共轲聚合物生物电子体系研究进展

刘礼兵^{1,2}, 周鑫¹, 白昊天¹, 黄一鸣¹, 吕凤婷¹, 王树^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: wangshu@iccas.ac.cn

收稿日期: 2021-09-06; 接受日期: 2021-11-04; 网络版发表日期: 2021-11-15

摘要 共轲聚合物类的有机共轲分子由于其特殊的电子离域效应, 具有优异的光电性能. 另外该类材料骨架结构丰富、能带可调、易于修饰与制备, 使得这类材料除了在发光二极管、场效应晶体管和光伏电池等方面有广泛的研究和应用之外, 在生物成像、生物传感、疾病诊断和治疗中也发挥了重要作用. 本文综述了近年来基于水溶性共轲聚合物的生物电子体系构建和应用, 主要介绍了水溶性共轲聚合物在光合作用、生物燃料电池、生物光伏、生物电子催化等方面的最新研究进展.

关键词 共轲聚合物, 生物电子, 光合作用, 生物光伏, 生物燃料电池

1 引言

共轲聚合物类有机共轲分子离域的 π 电子共轲骨架, 赋予了它优异的光学和电学性能, 如吸收和发射光谱可调、摩尔吸光系数和荧光量子产率高、分子轨道能级可控以及半导体性能. 这些性质使它广泛应用于有机发光二极管、有机场效应晶体管和有机光伏电池等方面^[1-4]. 改变共轲聚合物的骨架结构可以调节其光电性质, 使其吸收和发射光谱几乎涵盖整个可见光波段, 相应的能带结构也具有多样性. 常见的共轲骨架包括聚吡咯、聚噻吩、聚茚、聚对苯撑乙炔、聚对苯撑乙烯和聚苯胺等(图1).

对共轲聚合物侧链进行功能化修饰或者杂化, 引入亲水性基团如季铵盐、磺酸根、羧酸根等或者制备成纳米粒子可使其具有良好的水溶性, 或者可以提高其在水溶液中的分散性, 同时赋予了它特定的生物功

能^[5], 得到由 π 共轲骨架和水溶性侧链组成的水溶性共轲聚合物, 兼具无机半导体的导电性和有机物的结构性能可设计性和易于合成的性质, 特别是光稳定性好、细胞毒性低, 在成像、生物传感、疾病诊断和治疗中发挥着重要作用^[6-10]. 同时, 作为一种性能优异的有机电解质, 其在光合作用的电子传递、光系统优化、生物燃料电池、生物光伏、生物电子催化等方面也表现出了很高的潜在应用价值^[11-14].

本文综述了近年来基于水溶性共轲聚合物的生物电子体系构建和应用, 主要介绍了水溶性共轲聚合物在光合作用、生物燃料电池、生物光伏、生物电子催化等方面的最新研究进展, 总结了具有独特性质的共轲聚合物可作为生物电子学领域理想的界面材料, 在提高光合作用效率和改善光伏器件性能等方面表现出优异的性能, 以期对生物燃料、未来可持续能源和生物电子器件等方面的研究提供参考, 探索更广阔的应

引用格式: Liu L, Zhou X, Bai H, Huang Y, Lv F, Wang S. Progress in bioelectronic systems based on conjugated polymers. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 241–249, doi: 10.1360/SSC-2021-0207

图1 常见共轭聚合物的分子结构

Figure 1 The molecular structure of conjugated polymers.

用前景, 还讨论提出了生物电子体系所面临的一些挑战和有待解决的问题。

2 共轭聚合物提高叶绿体光合作用效率

太阳能的最大利用者当属直接进行光合作用的绿色生命, 从森林里的参天大树到蓝色海洋中的藻类, 光合作用将太阳能储存为复杂的化学能, 但是由于吸收光谱, 激发态能量转移, 固碳效率, 光呼吸作用等各个阶段过程中的能量损失, 光合能量转化效率仅为1%左右, 远低于理论最大值12%。光合作用色素主要包括植物和藻类叶绿体内的叶绿素、类胡萝卜素和仅存在于藻类中的胆藻素^[14], 主要利用蓝光和红光波段, 而对于紫外波段和绿光波段的利用率较低。若利用荧光材料将紫外光或者绿光转化为光合色素可以吸收的蓝光或者红光将有利于提高光能利用率, 加速光合作用。

Wang等人^[15]将聚芴制备成纳米粒子, 结合其光捕获、光放大性质和生物相容性, 特别是聚芴粒子能够强烈吸收紫外光并将其转化为较强的蓝光这一特点恰好满足提高叶绿体的光合作用效率的要求, 发展了一种新型的生物-光学杂化光合作用体系。在形成的叶绿体/CPNs复合物中, CPNs具有较宽的吸光范围, 包括紫外光部分, 因此可以拓宽叶绿体的吸光范围, 增加了单位面积上的光能吸收, 加快了光反应速率, 从而提高叶绿体中光反应的电子传递, 使ATP产量提高(图2)。在该体系中, 强捕光能力的CPNs可作为光学放大器增强叶绿体的光合作用能力。该工作为探索利用光捕获材料改造叶绿体来增强叶绿体生物功能方面提供了新型、简易的策略。

Wang等人^[16]还利用共轭聚合物PBF增强了蛋白

图2 共轭聚合物纳米粒子用于增强叶绿体光反应的示意图^[15] (网络版彩图)Figure 2 Illustration of the strategy for augmenting light reaction of isolated chloroplasts utilizing conjugated polymer nanoparticles ^[15] (color online).

核小球藻光合作用。蛋白核小球藻细胞壁表面含有大量多糖和蛋白多糖, 使其表面带有明显的电负性。阳离子共轭聚合物PBF侧链具有长链烷基季铵盐, 因此可以通过静电作用包裹在蛋白核小球藻表面。PBF具有绿光吸收和远红光发射的特性, 包裹蛋白核小球藻后明显提高了PSI的活性。此时, 在光合电子传递链中, 高活性PSI从质体醌(PQ)中提取电子的速度要快于电子从光系统II(PSII)流入PQ的速度, PQ被氧化, 导致磷酸化的捕光复合物(LHCII)去磷酸化而从PSI脱附并结合到PSII上。在捕光复合物的辅助下, PSII的捕光能力得到了提高, 达到与PSI相匹配的水平。因此, PBF增强了光反应的整体活性(图3)。光反应速率的提高使得光能的吸收、利用以及电子传递效率均明显增强, 氧气生成速率以及ATP与NADPH的含量显著增加。ATP与NADPH作为暗反应的能量来源和还原驱动力, 其含量的增加进一步促进的暗反应的进行。测试结果表明作为光合作用中决定碳同化速率的关键酶核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶的活性与mRNA表达水平明显提高。综合结果, PBF促进了蛋白核小球藻生长, 显著提高了生物质产量。随后, 进一步研究了PBF在提高植物光合作用方面的作用。在拟南芥培养液中加入PBF后, 优化了光

图3 共轭聚合物PBF增强蛋白核小球藻光合作用原理图^[16] (网络版彩图)

Figure 3 Schematic diagram of a conjugated polymer, PBF, for augmenting the photosynthesis of *C. pyrenoidosa* ^[16] (color online).

反应光化学效率,加速了拟南芥细胞有丝分裂。最终,PBF加速了拟南芥的生长,并使拟南芥开花时间提前一周(图4)。该工作利用共轭聚合物PBF通过调节植物“状态转换”来协同提高PSI和PSII活性,从而加速光反应和暗反应速率,提高光合作用效率。

3 共轭聚合物提高光系统II光电响应

光合作用中的光系统II由捕光复合物(LHC II)和反应中心复合物组成,功能是吸收光能在类囊体膜腔一侧裂解水产生电子,然后将电子传递到位于类囊体膜上基质一侧的质体醌(PQ)^[17]。Li等人^[18]利用模板法在电极表面电化学聚合了苯醌掺杂的负电性聚吡咯纳

米线,然后在电极表面负载了PSII,构建了一种生物杂化光阳极。一方面导电聚合物纳米线可以作为电子高速传输“公路”将光解水产生的电子传递给电极。另一方面,苯醌作为氧化还原介质可以介导电子从PSII流向电极。与饱和甘汞电极(SCE)相比,在0到0.5 V的相同外加偏压下,这种混合光阳极比涂覆在ITO表面上的纯光系统II的光电流增加了约39.0倍,稳定性也大大提高。这种将天然光活性蛋白与人工低成本导电聚合物相结合的组装系统显示了促进太阳能转换的巨大潜力(图5)。

4 共轭聚合物改善生物燃料电池性能

微生物燃料电池利用微生物呼吸作用产生的电子来驱动燃料电池^[19]。微生物对电解液中的底物进行氧化,产生电子、质子和CO₂。电子自发的从外电路流入阴极,质子通过阳离子交换膜扩散进入阴极。电子、质子以及氧气在阴极反应生成水^[20]。微生物燃料电池的性能很大程度上取决于微生物与电极的电子转移效率。共轭聚合物优异的导电性能在提高界面电子转移速率方面具有很大的优势。Zhang等人^[21]利用微溶于水吡咯,在希瓦氏菌表面原位聚合形成了水分散的聚吡咯包覆菌。结果表明,聚吡咯改善了细胞色素c与

图4 PBF对拟南芥生长的影响(第五周)^[16] (网络版彩图)

Figure 4 The effect of PBF on the growth phenotype of *A. thaliana* at the fifth week ^[16] (color online).

电极间的直接电子转移, 且提高了细菌活性的长期稳定性. 以聚吡咯包覆希瓦氏菌修饰的电极构筑微生物染料电池, 最大电流密度提高了4.8倍, 输出功率提高了14倍(图6).

Shim等人^[22]在金电极表面电化学聚合了两种共轭聚合物polyTTCA和polyFeTSED, 然后分别在表面共价修饰了葡萄糖氧化酶和辣根过氧化物酶并作为阳极和阴极组成了酶燃料电池. 电池的开路电压为366 mV, 最大能量密度为 $5.12 \mu\text{W cm}^{-2}$. 另外, 燃料电池的寿命延长到了4个月以上. 共轭聚合物的引入改善了酶燃料电池的能量输出和运行寿命.

图5 PPyBQ/PSII杂化生物阳极示意图^[18] (网络版彩图)

Figure 5 Schematic representation of the biohybrid photoanode integrating PSII with BQ-doped PPy hierarchical nanostructures on the ITO substrate ^[18] (color online).

图6 PPY包覆希瓦氏菌与电极间电子转移示意图(a)、电流密度曲线(b)和电池极化、能量密度曲线(c)^[21] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Schematically depicting the direct contact-based EET mechanism of PPY-coated *S. oneidensis* MR-1/carbon-cloth anodes. (b) Time courses of the current generation in MFCs using different anodes. (c) Polarization and power-density curves of MFCs with different electrodes ^[21] (color online).

Wang等人^[23]利用阳离子共轭聚合物PMNT和PFP与产电细菌希瓦氏菌结合构筑微生物燃料电池并改善电池的产电性能. PMNT侧链带有季铵盐基团可以通过静电作用与希瓦氏菌结合, 同时侧链中的疏水结构可以通过疏水作用嵌插在细菌膜上, 形成PMNT-希瓦氏菌复合体(图7). PMNT与希瓦氏菌的结合一方面促进了细菌在碳纸上的粘附, 提高了生物膜的形成能力. 另一方面, 共轭聚合物离域的电子结构使其具有优异的电子传输能力, PMNT结合在希瓦氏菌表面, 可以介导胞外呼吸产生的电子的传递, 在细菌-碳纸间搭起“电子桥梁”, 提高了胞间电子传递的效率. 交流阻抗结果表明PMNT使电子转移阻抗降低了20倍. 对微生物燃料电池性能测试表明, PMNT不仅使电池的最大电流密度提高了2倍, 能量密度提高了2倍, 而且由于PMNT的电子传递作用使得生物膜内部细菌可以持续有效的进行胞外呼吸维持生物活性, 从而同时提高了电池的运行时间.

5 共轭聚合物增强类囊体光反应速率和光电转换效率

类囊体膜上具有完整的光反应体系, 包括光系统

图7 (a) PMNT促进希瓦氏菌在碳纸上形成生物膜. (b) PMNT-微生物燃料电池结构及原理^[23] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic representation of the (a) improved bacteria-biofilm formation and (b) enhanced power generation of MFCs after adding PMNT ^[23] (color online).

II(PS II)、细胞色素 b_6f 复合物、光系统I(PS I)和ATP合成酶等光合色素和电子传递链组分. 此外, 类囊体膜上还含有多种氧化还原蛋白, 因此可以在多个位点调控电子传递. Rothschild等人^[24]从菠菜中提取了类囊体并将其引入到含有铁氰化钾缓冲液的生物光伏电池中. 在光照下, 类囊体发生光反应分解水产生氧气和电子. 电子通过铁氰化钾/亚铁氰化钾氧化还原对从类囊体转移到阳极上, 产生了 0.5 mA cm^{-2} 的光电流密度. 将该体系与铂电极串联实现了水的全分解, 太阳能到氢气的转换效率为0.3%(图8).

Wang等人^[25]利用共轭聚合物发展了一种提高类囊体光电响应的新策略. 阳离子共轭聚合物PFP具有优异的紫外光吸收能力并且发射出蓝色荧光, 与天线色素的吸收光谱重叠, 作为人工天线可以通过荧光共振能量转移(FRET)机制将吸收的光能转移给天线色素(图9). PFP侧链带有季铵盐基团, 可以与细胞膜结构通过静电作用相互结合. 同时, PFP具有良好的水溶性, 可以铺展在电极表面, 改善光合有机体与电极表面的接触性能. 他们依次将PFP和类囊体修饰到碳纸表面, 制备了杂化生物电极. PFP可以通过静电作用与类囊体结合, 改善界面接触, 促进了类囊体与电极间的电子转移. 此外, PFP可以与类囊体发生荧光共振能量转移, 将吸收的紫外光能量转移给类囊体, 拓宽了类囊体的光能捕获范围, 提高光能利用率, 加速了光合作用电子转移和光反应速率. PFP的引入使类囊体的光合放氧速率提高了2倍, 类囊体电极的光电流密度提高了4倍. 这种将光电性能优异的共轭聚合物引入到生物光伏体系改善其能量转换效率为太阳能的利用和可再生能源的开发提供了新的机遇.

图8 类囊体中的电子传递链^[24] (网络版彩图)

Figure 8 The electron transport chains in thylakoids ^[24] (color online).

图9 PFP增强类囊体光电化学体系光电响应原理图. (a) PFP/类囊体电极构筑过程. (b) PFP提高光电转换的原理 (网络版彩图)

Figure 9 Schematic diagrams for fabricating bio-optical hybrid thylakoid photoelectrochemical systems with enhanced photocurrent. (a) The fabrication process of PFP/thylakoid electrodes. (b) The principle of the enhanced photoelectric conversion with PFP/thylakoid electrodes ^[25] (color online).

6 共轭聚合物提高生物光伏体系光电响应

生物光伏是一项旨在利用光合作用进行太阳能发电的新兴技术. 在光反应过程中, 天线色素吸收光能并将能量传递给光合反应中心, 驱动水分解产生电子, 通过电子传递和光合磷酸化合成ATP和NADPH. 如果把光合生物修饰到电极上, 那么电极可以作为良好的电子受体, 接受电子传递链的电子形成光电流从而将光能转换为电能^[26]. 在生物光伏体系中, 放氧光合生物如纯化的类囊体、光系统I、光系统II或者整个蓝藻细胞都可修饰在光阳极, 利用光能驱动水氧化产生电子和氢离子^[27-30]. 电子可以被转移到胞外环境并传递给阳极. 阴极更高的电极电势驱动电子通过外电路流向阴极, 同时氢离子通过扩散进入阴极. 在阴极, 氧气得电子与氢离子反应生成水. 在外部电路中电子的流动产生了电流(图10).

图 10 生物光伏电池结构^[30] (网络版彩图)

Figure 10 The structure of biophotovoltaic cells ^[30] (color online).

限制生物光伏效率的因素除了光合生物自身光反应速率的影响, 光合生物与电极间的电子传递效率也是影响光伏效率的一个决定性因素, 这也是目前所有生物电化学体系面临的重要挑战^[31,32]. 光合生物与阳极间电子转移主要有两种方式, 间接电子转移和直接电子转移. 间接电子转移依赖于电子载体的参与, 由于扩散速度的限制, 这种电子传递方式产生的能量密度较低. 直接电子转移产生的能量密度高但是需要生物体和电极间紧密有效的接触.

Schuhmann等人^[33]偶联了PSII和PSI两个光系统, 构筑了一个自主的生物光伏电池. PSII修饰的金电极作为光阳极, PSI修饰的金电极作为光阴极. 光照条件下, 水在阳极被PSII氧化, 氧气在阳极被PSI借助甲基紫精还原. 电子的流动类似于电子传递链中Z结构的电子传递途径. Li等人^[34]将PSII光电化学体系和铂沉积的硅基光电化学电池偶联, 实现了光解水分别产生氢气和氧气.

Wang等人^[35]将PFP/类囊体光阳极和胆红素氧化酶生物阴极偶联, 构筑了一种水-氧气-水自循环生物光伏电池, 并且充分利用PFP的优势提高了电池性能(图11). 在三电极体系中PFP可以通过荧光共振能量转移(FRET)将吸收的能量转移给类囊体, 从而提高了类囊体的光捕获效率并加速了光反应速率. 引入PFP后, 通过提高类囊体与电极间的界面电子转移速率, PFP可以提高类囊体电极的光电响应. 生物光伏电池输出的最大功率密度为 $4.851 \mu\text{W cm}^{-2}$, 光电流密度为 $1421.2 \text{ nA cm}^{-2}$, 比未加PFP的对照组提高了将近16倍. 类囊体电极作为光阳极可以与适当的生物阴极偶联组成生物光伏电池, 共轭聚合物PFP可以提高类囊体光解水速率, 使其产生更多的电子. 另外, PFP可以

图 11 自循环光合生物电化学电池的构造和运行原理图^[35] (网络版彩图)

Figure 11 Schematic representation of the PBEC construction and its operating principle ^[35] (color online).

通过提高碳纸电极的亲水性, 改善类囊体与碳纸的接触界面, 同时PFP与电子传递链中的蛋白复合物以及胆红素氧化酶的能级匹配, 因此PFP可以加速类囊体与电极间的电子传递速率.

Nixon等人^[36]将蓝藻细菌以喷墨方式印刷到导电纳米碳管上, 然后用相同方法将后者印刷到纸上制备成蓝藻电极. 蓝藻在印刷过程中可以保持生物活性. 利用蓝藻电极为光阳极构筑了生物光伏电池. 传统太阳能电池只能在光照条件下工作, 而该电池在光照和黑暗条件下均可产生持续电流. 将9个电池串联或者并联可以驱动电子闹钟和LED工作. 随后他们利用打印技术在纸上全打印了锯齿形的生物阳极和碳纳米管阴极, 将电解质溶液和蓝藻所需营养物质封装在水凝胶里, 构筑了便携柔性生物光伏电池. Knowles等人^[37]选用电子输出性能优异的蓝藻突变体为光合单元, 采用微流控技术设计了一种充电和放电体系分离的光伏电池. 充放电单元分离使光伏电池的充电在时间上更具有灵活性. 在放电单元采用微流通道能够分离阳极和阴极流, 省去了中间隔膜, 提高了电流密度.

Xiang等人^[38]制备了细菌视紫红质/金纳米粒子异相多层结构来模拟类囊体中的基粒结构. 以这种堆叠结构的电极构筑光伏电池, 提高了光电性能. 通过对

纳米粒子直径和堆叠层数的协同控制, 光电流达到了 350 nA cm^{-2} . 由于金纳米粒子的等离子体共振增强荧光效应使得 410 nm 左右的光强度增强, 进而使得光循环中 M_{410} 态直接回到基态, 加速了光循环, 增大了电流密度. Li 等人^[39]将发射蓝光和绿光的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Tm 两种上转换纳米粒子与细菌视紫红质复合并构筑了光伏电池. 在 980 nm 的红外光照射下, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er 发射绿光引发光循环, 同时 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Tm 发射蓝光加速光循环, 使电池产生一个持续恒定的光电流. 通过调节两种上转换纳米粒子的比例可以调节蓝绿光的光强, 从而调节光电流的大小.

Wang 等人^[40]开发了一种新型的细菌视紫红质 (bR) 基光伏器件, 用化学发光共振能量转移体系取代了外部光源, 将化学能直接转换成电能 (图 12). 通过电场沉积的方法将紫膜涂覆到 ITO 电极上, 并通过静电作用将 OPV 结合到紫膜上. 化学发光共振能量转移体系由鲁米诺、过氧化氢、辣根过氧化物酶和 OPV 组成, 同时发射出 425 nm 的蓝光和 550 nm 的绿光. 其中绿光可以激发 bR (bR_{570}) 启动光循环, 蓝光可以被光循环中间态 M_{410} 吸收, 直接转换回到基态 bR_{570} , 加速了光循环. 因此, 质子可以被连续地泵送穿过紫膜, 产生稳定的电流. 对于化学发光共振能量转移体系, 通过改变组分的浓度可以很容易的调节发光强度进而调节光电流的大小.

7 有机共轭分子的生物电子催化

石墨炔作为一种新型的二维半导体材料, 因为具有独特的 sp^2 -和 sp -杂化体系结构, 使得其具有大的 π -共轭体系、均匀分散的孔径和可调的电子性能^[41,42]. 并且层层的双炔结构可为钯原子或者钯金属簇提供配位节点, 使得石墨炔为金属催化剂提供良好的基底^[43]. Wang 等人^[44]设计并制备了共轭聚合物/石墨炔水相分散的纳米催化剂 (CPs@GDY/DSPE-PEG , 其中 CPs 为 PFP 与 PBF), 在乏氧环境下光照 CPs 产生电子和空穴, 催化 CO_2 转化成 CO 的速率提高了 25 倍. CPs@GDY/DSPE-PEG 可在细胞内光催化还原内源性二氧化碳, 生成的一氧化碳可作用于细胞内线粒体, 导致线粒体膜电位下降, 调控了能量代谢水平, 影响其呼吸作用正常的代谢途径, 进而诱导细胞凋亡. 此外, 一氧化碳可再极化巨噬细胞致使 CD86^+ 的上调以及 CD206^+ 的下

图 12 以化学发光共振能量转移体系作为原位内置光源驱动 bR 基光电器件的原理图 (a, b) 和材料 (c)^[40] (网络版彩图)
Figure 12 The scheme (a, b) and material (c) of bR-based photoelectric devices with CRET systems as the *in-situ* endogenous light source. [40] (color online).

调, 影响相关巨噬细胞的极化, 改善免疫抑制微环境抑制肿瘤生长. 光调控催化还原呼吸作用代谢产物二氧化碳转换一氧化碳抑制肿瘤生长, 为实体瘤内乏氧环境的癌细胞杀伤治疗提供了新思路, 也为 CO 调控巨噬细胞向促炎方向极化从而抑制肿瘤生长提供了新角度.

8 总结与展望

能源是人类赖以生存和发展的根本保障. 高效利用太阳能是人类社会可持续发展的永久之路. 太阳能的利用方式包括三种: 光热、光电和光化学转换. 光

合作用实现了光化学转换。如果将光合作用体系与电极材料偶联, 利用电极捕获光反应产生的电子, 就可以实现光电转换。相比于传统的硅基太阳能电池, 利用生物材料捕获光能更具优势, 生产成本低, 可自我修复自我复制, 无污染且可生物降解。共轭聚合物类材料具有强的光捕获能力和高的荧光量子产率, 同时, 离子型侧链的修饰使其具有水溶性且可通过静电相互作用与细胞、细菌或者生物大分子结合。共轭聚合物独特的性质使其成为生物电子学领域理想的界面材料, 在提高光合作用效率和改善光伏器件性能等方面表现出优异的性能, 在生物燃料和未来可持续能源、生物电子器件等方面显示出广阔的应用前景。

目前, 生物电化学体系还有许多待解决的问题, 所有的研究还处于实验室研究阶段, 输出功率和稳定性

仍然是限制其实际应用的瓶颈。生物-电极界面通讯中最主要的方式是胞外电子转移机制, 但是它的具体机理仍不明确。因此, 加强对胞外电子转移机制的理解和认识对于更加有针对性提高生物电化学体系输出效率来说是必须的。在构建生物阳极时, 电活性生物以及功能材料的修饰主要采用的是简单的滴涂或旋涂技术, 这必然导致他们在电极表面的无序堆砌, 这十分不利于高效电荷转移。因此, 发展新型的可控、有序的组装方法有利于生物-电极界面通讯, 也是提高效率的有效途径。另外, 小型化和便携化是生物电子设备的必要属性, 而生物电化学体系的运行均需要水溶液电解质的参与, 这实际上不利于器件的包装和集成, 因此开发其他形式的水相电解质(如水凝胶)是摆在我们面前的另一个挑战。

参考文献

- 1 van Dijken A, Bastiaansen JJAM, Kiggen NMM, Langeveld BMW, Rothe C, Monkman A, Bach I, Stössel P, Brunner K. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 7718–7727
- 2 Wu JS, Cheng SW, Cheng YJ, Hsu CS. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 1113–1154
- 3 Hedley GJ, Ruseckas A, Samuel IDW. *Chem Rev*, 2017, 117: 796–837
- 4 Yan Y, Liu X, Wang T. *Adv Mater*, 2017, 29: 1601674
- 5 Wang J, Lv F, Liu L, Ma Y, Wang S. *Coord Chem Rev*, 2018, 354: 135–154
- 6 Zhou L, Lv F, Liu L, Wang S. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 3211–3222
- 7 Feng X, Liu L, Wang S, Zhu D. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2411–2419
- 8 McQuade DT, Pullen AE, Swager TM. *Chem Rev*, 2000, 100: 2537–2574
- 9 Zhu C, Liu L, Yang Q, Lv F, Wang S. *Chem Rev*, 2012, 112: 4687–4735
- 10 Feng L, Zhu C, Yuan H, Liu L, Lv F, Wang S. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 6620–6633
- 11 Inal S, Rivnay J, Suii AO, Malliaras GG, McCulloch I. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1368–1376
- 12 Fidanovski K, Mawad D. *Adv Healthcare Mater*, 2019, 8: 1900053
- 13 Someya T, Bao Z, Malliaras GG. *Nature*, 2016, 540: 379–385
- 14 Casal JJ. *Photochem Photobiol*, 2000, 71: 1
- 15 Wang Y, Li S, Liu L, Lv F, Wang S. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5308–5311
- 16 Zhou X, Zeng Y, Tang Y, Huang Y, Lv F, Liu L, Wang S. *Sci Adv*, 2020, 6: eabc5237
- 17 Umena Y, Kawakami K, Shen JR, Kamiya N. *Nature*, 2011, 473: 55–60
- 18 Li G, Feng X, Fei J, Cai P, Li J, Huang J, Li J. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1600619
- 19 Long SP, Humphries S, Falkowski PG. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol*, 1994, 45: 633–662
- 20 Ooms MD, Jeyaram Y, Sinton D. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 063902
- 21 Song RB, Wu YC, Lin ZQ, Xie J, Tan CH, Loo JSC, Cao B, Zhang JR, Zhu JJ, Zhang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 10516–10520
- 22 Noh HB, Won MS, Hwang J, Kwon NH, Shin SC, Shim YB. *Biosens Bioelectron*, 2010, 25: 1735–1741
- 23 Zhang P, Zhou X, Qi R, Gai P, Liu L, Lv F, Wang S. *Adv Electron Mater*, 2019, 5: 1900320
- 24 Pinhasi RI, Kallmann D, Saper G, Dotan H, Linkov A, Kay A, Liveanu V, Schuster G, Adir N, Rothschild A. *Nat Commun*, 2016, 7: 12552
- 25 Zhou X, Zhou L, Zhang P, Lv F, Liu L, Qi R, Wang Y, Shen MY, Yu HH, Bazan G, Wang S. *Adv Electron Mater*, 2019, 5: 1800789
- 26 McCormick AJ, Bombelli P, Bradley RW, Thorne R, Wenzel T, Howe CJ. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 1092–1109

- 27 Yehezkeli O, Tel-Vered R, Wasserman J, Trifonov A, Michaeli D, Nechushtai R, Willner I. *Nat Commun*, 2012, 3: 742
- 28 Calkins JO, Umasankar Y, O'Neill H, Ramasamy RP. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1891–1900
- 29 Bombelli P, Bradley RW, Scott AM, Philips AJ, McCormick AJ, Cruz SM, Anderson A, Yunus K, Bendall DS, Cameron PJ, Davies JM, Smith AG, Howe CJ, Fisher AC. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4690–4698
- 30 Jeuken LJC. *Biophotoelectrochemistry: From Bioelectrochemistry to Biophotovoltaics*. Switzerland: Springer, 2017
- 31 Rosenbaum MA, Henrich AW. *Curr Opin Biotech*, 2014, 29: 93–98
- 32 Pankratova G, Gorton L. *Curr Opin Electrochem*, 2017, 5: 193–202
- 33 Kothe T, Plumeré N, Badura A, Nowaczyk MM, Guschin DA, Rögner M, Schuhmann W. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 14233–14236
- 34 Wang W, Wang H, Zhu Q, Qin W, Han G, Shen JR, Zong X, Li C. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9229–9233
- 35 Zhou X, Lv F, Huang Y, Liu L, Wang S. *Chem Eur J*, 2020, 26: 15065–15073
- 36 Sawa M, Fantuzzi A, Bombelli P, Howe CJ, Hellgardt K, Nixon PJ. *Nat Commun*, 2017, 8: 1327
- 37 Saar KL, Bombelli P, Lea-Smith DJ, Call T, Aro EM, Müller T, Howe CJ, Knowles TPJ. *Nat Energy*, 2018, 3: 75–81
- 38 Guo Z, Liang D, Rao S, Xiang Y. *Nano Energy*, 2015, 11: 654–661
- 39 Lu Z, Wang J, Li R, Qiao Y, Zhou M, Li CM. *Nanoscale*, 2016, 8: 18524–18530
- 40 Zhou X, Lv F, Liu L, Huang Y, Wang S. *Adv Opt Mater*, 2020, 8: 1901551
- 41 Xue Y, Huang B, Yi Y, Guo Y, Zuo Z, Li Y, Jia Z, Liu H, Li Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 1460
- 42 Wang R, Shi M, Xu F, Qiu Y, Zhang P, Shen K, Zhao Q, Yu J, Zhang Y. *Nat Commun*, 2020, 11: 4465
- 43 Seif A, López MJ, Granja-DelRío A, Azizi K, Alonso JA. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 19094–19102
- 44 Zhang E, Zuo Z, Yu W, Zhao H, Xia S, Huang Y, Lv F, Liu L, Li Y, Wang S. *Mater Chem Front*, 2021, 5: 5841–5845

Progress in bioelectronic systems based on conjugated polymers

Libing Liu^{1,2}, Xin Zhou¹, Haotian Bai¹, Yiming Huang¹, Fengting Lv¹, Shu Wang^{1,2*}

¹ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: wangshu@iccas.ac.cn)

Abstract: Conjugated polymers exhibit excellent photoelectric properties due to their special electron delocalization effect. At the same time, the rich skeleton structures, adjustable energy band and easy design and modification make this kind of materials not only have extensive research and application in light-emitting diodes, field-effect transistors and organic solar cells, but also play important roles in biological imaging, biosensors, disease diagnosis and therapy. This paper reviews the construction and application of bioelectronic systems based on water-soluble conjugated polymers in recent years, and mainly introduces the latest progress in photosynthesis, biofuel cells, biophotovoltaics and bioelectrocatalysis.

Keywords: conjugated polymers, bioelectronic systems, photosynthesis, biophotovoltaic device, biofuel cell

doi: 10.1360/SSC-2021-0207