

特约评述

DOI: 10.12211/2096-8280.2025-003

功能框架材料在一碳生物转化中的应用

狄泽燕^{1,2}, 周铄^{1,2}, 杨铭方^{1,2}, 刘昕¹, 陈瑶^{1,2}

(¹ 中国科学院过程工程研究所, 生物药制备与递送全国重点实验室, 北京 100190; ² 南开大学, 药物化学生物全国重点实验室, 天津 300071)

摘要: 一碳化合物 (CO₂、甲烷、甲醇等) 的生物转化是实现绿色生物制造的重要途径, 但其效率受限于气相底物捕获困难、生物催化剂稳定性不足及辅因子再生成本高、操作复杂等问题。功能框架材料 (金属有机框架 (MOFs)、共价有机框架 (COFs) 和氢键有机框架 (HOFs) 等) 凭借其高比表面积、可调孔道结构和多功能特性, 为解决上述挑战提供了新思路。本文系统综述了功能框架材料在一碳生物转化中的最新研究进展: (1) 作为酶固定化载体, 显著提升催化稳定性与效率; (2) 构建级联催化体系; (3) 开发框架材料基人工酶; (4) 协同微生物催化。然而, 功能框架材料在一碳生物转化中应用面临固定化酶种类受限及传质阻力、天然微生物和酶效率低、规模化成本高及工业化适配性亟待突破等挑战。未来需重点优化定向固定化策略以减少传质限制; 利用合成生物学改造微生物和酶; 开发低成本、可大量制备的框架材料, 突破规模化生产与工业适配性瓶颈, 并评估全生命周期环境影响。功能框架材料与生物催化的深度融合将为一碳资源的高值化利用提供变革性技术支撑。

关键词: 一碳转化; 生物催化; 金属有机框架; 共价有机框架; 氢键有机框架

中图分类号: Q81 文献标志码: A

Application of functional framework materials in C1 biotransformation

DI Zeyan^{1,2}, ZHOU Shuo^{1,2}, YANG Mingfang^{1,2}, LIU Xin¹, CHEN Yao^{1,2}

(¹ State Key Laboratory of Biopharmaceutical Preparation and Delivery, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ² State Key Laboratory of Medicinal Chemical Biology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The bioconversion of one-carbon (C1) compounds (CO₂, methane, methanol, etc.) is a critical pathway for green biomanufacturing, yet its efficiency is constrained by challenges such as the difficulty in capturing gaseous substrates, insufficient stability of biocatalysts under harsh environmental conditions, high cost and operational complexity of cofactor regeneration, and inherent inefficiencies of natural microbial systems. Functional framework materials, including metal-organic frameworks (MOFs), covalent organic frameworks (COFs), and hydrogen-bonded

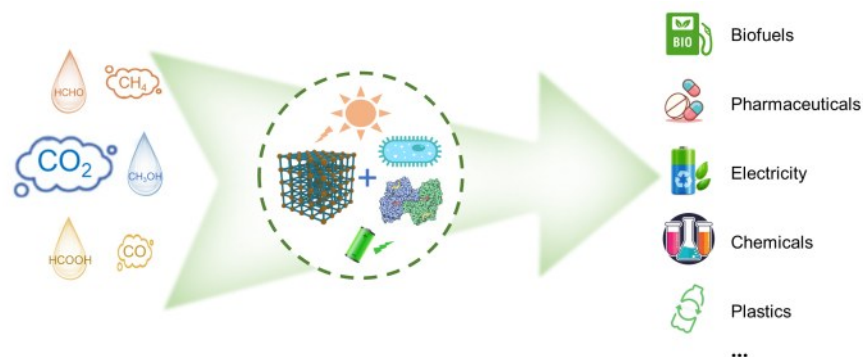
收稿日期: 2025-01-02 修回日期: 2025-03-09

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFC2102100); 国家自然科学基金面上项目 (22371136); 生物药制备与递送全国重点实验室自主部署课题 (552024000621); 中科院“百人计划” (2024ZZ-03)

引用本文: 狄泽燕, 周铄, 杨铭方, 刘昕, 陈瑶. 功能框架材料在一碳生物转化中的应用[J]. 合成生物学, 2025, 6. DOI: 10.12211/2096-8280.2025-003

Citation: DI Zeyan, ZHOU Shuo, YANG Mingfang, LIU Xin, CHEN Yao. Application of functional framework materials in C1 biotransformation[J]. Synthetic Biology Journal, 2025, 6. DOI: 10.12211/2096-8280.2025-003

organic frameworks (HOFs), offer novel solutions to these challenges due to their exceptional structural versatility, high surface area, and tunable physicochemical properties. These materials enable precise control over enzyme-microbe interactions, substrate enrichment, and catalytic microenvironment optimization. This review systematically summarizes recent advancements in the application of functional framework materials for C1 bioconversion: (1) serving as enzyme immobilization carriers to enhance catalytic robustness and operational stability, (2) constructing multi-enzyme cascade systems for sequential substrate conversion, (3) developing framework-based artificial enzymes mimicking natural catalytic mechanisms, and (4) synergizing microbial catalysis through material-mediated nutrient supply and metabolic regulation. By integrating material science with biocatalysis, these approaches address critical limitations in substrate accessibility, reaction kinetics, and system scalability. However, functional framework materials in C1 bioconversion face challenges, including limited diversity in immobilized enzyme types, mass transfer constraints due to pore structure mismatches, low compatibility of natural microbial strains with industrial processes, and high costs associated with material synthesis and scale-up. Furthermore, the long-term stability of frameworks under industrial operating conditions (e.g., humidity, acidic environments) remains a significant hurdle, alongside the technical complexity of co-immobilizing enzymes and microbial cells for hybrid catalytic systems. Future efforts should prioritize: (1) designing hierarchical porous frameworks to minimize mass transfer barriers, (2) leveraging synthetic biology to engineer microbial chassis with enhanced C1 assimilation pathways, (3) developing cost-effective, scalable synthesis methods for framework materials, (4) expanding the functional scope of frameworks to include non-metallic catalytic centers and stimuli-responsive properties, and (5) validating industrial compatibility through material densification and lifecycle sustainability assessments. The deep integration of functional framework materials with biocatalysis will provide transformative technological support for the high-value utilization of C1 resources.



Keywords: C1 conversion; Biocatalysis; MOFs; COFs; HOFs

随着全球气候变化和环境问题日益严重，可持续发展成为全球关注的焦点^[1, 2]。在此背景下，生物制造为燃料和化学品的生产提供了绿色环保的解决方案。区别于以粮食为原料的第一代生物炼制技术和以木质纤维素生物质为原料的第二代生物炼制技术，第三代生物炼制技术旨在利用CO₂等一碳化合物和光/电等绿色清洁能源进行绿色生物制造^[3, 4]。一碳化合物，涵盖CO₂、CO、甲烷、甲醇、甲酸等，来源丰富、价格低廉，是亟待充

分挖掘的碳源宝库，是生物制造的理想原料^[5]。

近年来，随着合成生物学的快速发展，一碳化合物的生物利用已成为研究热点和核心^[6]。目前一碳化合物的生物转化主要依赖酶催化或微生物细胞催化两大途径。用于转化一碳化合物的相关酶主要有甲酸脱氢酶（FDH）、碳酸酐酶（CA）、CO脱氢酶等^[7]，与人工催化剂相比，天然酶以其温和的催化条件、卓越的催化区域选择性和化学选择性而著称。同时自然界中亦存在多种能够利

用一碳化合物的微生物，如微藻、光合细菌、产乙酸菌、甲烷氧化菌、毕赤酵母等^[8]。它们通过生物转化可以将一碳化合物转化为甲酸、甲烷、甲醇等更高价值的燃料或者化学品。然而气态一碳化合物较低的水溶性、天然酶的不稳定性、催化过程中昂贵的辅因子需求、微生物细胞转化效率低下以及多碳产物选择性不佳等问题，严重限制了一碳化合物生物转化的效率提升，亟待寻求破解之道。

框架材料如金属有机框架（MOFs）、共价有机框架（COFs）和氢键有机框架（HOFs）等，具有高孔隙率、高比表面积、可调节的孔径以及特定的结构和功能特性等优点^[9, 10]，在生物转化领域展现出巨大潜力。通过框架材料固定化策略可以显著提升酶和微生物细胞的稳定性和催化效率，同时框架材料还可以对一碳分子进行吸附富集，部分框架材料还具有出色的催化、光学或电学性能^[11]。将框架材料与生物催化转化相结合，可以实现一碳化合物捕获与转化同时进行，与光/电耦合技术联用，还可以进一步提高碳转化效率，同时保留了生物催化温和、高效、高产物选择性的特点，因此是目前一碳化合物转化的研究热点之一。

本文综述了功能框架材料在一碳化合物生物转化领域的最新研究进展，重点探讨了框架材料作为酶和微生物细胞的固定化载体和生物催化偶联或级联催化转化一碳化合物的应用。同时，本文还深入剖析了框架材料应用于一碳化合物生物转化面临的挑战和机遇，旨在为进一步开发高效的一碳化合物的生物转化技术提供有益的见解和参考。

1 框架材料的分类和性质

框架材料是指由周期性排列的节点和连接体组成的多孔材料。这些节点和连接体通过相互作用力（例如配位键、共价键、离子键或氢键）连接在一起，形成具有三维网络状结构的晶体或准晶体材料^[12]。这种周期性的结构赋予框架材料独特的孔隙率、比表面积和孔径分布特性，还使得不同种类的框架材料展现出许多独特的物理和化学性质。因而使框架材料在吸附分离、催化、传感和药物递送等领域展现出巨大潜力，成为材料科学的一大研究热点。框架材料主要包括金属有机框架（MOFs）、共价有机框架（COFs）和氢键有机框架（HOFs）（图1）^[13, 14]。

1.1 金属有机框架材料

金属-有机框架（Metal-Organic Frameworks, MOFs）是由无机金属中心（金属离子或金属簇）与桥连的有机配体通过自组装相互连接，形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料^[15]。

MIL（Materials of Institute Lavoisier）系列材料，由法国拉瓦锡材料所合成并以名称首字母命名，是通过不同的过渡金属元素和诸如戊二酸等二羧酸配体合成的一类MOF材料^[16, 17]。其最大的特点就是在外界刺激下，材料结构会在大孔和窄孔两种形态之间转变，即所谓的“呼吸”效应。MIL-100和MIL-101是MIL系列材料的代表，具有良好的热稳定性、化学稳定性和高度可调的孔结构，因此在吸附、传感、催化和药物递送方面具

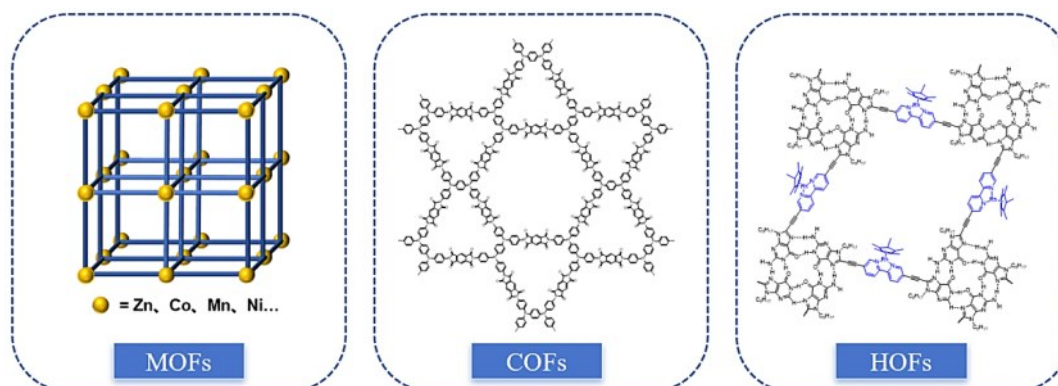


图1 常见的框架材料结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of common structures of framework materials structure

有良好的应用前景^[18]。

沸石咪唑框架 (Zeolitic imidazolate frameworks, 简称 ZIFs) 是由 Zn^{2+} , Co^{2+} 等金属离子与咪唑类配体反应合成出的与沸石结构类似的 MOF 材料^[19]。与其他 MOFs 材料相比, ZIF 材料具有非常敏感的 pH 响应性, 可以在较小的 pH 范围内精确控制药物释放。其中, ZIF-8 是最常用的用于酶原位包封的 MOF 材料, 它通过四面体配位 Zn^{2+} 离子和 2-甲基咪唑配体自组装构建而成, 合成条件温和, 具有良好的生物相容性^[20]。

UiO (The University of Oslo) 系列 MOF 是由锆离子与二羧酸有机配体形成的三维多孔结构, 通过调整有机配体的种类, 可以实现对 UiO 孔隙结构和化学性质的精确调控^[21]。例如, UiO-67 的孔径是由四个八面体笼和八个四面体笼构成, 结构中带有三角形孔, 可确保腔内外的流动性, 从而在分离、气体吸附和药物递送方面有广泛的应用价值^[22]。

1.2 共价有机框架材料

共价有机框架 (Covalent Organic Frameworks, COFs), 是一种由有机分子通过共价键连接而成的多孔结晶材料。这类材料一般不含金属成分, 也可属于共价连接的有机聚合物范畴^[23, 24]。

按照空间构型分类, COFs 又可以分为二维 COFs 和三维 COFs。在二维 COFs 中, 有机单元与二维原子层相连, 原子层间通过 π - π 相互作用进一步堆叠形成层状结构, 整个框架结构的稳定性由层内共价键决定并受层间非共价力控制^[25]。Yaghi 团队合成 COF-5 和 COF-1 是二维 COFs 的典型代表^[26], 在储能领域具有广阔应用前景。相比之下, 三维 COFs 中的有机单体间靠共价键连接, 形成立体三维网状结构。Yaghi 团队同样合成了 COF-102 和 COF-103 等三维 COFs 材料^[27], 这类材料在催化反应、气体吸附等领域得到了广泛应用。

1.3 氢键有机框架材料

氢键有机框架 (Hydrogen-bonded Organic Frameworks, HOFs) 是由有机或金属有机构筑单元通过分子间氢键作用组装而成一类晶态的多孔

框架材料^[28, 29]。依据有机配体的不同, HOFs 材料可以被分为羧酸类 HOFs、二氨基三嗪类 HOFs 和吡啶类 HOFs 等^[30]。

羧酸类 HOFs 主要利用羧酸分子的氢键自组装来形成框架, FDU-HOF-3 是基于 π - π 堆积的稳定的微孔羧酸类 HOFs, 相较于介孔 HOFs, 展现出了更为迅速的氨气吸附动力学特性^[31]。

二氨基三嗪类 HOFs 主要通过二氨基三嗪类化合物构建。DAT-C6-HOFs 不仅可以定制孔隙和微环境, 而且有效保留了有机单体 (Organic monomers, OMs) 之间的原始氢键状态, 从而有效规避了常规方法中因 OMs 溶解与再结晶导致的 HOFs 拓扑结构变异问题。这一特性极大提高 HOFs 稳定性, 使其在气体分离和储存方面具有应用潜力^[32]。

吡啶类 HOFs 主要是利用吡啶环作为建筑单元, 通过巧妙的结构设计, 赋予了材料优异的孔结构和功能性。HOF-FJU-88 是一种具有 0.76 nm 孔的二维 HOF, 可以从乙炔和二氧化碳混合物中分离出高纯度的乙炔。这一优异性能主要归因于 HOF-FJU-88 层内 CO_2 分子的优先结合, 其涉及多种 $C-H \cdots O$ 相互作用, 使得 HOFs 对 CO_2 表现出高度选择性^[33]。

2 功能框架材料在一碳生物转化中的应用

2.1 框架材料-酶协同催化

2.1.1 框架材料用于固定化酶

酶作为一种生物催化剂, 具有高效、专一、催化条件温和等特点。但是, 不适宜的外部环境如极端 pH、有机溶剂、高温等会让酶的活力受到严重影响甚至失活^[34]。此外, 很多酶的分纯化过程繁琐、成本高、循环利用稳定性差, 阻碍了其工业化应用^[35]。为应对这些挑战, 酶的固定化技术应运而生^[36], 该技术旨在通过物理或化学手段将游离酶与特定载体材料紧密结合, 从而提升酶的稳定性、分离便捷性及重复使用性, 并进一步增进其催化效率, 拓宽应用范围^[36, 37]。框架材料因其具有高比表面积、可调节的孔结构、良好

的稳定性和可调的表面化学性质，是酶固定化的理想载体^[36]。

用框架材料固定酶的方法可分为五类（图2）：第一类是通过弱的相互作用力（如氢键、静电吸引和疏水相互作用）实现酶固定化的物理吸附法，其操作简便、条件温和，但是酶可能会在反应过程中脱附，稳定性较差^[38]；第二类是利用酶表面的氨基酸残基与载体材料上特定官能团发生化学反应的共价结合法，形成的固定化酶的稳定性较高，抗脱附性能好，但是可能改变酶的活性和结构，且操作相对复杂^[39]；第三类是将酶分子嵌入

到框架材料孔道中的孔道吸附法，固定化效果好，但是底物的扩散受限，反应速率可能受到影响^[40]；第四类是利用酶自身的官能团或者加入一些交联剂将多个酶分子和框架材料结合起来的交联法，但交联过程的控制难度较大^[41]；第五类是原位合成法，是在框架材料合成的同时，将酶包裹或嵌入到框架材料的缺陷中，可以实现更高的酶负载量、更均匀的酶分布以及更强的酶-载体相互作用，从而提高酶的稳定性、甚至可以创造一个更适合酶作用的微环境，进一步优化酶的催化性能^[42-45]。

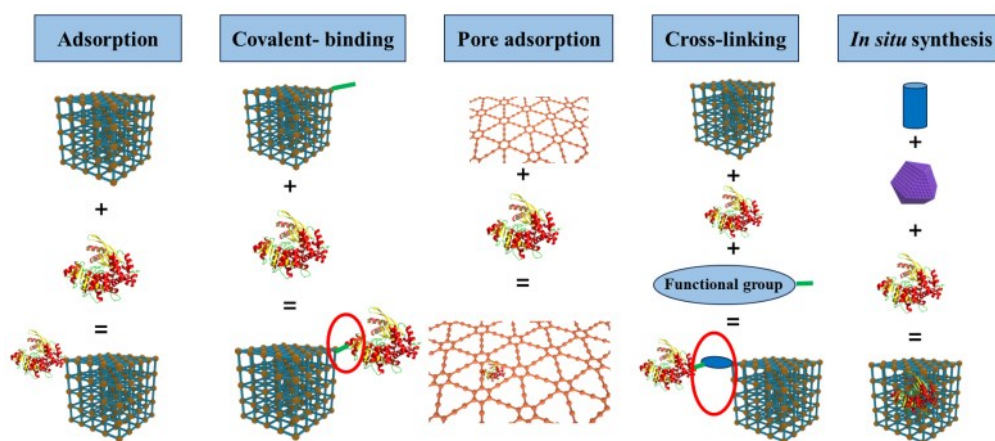


图2 框架材料固定化酶的方法

Fig. 2 Methods for immobilizing enzymes using framework materials

一碳化合物的生物转化中常用的酶主要有甲酸脱氢酶、碳酸酐酶、一氧化碳脱氢酶、丙酮酸脱氢酶等^[46]，催化的反应如表1所示：

表1 一碳化合物转化中常用的酶

Tab. 1 Common enzymes for C1 conversion

酶	催化反应	参考文献
甲酸脱氢酶	$\text{CO}_2 + \text{NADH} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{NAD}^+$	[47]
碳酸酐酶	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	[48]
重塑固氮酶	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	[49]
一氧化碳脱氢酶	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	[50]
多重脱氢酶	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	[51]
丙酮酸脱氢酶	$\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCOOH}$	[52]

甲酸脱氢酶（FDH）是一种在 CO_2 生物转化中常用的酶。在温和的反应条件下，以NADH为电子供体，FDH可以催化 CO_2 还原为甲酸。由于FDH具有出色的酶催化活性，其生物催化 CO_2 加氢制甲酸的研究受到很多关注。但是FDH的反应

速率易受环境条件的影响，如pH、温度和亲疏水性等。为了优化这些条件，Yang等人^[53]合成了一种限域酶的纳米笼结构，将FDH原位封装在ZIF-8框架材料中，ZIF-8的2-甲基咪唑基团和FDH活性位点（缬氨酸）相连，ZIF-8为FDH提供了一个辅酶样疏水微环境，可以提高酶对 CO_2 的亲合力并提升酶的活性。实验结果显示，FDH@ZIF-8催化剂转化 CO_2 制甲酸的转化率达到 103.9 mM h^{-1} ，是游离FDH的28倍。Jiang等人^[54]将微孔UiO-66- NH_2 MOF转化为含有微孔和介孔的分级孔结构（HP-UiO-66- NH_2 ），分级孔结构有利于增强 CO_2 的富集和甲酸脱氢酶的固定化。固定化酶在极端pH（4.0和10.0）、高温（ $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ）及长期反应（72小时）中表现出显著增强的稳定性。集成电催化NADH再生系统，催化体系在3 h内甲酸酯产率为 1.826 mM （比游离酶体系高5.57倍），生成速率为 $6086.7 \text{ } \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。

碳酸酐酶 (CA) 在催化 CO_2 转化为碳酸氢盐的过程中发挥着关键作用。作为一种锌金属酶, CA 通过锌结合的氢氧化物攻击 CO_2 的碳原子, 形成金属结合的碳酸氢盐, 然后被外部的水分子置换^[55]。值得注意的是, ZIF-8 中的咪唑基团可以作为亲核基团, 在水溶液中与 CO_2 反应生成 HCO_3^- ^[56]。因此, 在 CO_2 的水合反应生成碳酸氢盐过程中, ZIF-8 与 CA 酶存在协同作用。Chen 等人^[57] 报道了 ZIF-8 包封的碳酸酐酶的表现催化活性比其游离酶高 1.5 倍, 其在 40°C 的热稳定性提高了约 100%。经过 6 次循环后, 相对活性仍保持在 134%。

此外, CO_2 生成甲酸的级联反应中 FDH 酶的活性也会因生成的 HCO_3^- 底物浓度的提高而提高^[58], 如 Razmjou 等人^[59] 利用聚多巴胺/聚乙烯亚胺 (PDA/PEI) 修饰的 ZIF-8 材料同时固定 CA 和 FDH, CA 和 FDH 酶通过级联反应将 CO_2 还原为甲酸。研究表明, 通过 PDA/PEI 修饰的 ZIF-8 固定化 CA 和 FDH 酶后, 体系中 HCO_3^- 的浓度显著提高, 使甲酸的产率提升了 73%。

COFs 具有高结晶度、高孔隙率、结构规则性、设计灵活性和稳定性强的优点^[60]。特别是二维 COF 的层状结构与有序的 π - π 堆叠可以促进电子离域, 赋予其特殊的光电特性, 有利于其应用于仿生光催化领域^[61, 62]。通过 COF 材料固定化酶, 不仅可以提高酶的稳定性和重复性, 还能基于 COF 优异的光学性能构建光-酶耦联反应体系来实现 NADH 的再生。关于这一部分内容, 将在下一节进行详细综述。

HOFs 材料在酶的固定化方面也有一定的研究进展。Zhang 等人^[63] 构建一个将二氧化碳转化为二羟基丙酮 (DHA) 的多酶级联反应。该体系由甲酸脱氢酶 (FDH)、甲醛脱氢酶 (FaldDH)、甲酰基脱氢酶 (FLS) 和亚磷酸酯脱氢酶 (PTDH) 组成, 被称为 FFFP 途径, FFFP 通过原位固定在氢键有机框架 (HOF-101) 内部。在 FFFP@HOF-101 中, 酶的位置彼此足够接近, 导致中间体局部浓度的升高和传质效率的提高, 与游离 FFFP 途径相比, 在 FFFP@HOF-101 中观察到 DHA 产量增加 1.8 倍。此外, 由于 HOFs 材料具有较大的比表面积和丰富的孔隙率, 为 CA 酶提供了足够的结合位

点, 并有利于 CO_2 分子的扩散和吸附。对于在海水中容易失活的 CA 酶, 将 CA 酶嵌入 HOFs 中, 不仅提高了酶的稳定性和活性, 也增强了对 CO_2 的捕获能力。Zhang 等人^[64] 利用氢键有机框架 HOF 材料在温和水相条件下共固定四种酶 (甲酸脱氢酶 PaFDH、甲醛脱氢酶 BmFADH、乙醇醛合成酶 PpGALS 和乙醇脱氢酶 GoADH), 利用其大孔径、氢键和 π - π 堆积作用, 实现多酶的高负载 (0.99 g/g) 共固定, 同时保持酶活性及传质效率。结合电催化系统, 实现 CO_2 直接转化为乙二醇 (EG), 6 小时内 EG 产量达到 0.15 mM , 平均转化率达 $7.15 \times 10^{-7} \text{ mmol CO}_2 \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ 酶。Shi 等人^[65] 通过在填料表面化学吸附 CA, 再涂覆 Lys-HOF-1, 制备了 Filler-CA@Lys-HOF-1 (FCLH) 催化剂。FCLH 具有良好的耐酸性和耐盐度, 在模拟海水中处理 9 h 后仍能保持约 80.2% 的活性。循环 10 次后, FCLH 的催化活性仍保持在初始活性的 85.4%。这一研究成果对于海上平台的二氧化碳捕获和转换具有重要意义。

2.1.2 框架材料用于辅因子再生

一碳化合物的生物转化中如需要甲酸脱氢酶 (FDHs) 等氧化还原酶发挥作用时, 需要辅因子的参与。还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (nicotinamide adenine dinucleotide, NADH) 和还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸 (nicotinamide adenine dinucleotide phosphate, NADPH) 作为关键的辅因子, 可以提供氢和电子。然而, 辅因子价格昂贵, 且氧化态 NAD(P)^+ 会抑制正向反应的进行。因此, 辅因子的再生对于维持反应体系的持续运作至关重要, 从而降低反应的成本, 提高反应的效率^[66]。单一酶的固定通常只能提升酶的稳定性和重复利用率, 但无法解决辅因子消耗问题。将酶固定化与辅因子再生结合, 可以实现协同效应: 固定化酶增强酶的稳定性和可回收性, 辅因子再生保证反应持续进行, 显著提高整体催化效率。

在酶固定化的同时实现 NADH 的再生主要有两种方法, 一种是共固定可以再生辅因子的酶如谷氨酸脱氢酶 (GDH), 另一种是通过光电催化再生辅因子。

在酶的共固定方面, Lv 等人^[67] 通过合成胺功能化 MIL-101 (Cr) 作为 CO_2 的吸附载体, 并以此

为核心，制备了两个HKUST-1层，用于固定三种用于将 CO_2 还原为甲酸盐的酶（图3a）。其中，碳酸酐酶被封装在HKUST-1内层，将释放的 CO_2 水合至碳酸氢根离子。然后，碳酸氢根离子直接迁移到含有甲酸盐脱氢酶的HKUST-1外壳，并转化为甲酸盐。MOF外层的谷氨酸脱氢酶负责实现辅因子的再生。与游离酶相比，固定化酶的甲酸产量提高了13.1倍，甲酸产率为179.8%。酶的连续固定化也有助于底物的定向传输，最终实现了更高的催化效率。固定化酶表现出良好的操作稳定性和可重复使用性，在10次重复使用后仍可保持高活性。Cui等人^[68]提出了两种用于ZIF-8中多酶催化的固定化策略（图3b），第一种（Co-IMR）是构建共固定化多酶反应器，在该反应器中，辅

因子（NADH）通过PEI（正电荷）和辅因子（负电荷）之间的离子交换锚定在ZIF-8中，并通过嵌入ZIF-8中的GDH再生。同时，ZIF-8中的CA加速了 CO_2 的水合，而FateDH则将 CO_2 转化为甲酸盐。第二种（Mix-IMR）是通过共沉淀法将CA和FateDH共包埋在ZIF-8中，得到生物催化剂（enzymes@ZIF-8），同时将PEI、NADH和GDH嵌入另一个ZIF-8中，形成NADH再生系统（NADH@ZIF-8）。在催化过程中，将enzymes@ZIF-8和NADH@ZIF-8混合以实现 CO_2 向甲酸盐的转化。在活性方面，Co-IMR的甲酸产量是Mix-IMR的5倍，产生差异的原因可能是Co-IMR通过更优化的酶与辅因子共固定化结构设计，减少了传质阻力，从而提升活性和稳定性。虽然在1小时内游

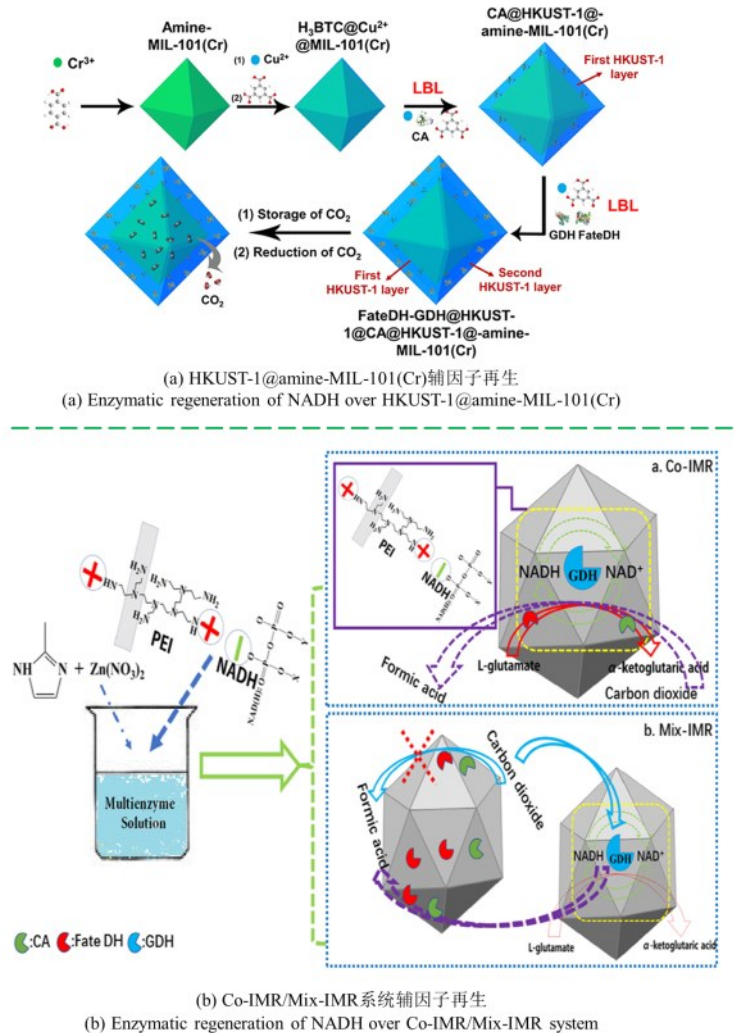


图3 共固定化酶再生辅因子示意图

Fig. 3 Schematic diagram of co-immobilized enzyme to regenerate cofactors

离多酶系统的甲酸产量高于 Co-IMR。但是 Co-IMR 表现出优异的可重复利用性，8 次循环后，Co-IMR 甲酸总累积产量相较于游离系统增加了 4.6 倍（达到 13.8 mM），且固定化酶在 30–60 °C 内均能保持相对较高的活性。

通过光电催化再生辅因子不需要酶的参与，从而避免了酶的制备纯化和稳定性的问题。同时，光/电能作为可再生资源，为辅因子再生的速率与效率提供了更为灵活且可持续的调控途径。

NU-1006 MOF 材料的介孔结构不仅提供了足够的表面积负载酶和光敏剂，而且其独特的孔道结构也促进了光生电子的快速传递，从而提高了光催化效率。Farha 等人^[69]通过 NU-1006 固定光敏剂和酶，光敏剂在可见光照射下吸收光能，产生激发态，进而将电子传递给酶的活性中心（图 4a）。酶利用这些光生电子催化 CO₂ 还原反应，生成高附加值的甲酸。24 小时内固定化酶产生的甲酸达到 144 mM，此外，Rh-NU-1006 能够在 2 h 后转化 28% 的起始 NAD⁺，这大约是 MOF 和电子介质的物理混合物的 3 倍。Sun 等人^[70]通过分步固定化策略将多个酶在 MOF 内精确排列，成功构建了多酶级联的光酶耦合辅因子再生系统，用于辅因子依赖的光酶耦合 CO₂ 转化（图 4b）。具有分级孔道的 Zr-MOF 兼具酶固定化、光吸收（拓宽至 510 nm）与电子传递功能。光激发电子从 MOF 框架传递至铁氧还蛋白 NADP⁺ 还原酶（FNR），实现 NADH 的高效再生（85% 转化率），随后相邻固定的 CbFDH 利用 NADH 将 CO₂ 还原为甲酸。在 12 小时内，甲酸产量达 55 mM，催化速率达 4580 μmol·g⁻¹·h⁻¹。分步固定化策略成功将 CbFDH 和 FNR 分别封装于不同孔道中，优化了酶的负载分布，避免酶竞争性结合，并增强了底物/辅因子传输效率。

具有有序 π-π 堆叠的二维 COF 层状结构可以促进电子离域，使其具有较好的光电特性。Chen 等人^[71]率先将 COF 固定化酶用于人工光合作用系统，利用介孔烯烃连接 COF 材料 NKCOF-113 共固定 FDH 和铈基电子介质，能够捕获足够的可见光进行高效光电转换，铈基电子介质 Cp*Rh (bpy) H₂O 通过配位键修饰在 COF 骨架上，促进光激发电子的转移用于光再生 NADH，同时 FDH 嵌入到 COF 通道中，从而形成一个完整的光-酶偶联体系

（图 4c）。该光-酶协同催化体系 NADH 再生的表观量子产率高达 9.17±0.44%，实现了 CO₂ 向甲酸的高效、高选择性转化。

然而，COFs 作为光催化剂和酶载体的双重角色时，其结构偏好存在矛盾，这对其合理设计提出了挑战。Luo 等人^[72]研究了 COFs 中键和配体在发挥其光催化活性和酶负载能力方面的协同匹配（图 4d）。通过设计合成四种 COFs，包括两种键（亚胺和乙烯）和两种配体（苯基和联苯）的四种组合，并通过理论计算揭示了键和配体的匹配对光催化中激子解离和电荷迁移的影响机制。研究结果表明最佳的组合在 420 nm 处，光催化辅因子再生表观量子效率高达 13.95%，周转频率为 5.3 mmol g⁻¹ h⁻¹，构建的人工光酶体系具有高效的 CO₂ 还原性能，生成的甲酸比活性高达 1.46 mmol g⁻¹ h⁻¹ 并且具有良好的可重复使用性。

2.2 框架材料-酶级联催化

具有一碳化合物催化功能的框架材料可以与酶构建级联反应体系，从而实现产物合成的高效化与多样化。甲烷（CH₄）是一种比二氧化碳（CO₂）更强的温室气体^[73]，然而，甲烷在大气中的浓度相对较低（约为 2.0 ppm），且一旦排放至大气，其浓度将进一步稀释，这无疑增加了甲烷的富集与转化难度。甲烷氧化菌以其独特的代谢机制，能够将甲烷作为唯一的碳源与能源进行利用^[74]。在好氧甲烷氧化菌中，甲烷通过甲烷单加氧酶（MMO）和甲醇脱氢酶（MDH）两种酶的作用转化为甲醛（HCHO），随后，甲醛进入碳同化途径进行进一步的代谢。然而目前甲烷氧化菌的甲烷营养途径的效率还比较低^[75]，且受到氧气和甲烷在水中传输的限制。相比之下，工业上常用的甲烷选择性氧化方法往往需要高温、高压条件或昂贵的氧化剂，而生物发酵及工业甲烷制甲醇反应则对反应器环境控制及甲烷浓度提出了较高要求，均不适宜用于真实环境中低浓度甲烷的转化^[76]。

Strano 等人^[77]将铁修饰的 ZSM-5（Fe-ZSM-5）沸石催化剂和乙醇氧化酶（AOX）偶联，创建了一个可持续的串联的甲烷氧化系统。甲烷在 Fe-

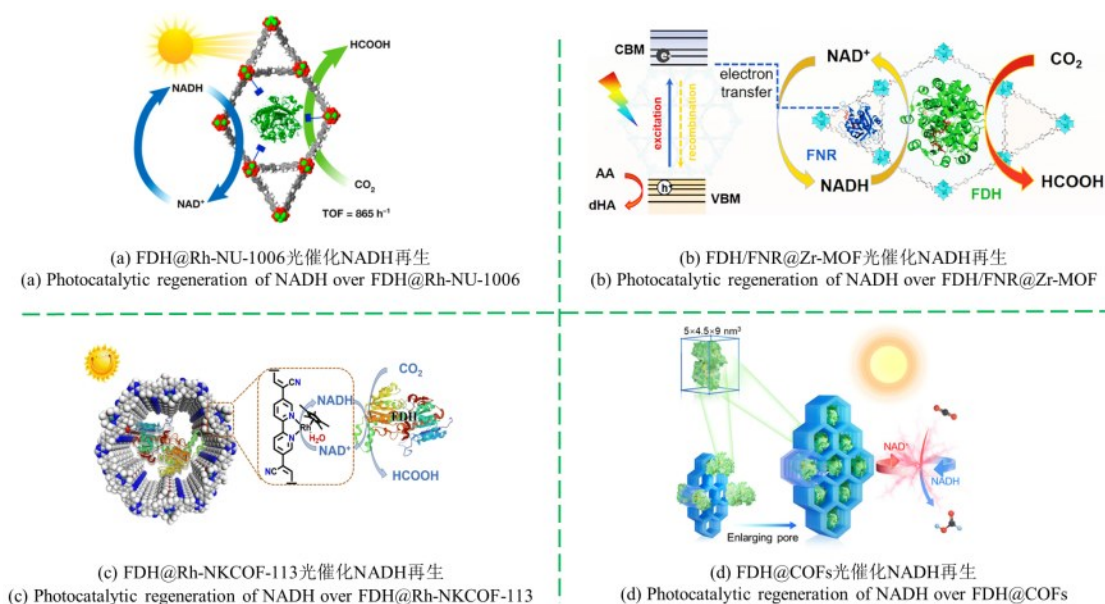


图4 光电催化再生辅因子示意图

Fig. 4 Schematic diagram of photoelectrocatalysis cofactor regeneration

ZSM-5上反应生成甲醇，然后被乙醇氧化酶催化为甲醛和过氧化氢。过氧化氢随后与Fe-ZSM-5反应进一步氧化甲烷。在常温常压下，甲烷对甲醛的选择性可以超过90%，且生成的甲醛可以迅速参与到脲醛聚合物的合成中，材料的合成速度超过 $5.0 \text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ，与许多甲烷营养型微生物的生长速度相当。

2.3 框架材料基人工酶

天然酶具有明确的活性位点和可调节的微环境，在生物催化中展现出卓越的性能。然而，其催化活性高度依赖于温和的环境条件，这限制了它们的应用范围。对此，人工酶这种具有类酶催化活性的人工材料应运而生^[78, 79]。与天然酶相比，人工酶更稳定、更具成本效益。根据基础材料类型的不同，人工酶可分为碳基人工酶、金属基人工酶、单原子人工酶、框架材料基人工酶等。其中，包括金属有机框架（MOF）、共价有机框架（COF）和氢键有机框架（HOF）在内的框架材料具有明确的拓扑结构、优越的比表面积和孔隙率，可以精确地进行功能化，不仅可以为底物结合提供丰富的活性位点，还允许底物和产物的快速扩散，这使得它们成为模拟天然酶催化位点和结构

微环境的理想平台^[80, 81]。

当前，框架材料基人工酶已成功模拟了天然氧化还原酶与水解酶的功能，并在生物传感、环境治理、疾病诊断与治疗等领域展现出广阔的应用前景。此外，人们也对其在一碳化合物转化方面的应用（图5）展开了探索。例如，Stanley等人^[82]对具有可见光吸收功能的有机染料基MOF NU-1000进行Re和Co配位络合，赋予其 CO_2 还原和产 H_2 功能，从而模拟了天然光合酶的工作原理，实现了合成气在有机溶剂与水溶液中的高效产生（图5a）。通过优化NU-1000与催化剂的比例，体系的入射光子转化率可高达36%，且在具有模型电子供体和可见光照射条件下， CO/H_2 比例可控。同样受光合作用的启发，Gao等人^[83]将原子分散的铁位点成功锚定到光活性三嗪基COF（Fe-COF）膜的夹层中，制备了一种模拟金属酶（图5b）。该富氮的共价有机骨架膜在无光敏剂和牺牲剂的情况下表现出较高的 CO_2 光还原性能，单位质量4小时CO产率达 $3972 \mu\text{g}$ ，CO选择性接近100%，并且循环稳定性优异。富含三嗪结构单元的COF骨架提供更多电子到铁催化中心，更有利于电子和物质的传输。

此外，Sui等人^[84]将卟啉铁负载到UiO-66中，然后通过合成后修饰的方法向Zr-oxo簇上引入饱

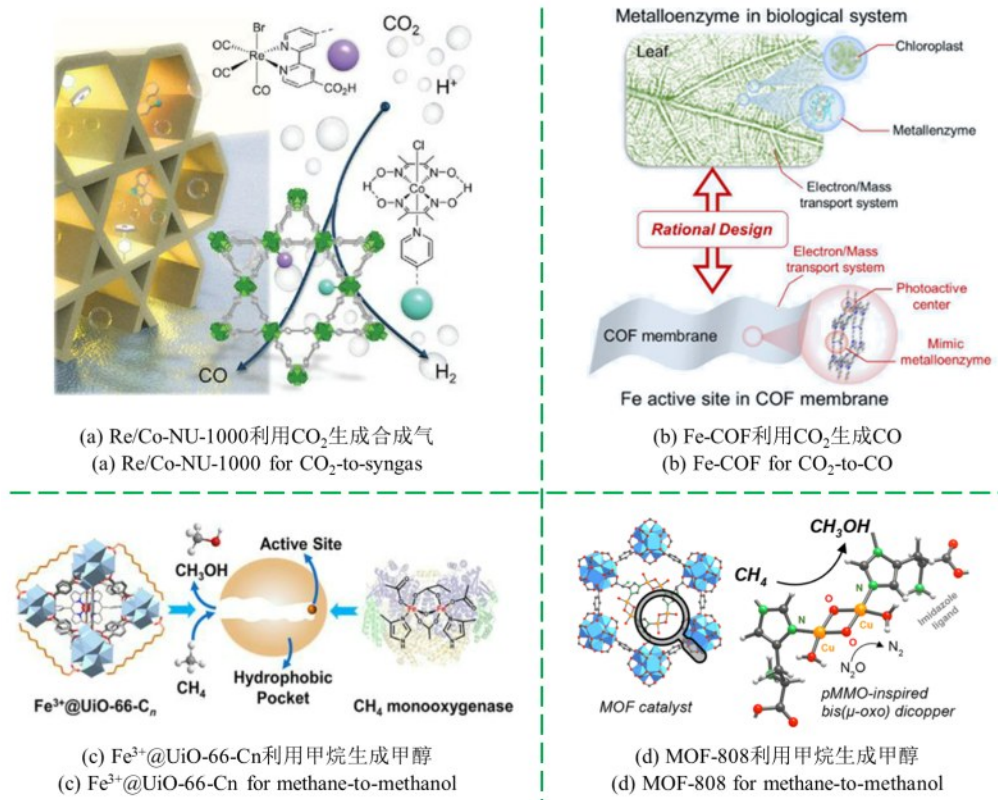


图5 用于一碳转化的框架材料基人工酶

Fig. 5 Framework materials based artificial enzymes for C1 conversion

和长链脂肪酸，制备了Fe³⁺@UiO-66-Cn复合材料来模拟可溶性甲烷单加氧酶（sMMO）活性位点及其周围的化学微环境（图5c）。随着长链烷基酸链长的增加，催化剂与甲烷之间的相互作用增强、催化剂对CH₄的吸附增强，并且Fe位点周围的•OH的浓度降低，从而减弱了CH₃OH的生成，进而提高了甲烷选择性氧化反应中甲醇的选择性。类似地，通过参考颗粒甲烷单加氧酶（pMMO）的结构，Baek等人^[85]以MOF-808为骨架，通过接枝咪唑基团后与活性铜氧络合物结合，得到的催化剂在150°C的等温条件下对甲烷氧化为甲醇表现出高选择性（图5d）。

二碳（C₂）产品相对于一碳（C₁）产品通常具有更高的能量密度和商业价值。然而，由于缺乏有效的C-C偶联过程，很少有催化剂能够选择性地催化CO₂产生C₂产物。Du等人^[86]通过调节MIL-53（Cu）人工酶中配体的电子性质，可显著优化Cu-Cu距离，从而为CO₂还原中的C-C偶联提供理想活性位点。COOH修饰的MIL-53（Cu）C₂

产物（乙醇、乙烯等）的法拉第效率达55.5%，显著优于基准Cu电极（35.7%）和其他Cu基催化剂。

2.4 框架材料-微生物协同催化

一碳化合物的微生物利用研究目前尚处于起步阶段。自然界中，能够天然利用一碳化合物的微生物主要有微藻、光合细菌、产乙酸菌、甲烷氧化菌、毕赤酵母等。科研人员也在开发大肠杆菌、酿酒酵母等模式工业微生物，以实现一碳化合物的有效转化，但目前主要停留在一碳化合物利用途径构建和优化层面^[87, 88]。但是以上这些微生物在利用一碳化合物时常常面临生长速度缓慢、对一碳化合物的捕获困难、转化效率低、产物选择性差等问题。

微藻细胞生长周期短，适应环境能力强，光合固碳效率是陆生植物的10倍。因此，微藻在生物CO₂固定领域具有广阔的应用前景。微藻能够吸收CO₂并将其转化为生物质，如蛋白质和油脂。然而，低浓度的CO₂在水中的停留时间短，溶解度

低, 难以转化为水中溶解的无机碳, 导致碳源限制成为制约微藻应用的关键因素。为解决此问题, 利用纳米材料促进无机碳的化学转化是一种有效的策略。

Huang 等人^[89]发现在单室微生物燃料电池 (MFC) 和柱状光生物反应器 (PBR) 集成的提高 CO₂ 固定和发电系统中, 微藻的光合作用可以持续向 MFC 阴极供应 O₂。然而, 溶解氧的积累会抑制微藻的生长速度, 而溶解氧的消除有利于提高 CO₂ 固定效率。他们通过对具有可控金属比的钴 (Co) 基三元金属-有机骨架 (tri-MOFs) 的简单硫化热解处理, 制备出了一种高效的氧还原反应 (ORR) 催化剂 (图 6a)。该催化剂具有与 Pt/C 相当的 ORR 活性和优异的耐久性, MOF 三维多孔结构的形成有利于电子传递。在此催化剂的作用下, 微生物燃料电池最大功率密度 (850 mW·m⁻²) 提高了 59.5%。同时, MOF 催化剂消耗了体系中溶解氧, 促进了微藻的生长, 使 PBR-MFC 集成系统的最大 CO₂ 固定效率可达 20.7%。

光合作用 (Photosynthesis) 是自然界中规模最大、最重要的 CO₂ 固定方式。光合生物如绿色植物、藻类和一些细菌可以将大气中的 CO₂ 转化为有机物 (如葡萄糖)。核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶/加氧酶 (Rubisco) 上的 CO₂ 浓度对提高光合效率和生物量积累至关重要^[90]。然而, 如何将大气中的二氧化碳浓缩和运输到 Rubisco 酶进行羧化反应是一个很大的挑战。由于 MOFs 材料具有高比面积、可调控的孔隙结构和丰富的金属活性位点, 能够有效地吸附 CO₂, 并将其转化为更易被微藻吸收利用的无机碳形式。更高的 CO₂ 溶解度和无机碳浓度直接促进了微藻的光合作用, 从而提高了导致微藻生物量增加和碳固定效率提升。Hung 等人^[91]开发了一系列 Zn/Fe-MOF 材料用于构建微藻培养和 CO₂ 固定的混合体系。他们将具有丰富微孔结构、比表面积较高的 Zn-MOF 和具有介孔结构可保证吸附-解吸性能的 Fe-MOF 整合在同一种 MOF 材料中。Zn/Fe-MOF 具有亲水性, 可以均匀地分散在微藻溶液中。CO₂ 分子结合到 Zn/Fe-MOF 的金属位点上, 通过物理吸附暂时储存在孔道中, 从而实现 CO₂ 的浓缩。随后在 *S. obliquus* 表面 CA 酶的诱导下, CO₂ 从 MOF 孔中被解吸并转化为 HCO₃⁻。解

离的 HCO₃⁻ 离子被主动转运到细胞质中, 细胞内的 HCO₃⁻ 被 CA 进一步转化成高浓度的 CO₂ 供给 RuBisCO 酶利用, 从而促进微藻的光合作用 (图 6b)。实验结果显示, 2.5 mg·L⁻¹ (Zn/Fe 摩尔比为 10:1) 的 MOFs-3 可促进无机碳转化, 有效提高生物量生产力和叶绿素含量, 混合体系的 CO₂ 固定的效率高达 21.6%。Xu 等人^[92]合成了一系列不同粒径的沸石咪唑盐框架材料 (ZIFs), 并发现当在培养体系中添加 0.01 mmol·L⁻¹ 的 ZIF-8 纳米材料时, CO₂ 传质系数明显提高, 无机碳浓度和生物量累积量分别提高 12.9% 和 25.6%。

有研究报道氨基官能化的 MOF 在潮湿条件下 CO₂ 捕获能力增强, 这得益于氨基对 CO₂ 的高亲和力^[93]。李灿院士团队^[94]将金属有机框架 NH₂-MIL-101-Fe 通过静电自组装在小球藻 (*Chlorella pyrenoidosa*) 表面作为胞外二氧化碳的浓缩器, *C. pyrenoidosa* 分泌到胞外的 CA 酶吸附在 MOF 表面将 MOF 富集的 CO₂ 有效转化为 HCO₃⁻, 随后 HCO₃⁻ 通过细胞周质转运进微藻胞内 (图 6c)。该策略增加了微藻的 CO₂ 供应, 刺激了 Rubisco 的过表达 (表达量提高 82%), 小球藻将光能转化为生物质能的表观转化率从 5.1% 提高到 9.8%。可以大大增强光合作用的固碳作用。因此, 功能 MOF 材料和内在 CO₂ 浓缩机制 CCM (Carbon Concentrating Mechanism) 的协同作用, 使得 *C. pyrenoidosa* 细胞对 CO₂ 具有更高的亲和力且增加了 Rubisco 含量, 从而加速 CO₂ 的固定。此外, 其他多孔框架材料如 MIL-101-Fe、MIL-101-Cr 和商品化沸石 13X 也对藻类光合固碳表现出类似的促进效果。这些结果表明, 将 MOF 或沸石组装在藻类细胞表面能够实现 CO₂ 的富集和运输, 进而促进藻类的光合固碳作用。

此外, 为了解决一些能够转化 CO₂ 的厌氧细菌对体系中的氧气和活性氧敏感的问题, Yang 等人利用 MOFs 包裹热醋穆尔氏菌来提供细胞保护, 以抵抗氧化应激对细胞造成的损伤^[95]。研究结果显示, MOF 的活性氧 (ROS) 分解能力使严格厌氧细菌在 21% O₂ 存在下的死亡率降低了 5 倍, 并使细菌在氧化应激下也能够通过固定 CO₂ 持续合成醋酸盐。

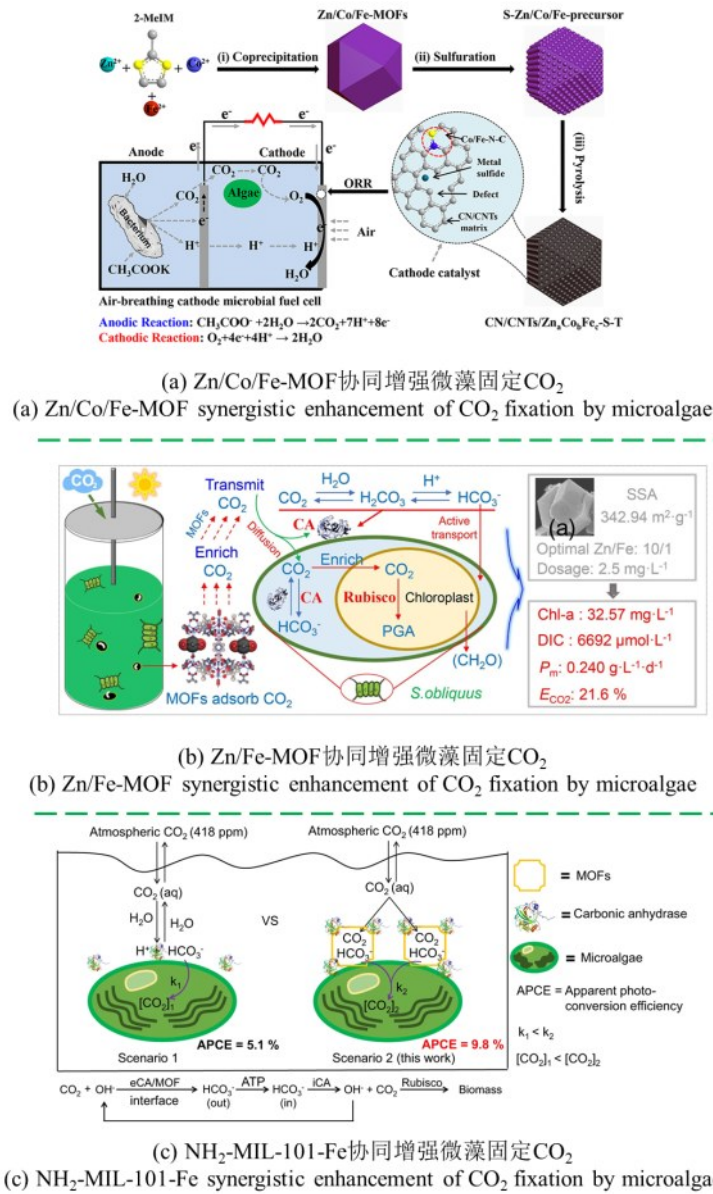


图6 框架材料协同增强微藻固定CO₂示意图

Fig. 6 Schematic diagram of microalgal CO₂ fixation with framework materials

3 总结与展望

利用生物催化将一碳化合物转化为高价值的燃料和化学品是非常有前景的。目前将框架材料和一碳化合物生物转化耦合的相关研究还处于起步阶段，未来需在多个维度上深化探索与强化研究。

3.1 生物催化剂的固定化策略

使用框架材料固定化酶已经成为一种常见的

提高酶的稳定性、可分离性和重复利用性的策略。一些框架材料还可以优化酶的微环境，提供特定的亲水或疏水区域，促进底物与酶的结合，提高酶的催化活性。但是目前通过框架材料固定的用于一碳转化的酶的种类依旧较少。因此需要通过将框架材料与固定化酶策略两方面共同提升，相互适配，指导高性能固定化一碳转化生物催化剂的创制。具体可以从以下几个方面开展：1) 开发具有更高比表面积、更可调控的孔径、生物相容性更好，以及在各种环境中具有更优异的稳定性

的新型框架材料。同时开发低成本、易于合成的框架材料对于其大规模应用至关重要；2) 发展新固定化技术，例如定向固定化，将酶的活性位点暴露在框架材料的表面，减少传质限制，提高酶的活性；3) 通过理论模拟计算，预测酶和框架材料载体之间相互作用的类型和强度，指导框架材料的设计和合成。

值得注意的是，酶和微生物细胞的共固定对于实现工业规模的级联生物催化过程是必不可少的同时也是极具挑战的。近来报道了利用COFs共固定酶和微生物细胞构建酶-细胞级联生物催化剂，其具有高效、稳定、可回收的优点，可作为简便且具有拓展性的共固定化平台，且一锅法原位合成工艺可以实现克级酶-细胞生物催化剂的制备^[96]。

3.2 新型生物催化剂的开发

虽然自然界中一些自养微生物能够以一碳化合物（如CO₂、甲烷等）为唯一碳源进行生长，但是其生长速度相对缓慢且生产强度也较低，在工业上的应用仍然存在一定的限制。随着代谢工程与合成生物学的快速发展，通过挖掘、改造与优化天然一碳化合物利用途径或人为设计新途径，可以开发出更多能够利用一碳化合物的新型生物催化剂（酶和底盘细胞）。例如最近发现固氮酶作为唯一已知的能将N₂还原为氨的酶，还能够催化CO₂还原。荚膜红杆菌*R. capsulatus*中的两种固氮酶-钼固氮酶和铁固氮酶-对CO₂和N₂存在竞争性还原作用。且铁固氮酶对CO₂的还原效率几乎是钼固氮酶的三倍，对N₂的选择性远远低于钼固氮酶。因此铁固氮酶未来可以被开发为新型的CO₂还原酶。同时，*R. capsulatus*作为一种光养生物，表达了铁固氮酶后可以作为光驱动CO₂固定的底盘，用于将CO₂转化为生物燃料和化学品（如甲烷、甲酸或丙烯）^[97]。Milo等人^[98]利用还原甘氨酸途径(rGlyP)将模型生物大肠杆菌工程化，使其利用二氧化碳或HCOO⁻作为碳源合成聚羟基丁酸酯(PHB)生物塑料。未来，需进一步验证更多类型的框架材料与微生物细胞协同或级联催化一碳化合物转化的应用潜力。同时，需仔细评估框架材

料的稳定性、全生命周期特征、与微生物细胞的相互作用机制以及对环境的影响。

3.3 框架材料的功能拓展

充分挖掘框架材料的应用潜力，赋予框架材料更多功能，对于推动一碳化合物的高效转化具有重要意义。由于框架材料具有高比表面积和可调控的孔径，相比于传统的吸附剂，其吸附容量通常更高。且通过对框架材料的结构和组成进行设计，可以实现对目标气体分子的高选择性吸附，即使在复杂的气体混合物中也能有效地捕集目标气体，降低分离纯化的难度和能耗。例如，一种新型金属有机框架材料MIL-160(AI)具有独特的孔道结构，可以与C₂H₂分子产生强相互作用，而CO₂分子则被相对排斥，因此具有优异的C₂H₂/CO₂分离选择性^[99]。由亚胺连接的微孔COFs表现出极高的比表面积，可作为甲烷气体吸附材料，在100 bar和298 K的条件下，其体积甲烷吸附量达到264 cm³(STP)/cm³，超越了目前所有已报道的框架材料^[100]。此外，框架材料可以对吸附的底物分子进行转化，新型的Cu-MOF材料具有丰富的催化位点和规则的孔道结构，使其可有效富集和活化CO₂，同时利用Cu-MOF作为催化剂将CO₂与氨基丙醇和炔醇一锅法反应，成功实现了药物中间体1,3-噁嗪-2-酮的制备^[101]。

此外，框架材料可以作为电子传输通道，在电催化或光催化中促进电子向催化活性位点转移以加速反应。一种导电聚合物修饰的金属有机框架复合材料TiFe-BTC在6.0 MPa时，催化CO生成速率可达7.178 mmol/g/h，选择性超过99%^[102]。另外，具有有序π-π堆叠的层状结构二维COFs可以促进电子离域并赋予其光敏特性，不仅可以用于光再生辅因子，还可以通过在COFs载体上引入光活性偶氮基团，赋予COFs出色的光吸收和光热转化特性，创建太阳能驱动的光热促进策略以提高酶的催化性能^[103]。

另外，尽管框架材料已经是制备人工酶的明星材料，但关于框架材料基人工酶在一碳转化方面研究较少，且主要集中在MOF上。与COF和HOF相比，MOF因具有多价金属节点而在金属酶

的模拟中更受欢迎。对此,在骨架中锚定金属离子或对节点进行后修饰,COF或HOF基人工酶在未来可能展现出更多样化的应用潜力。事实上,自然界中也存在很大一部分具有非金属催化中心的天然酶,使用具有高度可编程骨架和定位修饰能力的COF或HOF模拟此类天然酶依然具有巨大优势。此外,光敏COF和HOF的出现启发了人们进一步探索对其他外部刺激(如磁性、电和超声波)有响应的框架材料人工酶。最后,凭借机器学习等强大的人工智能技术,更多天然酶和人工酶的构效关系将被进一步解析,这也为开发基于框架材料的人工酶在一碳化合物转化中应用提供了进一步的理论指导。

因此,将多功能框架材料(如同时具备催化活性、底物富集能力和生物相容性等特性)与生物催化剂相结合,将会进一步提升生物催化的效率并拓展应用范围。此时需要注意耦合过程涉及到的物质流和能量流需要在框架材料和生物催化剂之间达到平衡的状态^[104],以免造成反应的解耦以及副反应的发生。

综上,利用框架材料耦合生物催化转化一碳化合物的基础研究正处于快速发展阶段,并展现出巨大潜力。不论框架材料是为生物催化剂提供保护、富集底物分子还是构建化学-生物级联,都为一碳化合物转化为高附加值化学品和燃料提供了新的思路和技术支撑。

目前,框架材料在特定领域已取得初步商业化成功,如Svante公司开发的MOF基吸附剂可用于湿酸性气体流中的CO₂捕集,原型系统每天可捕获100 kg CO₂,纯度达95%,并耐受超过45万次循环^[105]。但是,框架材料在生物催化中的工业化应用仍需突破规模化生产、成本控制、工艺适配性与合规性等挑战^[106]。一些框架材料的合成需昂贵原料或复杂条件,难以低成本量产,但以COF材料为例,我国耀科新材料有限公司利用独创的熔融绿色合成技术实现了COF材料的全球首次吨级量产^[107]。常用的工业反应器(如固定床、流化床)通常需要材料具备高强度与耐磨性,但框架材料多为粉末,其成型加工技术近期也有望取得突破。

但随着研究的深入和技术的进步,框架材料

在生物催化中的工业化应用前景依然乐观。通过技术创新、跨学科协作和系统性经济分析促进材料科学和生物学的深度融合,框架材料和生物转化的耦合将引领一碳化合物生物催化工业变革。

参 考 文 献

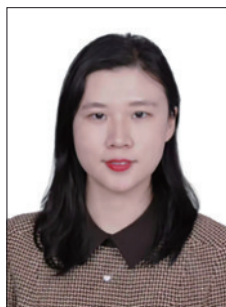
- [1] Liu K, Bigdeli F, Panjehpour A, et al. Metal organic framework composites for reduction of CO₂[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023,493:215257.
- [2] Li D, Kassymova M, Cai X, et al. Photocatalytic CO₂ reduction over metal-organic framework-based materials[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020,412:213262.
- [3] 史硕博,王禹博,乔玮博,等. 第三代生物炼制的挑战与机遇[J]. *科学通报*, 2023,68(19):2489-2503.
Shi S, Wang Y, Qiao W, et al. Challenges and opportunities in the third-generation biorefinery[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2023,68(19):2489-2503.
- [4] Wang K, Su C, Bi H, et al. The transition from 2g to 3g-feedstocks enabled efficient production of fuels and chemicals [J]. *Green Energy & Environment*, 2024,9(11):1759-1770.
- [5] Lv X, Yu W, Zhang C, et al. C1-based biomanufacturing: advances, challenges and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2023,367:128259.
- [6] Qiao Y, Ma W, Zhang S, et al. Artificial multi-enzyme cascades and whole-cell transformation for bioconversion of C1 compounds: advances, challenge and perspectives[J]. *Synthetic and Systems Biotechnology*, 2023,8(4):578-583.
- [7] 叶伟,李芮,姜卫红,等. 二氧化碳微生物转化与体外酶催化体系研究进展[J]. *合成生物学*, 2023,4(6):1223-1245.
Wei Y E, Rui L I, Weihong J, et al. Microbial conversion and in vitro enzymatic catalysis for carbon dioxide utilization:a review [J]. *Synthetic Biology Journal*, 2023,4(6):1223-1245.
- [8] 刘洁铮,刘敏,赵广,等. 一碳化合物非天然生物转化的研究进展[J]. *激光生物学报*, 2024,33(5):385-399.
Jiezheng L, Min L, Guang Z, et al. Progress in Artificial Microbiol Transformation of One-carbon Compounds[J]. *Acta Laser Biology Sinica*, 2024,33(5):385-399.
- [9] Wang K, Zhang J, Hsu Y, et al. Bioinspired framework catalysts: from enzyme immobilization to biomimetic catalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2023,123(9):5347-5420.
- [10] Chen L, Luque R, Li Y. Controllable design of tunable nanostructures inside metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017,46(15):4614-4630.
- [11] Mu C, Xu F, Lei W. Application of functional metal-organic framework materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(9): 1345-1356.
- [12] Zhou H, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic

- frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012,112(2):673-674.
- [13] Zhou H C, Kitagawa S. Metal-organic frameworks (MOFs)[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014,43(16):5415-5418.
- [14] Cravillon J, Münzer S, Lohmeier S, et al. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework[J]. *Chemistry of Materials*, 2009,21(8):1410-1412.
- [15] Zhang R, Xie Y, Yu C, et al. Research progress of design, synthesis and application of MOFs catalyst[J]. *New Chemical Materials*, 2021,49(1):223-228.
- [16] Xiao K, Shu B, Lv K, et al. Recent progress of MIL MOF materials in degradation of organic pollutants by fenton reaction[J]. *Catalysts*, 2023,13(4):734.
- [17] Horcajada P, Chalati T, Serre C, et al. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging[J]. *Nature Materials*, 2010,9(2):172-178.
- [18] Wang D, Yao H, Ye J, et al. Metal - organic frameworks (MOFs): classification, synthesis, modification, and biomedical applications[J]. *Small*, 2024,20(47):e2404350.
- [19] Kouser S, Hezam A, Khadri M J N, et al. A review on zeolite imidazole frameworks: synthesis, properties, and applications [J]. *Journal of Porous Materials*, 2022,29(3):663-681.
- [20] Yang X G, Zhang J R, Tian X K, et al. Enhanced activity of enzyme immobilized on hydrophobic ZIF - 8 modified by Ni²⁺ ions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(7):e202216699.
- [21] 王弗学, 王崇臣, 王鹏, 等. UiO 系列金属-有机骨架的合成方法与应用[J]. *无机化学学报*, 2017,33(5):713-737.
Wang F X, Wang C C, Wang P, et al. Syntheses and Applications of UiO Series of MOFs[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017,33(5):713-737.
- [22] Zhou J, Gu S, Xiang Y, et al. UiO-67: a versatile metal-organic framework for diverse applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025,526:216354.
- [23] Beuerle F, Gole B. Covalent organic frameworks and cage compounds: design and applications of polymeric and discrete organic scaffolds[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018,57(18):4850-4878.
- [24] Tran Q N, Lee H J, Tran N. Covalent organic frameworks: from structures to applications[J]. *Polymers*, 2023,15(5):1279.
- [25] El-Kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-Cortés J L, et al. Designed synthesis of 3d covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2007, 316(5822):268-272.
- [26] Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [27] Khan M M, Rahman A, Matuossin S N. Recent progress of metal-organic frameworks and metal-organic frameworks-based heterostructures as photocatalysts[J]. *Nanomaterials*, 2022,12(16):2820.
- [28] Hisaki I, Xin C, Takahashi K, et al. Designing hydrogen - bonded organic frameworks (HOFs) with permanent porosity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(33): 11160-11170.
- [29] Han Y, Yuan Y, Wang H. Porous hydrogen-bonded organic frameworks[J]. *Molecules*, 2017,22(2):266.
- [30] Lin R, Chen B. Hydrogen-bonded organic frameworks: chemistry and functions[J]. *Chem*, 2022,8(8):2114-2135.
- [31] Song X, Wang Y, Wang C, et al. Self-healing hydrogen-bonded organic frameworks for low-concentration ammonia capture[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(1): 627-634.
- [32] Shang Y, Ma L, Kang Z, et al. Integrated monomer synthesis and framework assembly: achieving isorecticular modulation of hydrogen-bonded organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025,64(5):e202416966.
- [33] Li Y, Wang X, Zhang H, et al. A microporous hydrogen bonded organic framework for highly selective separation of carbon dioxide over acetylene[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023,62(39):e202311419.
- [34] Feng J, Huang Q, Zhang C, et al. Review of covalent organic frameworks for enzyme immobilization: strategies, applications, and prospects[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023,248:125729.
- [35] Basso A, Serban S. Industrial applications of immobilized enzymes—a review[J]. *Molecular Catalysis*, 2019,479:110607.
- [36] Liese A, Hilterhaus L. Evaluation of immobilized enzymes for industrial applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013,42 (15):6236.
- [37] Liu D, Chen J, Shi Y. Advances on methods and easy separated support materials for enzymes immobilization[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018,102:332-342.
- [38] Silva Almeida C, Simão Neto F, Da Silva Sousa P, et al. Enhancing lipase immobilization via physical adsorption: advancements in stability, reusability, and industrial applications for sustainable biotechnological processes[J]. *ACS Omega*, 2024,9(47):46698-46732.
- [39] Wang X, Makal T A, Zhou H. Protein immobilization in metal-organic frameworks by covalent binding[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2014,67(11):1629-1631.
- [40] Mehta J, Bhardwaj N, Bhardwaj S K, et al. Recent advances in enzyme immobilization techniques: metal-organic frameworks as novel substrates[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 322:30-40.
- [41] Schoevaart R, Wolbers M W, Golubovic M, et al. Preparation, optimization, and structures of cross-linked enzyme aggregates (CLEAs) [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, 87(6): 754-762.

- [42] Zhu Q, Zheng Y, Zhang Z, et al. Enzyme immobilization on covalent organic framework supports[J]. *Nature Protocols*, 2023,18(10):3080-3125.
- [43] Fan X, Zhai S, Xue S, et al. Enzyme immobilization using covalent organic frameworks: from synthetic strategy to COFs functional role[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(31):40371-40390.
- [44] Sicard C. In situ enzyme immobilization by covalent organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023,62(1):e202213405.
- [45] Feng Y, Xu Y, Liu S, et al. Recent advances in enzyme immobilization based on novel porous framework materials and its applications in biosensing[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022,459:214414.
- [46] Lee S H, Chou A, Nattermann M, et al. Identification of 2-hydroxyacyl-CoA synthases with high acyloin condensation activity for orthogonal one-carbon bioconversion[J]. *ACS Catalysis*, 2023,13(18):12007-12020.
- [47] Netto C G C M, Nakamura M, Andrade L H, et al. Improving the catalytic activity of formate dehydrogenase from *Candida boidinii* by using magnetic nanoparticles[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2012,84:136-143.
- [48] Jun S, Yang J, Jeon H, et al. Stabilized and immobilized carbonic anhydrase on electrospun nanofibers for enzymatic CO₂ conversion and utilization in expedited microalgal growth [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(2): 1223-1231.
- [49] Salehizadeh H, Yan N, Farnood R. Recent advances in microbial CO₂ fixation and conversion to value-added products [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,390:124584.
- [50] 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.
- [51] Luo J, Meyer A S, Mateiu R V, et al. Cascade catalysis in membranes with enzyme immobilization for multi-enzymatic conversion of CO₂ to methanol[J]. *New Biotechnology*, 2015, 32(3):319-327.
- [52] 葛喜珍, 赵有玺, 刘晓宇, 等. 生物固定 CO₂ 代谢途径及关键酶的研究进展[J]. *北京联合大学学报*, 2013,27(01):63-68.
Ge X Z, Zhao Y X, Liu X Y, et al. Advances in the metabolic pathways and key enzymes of biofixed CO₂[J] *Journal of Beijing Union University*, 2013,27(01):63-68.
- [53] Jia Z, Dang J, Wen G, et al. Constructing nanocaged enzymes for synergistic catalysis of CO₂ reduction[J]. *Advanced Science*, 2023,10(20):2300752.
- [54] Yan L, Liu G, Liu J, et al. Hierarchically porous metal organic framework immobilized formate dehydrogenase for enzyme electrocatalytic CO₂ reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,450:138164.
- [55] Silverman D N, Lindskog S. The catalytic mechanism of carbonic anhydrase: implications of a rate-limiting protolysis of water[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1988,21(1):30-36.
- [56] Zhang Y, Wang H, Liu J, et al. Enzyme-embedded metal-organic framework membranes on polymeric substrates for efficient CO₂ capture[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017,5(37):19954-19962.
- [57] Zhang S, Du M, Shao P, et al. Carbonic anhydrase enzyme-MOFs composite with a superior catalytic performance to promote CO₂ absorption into tertiary amine solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12708-12716.
- [58] Chai M, Razmjou A, Chen V. Metal-organic-framework protected multi-enzyme thin-film for the cascade reduction of CO₂ in a gas-liquid membrane contactor[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021,623:118986.
- [59] Chai M, Razavi Bazaz S, Daiyan R, et al. Biocatalytic micromixer coated with enzyme-MOF thin film for CO₂ conversion to formic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,426:130856.
- [60] Banerjee T, Gottschling K, Savasci G, et al. H₂ evolution with covalent organic framework photocatalysts[J]. *ACS Energy Letters*, 2018,3(2):400-409.
- [61] Huang W, Li Y. Semiconducting 2d covalent organic frameworks: a new opportunity for efficient solar fuel production[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2019, 37(12): 1291-1292.
- [62] Huang W, Luo W, Li Y. Two-dimensional semiconducting covalent organic frameworks for photocatalytic solar fuel production[J]. *Materials Today*, 2020,40:160-172.
- [63] Pei R, Liu J, Jing C, et al. A multienzyme cascade pathway immobilized in a hydrogen-bonded organic framework for the conversion of CO₂[J]. *Small*, 2024,20(14):2306117.
- [64] Luan L, Zhang Y, Ji X, et al. Electro-driven multi-enzymatic cascade conversion of CO₂ to ethylene glycol in nano-reactor [J]. *Advanced Science*, 2024,11(41).
- [65] Zhang B Y, Wu Z H, Chu Z Y, et al. Carbonic anhydrase - embedded hydrogen - bonded organic frameworks coating for facilitated offshore CO₂ fixation[J]. *ChemBioChem*, 2023, 24 (10):e202300114.
- [66] Zhang C, Xing X. Research progress in cofactor regeneration systems[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2004, 20(6): 811-816.
- [67] Li Y, Wen L, Tan T, et al. Sequential co-immobilization of enzymes in metal-organic frameworks for efficient biocatalytic conversion of adsorbed CO₂ to formate[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2019,7:394.
- [68] Ren S, Wang Z, Bilal M, et al. Co-immobilization

- multienzyme nanoreactor with co-factor regeneration for conversion of CO₂[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020,155:110-118.
- [69] Chen Y, Li P, Zhou J, et al. Integration of enzymes and photosensitizers in a hierarchical mesoporous metal-organic framework for light-driven CO₂ reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020,142(4):1768-1773.
- [70] Li Y, Wang J, Shi X, et al. Spatiotemporal encapsulation of tandem enzymes in hierarchical metal-organic frameworks for cofactor-dependent photoenzymatic CO₂ conversion[J]. *Advanced Science*, 2024,11(48).
- [71] Zhao Z, Zheng D, Guo M, et al. Engineering olefin-linked covalent organic frameworks for photoenzymatic reduction of CO₂[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(12):e202200261.
- [72] Chen Q, Wang Y, Luo G. Photoenzymatic CO₂ reduction dominated by collaborative matching of linkage and linker in covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024,146(1):586-598.
- [73] Staniaszek Z, Griffiths P T, Folberth G A, et al. The role of future anthropogenic methane emissions in air quality and climate[J]. *Npj Climate and Atmospheric Science*, 2022,5(21).
- [74] Conrado R J, Gonzalez R. Envisioning the bioconversion of methane to liquid fuels[J]. *Science*, 2014,343(6171):621-623.
- [75] Liao J C, Mi L, Pontrelli S, et al. Fuelling the future: microbial engineering for the production of sustainable biofuels[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2016,14(5):288-304.
- [76] Saunio M, Jackson R B, Bousquet P, et al. The growing role of methane in anthropogenic climate change[J]. *Environmental Research Letters*, 2016,11(12):120207.
- [77] Lundberg D J, Kim J, Tu Y, et al. Concerted methane fixation at ambient temperature and pressure mediated by an alcohol oxidase and fe-ZSM-5 catalytic couple[J]. *Nature Catalysis*, 2024,7(12):1359-1371.
- [78] Wei H, Wang E. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013,42(14):6060.
- [79] Gao L, Chen L, Zhang R, et al. Nanozymes: next-generation artificial enzymes[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2022, 52(9): 1649-1663.
- [80] Gao R, Zhong N, Huang S, et al. Multienzyme biocatalytic cascade systems in porous organic frameworks for biosensing [J]. *Chemistry - a European Journal*, 2022,28(34):e202200074.
- [81] Zhang H, Li G, Liao C, et al. Bio-related applications of porous organic frameworks (POFs) [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019,7(15):2398-2420.
- [82] Stanley P M, Su A Y, Ramm V, et al. Photocatalytic CO₂ -to-syngas evolution with molecular catalyst metal - organic framework nanozymes[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(6): 2207380.
- [83] Gao S, Zhao X, Zhang Q, et al. Mimic metalloenzymes with atomically dispersed fe sites in covalent organic framework membranes for enhanced CO₂ photoreduction[J]. *Chemical Science*, 2024.16(3):1222-1232.
- [84] Sui J, Gao M, Qian B, et al. Bioinspired microenvironment modulation of metal-organic framework-based catalysts for selective methane oxidation[J]. *Science Bulletin*, 2023,68(17): 1886-1893.
- [85] Baek J, Rungtaweeworanit B, Pei X, et al. Bioinspired metal-organic framework catalysts for selective methane oxidation to methanol: Figshare[Z]. 2018,140(51):18208-18216.
- [86] Mao X, Gong W, Fu Y, et al. Computational design and experimental validation of enzyme mimicking cu-based metal-organic frameworks for the reduction of CO₂ into C₂ products: c-c coupling promoted by ligand modulation and the optimal cu-cu distance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023,145(39):21442-21453.
- [87] Park W, Cha S, Hahn J. Advancements in biological conversion of C1 feedstocks: sustainable bioproduction and environmental solutions[J]. *ACS Synthetic Biology*, 2024, 13(12):3788-3798.
- [88] Zhu Z, Tian J, Geng P, et al. Chlamydomonas reinhardtii chloroplast factory construction for formate bioconversion[J]. *Bioresource Technology*, 2024,401:130757.
- [89] Yang Y, Li M, Tao W, et al. Study of carbon dioxide sequestration and electricity generation by a new hybrid bioenergy system with the novelty catalyst[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021,197:117366.
- [90] 杜翠红. 沼泽红假单胞菌RubisCO基因的克隆与表达及其固定二氧化碳特性的研究[D]. 大连理工大学环境工程, 2003.
- Du C H. Cloning and expression of RubisCO gene of Rhodospseudomonas bog and its carbon dioxide fixation properties[D]. Dalian University of Technology Environmental Engineering, 2003.
- [91] Yang Y, Li M, Hung T. Enhancing CO₂ dissolution and inorganic carbon conversion by metal-organic frameworks improves microalgal growth and carbon fixation efficiency[J]. *Bioresource Technology*, 2024,407:131113.
- [92] Xu J, Cheng J, Wang Y, et al. Strengthening CO₂ dissolution with zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles to improve microalgal growth in a horizontal tubular photobioreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126062.
- [93] Flaig R W, Osborn Popp T M, Fracaroli A M, et al. The chemistry of CO₂ capture in an amine-functionalized metal-organic framework under dry and humid conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017,139(35):12125-12128.
- [94] Li D, Dong H, Cao X, et al. Enhancing photosynthetic CO₂

- fixation by assembling metal-organic frameworks on chlorella pyrenoidosa[J]. *Nature Communications*, 2023,14:5337.
- [95] 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.
- [96] Zheng D, Zheng Y, Tan J, et al. Co-immobilization of whole cells and enzymes by covalent organic framework for biocatalysis process intensification[J]. *Nature Communications*, 2024,15:5510.
- [97] Oehlmann N N, Schmidt F V, Herzog M, et al. The iron nitrogenase reduces carbon dioxide to formate and methane under physiological conditions: a route to feedstock chemicals [J]. *Science Advances*, 2024,10(33):eado7729.
- [98] Fedorova D, Ben-Nissan R, Milshtein E, et al. Demonstration of bioplastic production from CO₂ and formate using the reductive glycine pathway in *e. Coli*[J]. *Biorxiv*, 2024.
- [99] Gu Y, Qi H, Sun T, et al. Insights into the ultra-high volumetric capacity in a robust metal-organic framework for efficient C₂H₂/CO₂ separation[J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(6): 2708-2716.
- [100] Yin Y, Zhang Y, Zhou X, et al. Ultrahigh-surface area covalent organic frameworks for methane adsorption[J]. *Science*, 2024, 386(6722):693-696.
- [101] Li X, Zhao J, Hou S, et al. Alkynol-supported new cascade strategy for eco-friendly conversion of CO₂ into 1,3-oxazinane-2-ones catalyzed by strong-acid/base-resistant metal-organic framework[J]. *CCS Chemistry*, 2024,6(12):2982-2995.
- [102] Guo Y, Chen J, Peng L, et al. Enhanced CO₂ photoconversion at elevated pressures using conductive polymer modified metal-organic framework[J]. *CCS Chemistry*, 2024,6(12):2926-2939.
- [103] Hao L, Zhu Q, Qiao X, et al. Fast production of covalent organic frameworks for covalent enzyme immobilization with boosted enzymatic catalysis by solar-driven photothermal effect [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(4): e202416550.
- [104] Ye J, Wang C, Gao C, et al. Solar-driven methanogenesis with ultrahigh selectivity by turning down H₂ production at biotic-abioc interface[J]. *Nature Communications*, 2022,13:6612.
- [105] Lin J, Nguyen T T T, Vaidyanathan R, et al. A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture[J]. *Science*, 2021,374(6574):1464.
- [106] Wright A M, Kapelewski M T, Marx S, et al. Transitioning metal-organic frameworks from the laboratory to market through applied research[J]. *Nature Materials*, 2025, 24(2): 178-187.
- [107] 王孟锦, 王洒, 任红霞, 等. 共价有机框架材料:一类新兴的均孔吸附分离树脂[J]. *科学通报*, 2024,69(16):2233-2245.
Wang M, Wang S, Ren H, et al. Wang MJ, Wang S, Ren HX, et al. Covalent organic frameworks: A new class of homoporous adsorption-separation resins[J]. *Science Bulletin*, 2024, 69(16): 2233-2245[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2024, 69(16): 2233-2245.



通讯作者: 陈瑶(1984—),女,博士,教授。研究方向为生物大分子/细胞固定化制剂、新型生物医药材料及相关应用转化(如生物药制剂及生物催化等)。

E-mail: chenyaoyao@ipe.ac.cn



通讯作者: 刘昕(1992—),女,博士,助理研究员。研究方向为合成生物学以及光-生物偶联催化。

E-mail: liuxin@ipe.ac.cn



第一作者: 狄泽燕(1999—),女,在读硕士。研究方向为晶态材料固定化酶。

E-mail: dizeyan@163.com