来有望将上述微生物作为电驱动转化CO₂生成CH₄的候选细胞工厂。

乙酸也是电驱动微生物-材料杂化体系在应用中的另一类重要产品^[86]。乙酸的工业前景及应用价值前文已经进行介绍，此处着重介绍电能驱动下的乙酸生物合成体系的搭建。对生物阴极室中的电极材料进行修饰，或使用纳米粒子等材料对细胞进行修饰是有效提高杂化体系催化效率的方案。前者可以通过提高电极表面亲水性以及扩大阴极的比表面积提高微生物在电极上的吸附性^[87-88]，或是通过调节电极的导电性和化学稳定性，降低电极与微生物界面电阻，提高电子传递效率来改善体系的电催化性能^[89]；后者则可以诱导细胞释放更多含有Cyt c的胞外聚合物，改善微

生物的电化学性能,促进胞外电子转移过程,最终实现高效的产物合成^[90]。目前,对细胞进行修饰的策略在一碳底物转化合成化学品方面的报道较为有限,仍待进一步开发。而生物代谢工程策略可以通过增加底物转化速率以及扩大代谢产物,来提高杂化体系的经济性和应用范围。在利用纯培养的微生物搭建的体系中,*S. ovata*是乙酸产率最高的微生物之一^[91],使用生物方法对*S. ovata*进行适应性进化,可以使其更快地进行自养代谢并将CO₂转化为有机化学品^[92]。通过改变杂化体系中微生物的种类或对微生物进行工程改造,电驱动杂化体系还可以被用于合成一些长碳链化学品。例如将杂化体系中微生物更换为^[93]一种可天然合成PHB的微生物真养罗氏菌(*Ralstonia eutropha*),结合代谢工程改造,该菌株可用于积累异丙醇、异丁醇和3-甲基-1-丁醇等化学品,使得系统中累积生成了700 mg/L的PHB和600 mg/L的杂醇,CO₂还原效率约为50%。该系统的效率远超自然光合作用,可达到天然植物系统的10倍,为光转化电能驱动的化学品生产提供了一个平台。

此外,空间解耦的电催化过程和生物过程相结合,利用可再生电力从CO₂生产甲酸、乙酸等电子载体,可以通过微生物进一步将电子载体转化为糖类以及其他长链化学品^[78, 94-96]。Liu^[96]等人设计了一种混合电催化-生物催化的系统,耦合光伏驱动的电催化和五酶级联平台,实现了从CO₂到L-山梨糖的生产,转化效率达到3.5%,是自然界光化学合成效率的3倍;Xia^[78]的团队采用电催化将CO₂转化为高纯度乙酸,并进一步通过工程改造的酿酒酵母将乙酸转化为葡萄糖和C₈-C₁₈的长链游离脂肪酸,解决了耦合模式下适用微生物范围狭窄导致产品受限的问题,验证了该策略在合成更长链化学品方面的广泛适用性。筛选气液传质效率更快、电子经济性更高且对微生物毒性更低的中间体作为电子载体,可以进一步提高两个模块间的适配性;对微生物的混合系统中微生物过程使用的细胞工厂进行编辑改造,使微生物对电子载体的周转速率与电催化模块的反应速率相匹配,同时可以将产物范围扩增至其他长链化合物,为电能驱动的微生物低碳合成提供更多可能。

3 基于光电混合驱动的低碳生物合成

近年来,在光催化-微生物杂化体系和电催化-微生物杂化体系的基础上,还发展出了光电混合驱动的生物催化系统。在光电混合驱动的情况下,避免了单一利用太阳能所面临的反应间歇性和分散性问题,杂化体系可以在光催化模块中直接从太阳能获得能量,并在电催化模块中将光能储存为电能,并持续为生物催化供应电子,以实现不间断地产物合成,使系统具有更好的稳定性和可持续性^[97]。硅纳米线是光电混合驱动的体系中常用的光伏电极材料之一,其更大的表面积使得细菌与电极间拥有更大的接触界面,从而提高了电荷的传递速率^[98]。对纳米材料进行适当的改性,可以更好地与微生物进行适配。如Zhang^[97]等人,在NiO纳米材料外部附着一层聚多巴胺层,有效地实现了细菌在电极表面的大量粘附,并建立了更高效的电荷转移通道。目前,光电混合系统已被开发用于固定CO₂合成乙酸盐、正丁醇以及PHB等产品^[99-100]。未来,通过光伏电极材料与微生物之间的界面工程,以及对杂化体系中的微生物进行代谢工程改造,有望实现基于光电协同驱动的更稳定、可持续的绿色化学品生产。

4 展望

目前,可再生光/电等清洁能源驱动的生物体-材料杂化体系已经用于转化低碳原料生产多种化学品,其中包括甲醇、短链杂醇、乙酸,以及依赖于还原力供给的长链化合物等。此外,结合光/电催化材料与代谢工程改造的微生物,也实现了异丙醇、糖类和脂肪酸等复杂化学品的合成,进一步扩展了该体系在多样化产品制造中的应用范围。

对于光驱动体系而言,提升材料的光能转换效率、确保其生物相容性,以及增强系统的稳定性和可持续性,仍是未来研究的关键点。同时,在杂化体系的构建中,材料如何影响微生物细胞内的电子传递机制,尚待深入探究。这一点对于提高光生电子转化为生物可利用能量的效率,进

而促进微生物合成目标产物，具有重要的影响。在电驱动杂化体系的优化过程中，同样面临着电子转移效率的问题，这限制了体系工艺的优化和进一步的开发应用。因此，揭示杂化体系中微生物的电子利用机制，对于构建高效的能量转化和利用平台至关重要。此外，电驱动杂化体系在化学品的合成方面，大多依赖于电活性微生物的代谢特性，因此能够合成的产品种类也相对有限。为了突破这些限制，在电驱动杂化体系的基础上，进一步开发电催化与生物催化过程空间解耦的新型低碳生物合成策略，是一种充满潜力的研究方向。然而，该策略的未来实施同样需解决一系列挑战，包括选择最佳的中间电子载体、高效分离电催化过程的产物，以及验证其在大规模应用中的可行性及经济性等问题。借助前沿的合成生物技术对细胞工厂进行代谢工程改造，不仅能提升生物催化中关键酶的周转效率，还能扩展杂化体系的产物谱系，打造出更具应用潜力的化学品生产平台。通过设计关键酶或基于材料-微生物间的电子传递机制重构微生物的固碳途径，利用适应性实验室进化技术培育出能耐受高浓度底物的菌株，以及调控微生物代谢途径中的碳通量和能量流向，可以有效引导更多底物转化为目标化学品，实现更高的转化率和产品浓度。

针对生物体-材料杂化体系在低碳生物合成工业生产中的应用，未来的研究需进一步评估体系的放大生产可行性、成本效益及设备安全性，从而全面推进基于光能和电能的化学品高效生产，这将为绿色低碳生物合成、碳循环经济的构建以及生物制造新质生产力的发展提供创新思路。

参 考 文 献

- [1] Wen D, Fang W, Liu Y, et al. Valorization of carbon dioxide with alcohols[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(7): 109394.
- [2] Su H, Lin J. Biosynthesis pathways of expanding carbon chains for producing advanced biofuels[J]. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, 2023, 16(1): 109.
- [3] Zhang C, Ottenheim C, Weingarten M, et al. Microbial utilization of next-generation feedstocks for the biomanufacturing of value-added chemicals and food ingredients[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10.
- [4] Bo C, Liu J, Zhang Y, et al. Effective photocatalytic methane oxidation over the TiO₂/methanotrophs system[J]. *Nano Today*, 2023, 52: 101938.
- [5] 伊晓峰, 吴见平, 王远鹏. 半导体纳米材料介导微生物固定CO₂研究进展[J]. *应用与环境生物学报*, 2023, 29(4): 795-802.
- [6] Li A, Cao X, Fu R, et al. Biocatalysis of CO₂ and CH₄: Key enzymes and challenges[J]. *Biotechnology Advances*, 2024, 72: 108347.
- [7] Fang Z, Tang Y J, Koffas M A. Harnessing electrical-to-biochemical conversion for microbial synthesis[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2022, 75: 102687.
- [8] Li J, Tian Y, Zhou Y, et al. Abiotic-biological hybrid systems for CO₂ conversion to value-added chemicals and fuels[J]. *Transactions of Tianjin University*, 2020, 26(4): 237-247.
- [9] Hamby H, Li B, Shinopoulos K E, et al. Light-driven carbon-carbon bond formation via CO₂ reduction catalyzed by complexes of CdS nanorods and a 2-oxoacid oxidoreductase [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(1): 135-140.
- [10] Li J, Han H, Chang Y, et al. The material-microorganism interface in microbial hybrid electrocatalysis systems[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(13): 6009-6024.
- [11] Proppe A H, Li Y C, Aspuru-Guzik A, et al. Bioinspiration in light harvesting and catalysis[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(11): 828-846.
- [12] Zavafer A, Cheah M H, Hillier W, et al. Photodamage to the oxygen evolving complex of photosystem II by visible light[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 16363.
- [13] Murata N, Nishiyama Y. ATP is a driving force in the repair of photosystem II during photoinhibition[J]. *Plant, Cell & Environment*, 2018, 41(2): 285-299.
- [14] Liu H, Cheng M, Liu Y, et al. Single atoms meet metal-organic frameworks: collaborative efforts for efficient photocatalysis [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(9): 3722-3749.
- [15] Sun X, Huang H, Zhao Q, et al. Thin-layered photocatalysts[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(22): 1910005.
- [16] Hawkins A S, Mcternan P M, Lian H, et al. Biological conversion of carbon dioxide and hydrogen into liquid fuels and industrial chemicals[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2013, 24(3): 376-384.
- [17] Yang N, Tian Y, Zhang M, et al. Photocatalyst-enzyme hybrid systems for light-driven biotransformation[J]. *Biotechnology Advances*, 2022, 54: 107808.
- [18] Chen K, Arnold F H. Engineering new catalytic activities in enzymes[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(3): 203-213.
- [19] Noji T, Jin T, Nango M, et al. CO₂ photoreduction by formate dehydrogenase and a Ru-complex in a nanoporous glass reactor [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(4): 3260-3265.
- [20] Chaudhary Y S, Woolerton T W, Allen C S, et al. Visible light-driven CO₂ reduction by enzyme coupled CdS nanocrystals[J].

- Chemical Communications, 2011, 48(1): 58-60.
- [21] Woolerton T W, Sheard S, Reisner E, et al. Efficient and clean photoreduction of CO₂ to CO by enzyme-modified TiO₂ nanoparticles using visible light[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(7): 2132-2133.
- [22] Li S, Shi J, Liu S, et al. Molecule-electron-proton transfer in enzyme-photo-coupled catalytic system[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2023, 44: 96-110.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] Song J, Lin H, Zhao G, et al. Photocatalytic material-microorganism hybrid system and its application—a review[J]. Micromachines, 2022, 13(6): 861.
- [27] Honda Y, Watanabe M, Hagiwara H, et al. Inorganic/whole-cell biohybrid photocatalyst for highly efficient hydrogen production from water[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 210: 400-406.
- [28] Zhang H, Liu H, Tian Z, et al. Bacteria photosensitized by intracellular gold nanoclusters for solar fuel production[J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(10): 900-905.
- [29] Jiang Z, Wang B, Yu J C, et al. AgInS₂/In₂S₃ heterostructure sensitization of *Escherichia coli* for sustainable hydrogen production[J]. Nano Energy, 2018, 46: 234-240.
- [30] Wang J, Chen N, Bian G, et al. Solar-driven overproduction of biofuels in microorganisms[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(32): e202207132.
- [31] Ding Y, 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.
- [32] Kumaravel V, Imam M D, Badreldin A, et al. Photocatalytic hydrogen production: Role of sacrificial reagents on the activity of oxide, carbon, and sulfide catalysts[J]. Catalysts, 2019, 9(3): 276.
- [33] Gai P, Yu W, Zhao H, et al. Solar-powered organic semiconductor-bacteria biohybrids for CO₂ reduction into acetic acid[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(18): 7224-7229.
- [34] 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.
- [35] Qi R, 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.
- [36] Tremblay P L, Xu M, Chen Y, et al. Nonmetallic abiotic-biological hybrid photocatalyst for visible water splitting and carbon dioxide reduction[J]. iScience, 2020, 23(1): 100784.
- [37] Jin S, Jeon Y, Jeon M S, et al. Acetogenic bacteria utilize light-driven electrons as an energy source for autotrophic growth[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021, 118(9): e2020552118.
- [38] Ji Z, Zhang H, Liu H, et al. Cytoprotective metal-organic frameworks for anaerobic bacteria[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018, 115(42): 10582-10587.
- [39] He Y, Wang S, Han X, et al. Photosynthesis of acetate by *Sporomusa ovata* - CdS biohybrid system[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(20): 23364-23374.
- [40] HU G, LI Z, MA D, et al. Light-driven CO₂ sequestration in *Escherichia coli* to achieve theoretical yield of chemicals[J]. Nature Catalysis, 2021, 4(5): 395-406.
- [41] 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.
- [42] Ji X, Su Z, Wang P, et al. Integration of artificial photosynthesis system for enhanced electronic energy-transfer efficacy: A case study for solar-energy driven bioconversion of carbon dioxide to methanol[J]. Small, 2016, 12(34): 4753-4762.
- [43] Zhang S, Shi J, Sun Y, et al. Artificial thylakoid for the coordinated photoenzymatic reduction of carbon dioxide[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(5): 3913-3925.
- [44] Kumar M, Sahoo P C, Srikanth S, et al. Photosensitization of electro-active microbes for solar assisted carbon dioxide transformation[J]. Bioresource Technology, 2019, 272: 300-307.
- [45] Li X, Sun H, Mao X, et al. Enhanced photosynthesis of carotenoids in microalgae driven by light-harvesting gold nanoparticles[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(20): 7600-7608.
- [46] Xu M, Tremblay P L, Ding R, et al. Photo-augmented PHB production from CO₂ or fructose by *Cupriavidus necator* and shape-optimized CdS nanorods[J]. Science of The Total Environment, 2021, 753: 142050.
- [47] Sakimoto K K, Zhang S J, Yang P. Cysteine-cystine photoregeneration for oxygenic photosynthesis of acetic acid from CO₂ by a tandem inorganic-biological hybrid system[J]. Nano Letters, 2016, 16(9): 5883-5887.
- [48] Cestellos-Blanco S, Zhang H, Yang P. Solar-driven carbon dioxide fixation using photosynthetic semiconductor biohybrids[J]. Faraday Discussions, 2019, 215(0): 54-65.
- [49] Zhang H, Wang L, Pérez-Fortes M, et al. Techno-economic optimization of biomass-to-methanol with solid-oxide

- electrolyzer[J]. *Applied Energy*, 2020, 258: 114071.
- [50] Sheng Y, Guo F, Guo B, et al. Light-driven CO₂ reduction with a surface-displayed enzyme cascade - C₃N₄ Hybrid[J]. *ACS Synthetic Biology*, 2023, 12(9): 2715-2724.
- [51] Wei W, Sun P, Li Z, et al. A surface-display biohybrid approach to light-driven hydrogen production in air[J]. *Science Advances*, 2018, 4(2): eaap9253.
- [52] Rowe S F, Le Gall G, Ainsworth E V, et al. Light-driven H₂ evolution and C=C or C=O bond hydrogenation by *Shewanella oneidensis*: A versatile strategy for photocatalysis by nonphotosynthetic microorganisms[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(11): 7558-7566.
- [53] Liu K, Wang F Q, Liu K, et al. Light-driven progesterone production by InP-(*M. neoaurum*) biohybrid system[J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2022, 9(1): 93.
- [54] Zhao Q, Li Y, Shen B, et al. UiO-66-mediated light-driven regeneration of intracellular NADH in *Clostridium tyrobutyricum* to strengthen butyrate production[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(8): 3405-3415.
- [55] Xiao K, Tsang T H, Sun D, et al. Interfacing iodine-doped hydrothermally carbonized carbon with *Escherichia coli* through an "add-on" mode for enhanced light-driven hydrogen production[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(21): 2100291.
- [56] Wang B, Jiang Z, Yu J C, et al. Enhanced CO₂ reduction and valuable C₂⁺ chemical production by a CdS-photosynthetic hybrid system[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(19): 9296-9301.
- [57] Ye J, Yu J, Zhang Y, et al. Light-driven carbon dioxide reduction to methane by *Methanosarcina barkeri*-CdS biohybrid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 257: 117916.
- [58] Zhou Z, Li Y, Li M, et al. Efficient removal for multiple pollutants via Ag₂O/BiOBr heterojunction: A promoted photocatalytic process by valid electron transfer pathway[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(10): 2698-2704.
- [59] Liang J, Xiao K, Wang X, et al. Revisiting solar energy flow in nanomaterial-microorganism hybrid systems[J]. *Chemical Reviews*, 2024.
- [60] Overa S, Ko B H, Zhao Y, et al. Electrochemical approaches for CO₂ conversion to chemicals: A journey toward practical applications[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(5): 638-648.
- [61] Chiranjeevi P, Bulut M, Breugelmans T, et al. Current trends in enzymatic electrosynthesis for CO₂ reduction[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2019, 16: 65-70.
- [62] Lu Y C, Song W, An D, et al. Designing compartmentalized hydrogel microparticles for cell encapsulation and scalable 3D cell culture[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 3(3): 353-360.
- [63] Long C J, He Y H, Guan Z. Emerging strategies for asymmetric synthesis: Combining enzyme promiscuity and photo-/electro-redox catalysis[J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2023, 12(2): e202200685.
- [64] Cadoux C, Milton R D. Recent enzymatic electrochemistry for reductive reactions[J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(9): 1974-1986.
- [65] Logan B E, Rossi R, Ragab A, et al. Electroactive microorganisms in bioelectrochemical systems[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2019, 17(5): 307-319.
- [66] 焦子悦, 黄小涵, 郭树奇, 等. 微生物固碳的电子供给策略研究进展[J]. *生物工程学报*, 2022, 38(7): 2396-2409.
- [67] Bian B, Bajracharya S, Xu J, et al. Microbial electrosynthesis from CO₂: Challenges, opportunities and perspectives in the context of circular bioeconomy[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122863.
- [68] Combining metal-microbe and microbe-microbe dual direct electron transfer on Fe(0) -cathode of bio-electrochemical system to enhance anaerobic digestion of cellulose wastewater [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(6): 3106-3112.
- [69] Omar B, Abou-Shanab R, El-Gammal M, et al. Simultaneous biogas upgrading and biochemicals production using anaerobic bacterial mixed cultures[J]. *Water Research*, 2018, 142: 86-95.
- [70] Lovley D R. Powering microbes with electricity: direct electron transfer from electrodes to microbes[J]. *Environmental Microbiology Reports*, 2011, 3(1): 27-35.
- [71] Koch C, Harnisch F. What is the essence of microbial electroactivity?[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2016, 7.
- [72] Bond D R, Lovley D R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69(3): 1548-1555.
- [73] Marsili E, Baron D B, Shikharé I D, et al. *Shewanella* secretes flavins that mediate extracellular electron transfer[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(10): 3968-3973.
- [74] Harrington T D, Mohamed A, Tran V N, et al. Neutral red-mediated microbial electrosynthesis by *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, and *Zymomonas mobilis*[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 195: 57-65.
- [75] Lai B. Burning questions: Exploring the limits of microbial electrochemical technology for industrial biotechnological applications[J]. *Microbial Biotechnology*, 2024, 17(1).
- [76] Claassens N J, Cotton C A R, Kopljar D, et al. Making quantitative sense of electromicrobial production[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(5): 437-447.
- [77] Zheng T, Xia C. Electrifying biosynthesis for CO₂ upcycling [J]. *Trends in Chemistry*, 2023, 5(1): 7-10.
- [78] Zheng T, Zhang M, Wu L, et al. Upcycling CO₂ into energy-rich long-chain compounds via electrochemical and metabolic engineering[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(5): 388-396.
- [79] Tremblay P L, Zhang T. Electrifying microbes for the production of chemicals[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6 (MAR).

- [80] Kang N K, Chau T H T, Lee E Y. Engineered methane biocatalysis: strategies to assimilate methane for chemical production[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2024, 85: 103031.
- [81] 郭树奇, 焦子悦, 费强. 基于化学品生物合成的嗜甲烷菌人工细胞构建及应用进展[J]. *合成生物学*, 2021, 2(6): 1017-1029.
- [82] Kracke F, Deutzmann J S, Gu W, et al. In situ electrochemical H₂ production for efficient and stable power-to-gas electromethanogenesis[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(18): 6194-6203.
- [83] Bai Y, Zhou L, Irfan M, et al. Bioelectrochemical methane production from CO₂ by *Methanosarcina barkeri* via direct and H₂-mediated indirect electron transfer[J]. *Energy*, 2020, 210: 118445.
- [84] Fu Q, Kuramochi Y, Fukushima N, et al. Bioelectrochemical analyses of the development of a Thermophilic Biocathode catalyzing electromethanogenesis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 1225-1232.
- [85] Fixen K R, Zheng Y, Harris D F, et al. Light-driven carbon dioxide reduction to methane by nitrogenase in a photosynthetic bacterium[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(36): 10163-10167.
- [86] Bajracharya S, Srikanth S, Mohanakrishna G, et al. Biotransformation of carbon dioxide in bioelectrochemical systems: State of the art and future prospects[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356: 256-273.
- [87] Flexer V, Chen J, Donose B C, et al. The nanostructure of three-dimensional scaffolds enhances the current density of microbial bioelectrochemical systems[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(4): 1291-1298.
- [88] Katuri K P, Kamireddy S, Kavanagh P, et al. Electroactive biofilms on surface functionalized anodes: The anode respiring behavior of a novel electroactive bacterium, *Desulfuromonas acetexigens*[J]. *Water Research*, 2020, 185: 116284.
- [89] Wang X, Li X, Zhu Q. Electrocatalytic nanomaterials improve microbial extracellular electron transfer: A review[J]. *Applied Sciences*, 2024, 14(15): 6733.
- [90] Hou X, Huang L, Zhou P. Synergetic interaction of magnetic field and loaded magnetite for enhanced acetate production in biocathode of microbial electrosynthesis system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(10): 7183-7194.
- [91] Zhang T, Nie H, Bain T S, et al. Improved cathode materials for microbial electrosynthesis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 6(1): 217-224.
- [92] Tremblay P L, Höglund D, Koza A, et al. Adaptation of the autotrophic acetogen *Sporomusa ovata* to methanol accelerates the conversion of CO₂ to organic products[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 16168.
- [93] Liu C, Colón B C, Ziesack M, et al. Water splitting-biosynthetic system with CO₂ reduction efficiencies exceeding photosynthesis[J]. *Science*, 2016, 352(6290): 1210-1213.
- [94] Treece T R, Pattanayak S, Matson M M, et al. Electrical-biological hybrid system for carbon efficient isobutanol production[J]. *Metabolic Engineering*, 2023, 80: 142-150.
- [95] Lim J, Choi S Y, Lee J W, et al. Biohybrid CO₂ electrolysis for the direct synthesis of polyesters from CO₂[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023, 120(14): e2221438120.
- [96] Liu G, Zhong Y, Liu Z, et al. Solar-driven sugar production directly from CO₂ via a customizable electrocatalytic - biocatalytic flow system[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 2636.
- [97] Zhang Y, Feng T, Zhou X, et al. Photoelectrocatalytic-microbial biohybrid for nitrogen reduction[J]. *Advanced Materials*, n/a(n/a): 2407239.
- [98] Su Y, Cestellos-Blanco S, Kim J M, et al. Close-packed nanowire-bacteria hybrids for efficient solar-driven CO₂ fixation[J]. *Joule*, 2020, 4(4): 800-811.
- [99] Cestellos-Blanco S, Chan R R, Shen Y X, et al. Photosynthetic biohybrid coculture for tandem and tunable CO₂ and N₂ fixation [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2022, 119(26): e2122364119.
- [100] 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.



通讯作者: 费强(1980—),男,西安交通大学教授,博士生导师,陕西省杰青基金获得者、陕西高校青年创新团队负责人,一碳化合物生物转化技术西安市重点实验室主任,中国生物工程学会一碳生物技术专委会秘书长。近年承担国家重点研发计划、国家自然科学基金、陕西省重点研发计划等多项科研项目。以一碳气体的微生物固定及其高值化利用为研究目标,利用合成生物学和高密度发酵等技术改造和优化细胞工厂,实现食品、材料、化学品、能源等产品的生物制造。

E-mail: feiqiang@xjtu.edu.cn



第一作者: 郭心怡(1999—),女,在读博士研究生。研究方向为嗜甲烷菌细胞工厂构建及微生物-材料杂化体系转化甲烷合成化学品。

E-mail: gxy9933@stu.xjtu.edu.cn