

• 一碳生物合成及原料拓展 •

陈修来 江南大学食品科学与技术国家重点实验室教授、博士生导师。研究方向为微生物代谢工程与合成生物学，以第一或通信作者在 *Nature Catalysis*、*Nature Communications*、*Metabolic Engineering*、*Chemical Reviews*、*Trends in Biotechnology* 等期刊上发表论文 30 余篇；授权国内外发明专利 20 余项。曾获国家自然科学基金优秀青年基金、江苏省自然科学基金杰出青年基金等人才项目，以及教育部科技进步一等奖、江苏省科学技术奖二等奖、闵恩泽能源化工奖(青年进步奖)等奖励。



光驱动二氧化碳转化系统的构建、优化与应用

干雅梅^{1,2}, 郭亮^{1,2}, 高聪^{1,2}, 宋伟³, 吴静³, 刘立明^{1,2}, 陈修来^{1,2*}

1 江南大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122

2 江南大学 食品安全国际合作联合实验室, 江苏 无锡 214122

3 江南大学生命科学与健康工程学院, 江苏 无锡 214122

干雅梅, 郭亮, 高聪, 宋伟, 吴静, 刘立明, 陈修来. 光驱动二氧化碳转化系统的构建、优化与应用[J]. 生物工程学报, 2023, 39(6): 2390-2409.

GAN Yamei, GUO Liang, GAO Cong, SONG Wei, WU Jing, LIU Liming, CHEN Xiulai. Light-driven CO₂ conversion system: construction, optimization and application[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2023, 39(6): 2390-2409.

摘 要: 利用光能驱动二氧化碳(carbon dioxide, CO₂)还原生产化学品对于缓解环境压力、解决能源危机具有重要意义。光捕获、光电转化和 CO₂ 固定等作为影响光合作用效率的关键因素, 同时也制约着 CO₂ 的资源化利用效率。为了解决上述问题, 本文从生物化学与代谢工程相结合的角度, 系统总结了光驱动杂合系统的构建、优化与应用, 并从酶杂合系统、生物杂合系统以及杂合系统应用 3 个方面分析了光驱动 CO₂ 还原合成化学品的最新研究进展。在酶杂合系统方面, 采用的策略主要有提升酶催化活性、增强酶稳定性等; 在生物杂合系统方面, 采用的方法主要包括增强生物捕光能力、优化还原力供应以及改善能量再生等; 在杂合系统应用方面, 主要阐述了光驱动 CO₂ 还原生产一碳含能化合物、生物燃料以及生物食品等。最后, 从纳米材料(包括有机材料和无机材料)和生物催化剂(包括酶和微生物)两个方面, 展望了人工光合系统的进一步发展方向。

关键词: 酶杂合系统; 生物杂合系统; CO₂ 固定; 能量再生; 还原力再生

资助项目: 国家重点研发计划(2021YFC2103500); 国家自然科学基金(22122806); 江苏省自然科学基金(BK20211529); 江南大学基本科研计划面上培育项目(JUSRP22031)

This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (2021YFC2103500), the National Natural Science Foundation of China (22122806), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20211529), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (JUSRP22031).

*Corresponding author. E-mail: xlchen@jiangnan.edu.cn

Received: 2022-12-15; Accepted: 2023-02-20

Light-driven CO₂ conversion system: construction, optimization and application

GAN Yamei^{1,2}, GUO Liang^{1,2}, GAO Cong^{1,2}, SONG Wei³, WU Jing³, LIU Liming^{1,2}, CHEN Xiulai^{1,2*}

1 State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China

2 International Joint Laboratory on Food Safety, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China

3 School of Life Sciences and Health Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China

Abstract: The use of light energy to drive carbon dioxide (CO₂) reduction for production of chemicals is of great significance for relieving environmental pressure and solving energy crisis. Photocapture, photoelectricity conversion and CO₂ fixation are the key factors affecting the efficiency of photosynthesis, and thus also affect the efficiency of CO₂ utilization. To solve the above problems, this review systematically summarizes the construction, optimization and application of light-driven hybrid system from the perspective of combining biochemistry and metabolic engineering. We introduce the latest research progress of light-driven CO₂ reduction for biosynthesis of chemicals from three aspects: enzyme hybrid system, biological hybrid system and application of these hybrid system. In the aspect of enzyme hybrid system, many strategies were adopted such as improving enzyme catalytic activity and enhancing enzyme stability. In the aspect of biological hybrid system, many methods were used including enhancing biological light harvesting capacity, optimizing reducing power supply and improving energy regeneration. In terms of the applications, hybrid systems have been used in the production of one-carbon compounds, biofuels and biofoods. Finally, the future development direction of artificial photosynthetic system is prospected from the aspects of nanomaterials (including organic and inorganic materials) and biocatalysts (including enzymes and microorganisms).

Keywords: enzyme hybrid system; biological hybrid system; CO₂ fixation; energy regeneration; reducing power regeneration

随着全球工业化发展,越来越多的温室气体被排放到大气中,其中有 60%的温室气体是二氧化碳(carbon dioxide, CO₂)^[1],因此,CO₂的资源化利用对于保护环境、节约能源具有重要意义。近年来,热能和电能被广泛用于转化 CO₂ 生产化工燃料和化学品,主要包括化合转化法、循环燃烧法和分解法^[2]。然而,由于 CO₂ 中的碳处于最高氧化态,使得 CO₂ 在热力学上

非常稳定,并且 C=O 键能(750 kJ/mol)远高于 C-C (336 kJ/mol)、C-O (327 kJ/mol)或 C-H (441 kJ/mol)^[3],因此 CO₂ 的高效活化通常需要耗费大量能量。解决上述问题的一种理想方式是利用可再生光能去催化 CO₂ 转化为燃料和化学品,不仅可以降低温室效应,还能缓解能源危机,因此,利用光驱动 CO₂ 资源化利用具有重要的意义^[4]。

光驱动 CO_2 还原生产化学品是利用光生电子驱动还原力再生, 并以此还原 CO_2 生产化学品的反应过程。传统的光化学 CO_2 还原技术很难将 CO_2 还原为复杂的分子, 不仅如此, 其使用的光催化材料往往需要高温煅烧且制作成本较高。相较于传统光化学催化, 生物光催化法不仅显示了环境友好特征, 而且降低了成本和操作难度, 还提高了产品的多样性。目前, 利用生物法光能转化生产化学品的方式主要有 2 种: (1) 借助植物、藻类以及其他光合生物的光合作用, 在自然光系统中利用太阳能将水(H_2O)和 CO_2 转换为生物质。例如, 在集胞藻(*Synechocystis*) PCC6803 中, 基于卡尔文循环(Calvin-Benson-Bassham cycle, CBB 循环)设计以 CO_2 为碳源的正丁醇生物合成路径, 并通过优化路径酶的表达和增强乙酰辅酶 A 的利用率, 有效提高了正丁醇的产量^[5]。虽然借助代谢工程策略调控植物或藻类的代谢过程, 可以增强 CO_2 的固定效率、加快积累生物质, 但是光能到化学品的转化效率仍然比较低, 并且吸收光谱范围受到限制。(2) 通过构建人工光合系统, 实现光驱动 CO_2 还原合成化学品。例如, 在光合微生物热乙酸醋杆菌(*Moorella thermoacetica*)细胞表面原位组装 CdS 纳米颗粒(CdS nanoparticles, CdS NPs), 利用 CdS NPs 吸收光产生电子, 提供还原力, 实现在 Wood-Ljungdahl (WL)路径中还原 CO_2 为乙酸^[6]。自养微生物受益于自身具有的 CO_2 代谢路径, 但是其代谢网络繁杂, 生长周期较长, 难以满足工业化需求。除了自养微生物, 异养微生物也可以用来构建人工光合系统。例如, 在大肠杆菌(*Escherichia coli*)中构建 CO_2 固定路径 HWLS [(包括甲酸脱氢酶(formate dehydrogenase, FDH)、甲酰基四氢叶酸环水解酶(formyltetrahydrofolate cyclohydrolase, Fhs)、

亚甲基四氢叶酸脱氢酶(methylenetetrahydrofolate dehydrogenase, FchA)、亚甲基四氢叶酸还原酶(methylenetetrahydrofolate reductase, FdhD)、甲醛裂合酶(formaldehyde lyase, FLS)和二羟基丙酮激酶(dihydroxyacetone kinase, DHAK)], 通过表面组装 CdS NPs 并在膜表面锚定海洋浮游生物 SAR86 的视紫红质蛋白构建人工光合系统, 实现了高效固定 CO_2 生产 L-苹果酸^[7]。模式异养微生物不仅代谢网络清晰, 便于 CO_2 固定系统的构建, 而且生长周期比较短, 利于进行工业化生产。然而, 模式异养微生物也存在鲁棒性较弱、难以承受大的代谢改造负荷等问题。

本文主要围绕 CO_2 资源化利用过程中的关键问题, 从酶杂合系统、生物杂合系统以及杂合系统应用 3 个方面, 系统阐述了光驱动 CO_2 还原合成化学品的代谢工程与合成生物学策略, 并展望了人工光合系统进一步发展与应用的方向。

1 酶杂合系统驱动 CO_2 还原

天然光合作用主要由光系统I和光系统II构成, 两个光系统通过“Z 图式”捕获光产生电子, 用于固定 CO_2 合成生物质^[8]。与天然光合作用不同, 光-酶杂合系统最早由氢化酶与菠菜叶绿体杂合进行光驱动产氢开始。随着科技的发展, 研究人员逐渐把眼光放在了半导体-酶光合系统上^[9], 利用光催化剂吸收光, 为 CO_2 还原酶提供额外的还原力, 或直接将光生电子转移到 CO_2 还原酶上, 激活氧化还原反应, 从而实现 CO_2 的高效还原。然而, 电子传输效率和半导体毒性是影响酶催化活性和稳定性的关键因素。因此, 需要通过提高酶的催化活性和稳定性来增强酶杂合系统驱动 CO_2 还原的效率(图 1)。

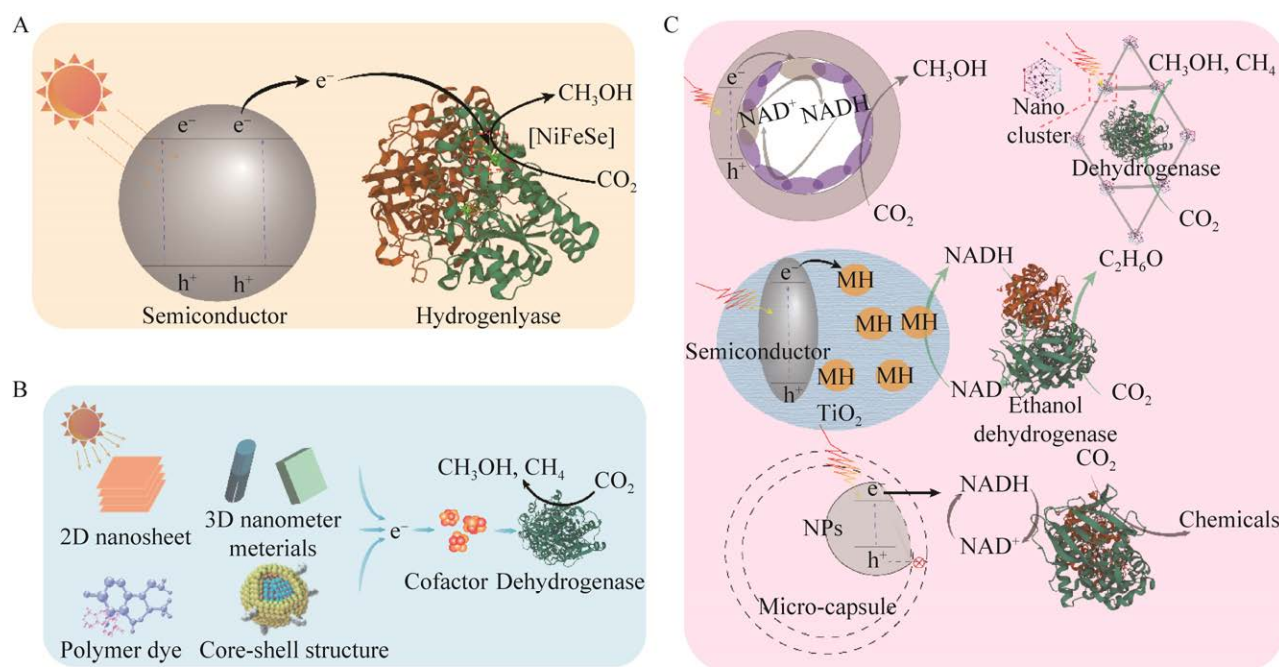


图 1 酶杂合系统驱动 CO_2 还原 A: 以半导体作为光催化剂, 接收光子并将其转化为电子, 最终与酶活性位点结合, 还原 CO_2 . B: 以二维纳米片、三维半导体、染料分子或经过修饰后的半导体作为光催化剂, 辅因子介导电子转移到酶活性中心, 还原 CO_2 . C: 利用金属有机框架或微囊膜等区室化手段保护酶的稳定性^[23]

Figure 1 CO_2 reduction driven by enzyme hybrid system. A: The semiconductor is used as a photocatalyst to receive photons and then convert them into electrons that can eventually combine with the active site of the enzyme to reduce CO_2 . B: With two-dimensional nanosheets, three-dimensional semiconductors, dye molecules or modified semiconductors as photocatalysts, electrons are transferred to the active center of the enzyme for reducing CO_2 , which is mediated by cofactors. C: The stability of enzymes is protected by metal-organic framework or microcapsule^[23].

1.1 提升酶的催化活性

将温室气体 CO_2 转化为有机分子是近年来研究的热点, 利用光能高效还原 CO_2 是非常理想的策略。然而, 光催化还原 CO_2 的核心是如何将光催化剂的光生电子与 CO_2 还原酶连接。目前, 采用的连接方式主要有 2 种。对于具有直接接受电子受体辅基(例如, $[\text{Fe-S}]$ 簇和黄素)的酶(图 1A), 其催化活性位点可以直接作为光生电子的受体, 参与 CO_2 还原反应^[8]; 对于大多数氧化还原酶, 它们不具有直接接受电子的辅基, 则需要借助辅因子转移由光催化剂产生的电子, CO_2 还原酶再利用辅因子进行反应,

从而提高酶催化还原 CO_2 的活性(图 1B)。

1.1.1 直接与酶活性位点结合

绿色高效地将 CO_2 还原为化学品是实现绿色可持续发展战略的有效手段之一。然而, 由于光催化剂与酶分子之间的非良性连接, 导致酶的催化效率偏低。为了减少光催化剂与酶分子之间电子消耗, 光生电子与酶直接结合应运而生(图 1A), 其中参与 CO_2 还原的酶主要包括一氧化碳脱氢酶(carbon monoxide dehydrogenase, CODH)和甲酸脱氢酶(formate dehydrogenase, FDH)^[10]。首先, 由于 CODH 内部具有活性位点 $[\text{Ni}_4\text{Fe-4S}]$, 光催化剂产生的电

子能够与[Ni₄Fe-4S]直接结合,从而促使 CODH 还原 CO₂。借助聚甲基丙烯酸包裹的银纳米簇(AgNCs)作为光敏剂,并结合厌氧微生物嗜氢碳热菌(*Carboxydotherrnus hydrogenoformans*)中的 CODH 与 TiO₂ 组成酶杂合系统,将 CO₂ 以 20/s 的转换数高效还原为 CO^[11],量子产率可达到 1.5%。与此相似的是,利用 CODH 与光催化剂 CdS 纳米晶体进行组装亦能将 CO₂ 还原为 CO,每个酶分子的平均转换数为 1.2/s^[12]。其次,除了 CODH 含有[Fe-S]外,金属结合的 FDH 也含有[Fe-S],也可以直接接收电子。通过将含 W 基的 FDH 与光催化剂制作成光电化学电池用于转化 CO₂ 合成甲酸,甲酸的平均合成速率为 0.78 μmol/h,法拉第效率达到了 77%^[13]。同样,以光电化学电池将 PSII 和 FDH 连接,利用光驱动 CO₂ 还原为甲酸,法拉第效率为 78%^[14]。此外,含 Mo 基的 FDH 也具有[Fe-S],可以与光催化剂激发的电子相结合还原 CO₂。通过将 Mo-FDH 固定到碳电极上,催化 CO₂ 还原为甲酸的法拉第效率达到了 99%^[15-16]。综上所述,当光(电)催化剂吸收光产生电子时,[Fe-S]簇会与之结合,从而使 FDH 直接利用光生电子还原 CO₂ 产生化学品。目前,仅仅利用光能驱动 CO₂ 还原为化学品的效率仍然较低,虽然在电化学技术辅助下,系统的法拉第效率有着明显的提高,但是产生化学品的种类比较单一。未来,将电化学工程与合成生物学融合,进一步推动细胞对电子的摄取能力,利用可再生电子供体供给光电催化反应,从而产生更加多样的高附加值化学品。

1.1.2 辅因子介导电子转移

自然界中大部分酶的活性中心往往都深埋在酶分子内部,并且没有[Fe-S]簇,不能直接接收外源电子。在反应过程中,需要加入辅因子来协助电子传递到酶活性中心(图 1B),已经成

为进一步还原 CO₂ 不可缺少的部分。通常 CO₂ 还原反应需要 NADH 提供还原力才能正常进行。以生物学理论为基础,结合化学工程技术提高 NADH 再生效率的方法,主要包括:(1) 以二维纳米材料作为光催化剂,增强 NADH 再生,同时与 CO₂ 还原酶进行耦合,从而提高 CO₂ 转化为化学品的效率。例如,基于二维(2D) TaS₂ 纳米片和集成电子介质[Cp*Rh(phen)Cl, M]的功能化结合,构建捕光系统(TaS₂-PEG-GR-M),可以在可见光条件下显著提高 NADH 的再生效率,促进 FDH 还原 CO₂ 产生甲酸^[17],甲酸的合成速度可达 17 mmol/(L·h)。(2) 以三维纳米材料作为光催化剂,提高 CO₂ 转化为化学品的效率。例如,通过对纳米半导体进行组装改造形成中空纤维膜,借助中空纤维膜装载酶并与 TiO₂ 结合形成 UV/TiO₂ 光催化系统,进行 NADH 再生^[18],经过一系列优化后,最终甲醛的得率达到了 6.5%。(3) 构建纳米壳包裹核的半导体材料,通过对其进行修饰,以此来强化 NADH 再生。例如,以光敏剂 2-氨基对苯二甲酸为核-Zr₆O₈ 团簇为壳,构建核壳金属有机骨架(metal-organic skeleton, MOFs),MOFs 上的[Cp*Rh(bpy)H₂O]²⁺ 作为电子转换载体,将电子用于 NADH 再生^[19],使得电子利用率提高了 2.3 倍。(4) 利用染料分子作为光敏剂增强 CO₂ 转化效率。例如,采用卟啉作为光敏剂与 M 功能化结合,形成光催化剂^[20],用于还原 CO₂ 合成甲酸,催化 4 h 甲酸的积累量可以达到 100 μmol。上述研究策略,有效地增强了 NADH 再生,提高了 CO₂ 还原效率,对 CO₂ 的资源化利用具有重要意义。虽然半导体催化剂相对更加稳定,但是半导体往往具有毒性,在一定程度上降低了酶的催化效率。未来还需要继续探索能够低毒或无毒且具有良好生物相容性的光催化剂,用于还原力再生。

1.2 固定化酶增强酶的稳定性

酶在最适条件下,能够高效催化目标反应,实现目标产物的快速合成。然而,在酶杂合系统中,由于光催化模块引入了电子空穴、活性氧自由基(reactive oxygen species, ROS)和金属有机配合物等,会对酶产生抑制作用,从而严重影响了酶的催化活性。为了解决上述问题,研究人员利用介孔涂层、仿生微囊膜等固定化酶策略,将光催化模块产生的有害物质与酶催化模块相分隔,提高酶的催化稳定性(图 1C)。

1.2.1 多孔涂层固定化酶

酶是人工催化剂设计的灵感来源,当与(光)电极集成时,酶虽然可以以接近 100%的选择性转化合成一系列产品,但是酶的稳定性往往不是很强。因此,提高酶的稳定性成为新一轮攻克难点。在酶杂合系统中,光催化过程产生的电子空穴以及活性氧自由基会影响氧化还原酶的催化活性。利用区室化策略将光催化剂与酶进行物理分离,成为保护酶催化活性的有效手段。多孔材料不仅可以实现光催化剂与酶的物理分离,而且还可以维持两者之间的物质和能量传递。目前,采用多孔材料增强酶稳定性的策略(图 1C),主要包括:(1)借助金属有机框架(MOF),保护酶在非原生环境中的反应特性,以此促进 CO_2 的还原。例如,采用铈复合物与分级介孔 NU1006 金属有机框架相结合进行封装 FDH,在 MOF 中实现了 NADH 再生,从而促进了 FDH 将 CO_2 还原为甲酸,在 24 h 时甲酸产量达到 144 mmol/L,平均转换数达到 865/h^[21]。另外,利用能够固定多酶的 MOF 材料[如类沸石咪唑骨架-8 (ZIF-8)]固定甲醇脱氢酶和甲醛脱氢酶,并结合光催化剂 5,10,15,20-四(4-羧基苯基)卟啉(TCPP),成功构建了光催化多酶级联系统。该系统利用 TCPP 催化 NADH 再生,促进 CO_2 的高效还原,甲醛转化率最高可达 77%^[22]。

(2) 利用 TiO_2 作为掺杂涂层,既可以确保电子传输,还能够有效避免酶的失活。例如,在石墨氮化碳(GCN)表面附着(MH/ TiO_2)介孔涂层,可以避免乙醇脱氢酶(alcohol dehydrogenase, ADH)的失活,使 ADH 酶活保存率高达 76%,并且乙醇的合成效率达到 11 mmol/(L·h)^[23]。(3) 同轴静电纺丝技术,即在中空纳米纤维的管腔中加入酶,借助静电作用吸附于管腔内,从而增强酶的稳定性。例如,通过在聚氨酯中空纳米纤维管腔中组装甲酸脱氢酶/甲醛脱氢酶/甲醇脱氢酶(消耗 NADH)与谷氨酸脱氢酶(产生 NADH)(图 2),实现 NADH 的供需平衡,促进了 CO_2 还原为甲醇,使得甲醇得率达到了 103%^[24],其中,甲酸脱氢酶(FateDH)、甲醛脱氢酶(FaldDH)、甲醇脱氢酶(ADH)和谷氨酸脱氢酶(GDH)的比酶活分别为 2.9、2.7、29 和 19 U/mg。上述研究结果表明,将光催化剂与酶进行区室化分割,有效保护了酶的催化活性、增强了 NADH 的再生效率,实现了酶杂合系统催化 CO_2 还原,为 CO_2 的资源化利用提供了借鉴。未来可以借助导电“软”聚合物封装酶,从而将电荷精确地连接到酶的末端受体,避免光催化剂与酶的直接接触,为进一步提高酶稳定性提供了一种可行的方法。

1.2.2 仿生微囊膜固定化酶

在自然光合作用系统中,参与光催化的功能模块被精准地划分在类囊体膜上进行光反应,再通过暗反应利用 CBB 循环将 CO_2 转化为生物质,保证了酶催化反应之间的高效协同作用,从而保护了酶催化活性免受光诱导空穴和

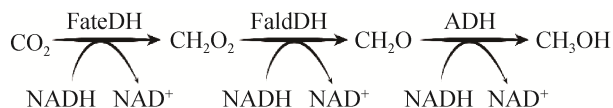


图 2 FateDH、FaldDH 和 ADH 级联催化 CO_2 合成甲醇^[24]

Figure 2 The synthesis of methanol from CO_2 by FateDH, FaldDH and ADH^[24].

ROS 的损害^[25-26]。在人工仿生光合系统中, 酶的稳定性成为阻碍光能到化学能有效转化的挑战之一。受天然类囊体的启发, 构建人工微囊膜不仅可以实现光催化剂和酶的有效连接, 而且还可以实现光催化与酶催化两个模块在空间上的有效分割, 从而避免空穴和 ROS 造成的酶催化活性损失(图 1C)。例如, 利用铈复合物与噻吩修饰的氮化碳(TPE-C₃N₄)耦联组成光催化剂, 同时模拟叶片类囊体将甲酸脱氢酶(FDH)包裹在金属-有机框架(MOF)中构建人工光合系统。光激发 TPE-C₃N₄ 产生的电子促进了 NADH 再生, 从而增强了 FDH 催化的还原反应, 最终以 1.9 mmol/(L·h)的合成速率将 CO₂ 还原为甲酸^[27]。同样, 基于菠菜类囊体膜, 构建能量模块(TEM), 实现了 ATP 和 NADPH 再生。此后, 采用油包水微滴封装 TEM 和巴豆酰辅酶 A/乙基丙二酰辅酶 A/羟丁基酰辅酶 A (CETCH)循环, 构建微流控人工光合系统将 CO₂ 还原为乙醇酸^[28], 使 CO₂ 转化效率达到了 3.5%。综上所述, 通过模拟天然类囊体的光合作用进行 CO₂ 还原, 可以有效避免光诱导空穴和 ROS 对酶催化模块的损害, 从而提高酶稳定性。未来通过开发新的光活性酶, 避免酶与光催化剂之间的不相容性, 可以提高酶稳定性, 进而增强杂合系统的光合效率。

2 生物杂合系统驱动 CO₂ 还原

与酶杂合系统的无细胞体系不同, 生物杂合系统具有更高的稳定性, 并且可以自我修复和自我增殖。然而, 生物杂合系统也存在一定的不足, 例如: 大部分生物不能直接利用光能; 生物的代谢网络较为繁杂; 以 CO₂ 为原料生产化学品时, 通常还原力和能量的供应不足^[29]。因此, 生物杂合系统可以通过增强生物捕光能力、优化还原力供应和改善能量再生等策略,

利用光能将 CO₂ 转变为化学品(图 3)。

2.1 增强生物捕光能力

植物通过叶绿体中的光合色素进行捕光, 经过电子传递链, 最终将光能转化为有机物。除了植物和光合微生物之外, 大部分生物不具有捕光能力。因此, 提高生物捕光能力是实现 CO₂ 还原的基础, 采用的主要策略有强化光吸收、移植光合系统和细胞光敏化等(图 3A)。

2.1.1 强化光吸收

天然光合微生物(如微藻)作为重要的光合固碳微生物, 能够利用自身的光系统捕获光能, 实现了全球 50%以上的 CO₂ 还原。虽然微藻是极具潜力的新型微生物光合平台, 但是其光能转换效率仍然比较低(3%–9%)^[30], 不能很好地满足工业化需求。因此, 需要借助代谢改造方法强化微藻光合效率, 采用的策略主要包括 2 种: 拓宽藻类吸收光谱和改造藻类捕光天线(图 3A)。首先, 利用代谢工程策略调控色素分子合成, 从而拓宽光谱吸收范围, 提高光子捕获能力, 强化光合效率。例如, 在无氧光合类球红细菌(*Rhodobacter sphaeroides*)中, 借助细菌叶绿素(bacterial chlorophyll, BChl)合成路径, 可以以叶绿素 a (chlorophyll a, Chl a)作为前体合成 BChl。通过基因编辑技术, 在敲除消耗 Chl a 相关基因的基础上, 过表达源自蓝藻(*Synechocystis* sp.) PCC6803 的 Chl a 特异性酶(ChlG), 实现了 Chl a 的积累, 弥补了 600–800 nm 的吸收光谱, 从而拓展了 *R. sphaeroides* 的光谱吸收范围, 达到了 375–900 nm^[31]。其次, 通过截断捕光天线, 可以使单个细胞避免因过度光吸收而造成光损伤, 从而增强光合效率。例如, 通过敲除蓝藻 *Synechocystis* sp. PCC6803 的 *cpc* 基因, 截断蓝藻叶绿素的捕光天线, 避免了单个细胞对光能的过度吸收, 同时增强了系统的整体光吸收能力, 工程菌株 *Synechocystis* sp.

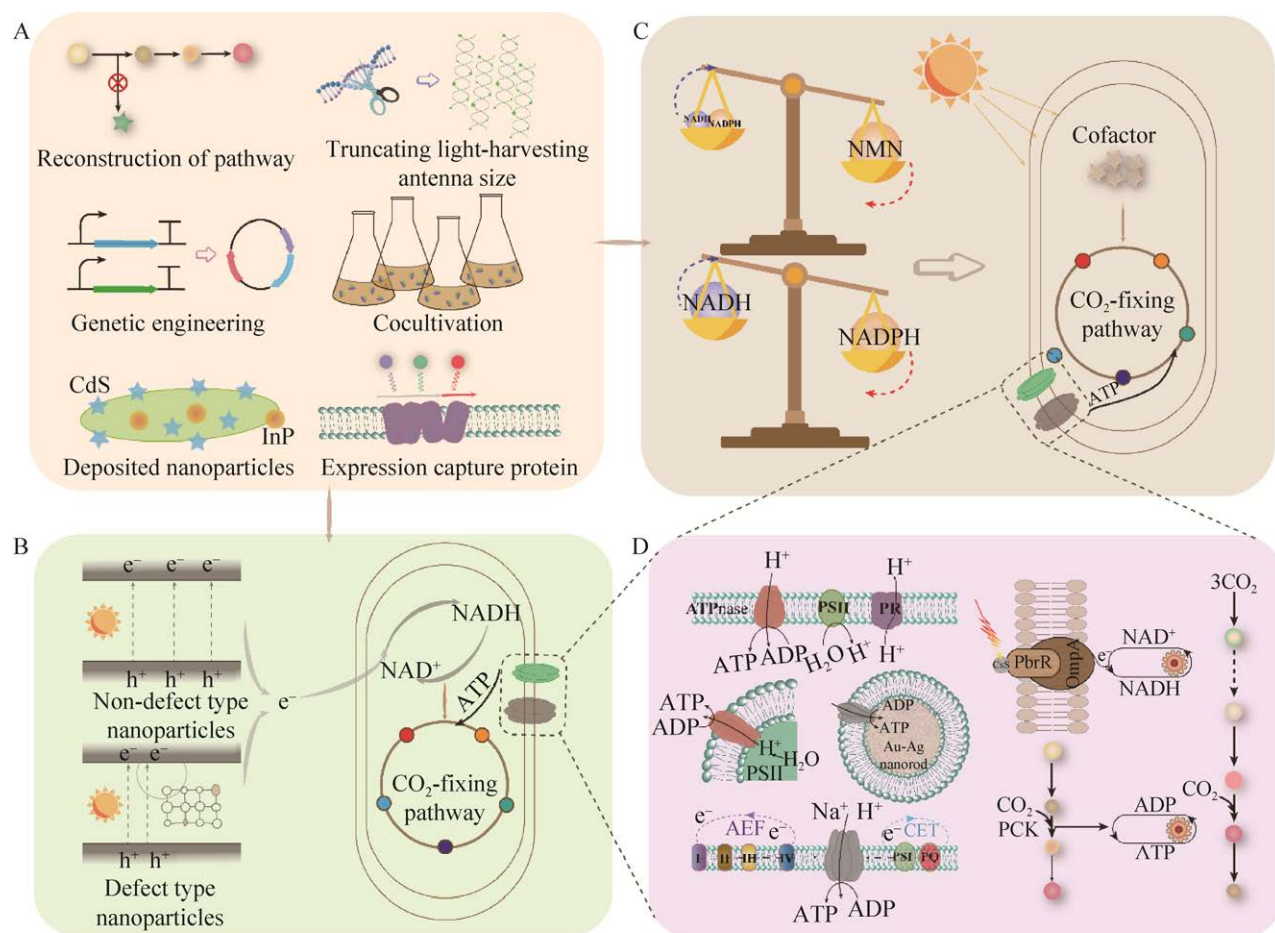


图3 生物杂合系统驱动 CO_2 还原 A: 利用路径改造、基因编辑、共培养、纳米颗粒沉积和表达捕光蛋白等策略, 增强生物光捕获能力. B: 通过修饰与改造纳米材料增强电子流, 增强还原力再生. C: 强化胞内可用辅因子. D: 通过设计光驱动质子泵、构建仿生能量马达和优化能量分配系统, 实现能量再生^[62]

Figure 3 CO_2 reduction driven by biological hybrid systems. A: Enhancing the ability of biological light capture through pathway modification, gene editing, co-culture, nanoparticle deposition and expression of light-trapping proteins. B: Enhancing the regeneration of reduction power by modifying nanomaterials to enhance electron flow. C: Enhancing the availability of intracellular cofactors. D: Energy regeneration by designing light-driven proton pump, constructing biomimetic energy motor and optimizing energy distribution system^[62].

PCC6803 Δcpc 的生物量积累量比野生型提高了 57%^[32]。同样, 在蓝藻(*Synechococcus elongatus*) PCC7942 中过表达内源蛋白 NbIA 也能够达到截断捕光天线的目的, 从而也增强了整体的光合作用, 最终生物量提高了 20%^[33]。综上所述, 通过代谢工程改造天然光合微生物的捕光系统, 可以实现以光为能源、 CO_2 为碳源绿色生

物合成生物燃料和高价值化学品。未来降低非光化学猝灭系数(non-photochemical quenching coefficient, NPQ)和开发吸收远红外色素分子将成为提高光合微生物光合效率的关键。

2.1.2 移植光合系统

光合微生物虽然可以以 CO_2 为原料合成多种化学品, 但是 CO_2 的特异性还原效果仍然不

能满足未来的工业化生产需求。相比之下, 异养微生物虽然不具备光系统, 但是具有较大的工业化潜力。因此, 通过将自养微生物的捕光系统移植到异养微生物中, 并构建有效的 CO_2 固定路径, 可以获得以光为能源、 CO_2 为碳源的人工微生物。近年来, 质子泵视紫蛋白(proton pump rhodopsin, PPRs)作为热门的捕光系统, 通过将不同特征的 PPRs 引入非光合作用微生物(图 4A)中^[34], 可以赋予宿主微生物捕光能力, 从而驱动生物质的积累。例如, 基于古细菌(*Haloterrigena turkmenica*)的视紫红质(dR), 开发了一种新型的、具有更高质子泵活性的视紫红质(R3)。通过在 *E. coli* 中引入 R3, 可以使 *E. coli* 细胞膜内外形成质子梯度驱动 ATP 合酶合成 ATP, 最终使乙酸的比生产速率提高了 1.24 倍^[35]。上述将能量再生模块与 CO_2 固定路径(例如: CBB 循环)相耦合的策略, 为提高固碳效率提供了一种有效的方案。除此之外, 在异养微生物体内合成完整的叶绿素合成路径, 也可以使

异养微生物能够进行光合作用。例如, 通过在 *E. coli* 中构建完整的 Chl a 生物合成途径, 并结合源自紫色光合细菌(*Rubrivivax gelatinosus*)的环化酶(AcsF)^[36], 最终成功地将内源性原卟啉 IX 转化为 Chl a。上述研究为以工业模式菌株 *E. coli* 为底盘, 在胞内设计人工 CO_2 固定路径或引入异源 CO_2 固定路径, 促使异养微生物向光合自养微生物转变开辟了道路。

2.1.3 细胞光敏化

微生物光敏化是微生物细胞与光敏剂以原位沉淀、静电吸附、表面展示、原位矿化等方式连接, 使细胞能够利用光能合成化学品。为了实现微生物光敏化, 采用的策略主要包括搭建纳米生物杂合体、构建细菌共生系统等。目前, CdS ^[5,37-38]、 CdTe ^[39]、 $\text{Au}(\text{NCs})$ ^[40]和 InP ^[41]等纳米材料已经用于纳米生物平台的构建。例如, 通过在 *E. coli* 中融合表达由半胱氨酸(Cys)所组成的、对 Cd^{2+} 和 S^{2-} 具有强亲和力的多肽(A7)与 CsgA, 构建了功能性生物被膜, 促进了 CdS 在

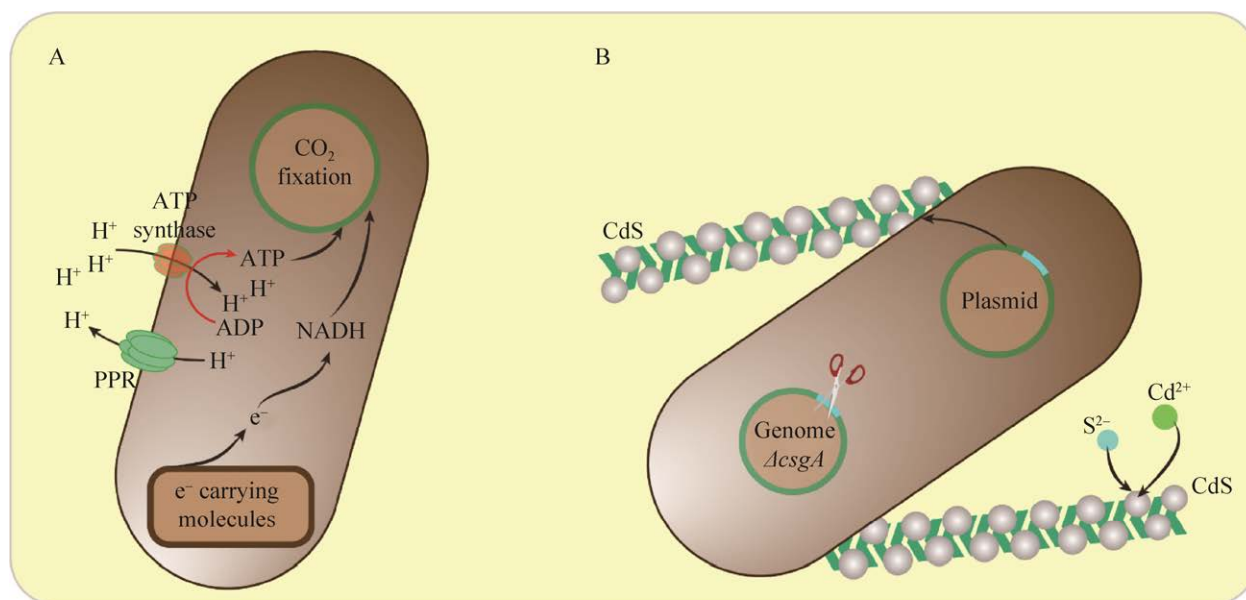


图 4 构建生物杂合系统 A: 移植光合系统增强生物捕光能力. B: 生物被膜吸附 CdS NPs 光敏化细胞
Figure 4 Building a hybrid system. A: Enhancing the ability of light harvesting by transplanting photosynthetic systems. B: Adsorbing CdS NPs on biofilm to photosensitize cells.

E. coli 细胞膜上的原位矿化,成功实现了细胞光敏化(图 4B)。在此基础上,光驱动生物杂合系统产生的电子可以促进 NADH 再生,为 FDH 还原 CO_2 生产甲酸提供还原力。在实验室条件下, CO_2 还原为甲酸的合成速率达到了 $0.11 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{h})$,相应的量子产率约为 0.13% ^[42]。虽然纳米生物杂合体加速了电子传输,提高了细菌合成效率,但是纳米材料与微生物之间存在不相容性,容易导致细胞毒性^[43]。为了解决上述问题,研究人员进一步开发了细菌共生系统。例如,通过共培养沼泽红假单胞菌(*Rhodopseudomonas palustris*)与巴氏甲烷八叠球菌(*Methanosarcina barkeri*),前者作为光敏剂驱动后者将 CO_2 直接转化为 CH_4 ^[43],最终甲酸的合成速率达到了 $4.7 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。综上所述,利用纳米生物杂合体和细菌共生系统,实现了微生物细胞的光敏化,改善了光能驱动 CO_2 还原合成化学品的效率。因此,未来需要继续开发稳定性高且安全性好的光敏剂,进一步提高光合效率。

2.2 优化还原力供应

微生物体内的代谢反应需要消耗大量的还原力。此外,微生物在还原 CO_2 时也需要大量的还原力供应,从而容易引起胞内还原力供给不足的问题^[44]。因此,通过优化辅因子再生和扩大胞内电子容量(图 3B、3C),不仅可以克服还原力供应不足的问题,而且还有利于提高 CO_2 固定效率。

2.2.1 优化辅因子再生

辅因子再生不仅能够维持细胞稳态,而且参与了目标产物合成,因此强化胞内 NADH 再生是提高酶/微生物细胞 CO_2 还原效率的关键环节。常用的策略主要有增强单一辅因子的含量和提高非典型辅因子的转化等(图 3B)。首先,将胞内 NADH 特异性转化为 NADPH,可以有

效增强集胞藻偏好的 NADPH 含量,从而提高集胞藻代谢反应中辅因子的供应。例如,通过在 *Synechococcus elongatus* PCC7942 中表达源自 *Lactobacillus bulgaricus* ATCC 11842 的 D-乳酸脱氢酶(LdhD),将 NADH 逆转集胞藻偏好的 NADPH,使 D-乳酸产量增加了 3.6 倍^[45]。其次,开发非典型辅因子,如烟酰胺单核苷酸(NMN^+),也可以支持多种氧化还原反应。例如,基于酶动力学分析,通过对枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)的葡萄糖脱氢酶(BsGDH)进行改造,将 NAD^+ 和 NADP^+ 转换为 NMN^+ ,在体外实现了以高转换数(约 39 000)进行氧化还原反应^[46]。在此基础上,利用改造后的 *E. coli* 进行识别 NMN^+ ,有效改善了胞内代谢流,实现了 *E. coli* 的生长。该体系可以有效避免代谢辅因子和底物的损失,为合理利用胞内资源增强 CO_2 固定效率提供了有效手段。综上所述,通过调控微生物细胞对辅因子的偏好性,可以有效增强胞内还原力再生,从而促进化学品的合成。未来可以继续开发更加稳定的人工烟酰胺辅因子代替昂贵且不稳定的 NADH,有利于进一步提高光能到化学品转化效率。

2.2.2 胞内电子扩容

微生物细胞内的电子容量直接影响 NADH 的再生效率,进而影响 CO_2 的还原效率。为了使胞内有足够的电子流用于 NADH 再生,主要采用以下 2 种策略:通过耦合无机材料直接利用光生电子实现 NADH 再生;通过抑制无机材料光生电子与空穴的重组,增加电子利用效率,实现还原力的高效供应(图 3C)。一方面,可以利用无机材料吸收光子产生电子并将电子传递到胞内用于再生 NADH。例如,通过耦合 InP 与敲除葡萄糖-6-磷酸脱氢酶基因(*zwfI*)的酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*) ΔzwfI ,构建了 *S. cerevisiae* ΔzwfI -InP 杂合系统,实现了光生

电子增强胞内 NADPH 再生,有效改善了莽草酸(shikimic acid, SA)合成路径的碳代谢流,使光到 SA 的转换效率达到了 1.6%^[47]。在此基础上,未来可以在 *S. cerevisiae* $\Delta zwf1$ -InP 中引入异源 CO₂ 固定路径(如还原三羧酸循环或 3-羟基丙酸双循环),有望实现光驱动酵母细胞以 CO₂ 为碳源进行化学品的合成。另一方面,抑制光生电子与空穴的重新组合也是一种提高胞内电子容量的有效策略。例如,在氧化铝表面引入孔结构,形成表面缺陷型介孔-Al₂O₃ (meso-Al₂O₃),可以有效滞留光生电子,达到再抑制电子与空穴重组的目的,进而延长光生电子的寿命。通过耦合 meso-Al₂O₃ 与 *E. coli*,构建生物杂合系统,获得了长寿命的光生电子,提高了胞内 NADPH 水平^[48],最终使法尼烯生物合成量达到了 1 816 mg/L,合成效率提高了 1.0 倍。在此基础上,未来可以利用光合自养微生物与光伏材料进行耦合,提高 CO₂ 到多种化学品的转换效率,最终实现光驱动高附加值化学品的高效合成。

2.3 改善能量再生

光驱动 CO₂ 转化为化学品需要大量的能量参与反应,而且在此过程中微生物的生长也离不开能量的供应。在工业条件下,高效转换 CO₂ 合成化学品需要补充充足的能量,因此限制了工业发酵转化 CO₂ 合成化学品的效率。未来解决上述问题,需要开发人工的能量合成系统为工业发酵提供额外的能量供应,采用的策略主要有 3 种:设计光驱动质子泵、构建仿生能量马达和优化能量分配系统(图 3D)。

2.3.1 设计光驱动质子泵

视紫红质作为一种光敏蛋白,广泛存在于海洋微生物中,例如浮游生物和嗜盐菌中,它能够在膜内外产生质子梯度,进而用于 ATP 合酶合成 ATP^[49]。视紫红质作为光驱动质子泵已

被应用于微生物细胞的能量再生,如蓝藻和大肠杆菌^[50]。然而,视紫红质的引入会增加微生物细胞的代谢负担,从而影响了能量的再生效率^[51]。为了解决上述问题,采用策略主要有 2 种:(1) 仿生类囊体驱动 ATP 合成(图 3D)。例如,通过组装构建以水凝胶 PSII 微球为核、F₀F₁-ATP 合酶蛋白脂质体为壳的人工光合磷酸化系统,实现了光驱动 PSII 微球光解水产生质子梯度,并在 ATP 合酶的驱动下合成 ATP^[51-52],使 ATP 的合成速率达到了 1 100 nmol ATP/(mg Chl)。上述研究对于实现异养微生物 CO₂ 固定过程的能量自我供给具有重要意义。(2) 人工光合细胞器驱动 ATP 合成。例如,通过将源自嗜碱芽孢杆菌(*Bacillus pseudofirmus*)的 ATP 合酶与光转换器视紫红质 PR (源自 γ 变形杆菌 *Gamma proteobacterium*)和 PSII 系统(源自菠菜 *Spinacia oleracea*)组装为蛋白脂质体,构建了人工光合细胞器,可以将产生的 ATP 用于驱动碳固定过程合成草酰乙酸^[53]。虽然上述研究实现了胞内能量代谢的自我供应,但仍需要进一步减少胞内的非必要能量代谢。例如,通过阻断代谢副产物的合成,进一步减少能量消耗,增强目的产物的合成。

2.3.2 构建仿生能量马达

以生物系统为灵感来源,模仿自然界光合作用,构建可以再生生物能量的超分子系统,即仿生能量马达。目前,开发仿生能源马达的有效策略,主要包括:激活天然能量马达、利用替代电子流 AEF 路径^[54]和设计人工能源马达^[29](图 3D)。首先,ATP 合酶作为一种天然的能量马达,通过氧化磷酸化和质子梯度驱动 ATP 合酶的光合磷酸化可以产生 ATP^[55]。例如,借助沼泽红假单胞菌(*Rhodospseudomonas palustris*) CGA009 基因组代谢模型,模拟分析光合作用、CO₂ 固定过程和氧化还原态质体醌之间的相互

作用关系,发现醌的氧化速率与 ATP 的合成速率呈正相关。因此,可以通过调节醌氧化还原态,增强 ATP 的合成速率,进一步提高 CO₂ 固定效率,从而实现有效利用光能合成生物质^[56]。其次,利用 AEF 途径供给更多的 ATP。例如,植物类囊体具有典型的堆积结构,为了促进能量的产生,一方面可以利用人工堆砌类囊体膜协调线性电子流与循环电子流的比例,从而在无净 NADPH 条件下产生 ATP^[57];另一方面,可以通过表达外膜细胞色素刺激质体醌(PQ)将多余的电子导向光系统 I (PSI),从而实现循环电子转移(CET)。例如,通过在聚球藻(*Synechococcus elongatus*) UTEX2973 中表达源自地杆菌(*Geobacter* sp.)的外膜电子转运蛋白(OmcS),刺激质体醌(plastoquinone, PQ)将多余的电子传递到 PSI,从而实现循环电子转移(cyclic electron transfer, CET),促使胞内 ATP、生物量积累和 D-乳酸产量分别提高了 30%、60%和 4 倍^[58]。最后,设计人工能量马达合成 ATP。例如,通过将源自嗜盐菌(*Halobacterium salinarum*)的视紫红质融合到 Au-Ag 纳米棒组装的等离子胶囊(CC)s表面,构建了人工能量马达。在光照下,人工能量马达可以产生电化学梯度,进而驱动能量合成^[59],最终 ATP 的合成速率达到了 540 nmol ATP/(h·mg)。综上所述,能量马达通过光驱动产生质子动力势,利用 ATP 合酶合成 ATP。在 ATP 供应充足的条件下,未来需要提高纳米材料对生物反应的特异性,可以根据目标产物选择合适的生物催化剂,从而促进生物燃料或化学品生产。

2.3.3 优化能量分配系统

在微生物细胞内,维持适当的 ATP 水平对于细胞的生理代谢尤其重要。过度强化消耗 ATP 的代谢路径,可能会扰乱胞内的能量水平,

从而破坏细胞内稳态。为了缓解这种负面影响,需要构建能量分配系统补充额外的 ATP^[60],常用的策略主要有增加细胞内能量池和设计动态调控系统。一方面,通过表达产生能量的代谢路径或者减少能量消耗的合成路径,可以达到增加胞内能量池的目的,以此来平衡胞内 ATP 水平^[61]。例如,通过耦合中心代谢路径中产生 ATP 的磷酸烯醇式丙酮酸羧激酶(phosphoenolpyruvate carboxykinase, PCK)与 CBB 循环路径中消耗 ATP 的核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶/加氧酶(ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase, RuBisCO),PCK 反应为 RuBisCO 的 CO₂ 固定反应提供了足够的 ATP,从而提高了 CO₂ 的固定效率,最终使得 CO₂ 固定效率提高了 110%、苹果酸产量达到了 387 μmol/L^[62]。另一方面,调节细胞内的能量分配。例如,在沼泽红假单胞菌(*Rhodopseudomonas palustris*)中表达改造后的 NifD 转录因子(源自 *Azotobacter vinelandii*),构建具有循环光合磷酸化的重组菌株合成 ATP,使 CO₂ 转化为 CH₄ 的效率达到了 86%^[63]。除此之外,利用光伏材料与视紫红质两个集成系统供应能量(图 5),也可以实现 CO₂ 的高效固定。例如,通过在 *E. coli* 中融合表达 PbrR 与 OmpA 蛋白,实现了在 *E. coli* 膜表面展示 CdS NPs,促进了胞内 NADH 增加。同时,在膜表面锚定海洋浮游生物 SAR86 的视紫红质蛋白,光驱动产生质子梯度,促进了 ATP 合成。最终,使 L-苹果酸的得率提高到了 1.5 mol/mol^[7],达到了理论最高值。综上所述,通过调控胞内能量分配系统,可以缓解细胞的代谢负担,有效增强 CO₂ 固定效率。目前,虽然光驱动 CO₂ 转化为化学品已经取得了很多进展,但仍然不能满足工业化需求,未来还需要设计能量需求低的人工 CO₂ 固定路径,并能与光伏材料协同耦合,提高 CO₂ 的资源化利用效率。

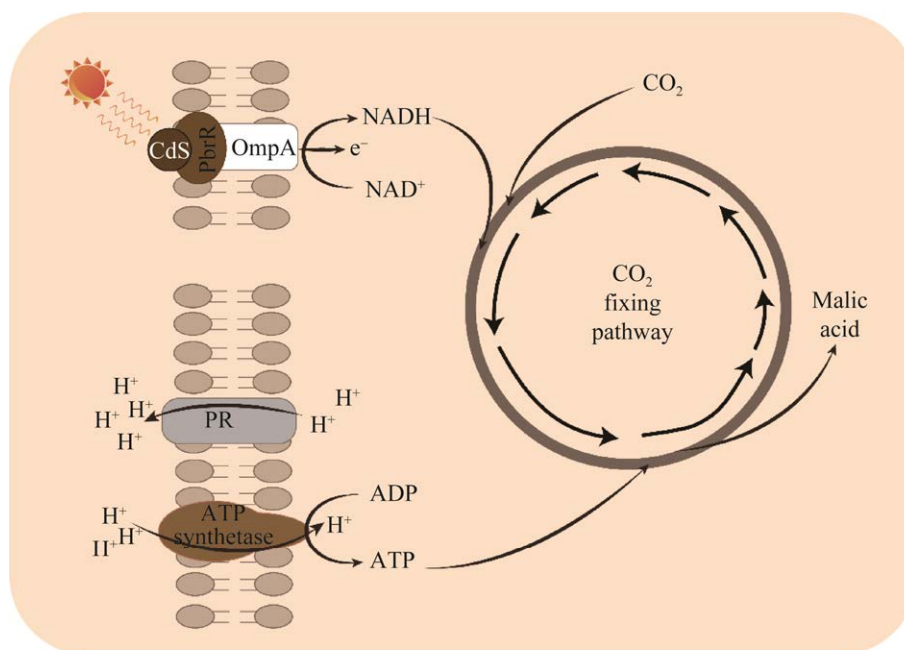


图5 光伏材料与视紫红质集成系统供应能量和还原力

Figure 5 Integrating photovoltaic materials and rhodopsin to supply energy and reducing power.

3 杂合系统的应用

可再生能源的资源化利用已经成为社会可持续发展的必然要求。光能作为地球上最充足的可再生能源之一,实现光能的高效利用,将会为缓解能源危机开辟新的思路。然而,由于天然光合作用的效率比较低,限制了光能的高效利用。酶杂合系统(如光-酶系统^[9])和生物杂合系统(如光-生物杂合系统^[64])为转化 CO₂ 产生一碳化合物(C1)、生物燃料以及食品等高附加值化学品提供了新路径(图 6)。

3.1 一碳化合物制备

一碳化合物(C1)主要是指含有 1 个碳原子的小分子,主要包括 CO₂、CO、CH₄、甲醇、甲酸等。借助酶杂合系统和生物杂合系统,进行光驱动 CO₂ 还原,实现了 CO₂ 向 CH₄、甲醇、甲酸等 C1 的转换。C1 作为合成燃料以及其他化学品的重要原料,具有开发性强、回收率高等特点,对环境、经济和社会具有多重意义^[65]。对

于将 CO₂ 转化为 CH₄,通过以源自 *Halobacterium* 的紫色细胞膜为壳、掺杂铅的 TiO₂ 为核,构建半人工杂合系统,进行光驱动 CO₂ 还原,最终 CH₄ 的合成速率达到了 56 μmol/h^[66]。除此之外,借助镍-铜合金作为连接巴氏甲烷八叠球菌(*Methanosarcina barkeri*, *M.b*)与 CdS NPs 的二元活性位点,构建生物杂合系统。利用二元活性位点增强了通向 *M.b* 的电子流,以 12% 的量子产率将 CO₂ 转化为 CH₄,CH₄ 产量达到了 79 μmol/L^[67]。另外,利用一种新型的碳点功能化高分子碳氮化物(CDPCN)作为光催化剂,并与 *Methanosarcina barkeri* 耦合构建的生物杂合系统,可以将微塑料与 CO₂ 作为原料转化为 CH₄。在该系统的作用下,微塑料与 CO₂ 分别通过丙酮酸路径与 CO₂ 还原路径以近 100% 的特异性合成 CH₄,CH₄ 产量达到了 7.2 mmol/g^[68]。对于将 CO₂ 转化为甲醇,借助甲烷氧化菌(*Methylosinus trichosporium*) IMV3011,以 CO₂ 和 CH₄ 为原料,甲醇产量最高可达到 21 μmol/L^[69]。

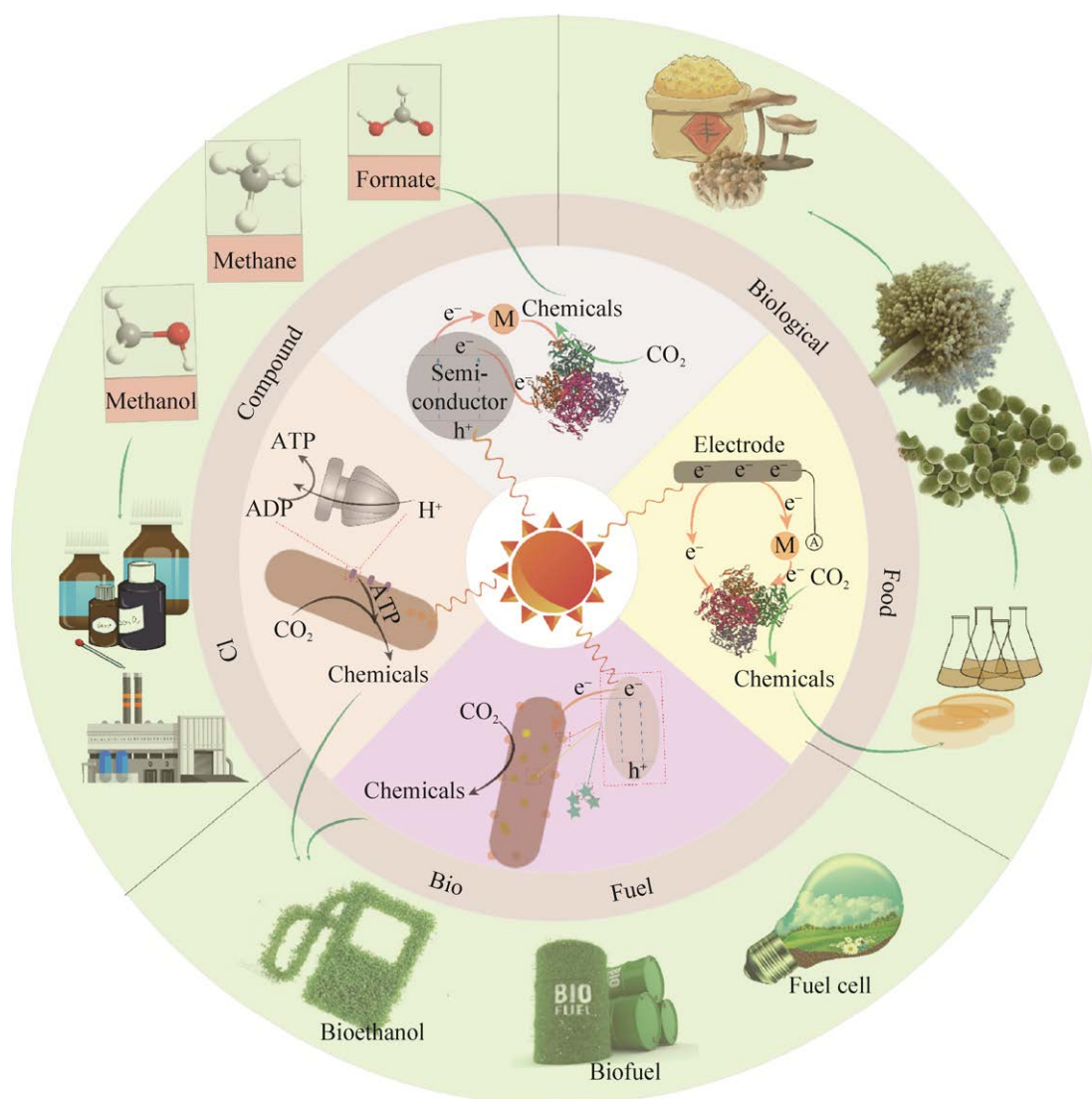


图6 杂合系统应用 包括一碳化合物制备、生物燃料合成和生物食品生产

Figure 6 The application of hybrid systems. Including C1 compound production, biofuels biosynthesis and bio-based food production.

对于将 CO_2 转化为甲酸，借助均苯四甲酸二酞亚胺(diimide phthalate, PDI)与氮化碳(C_3N_4)组成的二维异质结作为光催化剂，以有机铑复合物 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 作为电子中间体，并与FDH进行耦合，构建酶杂合系统，提高了 CO_2 转化为甲酸的合成速率，达到了 $1.3 \text{ mmol/h}^{[70]}$ 。同样，以铑复合物作为电子中间体，利用氨基团(NH_2)修饰的MOF (MIL-125- NH_2)拓展吸收

光谱，并与FDH进行耦合构建光酶系统，促进了光生电子的传递，加快了NADH再生，使 CO_2 高效转化为甲酸的，甲酸合成速率达到了 $0.40 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{h})^{[71]}$ 。

3.2 生物燃料合成

生物燃料主要是指生物体利用光合作用产生的有机质，不同于石油、煤炭等不可再生能源，生物燃料是一种可再生燃料。生物乙醇是

世界上公认的能够供应市场需求的燃料。自1978年美国启动微藻制生物柴油后,世界各国也相继开展微藻细胞工厂的建设。微藻借助脂肪酸合成路径在胞内积累油脂,最终油脂可以达到细胞干重的30%–70%,从而实现了高效生产生物柴油^[72-73]。最近,以内部同心阴极(石墨颗粒)和外部隔室阳极(碳布)构建生物电化学系统(BESs),通过在阴极富集一氧化碳营养菌(carboxydophilic),利用光电将CO₂转化为生物燃料,最终乙醇的平均合成效率达到了76 mg/(m·d)^[74]。

3.3 生物食品生产

随着世界人口的不断增加,全球的粮食需求也越来越大,但是粮食产量受限于植物光合作用的能量转换效率。目前,大多数农作物对光能的能量转换效率只有3%^[29],甚至更低。因此,基于合成生物学原理,开发人工光合作用,提高生物的捕光效率以及能量转换效率,有利于最大化实现太阳光与CO₂的资源化利用。最近,通过将光伏系统与两步电解槽系统进行组合,可以将CO₂转化为乙酸,并进一步用于产蛋白酵母和产蘑菇真菌的培养,最终太阳能到食物的能量转换效率达到了生物光合作用4倍^[75]。此外,通过将CdTe量子点与自养黄色杆菌(*Xanthobacter autotrophicus*) ATCC 35674进行混合培养,构建无机-生物杂合系统,借助胞内CBB循环固定CO₂高效合成生物质,从而促进蛋白质的合成,最终在4 d内蛋白质产量达到了40 mg/L^[39],与植物产蛋白质的效率相当。

4 结论

为了实现光驱动CO₂还原,研究人员设计、构建、评估与优化了酶杂合系统和生物杂合系统,实现了CO₂还原生产高价值化学品、生物燃料及食品等。然而,光驱动CO₂还原制备化学

品仍然存在许多不足之处:(1) 光能捕获效率低:生物捕光色素(如叶绿素和类胡萝卜素)只能捕获特定波长范围内(420–630 nm)的光^[76];(2) 电子传递效率弱:光生电子与电子空穴的重组,无机与有机界面的存在以及氧化还原介质的降解都会抑制电子传输效率;(3) 杂合系统相容性差:带有毒性的无机半导体与生物细胞耦合会导致生物细胞丧失活性。

因此,未来的研究重点主要聚焦于:(1) 优化生物-非生物界面电子传递模式,生物-非生物界面电子传递模式主要分为介导型和非介导型。在非介导型方面,从电子传递效率出发降低生物与非生物界面电子传输过程的损耗。例如,借助硅与TiO₂纳米阵列,构建独立的捕光电极,再以卵形孢子虫(*Sporomusa ovata*)为生物催化剂,构建人工光合系统。最后,通过优化系统中电解质的pH,增强了电极向*S. ovata*的传输电子效率,实现了CO₂的还原^[77-78]。在介导型方面,采用较短的线性分子修饰纳米颗粒缩短纳米颗粒与生物界面距离,或者借助氧化还原介质创建人工电子传递路径从而增强电子转移效率^[79]。在光酶系统中,利用NADH、MV²⁺和铈复合物等介质,辅助光生电子转移到酶活性中心。例如,以CdS量子点(CdS QDs)为核、鱼精蛋白-二氧化钛(PTi)为壳构建人工光合系统,利用铈复合物作为电子传递介质将光生电子转移到甲酸脱氢酶(FDH)的活性中心,使FDH更加有效地进行氧化还原反应,实现了CO₂的还原^[80]。(2) 开发生物相容性好的无机纳米材料用于组装杂合系统,提高酶的稳定性,从而加强光能到化学品的转化。例如,采用生物相容的钴磷(CoPi)作为光催化剂^[81],在光催化过程中会产生ROS等有害副产物。因此,细胞保护材料的运用也必不可少,例如沸石咪唑盐框架(zeolite imidazole salt frame, ZIF)和海藻酸水

凝胶等。(3) 进一步挖掘与优化天然光合系统、设计新型人工光驱动催化系统、开发新型能量与还原力供给系统, 实现光能到化学品的高效转化。例如, 以设计的新型 CO_2 固定路径 HWLS 为基础, 借助 CdS NPs 作为光催化剂再生 NADH、视紫红质作为能量供给模块再生 ATP, 有效提高了苹果酸的得率^[7]。

REFERENCES

- [1] 胡小夫, 王凯亮, 沈建永, 白永锋. 基于生物固碳技术的 CO_2 资源化利用研究进展[J]. 华电技术, 2021, 43(6): 79-85.
HU XF, WANG KL, SHEN JY, BAI YF. Research progress of CO_2 resource utilization based on biological carbon sequestration technology[J]. Huadian Technology, 2021, 43(6): 79-85 (in Chinese).
- [2] 李春雷. CO_2 捕集及其转化技术现状与煤化工产业减排路径探索[J]. 中国煤炭, 2022, 48(8): 24-32.
LI CL. Research on the current status of CO_2 capture and conversion technology and the path exploration of carbon emission reduction in the coal chemical industry[J]. China Coal, 2022, 48(8): 24-32 (in Chinese).
- [3] PODROJKOVÁ N, SANS V, ORIŠAK A, ORIŠAKOVÁ R. Recent developments in the modelling of heterogeneous catalysts for CO_2 conversion to chemicals[J]. ChemCatChem, 2020, 12(7): 1802-1825.
- [4] LAN BY, SHI HF. Review of systems for photocatalytic conversion of CO_2 to hydrocarbon fuels[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(12): 2177-2196.
- [5] LIU XF, MIAO R, LINDBERG P, LINDBLAD P. Modular engineering for efficient photosynthetic biosynthesis of 1-butanol from CO_2 in cyanobacteria[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(9): 2765-2777.
- [6] SAKIMOTO KK, WONG AB, YANG PD. Self-photosensitization of nonphotosynthetic bacteria for solar-to-chemical production[J]. Science, 2016, 351(6268): 74-77.
- [7] HU GP, LI ZH, MA DL, YE C, ZHANG LP, GAO C, LIU LM, CHEN XL. Light-driven CO_2 sequestration in *Escherichia coli* to achieve theoretical yield of chemicals[J]. Nature Catalysis, 2021, 4(5): 395-406.
- [8] 王雪云, 杨文君, 钟超, 高翔. 材料-生物杂化体的光驱生物催化[J]. 合成生物学, 2022, 3(1): 98-115.
WANG XY, YANG WJ, ZHONG C, GAO X. Biohybrid materials for light-driven biocatalysis[J]. Synthetic Biology Journal, 2022, 3(1): 98-115 (in Chinese).
- [9] 张励, 田瑶, 郭之旗, 王叶, 窦广进, 宋浩. 光催化-生物杂合系统设计优化用于燃料和化学品绿色合成[J]. 化工学报, 2022, 73(7): 2774-2789.
ZHANG M, TIAN Y, GUO ZQ, WANG Y, DOU GJ, SONG H. Design and optimization of photocatalysis-biological hybrid system for green synthesis of fuels and chemicals[J]. CIESC Journal, 2022, 73(7): 2774-2789 (in Chinese).
- [10] YANG N, TIAN Y, ZHANG M, PENG XT, LI F, LI JX, LI Y, FAN B, WANG FZ, SONG H. Photocatalyst-enzyme hybrid systems for light-driven biotransformation[J]. Biotechnology Advances, 2022, 54: 107808.
- [11] ZHANG LY, CAN M, RAGSDALE SW, ARMSTRONG FA. Fast and selective photoreduction of CO_2 to CO catalyzed by a complex of carbon monoxide dehydrogenase, TiO_2 , and Ag nanoclusters[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(4): 2789-2795.
- [12] CHAUDHARY YS, WOOLERTON TW, ALLEN CS, WARNER JH, PIERCE E, RAGSDALE SW, ARMSTRONG FA. Visible light-driven CO_2 reduction by enzyme coupled CdS nanocrystals[J]. Chem Commun, 2012, 48(1): 58-60.
- [13] KUK SK, HAM Y, GOPINATH K, BOONMONGKOLRAS P, LEE Y, LEE YW, KONDAVEETI S, AHN C, SHIN B, LEE JK, JEON S, PARK CB. Continuous 3D titanium nitride nanoshell structure for solar-driven unbiased biocatalytic CO_2 reduction[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(25): 1900029.
- [14] SOKOL KP, ROBINSON WE, OLIVEIRA AR, WARNAN J, NOWACZYK MM, RUFF A, PEREIRA IAC, REISNER E. Photoreduction of CO_2 with a formate dehydrogenase driven by photosystem II using a semi-artificial Z-scheme architecture[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(48): 16418-16422.
- [15] YUAN MW, SAHIN S, CAI R, ABDELLAOUI S, HICKEY DP, MINTEER SD, MILTON RD. Creating a low-potential redox polymer for efficient electroenzymatic CO_2 reduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(22): 6582-6586.

- [16] BADIANI VM, CASADEVALL C, MILLER M, COBB SJ, MANUEL RR, PEREIRA IAC, REISNER E. Engineering electro- and photocatalytic carbon materials for CO₂ reduction by formate dehydrogenase[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(31): 14207-14216.
- [17] JI XY, LIU CC, WANG J, SU ZG, MA GH, ZHANG SP. Integration of functionalized two-dimensional TaS₂ nanosheets and an electron mediator for more efficient biocatalyzed artificial photosynthesis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(11): 5511-5522.
- [18] GUO MY, GU FJ, MENG LD, LIAO QY, MENG ZH, LIU WF. Synthesis of formaldehyde from CO₂ catalyzed by the coupled photo-enzyme system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 286: 120480.
- [19] WU YZ, SHI JF, LI DL, ZHANG SH, GU B, QIU Q, SUN YY, ZHANG YS, CAI ZY, JIANG ZY. Synergy of electron transfer and electron utilization *via* metal-organic frameworks as an electron buffer tank for nicotinamide regeneration[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(5): 2894-2905.
- [20] JI XY, WANG J, MEI L, TAO W, BARRETT A, SU ZG, WANG SM, MA GH, SHI JJ, ZHANG SP. Artificial photosynthesis: porphyrin/SiO₂/Cp*Rh(bpy)Cl hybrid nanoparticles mimicking chloroplast with enhanced electronic energy transfer for biocatalyzed artificial photosynthesis (adv. funct. mater. 9/2018)[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(9): 1870061.
- [21] CHEN YJ, LI P, ZHOU JW, BURU CT, ĐORĐEVIĆ L, LI PH, ZHANG X, CETIN MM, STODDART JF, STUPP SI, WASIELEWSKI MR, FARHA OK. 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.
- [22] ZHOU JH, YU SS, KANG HL, HE R, NING YX, YU YY, WANG M, CHEN BQ. Construction of multi-enzyme cascade biomimetic carbon sequestration system based on photocatalytic coenzyme NADH regeneration[J]. *Renewable Energy*, 2020, 156: 107-116.
- [23] ZHANG SH, ZHANG YS, CHEN Y, YANG D, LI SH, WU YZ, SUN YY, CHENG YQ, SHI JF, JIANG ZY. Metal hydride-embedded titania coating to coordinate electron transfer and enzyme protection in photo-enzymatic catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(1): 476-483.
- [24] JI XY, SU ZG, WANG P, MA GH, ZHANG SP. Tethering of nicotinamide adenine dinucleotide inside hollow nanofibers for high-yield synthesis of methanol from carbon dioxide catalyzed by coencapsulated multienzymes[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4600-4610.
- [25] ZHANG WY, BUREK BO, FERNÁNDEZ-FUEYO E, ALCALDE M, BLOH JZ, HOLLMANN F. Selective activation of C-H bonds in a cascade process combining photochemistry and biocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(48): 15451-15455.
- [26] ZHANG LY, MORELLO G, CARR SB, ARMSTRONG FA. Aerobic photocatalytic H₂ production by a [NiFe] hydrogenase engineered to place a silver nanocluster in the electron relay[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(29): 12699-12707.
- [27] TIAN Y, ZHOU YN, ZONG YC, LI JS, YANG N, ZHANG M, GUO ZQ, SONG H. Construction of functionally compartmental inorganic photocatalyst-enzyme system *via* imitating chloroplast for efficient photoreduction of CO₂ to formic acid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(31): 34795-34805.
- [28] MILLER TE, BENEYTON T, SCHWANDER T, DIEHL C, GIRAULT M, McLEAN R, CHOTEL T, CLAUS P, CORTINA NS, BARET JC, ERB TJ. Light-powered CO₂ fixation in a chloroplast mimic with natural and synthetic parts[J]. *Science*, 2020, 368(6491): 649-654.
- [29] MENG X, LIU LM, CHEN XL. Bacterial photosynthesis: state-of-the-art in light-driven carbon fixation in engineered bacteria[J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2022, 69: 102174.
- [30] 崔金玉, 张爱娣, 栾国栋, 吕雪峰. 微藻光驱固碳合成技术的发展现状与未来展望[J]. *合成生物学*, 2022, 3(5): 884-900.
- CUI JY, ZHANG AD, LUAN GD, LYU XF. Engineering microalgae for photosynthetic biosynthesis: progress and prospect[J]. *Synthetic Biology Journal*, 2022, 3(5): 884-900 (in Chinese).
- [31] EY JW, DICKMAN MJ, HUNTER CN, CANNIFFE DP. Biosynthesis of chlorophyll *a* in a purple bacterial phototroph and assembly into a plant chlorophyll-protein complex[J]. *ACS Synthetic Biology*, 2016, 5(9): 948-954.
- [32] KIRST H, FORMIGHIERI C, MELIS A. Maximizing photosynthetic efficiency and culture productivity in cyanobacteria upon minimizing the phycobilisome light-harvesting antenna size[J]. *Biochimica et*

- Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics, 2014, 1837(10): 1653-1664.
- [33] CARRIERI D, JURISTA T, YAZVENKO N, SCHAFER MEDINA A, STRICKLAND D, ROBERTS JM. Overexpression of NblA decreases phycobilisome content and enhances photosynthetic growth of the cyanobacterium *Synechococcus elongatus* PCC 7942[J]. Algal Research, 2021, 60: 102510.
- [34] CLAASSENS NJ, VOLPERS M, dos SANTOS VAPM, van der OOST J, de VOS WM. Potential of proton-pumping rhodopsins: engineering photosystems into microorganisms[J]. Trends in Biotechnology, 2013, 31(11): 633-642.
- [35] TOYA Y, HIRONO-HARA Y, HIRAYAMA H, KAMATA K, TANAKA R, SANO M, KITAMURA S, OTSUKA K, ABE-YOSHIKUNI R, TSUNODA SP, KIKUKAWA H, KANDORI H, SHIMIZU H, MATSUDA F, ISHII J, HARA KY. Optogenetic reprogramming of carbon metabolism using light-powering microbial proton pump systems[J]. Metabolic Engineering, 2022, 72: 227-236.
- [36] CHEN GE, CANNIFFE DP, BARNETT SFH, HOLLINGSHEAD S, BRINDLEY AA, VASILEV C, BRYANT DA, HUNTER CN. Complete enzyme set for chlorophyll biosynthesis in *Escherichia coli*[J]. Science Advances, 2018, 4(1): eaaq1407.
- [37] WANG B, JIANG ZF, YU JC, WANG JF, WONG PK. Enhanced CO₂ reduction and valuable C²⁺ chemical production by a CdS-photosynthetic hybrid system[J]. Nanoscale, 2019, 11(19): 9296-9301.
- [38] BROWN KA, HARRIS DF, WILKER MB, RASMUSSEN A, KHADKA N, HAMBY H, KEABLE S, DUKOVIC G, PETERS JW, SEEFELDT LC, KING PW. Light-driven dinitrogen reduction catalyzed by a CdS: nitrogenase MoFe protein biohybrid[J]. Science, 2016, 352(6284): 448-450.
- [39] GUAN X, ERŞAN S, HU XC, ATALLAH TL, XIE YC, LU ST, CAO BC, SUN JW, WU K, HUANG Y, DUAN XF, CARAM JR, YU Y, PARK JO, LIU C. Maximizing light-driven CO₂ and N₂ fixation efficiency in quantum dot-bacteria hybrids[J]. Nature Catalysis, 2022, 5(11): 1019-1029.
- [40] ZHANG H, LIU H, TIAN ZQ, LU D, YU Y, CESTELLOS-BLANCO S, SAKIMOTO KK, YANG PD. Bacteria photosensitized by intracellular gold nanoclusters for solar fuel production[J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(10): 900-905.
- [41] WEI W, SUN PQ, LI Z, SONG KS, SU WY, WANG B, LIU YZ, ZHAO J. A surface-display biohybrid approach to light-driven hydrogen production in air[J]. Science Advances, 2018, 4(2): eaap9253.
- [42] WANG XY, ZHANG JC, LI K, AN BL, WANG YY, ZHONG C. Photocatalyst-mineralized biofilms as living bio-abiotic interfaces for single enzyme to whole-cell photocatalytic applications[J]. Science Advances, 2022, 8(18): eabm7665.
- [43] HUANG LY, LIU X, ZHANG ZS, YE J, RENSING C, ZHOU SG, NEALSON KH. Light-driven carbon dioxide reduction to methane by *Methanosarcina barkeri* in an electric syntrophic coculture[J]. The ISME Journal, 2022, 16(2): 370-377.
- [44] 肖璐, 李寅. 生物固碳: 从自然生物到人工合成[J]. 合成生物学, 2022, 3(5): 833-846.
- XIAO L, LI Y. Biological carbon fixation: from natural to synthetic[J]. Synthetic Biology Journal, 2022, 3(5): 833-846 (in Chinese).
- [45] LI C, TAO F, NI J, WANG Y, YAO F, XU P. Enhancing the light-driven production of D-lactate by engineering cyanobacterium using a combinational strategy[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 9777.
- [46] BLACK WB, ZHANG LY, MAK WS, MAXEL S, CUI YT, KING E, FONG B, SANCHEZ MARTINEZ A, SIEGEL JB, LI H. Engineering a nicotinamide mononucleotide redox cofactor system for biocatalysis[J]. Nature Chemical Biology, 2020, 16(1): 87-94.
- [47] GUO JL, SUÁSTEGUI M, SAKIMOTO KK, MOODY VM, XIAO G, NOCERA DG, JOSHI NS. Light-driven fine chemical production in yeast biohybrids[J]. Science, 2018, 362(6416): 813-816.
- [48] WANG J, CHEN N, BIAN GK, MU X, DU N, WANG WJ, MA CG, FU S, HUANG BL, LIU TG, YANG YB, YUAN Q. Solar-driven overproduction of biofuels in microorganisms[J]. Angewandte Chemie, 2022, 61(32): e202207132.
- [49] 刘文清, 张涛. 细菌视紫红质在生物传感器中的应用进展[J]. 材料导报, 2021, 35(23): 23171-23182.
- LIU WQ, ZHANG T. Progress in the application of bacteriorhodopsin in biosensors[J]. Materials Reports, 2021, 35(23): 23171-23182 (in Chinese).
- [50] CHEN Q, van der STEEN JB, DEKKER HL, GANAPATHY S, de GRIP WJ, HELLINGWERF KJ. Expression of holo-proteorhodopsin in *Synechocystis* sp. PCC 6803[J]. Metabolic Engineering, 2016, 35: 83-94.
- [51] CLAASSENS NJ, SOUSA DZ, dos SANTOS VAPM,

- de VOS WM, van der OOST J. Harnessing the power of microbial autotrophy[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2016, 14(11): 692-706.
- [52] FENG XY, JIA Y, CAI P, FEIJB, LI JB. Coassembly of photosystem II and ATPase as artificial chloroplast for light-driven ATP synthesis[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 556-561.
- [53] LEE KY, PARK SJ, LEE KA, KIM SH, KIM H, MEROZ Y, MAHADEVAN L, JUNG KH, AHN TK, PARKER KK, SHIN K. Photosynthetic artificial organelles sustain and control ATP-dependent reactions in a protocellular system[J]. *Nature Biotechnology*, 2018, 36(6): 530-535.
- [54] LUAN GD, ZHANG SS, LU XF. Engineering cyanobacteria chassis cells toward more efficient photosynthesis[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2020, 62: 1-6.
- [55] LI Y, FEI JB, LI GL, XIE HM, YANG Y, LI JL, XU YQ, SUN BB, XIA JR, FU XQ, LI JB. Supramolecular assembly of photosystem II and adenosine triphosphate synthase in artificially designed honeycomb multilayers for photophosphorylation[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1455-1461.
- [56] ALSIYABI A, IMMETHUN CM, SAHA R. Modeling the interplay between photosynthesis, CO₂ fixation, and the quinone pool in a purple non-sulfur bacterium[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 12638.
- [57] WOOD WHJ, MACGREGOR-CHATWIN C, BARNETT SFH, MAYNEORD GE, HUANG X, HOBBS JK, HUNTER CN, JOHNSON MP. Dynamic thylakoid stacking regulates the balance between linear and cyclic photosynthetic electron transfer[J]. *Nature Plants*, 2018, 4(2): 116-127.
- [58] MENG HK, ZHANG W, ZHU HW, YANG F, ZHANG YP, ZHOU J, LI Y. Over-expression of an electron transport protein OmcS provides sufficient NADH for D-lactate production in cyanobacterium[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2021, 14(1): 1-16.
- [59] CHEN ZW, de QUEIROS SILVEIRA G, MA XD, XIE YS, WU YA, BARRY E, RAJH T, FRY HC, LAIBLE PD, ROZHKOVA EA. Light-gated synthetic protocells for plasmon-enhanced chemiosmotic gradient generation and ATP synthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(15): 4896-4900.
- [60] MONTAÑO LÓPEZ J, DURAN L, AVALOS JL. Physiological limitations and opportunities in microbial metabolic engineering[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2022, 20(1): 35-48.
- [61] ZHANG RT, HE Y, YI J, ZHANG LJ, SHEN CP, LIU SJ, LIU LF, LIU BH, QIAO L. Proteomic and metabolic elucidation of solar-powered biomanufacturing by bio-abiotic hybrid system[J]. *Chem*, 2020, 6(1): 234-249.
- [62] HU GP, ZHOU J, CHEN XL, QIAN YY, GAO C, GUO L, XU P, CHEN W, CHEN J, LI Y, LIU LM. Engineering synergetic CO₂-fixing pathways for malate production[J]. *Metabolic Engineering*, 2018, 47: 496-504.
- [63] FIXEN KR, ZHENG YN, HARRIS DF, SHAW S, YANG ZY, DEAN DR, SEEFELDT LC, HARWOOD CS. Light-driven carbon dioxide reduction to methane by nitrogenase in a photosynthetic bacterium[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(36): 10163-10167.
- [64] 郭禹曼, 洪学明, 樊彬, 吕永琴. 光催化-微生物耦合固碳研究进展[J]. *生物加工过程*, 2022, 20(2): 148-159.
- GUO YM, HONG XM, FAN B, LV YQ. Recent development of photocatalytic-biological hybrid systems for CO₂ assimilation[J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering*, 2022, 20(2): 148-159 (in Chinese).
- [65] 李振华, 施润, 赵家琦, 张铁锐. 光驱动 C1 转换到高附加值化学品的研究进展[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(4): 604-615.
- LI ZH, SHI R, ZHAO JQ, ZHANG TR. Research progress of photo-driven C1 conversion to value-added chemicals[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2020, 41(4): 604-615 (in Chinese).
- [66] CHEN ZW, ZHANG H, GUO PJ, ZHANG JJ, TIRA G, KIM YJ, WU YA, LIU YZ, WEN JG, RAJH T, NIKLAS J, POLUEKTOV OG, LAIBLE PD, ROZHKOVA EA. Semi-artificial photosynthetic CO₂ reduction through purple membrane re-engineering with semiconductor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(30): 11811-11815.
- [67] YE J, WANG C, GAO C, FU T, YANG CH, REN GP, LÜ J, ZHOU SG, XIONG YJ. Solar-driven methanogenesis with ultrahigh selectivity by turning down H₂ production at biotic-abiotic interface[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 6612.
- [68] YE J, CHEN YP, GAO C, WANG C, HU AD, DONG GW, CHEN Z, ZHOU SG, XIONG YJ. Sustainable conversion of microplastics to methane with ultrahigh selectivity by a biotic-abiotic hybrid photocatalytic

- system[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(52): e202213244.
- [69] XIN JY, CUI JR, NIU JZ, HUA SF, XIA CG, LI SB, ZHU LM. Biosynthesis of methanol from CO₂ and CH₄ by methanotrophic bacteria[J]. *Biotechnology (Faisalabad)*, 2003, 3(1): 67-71.
- [70] TSOUNIS C, KURIKIR, SHIBATA K, VEQUIZO JJM, LU DL, YAMAKATA A, ISHITANI O, AMAL R, MAEDA K. Copolymerization approach to improving Ru(II)-complex/C₃N₄ hybrid photocatalysts for visible-light CO₂ reduction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 15333-15340.
- [71] LIN G, ZHANG YY, HUA YT, ZHANG CH, JIA CC, JU DX, YU CM, LI P, LIU J. Bioinspired metalation of the metal-organic framework MIL-125-NH₂ for photocatalytic NADH regeneration and gas-liquid-solid three-phase enzymatic CO₂ reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(31): e202206283.
- [72] 章真, 刘晓军, 陈夏, 姚丽萍, 张荣庆. 微藻生物技术在碳中和的应用与展望[J]. *中国生物工程杂志*, 2022, 42(S1): 160-173.
- ZHANG Z, LIU XJ, CHEN X, YAO LP, ZHANG RQ. Application and prospect of microalgae biotechnology in carbon neutralization[J]. *China Biotechnology*, 2022, 42(S1): 160-173 (in Chinese).
- [73] NAGHSHBANDI MP, TABATABAEI M, AGHBASHLO M, AFTAB MN, IQBAL I. Metabolic engineering of microalgae for biofuel production[M]// *Methods in Molecular Biology*. New York, NY: Springer New York, 2019: 153-172.
- [74] BLASCO-GÓMEZ R, RAMÍO-PUJOL S, BAÑERAS L, COLPRIM J, BALAGUER MD, PUIG S. Unravelling the factors that influence the bio-electrorecycling of carbon dioxide towards biofuels[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(3): 684-691.
- [75] HANN EC, OVERA S, HARLAND-DUNAWAY M, NARVAEZ AF, LE DN, OROZCO-CÁRDENAS ML, JIAO F, JINKERSON RE. A hybrid inorganic-biological artificial photosynthesis system for energy-efficient food production[J]. *Nature Food*, 2022, 3(6): 461-471.
- [76] XIAO KM, LIANG J, WANG XY, HOU TF, REN XN, YIN PQ, MA ZP, ZENG CP, GAO X, YU T, SI T, WANG B, ZHONG C, JIANG ZF, LEE CS, YU JCM, WONG PK. Panoramic insights into semi-artificial photosynthesis: origin, development, and future perspective[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(2): 529-549.
- [77] SU YD, CESTELLOS-BLANCO S, KIM JM, SHEN YX, KONG Q, LU D, LIU C, ZHANG H, CAO YH, YANG PD. Close-packed nanowire-bacteria hybrids for efficient solar-driven CO₂ fixation[J]. *Joule*, 2020, 4(4): 800-811.
- [78] LIU C, GALLAGHER JJ, SAKIMOTO KK, NICHOLS EM, CHANG CJ, CHANG MCY, YANG PD. Nanowire-bacteria hybrids for unassisted solar carbon dioxide fixation to value-added chemicals[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3634-3639.
- [79] JIAO ZY, HUANG XH, GUO SQ, WANG XY, ZHONG C, FEI Q. Electron supply strategies for microbial carbon fixation: a review[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2022, 38(7): 2396-2409.
- [80] ZHANG SH, SHI JF, SUN YY, WU YZ, ZHANG YS, CAI ZY, CHEN YX, YOU C, HAN PP, JIANG ZY. Artificial thylakoid for the coordinated photoenzymatic reduction of carbon dioxide[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(5): 3913-3925.
- [81] LIU C, COLÓN BC, ZIESACK M, SILVER PA, NOCERA DG. Water splitting-biosynthetic system with CO₂ reduction efficiencies exceeding photosynthesis[J]. *Science*, 2016, 352(6290): 1210-1213.

(本文责编 郝丽芳)