生物光电化学电池复合系统: 光电驱动生物转化

杨楠^{1,2}, 田瑶^{1,2}, 张劭^{1,2}, 郭之旗^{1,2}, 宋浩^{1,2*}

1. 天津大学化工学院, 天津 300072;

2. 天津大学合成生物学前沿科学中心和系统生物工程教育部重点实验室, 天津 300072

* 联系人, E-mail: hsong@tju.edu.cn

2021-04-01 收稿, 2021-05-06 修回, 2021-05-13 接受, 2021-05-19 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2018YFA0901300)资助

摘要 生物催化以活性高、选择性高、条件温和及底物范围广泛等优势著称, 其催化目标氧化还原反应时需消耗氧化还原力. 光电化学电池可利用清洁、可持续的光能和电能从水中提取电子并转化为生物催化剂可用的还原力. 生物光电化学电池复合系统将生物催化和光电化学电池的优势进行结合, 利用光电化学电池为生物催化提供还原力, 可实现光电驱动的绿色、可持续的生物催化转化过程. 本文基于构成复合系统的功能组件, 首先介绍复合系统中光电极的选择策略, 随后从酶、微生物两类生物催化剂出发, 分别综述了近年来的研究进展, 最后展望了该研究领域的未来发展.

关键词 生物催化, 光电化学电池, 酶, 微生物, 光电极

近年来, 生物催化已逐渐成为公认的合成化学品的绿色工具. 生物催化活性高、选择性高、反应条件温和、催化功能多样, 特别是过去20年中, 生物技术(如定向进化、基因工程)取得了令人瞩目的进步, 为替代传统化学合成提供了实用且环境友好的可行方向^[1]. 生物催化氧化还原反应在实际应用中具有重要意义. 氧化还原酶需要消耗当量的氧化还原力(如电子、辅因子)驱动底物转化, 如何高效、经济地为酶提供氧化还原力是一个关键问题^[2]. 与此同时, 光催化也发展为一个备受关注的领域, 其显示出良好的经济可行性、环境相容性和可持续性. 随着能够利用可见光作为能源的半导体光催化剂被深入研究开发, 人类有望利用清洁、丰富、可持续的太阳能来代替传统化石能源^[3]. 光催化剂内部电子受光激发后跃迁至导带, 价带产生空穴, 如果使用合适的电子供体对空穴加以淬灭, 并将导带电子提取至表面, 则可为生物催化剂提供还原力. 越来越多化学家和生物学家尝试将光催化与生物催化

进行结合以构建兼具二者优势的复合系统, 利用光催化过程产生还原力以驱动酶的催化还原反应. 微生物可视为“一袋酶”, 也被广泛应用于复合系统研究, 其相对酶的优点是稳定性好、代谢可塑性强. 但需要持续的营养和能量供应, 且产物缺乏特异性.

目前, 光-生物催化复合系统的常见模式之一是一锅反应模式: 半导体粉末材料和生物催化剂(即光催化氧化过程和生物催化还原过程)被混合于单个反应器. 由于光催化剂内部电子-空穴快速复合, 一锅反应通常需要添加单电子氧化过程的电子供体(如三乙醇胺)淬灭空穴以保证对导带电子的提取效率, 而不能使用四电子氧化过程的水作为供体. 生物-光电化学复合系统(photobioelectrochemical, PBEC)是构建复合系统的另一种模式, 核心功能组件包括光电极构成的光电化学(PEC)电池和生物催化剂. 在PBEC中, 光电极捕获光能, 该能量被用于在(光)阳极进行水分解并在(光)阴极处产生还原力, 生物催化剂通过电极-生物界面捕获、

引用格式: 杨楠, 田瑶, 张劭, 等. 生物光电化学电池复合系统: 光电驱动生物转化. 科学通报, 2021, 66: 4539–4550

Yang N, Tian Y, Zhang M, et al. Photobioelectrochemical hybrid systems: Light-driven biotransformation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 4539–4550, doi: [10.1360/TB-2021-0321](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0321)

利用还原力以激活生物催化反应。相比于一锅反应, PBEC具有许多优势: 首先, 由于可以通过施加外部偏压调节电子的准费米能级, 利用水分解提供光生电子, 从而不需额外添加电子供体, 避免副产物积累或其他副反应^[4]。另外, PBEC通常将光催化反应和生物催化反应分隔于阳极室和阴极室, 两室通过半透膜进行隔离和离子交换, 电极通过外接导线连接和传输电子。将阳极水氧化和阴极生物催化还原进行分离, 可以避免水分解产生氧气对氧敏感生物催化剂造成破坏或氧化性的光激发空穴对产物进行再氧化; 两室结构设计允许不同的光电极材料与生物催化剂进行灵活组合, 以及分别进行条件优化(缓冲液类型、温度、pH、照明条件等)^[5]。本文总结了近年来PBEC的研究进展及代表性工作, 并对这一领域未来的研究发展方向进行展望。

1 光电极的研究进展

PBEC的设计逻辑是使用光电极构成的PEC将光电化学水氧化与生物催化还原进行结合。光电极吸收光能并转化为还原力, 通过直接或间接的界面转移输入到生物催化模块以驱动还原反应。电极不仅为生物催化剂提供了载体, 也是发生氧化还原反应的平台, 其理化性质至关重要。选择电极材料时应注重其光能吸收和转化效率、生物相容性和稳定性, 这是提升PBEC整体性能的基础。根据阴阳电极是否参与光电转化, PBEC可被设计成图1所示的3种构型: 光电阳极|光电阴极、阳极|光电阴极以及光电阳极|阴极。以图1(a)为例, 在光电阴极|光电阳极的构型中, 两个光电极均参与光捕获过程以产生光激发电子-空穴对。光电阳极上的激发空穴被水氧化反应所淬灭, 激发电子通过外部导线迁移到光电阴极以填充阴极的激发空穴; 光电阴极导

带中剩余的激发电子则通过电极-生物界面被直接或间接地转移到生物催化剂^[6]。目前不同类型的光电极已被应用于不同配置PBEC的相关研究中。

1.1 无机半导体光阴极

在当前开发的PBEC系统中, 半导体是制造光电极应用最广泛的材料。p型InP是首个被应用于PBEC的光阴极材料, 其具有可见光吸收带隙, 导带能级高于电子介体甲基紫精的还原电势, 可在光照和0.05 V vs. NHE (一般氢电极)的外加电压下还原甲基紫精, 并介导甲酸脱氢酶还原CO₂^[7]。由于大多数光电极产生的光电压通常不足以驱动水氧化和生物催化还原反应, 施加外部电压是为了调节电子的准费米能级。只有当光电阴极的导带边缘电势比反应的还原电势更低时, 才可能发生目标反应^[8]。

p型半导体比n型半导体更适于驱动阴极的还原反应。其费米能级较低, 在电解液中形成能带下弯, 导带中光生电子被扫向半导体-电解质界面, 而光生空穴则沿相反方向移动。硅基半导体性质稳定、地表含量丰富, 其带隙约1.1 eV, 导带边缘位置约为-0.6 V vs. SHE (标准氢电极), 是一种颇有前景的光阴极材料。p型硅纳米线由于量子限制效应而具有可见光吸收特性, 其与电解质之间的界面处出现能带弯曲, 因此在电极向生物催化剂转移电子的过程中显示出电极电势漂移和较低能垒^[9]。通过化学沉积将铂负载到硅纳米线上, 铂进一步促进光生电荷分离, 从而提升电极的光催化性能。然而, 硅电极在水溶液中稳定性较差, 形成绝缘的SiO₂层会影响光电流响应, 限制了PBEC的总体效率。将非晶态TiO₂薄膜负载到p型硅阴极上能够防止SiO₂层的形成, 同时具有生物相容性的TiO₂涂层也为生物催化剂提供了吸附界面^[10]。

图1 (网络版彩色)3种PBEC构型。(a) 光电阳极|光电阴极PBEC; (b) 阳极|光电阴极PBEC; (c) 光电阳极|阴极PBEC。VB: 价带; CB: 导带
 Figure 1 (Color online) Schematic representation of three PBEC configurations. (a) PBEC with a photoanode and a photocathode; (b) PBEC with a photocathode and an ordinary anode; (c) PBEC with a photoanode and an ordinary cathode. VB, valence band; CB, conduction band

半导体的光吸收范围仍然有限,使用有机染料对半导体进行敏化可使光电极获得更强的可见光吸收性能。在染料敏化的复合光电极上,染料捕获可见光后被激发到激发态,将光生电子注入半导体导带中,激发态染料分子通过水氧化被快速淬灭。例如,将有机染料分子P1负载到p型NiO上构成染料敏化光电阴极^[11],可以提升电极的光电响应,弥补NiO可见光吸收性能的短板,但染料在光照下的光漂白限制了其长期效用。

1.2 无机半导体光阳极

为了进一步提高光能利用效率和光电流密度以促进阴极室中的生物催化反应,研究者将n型半导体光电阳极引入PBEC。半导体TiO₂光电阳极被应用于PBEC驱动生物产氢的初期尝试中^[12],但由于带隙较大,其对可见光吸收的性能十分有限。

铁基光阳极(如Fe₂O₃)成本低、稳定性好,具有可见光吸收性能^[13]。然而裸Fe₂O₃的电阻率高、光生空穴扩散长度短、载流子寿命短、内部的光生电荷分离效率低下,限制了水氧化动力学。在半导体光电极上引入助催化剂(如CoPi、FeOOH、TiCo)有助于将半导体内部光生电荷载流子提取到表面,从而促进电荷分离并提供额外的催化位点降低过电势^[14]。

将FeOOH沉积于Fe₂O₃表面能加速水氧化动力学并增强电极稳定性,FeOOH层降低了电极-电解质界面电阻,促进电荷转移,增强光电流并且降低水氧化起始电位和反应势垒。相同光照条件下,FeOOH-Fe₂O₃光阳极产生的氧气量是裸Fe₂O₃的1.6倍^[15]。

钴磷化合物CoPi是一种常见的析氧催化剂,可有效收集和存储来自阳极的光生空穴并抑制电子-空穴复合来促进析氧反应。通常在光电极上负载CoPi模拟光合系统II中的反应中心。Nam等人^[16]使用CoPi-Fe₂O₃光电阳极吸收太阳能以催化水氧化,与甲酸脱氢酶生物阴极耦合,实现光驱动CO₂到甲酸的生物转化。由于阴阳两电极分别在双室中催化氧化和还原半反应,单独优化一室的反应条件不会对另一室造成影响:将OH⁻/OH氧化还原对引入阳极室碱性溶液中,能促进光激发空穴在Fe₂O₃中传输,从而加速空穴清除;此外,提高阳极室的pH将所需外加偏压降低了0.36 V。

钨酸铋(BiVO₄)是一种在水性介质中稳定的n型半导体,其直接带隙约为2.4 eV,导带接近0 V vs. RHE(可逆氢电极),在热力学上利于水氧化半反应^[17]。利用光辅助电化学沉积法将FeOOH负载于BiVO₄光阳极上,

光电流密度(0.87 mA/cm²)比裸BiVO₄的高5.11倍,并将水氧化起始电位降低了约210 mV^[18]。类似地,TiCo-BiVO₄光电阳极也被应用于构建PBEC,在光照和低偏压下驱动水分解并实现氢化酶催化H₂形成^[19]。

1.3 生物光电极

除了无机半导体,来自自然界中的光合复合物,如光系统也可以被负载到电极基底上起光电极的作用。光系统II(PS II)是自然光合作用中的一种反应中心蛋白,内部叶绿素等发色团吸收太阳能并驱动水氧化以提供激发电子并产生氧化性空穴,氧化性空穴由含Mn₄Ca簇的放氧复合物淬灭,同时产生氧气;激发电子通过电子传输链被储存于烟酰胺辅因子NADPH中,NADPH被用于卡尔文循环中生产糖或其他有机化合物。鉴于这些特征,研究者把PS II视为一种生物光电材料,将其从自然光合生物中提取出来构成PBEC的光吸收电极。早期研究将从蓝细菌中提取的PS II复合物沉积到苯醌改性的金电极上,制备PS II功能化的光阳极^[20]。PS II从水氧化中提取电子,苯醌的醌结构模拟光合作用中的电子传输链,促进光电子转移到金电极。

由于仅PS II产生的电势较低,系统仍需外加偏压。受染料修饰光电极的启发,Reisner课题组^[21]考虑在PS II的基础上设计集成光电极。针对这个问题,自然界的选择是光系统I(PSI),然而PSI的吸收光谱与PS II存在重叠,即二者光吸收并非互补,且竞争一部分太阳光谱,因此在人工系统中PSI与PS II的联用并非最优选择。他们从热聚球藻中提取出PS II,同时理性设计并制备了一种与PS II具有互补吸收光谱的二酮吡咯有机染料dpp来取代PSI,将二者通过导电聚合物P_{Os}固定于TiO₂基底上,实现PS II与dpp之间的有效电子通讯(图2)。由于PS II和dpp具有互补光谱,可以吸收全色太阳光,PS II|dpp光电极可以为阴极的氢化酶催化提供足够的还原电势。生物光阳极光谱广泛、制备简单,但由于其具有生物催化剂本身的不稳定性,降解和失活等情况可能引起光电流不可逆下降,从而削弱系统的长期效用。

1.4 光电极与光伏电池耦合

如前所述,大多光电极只能弥补一部分生物电催化所需的过电势,即PBEC除了光能需求外,还需施加一定外部偏压才能从水中提取电子转移到生物催化剂中,因为目前尚未开发出理想的单光电极足以催化水

图2 (网络版彩色)生物光电极PBEC^[21]。在可见光照射下, PSII进行水氧化提取电子并在Mn₄Ca簇处释放O₂和质子。电子通过质体醌传导至外部, 并由导电聚合物P_{Os}传导至dpp染料敏化的电极上。电子经由外接导线转移到阴极驱动生物催化。PQ, 质体醌; P_{Os}, poly(1-vinylimidazole-co-allylamine)-[Os(bipy)₂Cl]Cl; dpp, 二酮吡咯并吡咯

Figure 2 (Color online) Illustration of the bio-photoanode PBEC^[21]. Irradiated by visible light, PSII extracts electrons from water oxidation, releasing O₂ and protons on Mn₄Ca clusters. Electrons are transferred to the dpp dye-sensitized electrode via plastoquinone and conductive polymer P_{Os}. The electrons are transferred to the cathode via an external wire to drive biocatalysis. PQ, plastoquinone; P_{Os}, poly(1-vinylimidazole-co-allylamine)-[Os(bipy)₂Cl]Cl; dpp, diketopyrrolopyrrole

分解并产生驱动生物催化所需的热力学势能^[22]。通过模拟自然光合作用中的Z-方案, 已有研究将光伏(PV)器件集成到PBEC中以解决外加偏压问题: PV为PBEC提供额外光电压, 当PBEC-PV串联配置的总光电压大于水氧化和生物还原的热力学势能时, 可实现利用光能作为唯一能量来源驱动生物催化的过程。

金属卤化物钙钛矿太阳能电池具有较高的效率(9%~21%)和开路电压(~1 V), 被应用在PBEC中以有效减少甚至抵消光催化水氧化所需过电势。Park课题组^[23]将三阳离子有机金属钙钛矿太阳能电池与FeOOH-BiVO₄光电阳极串联, 钙钛矿电池可以捕获在FeOOH-BiVO₄光电阳极处未被吸收的光能, 从而提供额外的光电压以满足水氧化和阴极生物催化的热力学要求。然而, 研究人员观察到系统光电流密度在48 h的试验中显著下降, 这归因于钙钛矿型太阳能电池的降解。有机金属钙钛矿电池的不稳定性是由许多因素的复杂相互作用造成的, 如水溶解有机阳离子破坏电池结构, 紫外线或蓝光导致电池光照降解等。使用共晶金属合金、金属箔和环氧树脂将钙钛矿PV进行封装处理, 可以延长其使用寿命, 使其在潮湿环境下发挥长期稳定效用^[24]。

Park课题组^[25]于2020年首次将一种无线PEC用于光驱动生物催化还原, 集成了FeOOH-BiVO₄光阳极与氧化铜光伏电池CuFeO₂|CuO。电极表面负载TiO₂钝化涂层, 通过防止CuFeO₂|CuO发生光降解或水降解来稳定整个结构, 同时还增强了电子转移和界面生物相容性。最近, 他们将Cu(In,Ga)Se₂全无机光伏电池(CIGS)与FeOOH-BiVO₄进行集成^[26], CIGS可提供~0.7 V的光电压, 且在潮湿环境中显示出长期稳定性。在可见光照

下, 该串联PEC与甲酸脱氢酶偶联反应72 h后获得5.6 mmol/L甲酸, 无需任何外加电压。

2 酶-光电化学电池复合系统

氧化还原酶是构建PBEC最常用的一类生物催化剂, 通常由绝缘蛋白质和氧化还原辅因子组成。蛋白质结构是底物的识别元件, 赋予酶选择性和特异性, 大多数酶的活性位点深埋在绝缘蛋白质的内部。有些酶的内部具有辅因子构成的电子传递系统, 能够与电极表面建立直接电连接从而实现电子转移, 电子转移后, 氧化还原力存储到这些辅因子中以驱动活性中心上底物转化^[27]; 有些则缺少辅因子或距离电极表面过远而无法建立电子通讯, 需要外源添加辅因子或电子介体以耦合电极和酶, 辅助完成电极向生物催化剂的电子转移过程^[28]。当前应用于PBEC的氧化还原酶主要包括: 内部具有金属电子传递系统(如铁硫簇)的氧化还原酶、辅因子深埋于蛋白内部(如血红素)的氧化还原酶, 以及依赖于外部非金属辅因子(如FMN、NADH)的氧化还原酶。由于辅因子的差异, 这些酶在PBEC中的电子传递机制互不相同, 以下将依据辅因子的分类对相关复合体系进行介绍。

2.1 基于含铁硫簇酶的复合系统

铁硫簇(Fe-S clusters)是许多氧化还原酶中的关键辅因子, 常见类型包括[2Fe2S]₂、[3Fe4S]₂和[4Fe4S]₂, 通常通过铁离子与氨基酸残基的配位作用与蛋白质结合。多肽环境中, 铁硫簇可以调节-500~+300 mV的氧化还原电位, 适合作为“继电器”介导酶内电子传输。在含铁硫簇酶的PBEC中, 光生电子从电极表面转移到距离最

近(通常 $<14\text{ \AA}$)的远端硫簇进入氧化还原酶,通过酶分子内部的其他若干铁硫簇组成的电子传递链到达活性位点从而实现酶的光电活化^[29]。目前应用于PBEC的含铁硫簇酶主要包括氢化酶、甲酸脱氢酶和一氧化碳脱氢酶。

氢化酶催化质子还原为氢气分子,其性能可与铂等无机催化剂媲美,已被广泛应用于产燃料氢的研究中。根据活性中心类型,氢化酶可分为[NiFe]氢化酶、[FeFe]氢化酶以及新发现的[NiFeSe]氢化酶。[FeFe]氢化酶和[NiFe]氢化酶对氧气较为敏感,特别是[FeFe]氢化酶会被氧气不可逆地破坏;在[NiFeSe]氢化酶中,与镍连接的末端半胱氨酸之一被硒代半胱氨酸所替代,使其具备了有氧条件下的适应性和可操作性^[30]。基于此,Reisner课题组^[31]将PS II光阳极和[NiFeSe]氢化酶阴极偶联成PBEC,构建半人工光合作用系统(图3(a))。在可见光照射下,阳极的PS II进行水氧化提取电子,产生的电子经由外接导线转移到生物阴极并通过直接接触转移到达[NiFeSe]活性中心。

碳固定具有重要意义,但由于 CO_2 分子活化需要高电势,其还原过程具有挑战性。一氧化碳脱氢酶和甲酸脱氢酶是用于 CO_2 固定的两种重要的生物催化剂,分别催化 CO_2 和CO或甲酸之间的可逆相互转化,并可以通过调节电子行为来催化单向反应。通过研究其结构和催化机理,这两种酶已被证明可通过内部金属簇与电极直接交换电子并催化二氧化碳还原反应^[32,33]。因此含铁硫簇的一氧化碳脱氢酶和甲酸脱氢酶也被广泛用于PBEC研究中。

与氢化酶相似,一氧化碳脱氢酶接受外界电子并通过铁硫簇将电子传输到[Ni4Fe-4S]活性位点,在该位点中 CO_2 在两电子质子耦合电子转移过程中被转化为CO。Armstrong课题组^[11]将一氧化碳脱氢酶吸附于染料敏化的光阴极,光发电极为酶提供光电子以驱动催化,电子转移后,染料将光生空穴注入光阴极价带以再生基态。

甲酸脱氢酶来源广泛,金属依赖型甲酸脱氢酶,如来自脱硫弧菌*Desulfovibrio vulgaris*或梭状杆菌*Clostridium ljungdahlii*的含钨甲酸脱氢酶,内部包含若干个铁硫簇,以支持酶直接接收外来电子并迁移至金属活性位点。Reisner课题组^[34]将含钨甲酸脱氢酶与PS II|dpp光电极进行偶联,构建固碳PBEC。如图3(b)所示,光生电子经由PS II|dpp组成的Z-方案传导至阳极电极 TiO_2 导带,再经过外电路注入阴极电极 TiO_2 导带,电子通过

电极与远端铁硫簇的直接接触被注入甲酸脱氢酶的钨活性中心,在此处发生 CO_2 还原过程。

2.2 基于含血红素酶的复合系统

含血红素酶是一类以铁(II/III)-血红素的卟啉配合物作为氧化还原辅因子的蛋白,在较宽的电位范围内,血红素的电化学性质根据蛋白质环境而变化。过氧化酶是一种含血红素酶,在选择性催化官能化氧化方面可与细胞色素P450相媲美^[35]。P450通常需要复杂的电子转移链以产生具有催化活性的氧化羟基化合物,而过氧化酶则可直接利用 H_2O_2 作为共底物来形成化合物,并驱动生物催化^[36]。这种酶对反应溶液中过量的 H_2O_2 十分敏感,而PEC则提供了一种连续可控的原位生产 H_2O_2 的方案。

Park课题组^[37]报道了首个利用光阴极原位产生 H_2O_2 以驱动过氧化酶催化的PBEC装置,光阴极由具有光敏性质的黄素分子和单壁碳纳米管进行杂化制备而成。还原的黄素能与分子氧以扩散控制的方式快速反应并产生 H_2O_2 ,光激发黄素比基态黄素表现出更高的氧化还原电位,增强了电极向 O_2 的电子转移过程,使 O_2 还原所需过电势降低了170 mV。将来自*Agroclybe aegerita*的过氧化酶偶联到原位生产 H_2O_2 的PEC装置中,可以在较低外加电势下以0.72 mmol/h的产率实现光驱动乙苯向(R)-1-苯基乙醇的生物催化转化。此外,这种PEC具有一定的通用性,可驱动其他过氧化酶反应,如2-苯氧基丙酸的羟基化和吡啶氧化。后来,他们将这种过氧化酶应用到 FeOOH-BiVO_4 光阳极和CIGS光伏电池串联装置中,不需外加电压即可实现光照水转化为 H_2O_2 ,并驱动酶催化转化^[38]。

2.3 基于非金属辅因子依赖型酶的复合系统

一些氧化还原酶缺少内部电子中继系统,其活性位点与电极表面的距离远大于电子隧穿所需的临近距离,无法直接从电极上接受电子。因此在电子转移过程中通常借助于游离的非金属氧化还原辅因子,如烟酰胺辅因子(NAD(P)H)、黄素辅因子(FMN H_2)实现电极表面与酶活性位点的通讯,这些游离辅因子通过循环自身的氧化还原状态以穿梭于二者之间。具体而言,辅因子从PEC电极上接收光生电子并储存于自身还原态中,通过扩散作用结合酶内部活性位点并给出电子,同时自身恢复氧化态并重复以上步骤实现连续电子传输。

NAD(P)H是传递2个电子和1个质子的氢化物载

图3 (网络版彩色)酶-光电化学电池复合系统。(a) 基于含铁硫簇氢化酶的PBEC示意图^[31]。来自电极的电子通过远端铁硫簇及后续两个铁硫簇进入氢化酶的镍铁硒活性位点,在此发生质子还原。PS II: 光系统 II, H₂ase: 氢化酶, [4Fe4S]: 铁硫簇。(b) 基于含铁硫簇的甲酸脱氢酶的PBEC示意图^[34]。来自电极的电子通过远端铁硫簇及后续3个铁硫簇进入甲酸脱氢酶的含钨活性位点,在此发生CO₂还原为甲酸。IO: 反蛋白石结构, FDH: 甲酸脱氢酶。(c) 基于烟酰胺辅因子依赖型酶的PBEC示意图^[41]。光阳极上产生的激发电子通过铈复合物将NAD⁺还原为NADH, NADH驱动NADH依赖型三酶级联反应,实现CO₂生物还原为甲醇。M: 铈复合物, NAD(H): 烟酰胺辅因子, ADH: 醇脱氢酶。(d) 具有双生物转化功能的PBEC示意图^[44]。光阳极处发生光驱动水氧化产生电子及H₂O₂, H₂O₂介导过氧化酶催化乙苯的氧官能化反应;同时光生电子通过外部电路转移到阴极,将FMN还原成FMNH₂, FMNH₂驱动老黄酶将异佛尔酮转化为(R)-左旋二酮。UPO: 过氧化酶, FMN(H₂): 黄素单核苷酸辅因子, OYE: 老黄酶

Figure 3 (Color online) PBEC based on oxidoreductases. (a) Schematic of a Fe-S cluster-containing hydrogenase-based PBEC^[31]. Electrons from the electrode enter the hydrogenase via the distal Fe-S cluster and the subsequent two Fe-S clusters. The proton reduction occurs on the [NiFeSe] active site. PS II: Photosystem II, H₂ase: Hydrogenase, [4Fe4S]: Iron-sulfur cluster. (b) Schematic of a Fe-S cluster-containing formate dehydrogenase-based PBEC^[34]. Electrons from the electrode enter the formate dehydrogenase via the distal Fe-S cluster and the subsequent three Fe-S clusters. The CO₂-to-formate conversion occurs on the W-containing active site. IO: Inverse opal structure. FDH: Formate dehydrogenase. (c) Schematic of an NADH-dependent enzyme-based PBEC^[41]. The excited electrons generated on the photoelectrode reduce NAD⁺ to NADH with the assistance of the rhodium complexes. The NADH drives the NADH-dependent three-enzyme cascade reaction to realize the biological reduction of CO₂ to methanol. M: [Cp*Rh(bpy)(H₂O)]⁺, NAD(H): Nicotinamide cofactor, FaldDH: Formaldehyde dehydrogenase, ADH: Alcohol dehydrogenase. (d) Schematic of PBEC with dual biotransformation function^[44]. Light-driven water oxidation occurs on the photoanode, generating electrons and H₂O₂. The H₂O₂ mediates peroxidase to catalyze the oxygen functionalization reaction of ethylbenzene. Concomitantly, the photo-generated electrons transfer to the cathode via an external circuit and reduce FMN to FMNH₂, which drives the old yellow enzyme to convert ketosiphonone to (R)-levodione. UPO: Peroxidase. FMN(H₂): Flavin mononucleotide cofactor. OYE: Old yellow enzyme

体,在众多氧化还原酶催化反应中起关键作用。因此在氧化还原酶PBEC的报道中, NAD(P)H依赖型酶占据很大比重,特别是谷氨酸脱氢酶^[9,23,39]和甲酸脱氢酶^[16,26,40]通常被用作模型酶在PEC开发过程中检验其可用性。与2.1节中所述的含铁硫簇甲酸脱氢酶不同, NAD(P)H依赖型甲酸脱氢酶(如*Thiobacillus* sp.和*Candida boidinii*)缺少可以从电极表面捕获电子的金属簇,需要还原力载体(如NADH)介导电子传递以激活酶催化CO₂合成甲酸。此外,为了进一步转化甲酸, Park课题组^[41]报道了一种三酶级联(甲酸脱氢酶、甲醛脱氢酶和甲醇脱氢酶)PBEC系统(图3(c))。这3种酶均为NADH依赖型酶,因此通过持续光电再生NADH可以有效推动三酶级联的生物转化过程,即CO₂→甲酸→甲

醛→甲醇。

利用PEC再生NADH是驱动NADH依赖型酶催化的重要方法,但需要注意的是,由于电极和NAD⁺之间的能带结构不匹配,直接还原往往会形成(NAD)₂二聚体、1,6-NADH和1,4-NADH的混合产物,其中仅1,4-NADH具有酶活性^[2],因此大部分报道都将化学助催化剂引入系统以特异地还原烟酰胺辅因子。有机金属铈基复合物([Cp*Rh(bpy)(H₂O)]²⁺,简称M)及其衍生物是目前最有效的助催化剂, M接受来自光电极导带的2个电子,并从水溶液中提取质子并用作加氢剂,高选择性地还原NAD⁺为1,4-NADH。

鉴于NAD(H)成本较高且还原涉及贵金属复合物,人工辅因子(如甲基紫精^[42]或人工合成的NADH类似

物^[43]有望成为其替代物。Jayathilake等人^[42]使用电极原位还原甲基紫精,由甲基紫精介导甲酸脱氢酶进行CO₂固定,电化学实验和分子动力学模拟结果均证明了还原态甲基紫精替代NADH驱动甲酸脱氢酶的动力学可行性。

黄素单核苷酸(FMN)的还原电位(-0.24 V vs. NHE)比NAD⁺的更温和,从而在能量上更加可行。Park课题组^[18]利用PEC再生FMNH₂辅因子以驱动老黄酶选择性催化底物的双键还原反应。最近,他们报道了一种具有双生物电极的PBEC方案,可同时在电池两室分别实现两种酶催化转化^[44]。如图3(d)所示,以钼掺杂的钒酸铋半导体作为光阳极,在光照和外加电压下产生的氧化性空穴可将H₂O原位氧化成H₂O₂,介导过氧化酶催化乙苯氧官能化;同时光生电子通过外部电路转移到氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)玻璃阴极,将FMN还原成FMNH₂,并驱动老黄酶将异佛尔酮转化为(R)-左旋二酮。

2.4 酶-电极界面优化策略

PBEC的基本概念是生物催化剂与(光)电极表面之间的电化学通讯,界面电子传递是二者耦合的核心过程,决定了系统整体效率。总体来说,为保障高效界面电子传递,理想的电极材料应提供较大的电化学表面积和出色的导电性能。已有相关研究对电极表面进行化学和形态优化,以提升酶在电极表面的负载量或/和改善界面电荷转移动力学。

最常见的结构改造方法是制备多孔电极,利用分层的反蛋白石结构TiO₂(IO-TiO₂)代替平面TiO₂以增加酶的电极表面吸附量^[19]。石英晶体微量天平分析结果指出,厚度为7 μm的IO-TiO₂对酶的负载能力分别是中孔和平面TiO₂的3和27倍;酶的负载量随IO-TiO₂层的厚度增加而增加,而中孔TiO₂的载量则在4 μm厚度时达到饱和。另外,多孔ITO玻璃阴极也具有大的电化学活性表面积,其PBEC的NADH再生速率高达101.0 μmol/(L h),而平面ITO仅有5.2 μmol/(L h)^[26]。Park课题组^[45]采用模板化方法制备了具有周期性多孔网络的3D氮化钛,其高孔隙率(92.1%)和高电导率(6.72×10⁴ S/m)可有效提升酶的负载量和界面电荷传输效率。相同条件下,3D氮化钛酶阴极的甲酸产率是平面氮化钛的58倍。这些多孔结构有利于入射光在材料内反复折射,从而提升光能利用率。

另一方面,使用导电性好的聚合物结构将酶固定

在电极表面既可增加表面酶浓度,同时简化电子传递和介体扩散过程。受贻贝中黏附蛋白功能的启发, Lee等人^[46]使用黏附蛋白类似物聚多巴胺(PDA)处理生物阴极:采用一步电聚合方法合成生物相容性好的PDA涂层。此过程中甲酸脱氢酶和NADH被共嵌入致密的PDA膜中,即生物催化剂和辅因子被固定于反应微环境。此外,富含类泛醌结构的PDA可代替电子介体,如前所述,NAD⁺在无介体的单电子还原过程中易形成惰性二聚体,醌结构促进电子向NAD⁺转移从而阻碍了二聚作用。

氧化还原聚合物由具有导电活性的侧链和非导电性主链组成,基于侧链的自交换电子传导能力,可充当“高密度”的氧化还原电子介体。Minteer课题组^[47]将导电二茂钴基团接枝到聚烯丙胺主链上,制备了一种低电位(-0.576 V vs. SHE)的氧化还原聚合物Cc-PAA。甲酸脱氢酶通过Cc-PAA被固定在阴极表面,以99%的高法拉第效率将CO₂还原为甲酸。类似地,还有其他具有不同侧链的氧化还原聚合物以满足不同电子的传输需求,如萘醌^[48]、苄基丙基紫精^[49]和二甲基二茂铁^[50]。这些导电聚合物通常是不透明的,其负载于光电极表面时会影响半导体的光吸收,降低到达半导体表面的入射光强度。因此,导电聚合物仅被应用于非光电极一侧,避免因透光性能变差而引起光能损失。

3 微生物-光电化学电池复合系统

微生物也可充当PBEC中的生物催化剂,有些微生物具有提供或接受外界电子的能力,与PEC进行耦合可实现光驱动的全细胞催化。相比于分离的酶,微生物展现出许多独特的优势:(1)避免酶的纯化操作可节约成本;(2)细胞具有自我修复能力可增强系统稳定性;(3)细胞自身强大复杂的代谢网络以及代谢可塑性使其有望生产附加值更高的化学品。

3.1 基于产乙酸菌的复合系统

严格厌氧的产乙酸菌*Sporomusa ovata*可直接接受来自电极的电子,并通过节能的Wood-Ljungdahl代谢途径将CO₂还原成乙酸。首个基于微生物的PBEC是在2015年由Yang课题组^[51]将产乙酸菌与TiO₂光电阳极、硅纳米线光电阴极整合而成的。硅纳米线具有独特的几何结构,其阵列间通道中排除氧气,为附着在纳米线上的厌氧微生物提供了局部厌氧环境,因此系统可以在大气条件下运行。此外,将PBEC生产的乙酸作为原

料提供给经过不同代谢改造的重组大肠杆菌,可合成多种具有长碳链的产品,如正丁醇、PHB或类异戊二烯。

最近, Yang课题组^[52]在研究外加电压对该PBEC产率的影响时发现,在较低的外加电压范围内(0.71~0.81 V vs. SHE),乙酸生产的法拉第效率均接近100%,说明细菌可以有效利用还原力来产生乙酸。但随着电压进一步增加,法拉第效率并不会相应地提升(总电流密度达到1.2 mA/cm²时仅为20%),表明大部分电子并非被细菌摄取用于生产,而是通过电极产生H₂损失。究其原因,高电流密度加速了质子消耗并引起传质不足,导致硅纳米线阴极表面的局部pH过高(~9.3)。碱性条件下带负电的电极表面抑制了革兰氏阴性菌的黏附,且严重影响细菌的生物活性。为解决这一问题,他们通过调节整体电解质的pH和缓冲能力以缓解局部pH增加,同时在pH 6.4的弱酸环境中菌体能更多地负载到纳米线阵列间而非聚集于顶部末端(图4(a)),从而形成紧密排列的生物-电极界面,光驱动系统还原CO₂生产乙酸的效率由0.38%提升至3.6%。

3.2 基于产甲烷菌的复合系统

甲烷作为易于运输的能量载体,是储存能量的一种重要手段。产甲烷菌*Methanosarcina barkeri*是一种

专性厌氧古细菌,利用H₂并在Wood-Ljungdahl代谢途径中通过8质子8电子过程将CO₂还原为CH₄。基于一些成功利用电驱动*M. barkeri*合成甲烷的研究案例, Yang课题组^[53]尝试开发*M. barkeri*的PBEC,以利用太阳能固定CO₂生产甲烷。如图4(b)所示,他们首先引入单个n⁺/p-Si/Ni-Mo光阴极进行实验,利用光能提供激发电子从而抵消一部分电合成所需过电势。在光照条件下,驱动系统反应所需的外加电压从360 mV降低到175 mV,阴极细菌利用电极附近水分解产生的H₂作为还原力驱动CO₂还原的代谢过程。随后,他们构建了仅需光能驱动的双光电极PBEC,由n型TiO₂纳米线光阳极、镀铂的p型InP光阴极以及阴极室的*M. barkeri*偶联而成,无需外加偏压反应3 d产生了1.75 mL CH₄。该实验的成功再次证明了将微生物与PEC结合并实现光能驱动的以CO₂为起点合成燃料的可行性,通过组合不同的电极材料和细胞可以推广到其他化学品的生产。

3.3 微生物-电极界面优化策略

如2.4节所述,生物-电极界面是决定PBEC系统催化生物转化效率的关键因素。微生物从电极上摄取电子涉及胞外电子传递(extracellular electron transfer, EET)过程。该过程可能通过两种不同的机制发生: (1)细菌和阴极之间建立物理连接,可无需介质直接从电

图4 (网络版彩色)微生物-光电化学电池复合系统。(a)基于产乙酸菌的PBEC^[52]:硅纳米线-细菌阴极示意图(左)和电子被利用的路径(右)。电子从硅纳米线阴极通过直接EET或H₂介导EET进入细菌并产生胞内还原力,还原力进入Wood-Ljungdahl途径以产生乙酸和生物质。M_{red/ox}:胞内氧化还原力。(b)基于产甲烷菌的PBEC^[53]:需光照以及外加电压(上)和仅需光照(下)产生电子并在阴极还原质子以产生H₂,H₂介导细菌进行CO₂固定产生甲烷

Figure 4 (Color online) PBEC based on microbes. (a) Schematic of an acetogen-based PBEC^[52]. Left: The diagram of silicon nanowire-bacterial cathode. Right: The electron utilization pathway. Electrons from the silicon nanowire cathode enter the bacteria via direct EET or H₂-mediated EET, forming intracellular reducing equivalents, which will be used in the Wood-Ljungdahl pathway to produce acetate and biomass. M_{red/ox}: Intracellular redox equivalents. (b) Schematic of a methanogen-based PBEC^[53]. Top: Under light illumination and applied bias. Bottom: Under light illumination without applied potential. H₂ is formed on cathode and mediates the bacteria to convert CO₂ to methane

极上接收电子; (2) 细菌依赖于可扩散的胞外化合物(如 H_2 和甲酸)在电极和微生物之间传输电子^[54]。不同细菌可能利用不同的EET机制或二者兼有, 微生物从电极上摄取电子的机理尚不完全清楚, 界面优化工作主要凭借经验进行。电极导电率是决定EET的重要因素, 通过金属或碳纳米颗粒修饰以构建高电导率电极, 加速EET从而提升生物催化产量^[55]。

大多优化工作强调通过增强电极-微生物相互作用、形成电极表面纳米材料-微生物复合体来强化系统效率^[56], 具体方法主要包括增大电极表面积和改善电极表面化学特性。增大电极活性表面积可以提高细菌负载量并实现有效传质, 例如使用具有高比表面积、高孔隙率的3D结构电极(镍纳米线^[57]、多壁碳纳米管改性的网状玻璃碳^[58])代替平面结构电极, 增加了阴极表面和细菌生物膜之间的界面面积和界面相互作用, 有利于细菌在电极表面附着和生长。通过改善电极材料的表面化学特性可以改善电极表面细胞附着, 提升电极与细菌的相互作用强度, 促成纳米材料-微生物复合体, 增强有效EET。在阴极表面锚定壳聚糖等荷正电聚合物可促进电极与带负电细菌之间的静电相互作用, 使表面生物膜细胞密度显著提高, 从而增强微生物电合成速率, 与未修饰的碳布阴极相比, 乙酸产率提高7.6倍^[55]。此外, 石墨烯生产成本较低, 其在电极制备和改造方面具有吸引力。例如, 将导电良好的醌类化合物负载于石墨烯上, 并构建表面纳米材料-微生物复合体以增强EET^[59]。Zhang课题组^[60]在碳布电极表面还原氧化石墨烯, 荷正电的四亚乙基五胺也被负载于电极上, 基于表面静电相互作用, 产乙酸菌可在电极表面形成高度结构化的致密生物膜, 乙酸生产速度比未经修饰的对照组提高了11.8倍。

4 总结与展望

生物光电化学电池复合系统是光电化学电池和生物催化领域的跨学科研究, 有效结合二者优势, 为太阳

能驱动绿色可持续的生物转化提供了机会。PBEC具有灵活性和多样性, 可以耦合不同类型的太阳能捕获设备(半导体光电极、生物光电极或光伏电池)及不同的生物催化剂(酶和微生物)。由于机理相对简单, 分离的酶是在PBEC基础研究中最基本、常用的生物催化剂, 在基于氧化还原酶的PBEC研究中实现了多种有意义的生物转化(如碳固定、产氢、手性合成), 同时还明确了电子在电极与酶活性中心之间的传递机制。微生物细胞作为应用于PBEC的新一代生物催化剂, 具有独特的代谢可塑性, 虽然其电子传递机制尚未被完全阐明, 但已具备催化生物固碳、固氮及合成复杂产物的可行性和发展前景。

PBEC是一项尚处于发展初期的新技术, 在能够实现大规模产业化应用之前, 仍需通过强化以下要素来提升系统整体效率和生产价值。(1) 开发经济、高效的半导体材料来制造生物相容性光电极, 并通过异质结构等改造提供有效的电荷分离和迁移, 从而增强电流产生, 提高太阳能的转化效率, 并实现无偏压的氧化还原生物催化。(2) 通过蛋白质工程方法直接改善酶的催化性能。例如: 利用表面修饰、定向修饰、氨基酸取代等合理设计, 改善酶与电极之间的电化学连通性并最小化界面电子隧穿势垒以提高直接电子转移效率。通过定向进化对酶进行改造, 改善酶对人工辅因子的亲和力和以替代成本高昂的天然辅因子, 改善酶对非天然底物的亲和力使其生产新产品, 改善酶的稳定性和鲁棒性。(3) 充分发挥微生物的可塑性, 通过合成生物学等方法设计催化范围更广、催化性能更强的新型生物催化剂, 甚至可以在光电极和非电活性微生物之间建立有效的电化学通讯, 这依赖于微生物基因操作工具箱的进一步开发。(4) 技术参数优化, 包括确定最佳的电解质、培养基组成和反应器设计, 改善生物-电极界面以提供增强生物电催化附着力和快速电子传输速率。总之, PBEC的未来发展依赖于酶工程、代谢工程、光电化学和材料科学等多学科领域的合作。

参考文献

- Sheldon R A, Woodley J M. Role of biocatalysis in sustainable chemistry. *Chem Rev*, 2018, 118: 801–838
- Wang X, Saba T, Yiu H H P, et al. Cofactor NAD(P)H regeneration inspired by heterogeneous pathways. *Chem*, 2017, 2: 621–654
- Marzo L, Pagire S K, Reiser O, et al. Visible-light photocatalysis: Does it make a difference in organic synthesis? *Angew Chem Int Edit*, 2018, 57: 10034–10072
- Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 2001, 414: 338–344
- Lee S H, Choi D S, Kuk S K, et al. Photobiocatalysis: Activating redox enzymes by direct or indirect transfer of photoinduced electrons. *Angew*

- Chem Int Edit, 2018, 57: 7958–7985
- 6 Kim J, Park C B. Shedding light on biocatalysis: Photoelectrochemical platforms for solar-driven biotransformation. *Curr Opin Chem Biol*, 2019, 49: 122–129
- 7 Parkinson B A, Weaver P F. Photoelectrochemical pumping of enzymatic CO₂ reduction. *Nature*, 1984, 309: 148–149
- 8 Li J, Wu N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 1360–1384
- 9 Lee S H, Ryu G M, Nam D H, et al. Silicon nanowire photocathodes for light-driven electroenzymatic synthesis. *ChemSusChem*, 2014, 7: 3007–3011
- 10 Lee C Y, Park H S, Fontecilla-Camps J C, et al. Photoelectrochemical H₂ evolution with a hydrogenase immobilized on a TiO₂-protected silicon electrode. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 55: 5971–5974
- 11 Bachmeier A, Hall S, Ragsdale S W, et al. Selective visible-light-driven CO₂ reduction on a p-type dye-sensitized NiO photocathode. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13518–13521
- 12 Bae S, Shim E, Yoon J, et al. Photoanodic and cathodic role of anodized tubular titania in light-sensitized enzymatic hydrogen production. *J Power Sources*, 2008, 185: 439–444
- 13 Du C, Yang X, Mayer M T, et al. Hematite-based water splitting with low turn-on voltages. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 52: 12692–12695
- 14 Yang J, Wang D, Han H, et al. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1900–1909
- 15 Nam D H, Ryu G M, Kuk S K, et al. Water oxidation-coupled, photoelectrochemical redox biocatalysis toward mimicking natural photosynthesis. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 198: 311–317
- 16 Nam D H, Kuk S K, Choe H, et al. Enzymatic photosynthesis of formate from carbon dioxide coupled with highly efficient photoelectrochemical regeneration of nicotinamide cofactors. *Green Chem*, 2016, 18: 5989–5993
- 17 Park Y, McDonald K J, Choi K S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2321–2337
- 18 Son E J, Lee S H, Kuk S K, et al. Carbon nanotube-graphitic carbon nitride hybrid films for flavoenzyme-catalyzed photoelectrochemical cells. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705232
- 19 Nam D H, Zhang J Z, Andrei V, et al. Solar water splitting with a hydrogenase integrated in photoelectrochemical tandem cells. *Angew Chem Int Edit*, 2018, 57: 10595–10599
- 20 Yehezkeli O, Tel-Vered R, Wasserman J, et al. Integrated photosystem II-based photo-bioelectrochemical cells. *Nat Commun*, 2012, 3: 742
- 21 Sokol K P, Robinson W E, Warnan J, et al. Bias-free photoelectrochemical water splitting with photosystem II on a dye-sensitized photoanode wired to hydrogenase. *Nat Energy*, 2018, 3: 944–951
- 22 Dias P, Schreier M, Tilley S D, et al. Transparent cuprous oxide photocathode enabling a stacked tandem cell for unbiased water splitting. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1501537
- 23 Lee Y W, Boonmongkolras P, Son E J, et al. Unbiased biocatalytic solar-to-chemical conversion by FeOOH/BiVO₄/perovskite tandem structure. *Nat Commun*, 2018, 9: 4208
- 24 Edwardes Moore E, Andrei V, Zacarias S, et al. Integration of a hydrogenase in a lead halide perovskite photoelectrode for tandem solar water splitting. *ACS Energy Lett*, 2020, 5: 232–237
- 25 Kuk S K, Jang J, Kim J, et al. CO₂-reductive, copper oxide-based photobiocathode for Z-scheme semi-artificial leaf structure. *ChemSusChem*, 2020, 13: 2940–2944
- 26 Kim J, Lee Y W, Choi E G, et al. Robust FeOOH/BiVO₄/Cu(In, Ga)Se₂ tandem structure for solar-powered biocatalytic CO₂ reduction. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 8496–8502
- 27 Chen H, Simoska O, Lim K, et al. Fundamentals, applications, and future directions of bioelectrocatalysis. *Chem Rev*, 2020, 120: 12903–12993
- 28 Monti D, Ottolina G, Carrea G, et al. Redox reactions catalyzed by isolated enzymes. *Chem Rev*, 2011, 111: 4111–4140
- 29 Lill R. Function and biogenesis of iron-sulphur proteins. *Nature*, 2009, 460: 831–838
- 30 Parkin A, Goldet G, Cavazza C, et al. The difference a Se makes? Oxygen-tolerant hydrogen production by the [NiFeSe]-hydrogenase from *Desulfomicrobium baculatum*. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13410–13416
- 31 Mersch D, Lee C Y, Zhang J Z, et al. Wiring of photosystem II to hydrogenase for photoelectrochemical water splitting. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8541–8549
- 32 Reda T, Plugge C M, Abram N J, et al. Reversible interconversion of carbon dioxide and formate by an electroactive enzyme. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 10654–10658
- 33 Shin W, Lee S H, Shin J W, et al. Highly selective electrocatalytic conversion of CO₂ to CO at –0.57 V (NHE) by carbon monoxide dehydrogenase from *Moorellathermoacetica*. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 14688–14689
- 34 Sokol K P, Robinson W E, Oliveira A R, et al. Photoreduction of CO₂ with a formate dehydrogenase driven by photosystem II using a semi-artificial Z-scheme architecture. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 16418–16422

- 35 Wang Y, Lan D, Durrani R, et al. Peroxygenases en route to becoming dream catalysts. What are the opportunities and challenges? *Curr Opin Chem Biol*, 2017, 37: 1–9
- 36 Hofrichter M, Ullrich R. Oxidations catalyzed by fungal peroxxygenases. *Curr Opin Chem Biol*, 2014, 19: 116–125
- 37 Choi D S, Ni Y, Fernández-Fueyo E, et al. Photoelectroenzymatic oxyfunctionalization on flavin-hybridized carbon nanotube electrode platform. *ACS Catal*, 2017, 7: 1563–1567
- 38 Choi D S, Lee H, Tieves F, et al. Bias-free *in situ* H₂O₂ generation in a photovoltaic-photoelectrochemical tandem cell for biocatalytic oxyfunctionalization. *ACS Catal*, 2019, 9: 10562–10566
- 39 Choi W S, Lee S H, Ko J W, et al. Human urine-fueled light-driven NADH regeneration for redox biocatalysis. *ChemSusChem*, 2016, 9: 1559–1564
- 40 Son E J, Ko J W, Kuk S K, et al. Sunlight-assisted, biocatalytic formate synthesis from CO₂ and water using silicon-based photoelectrochemical cells. *Chem Commun*, 2016, 52: 9723–9726
- 41 Kuk S K, Singh R K, Nam D H, et al. Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol through a highly efficient enzyme cascade. *Angew Chem Int Edit*, 2017, 56: 3827–3832
- 42 Jayatilake B S, Bhattacharya S, Vaidehi N, et al. Efficient and selective electrochemically driven enzyme-catalyzed reduction of carbon dioxide to formate using formate dehydrogenase and an artificial cofactor. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 676–685
- 43 Kim J, Lee S H, Tieves F, et al. Biocatalytic C=C bond reduction through carbon nanodot-sensitized regeneration of NADH analogues. *Angew Chem Int Edit*, 2018, 57: 13825–13828
- 44 Choi D S, Kim J, Hollmann F, et al. Solar-assisted eBiorefinery: Photoelectrochemical pairing of oxyfunctionalization and hydrogenation reactions. *Angew Chem Int Edit*, 2020, 59: 15886–15890
- 45 Kuk S K, Ham Y, Gopinath K, et al. Continuous 3D titanium nitride nanoshell structure for solar-driven unbiased biocatalytic CO₂ reduction. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900029
- 46 Lee S Y, Lim S Y, Seo D, et al. Light-driven highly selective conversion of CO₂ to formate by electrosynthesized enzyme/cofactor thin film electrode. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502207
- 47 Yuan M, Sahin S, Cai R, et al. Creating a low-potential redox polymer for efficient electroenzymatic CO₂ reduction. *Angew Chem Int Edit*, 2018, 57: 6582–6586
- 48 Milton R D, Hickey D P, Abdellaoui S, et al. Rational design of quinones for high power density biofuel cells. *Chem Sci*, 2015, 6: 4867–4875
- 49 Alkotaini B, Abdellaoui S, Hasan K, et al. Sustainable bioelectrosynthesis of the bioplastic polyhydroxybutyrate: Overcoming substrate requirement for NADH regeneration. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 4909–4915
- 50 Milton R D, Lim K, Hickey D P, et al. Employing FAD-dependent glucose dehydrogenase within a glucose/oxygen enzymatic fuel cell operating in human serum. *Bioelectrochemistry*, 2015, 106: 56–63
- 51 Liu C, Gallagher J J, Sakimoto K K, et al. Nanowire-bacteria hybrids for unassisted solar carbon dioxide fixation to value-added chemicals. *Nano Lett*, 2015, 15: 3634–3639
- 52 Su Y, Cestellos-Blanco S, Kim J M, et al. Close-packed nanowire-bacteria hybrids for efficient solar-driven CO₂ fixation. *Joule*, 2020, 4: 800–811
- 53 Nichols E M, Gallagher J J, Liu C, et al. Hybrid bioinorganic approach to solar-to-chemical conversion. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 11461–11466
- 54 Igarashi K, Kato S. Extracellular electron transfer in acetogenic bacteria and its application for conversion of carbon dioxide into organic compounds. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2017, 101: 6301–6307
- 55 Zhang T, Nie H, Bain T S, et al. Improved cathode materials for microbial electrosynthesis. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 217–224
- 56 Aryal N, Ammam F, Patil S A, et al. An overview of cathode materials for microbial electrosynthesis of chemicals from carbon dioxide. *Green Chem*, 2017, 19: 5748–5760
- 57 Nie H, Zhang T, Cui M, et al. Improved cathode for high efficient microbial-catalyzed reduction in microbial electrosynthesis cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 14290–14294
- 58 Jourdin L, Freguia S, Donose B C, et al. A novel carbon nanotube modified scaffold as an efficient biocathode material for improved microbial electrosynthesis. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13093–13102
- 59 Zhou Y, Lu H, Wang J, et al. Catalytic performance of quinone and graphene-modified polyurethane foam on the decolorization of azo dye Acid Red 18 by *Shewanella* sp. RQs-106. *J Hazard Mater*, 2018, 356: 82–90
- 60 Chen L, Tremblay P L, Mohanty S, et al. Electrosynthesis of acetate from CO₂ by a highly structured biofilm assembled with reduced graphene oxide-tetraethylene pentamine. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 8395–8401

Summary for “生物光电化学电池复合系统: 光电驱动生物转化”

Photobioelectrochemical hybrid systems: Light-driven biotransformation

Nan Yang^{1,2}, Yao Tian^{1,2}, Mai Zhang^{1,2}, Zhiqi Guo^{1,2} & Hao Song^{1,2*}

¹ School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

² Frontier Science Center for Synthetic Biology, Key Laboratory of Systems Bioengineering (Ministry of Education), Tianjin University, Tianjin 300072, China

* Corresponding author, E-mail: hsong@tju.edu.cn

Due to the high activity, excellent selectivity, mild reaction condition, and diverse function, biocatalysis has been recognized as a green tool for chemical synthesis. Especially with the progress in biotechnology (such as directed evolution and genetic engineering), it has become possible for biocatalysis to be an environmentally friendly alternative to traditional chemical synthesis processes. Redox reaction is an important category for the industrial application of biocatalysts. In enzymatic redox processes, oxidoreductases are driven to catalyze substrate conversion by consuming redox equivalents. To this end, it is a key issue to efficiently and economically supply redox equivalents for the enzymes.

Photocatalysis has attracted much attention for its economic feasibility and environmental compatibility. As semiconductor photocatalysts that can utilize visible light are studied and developed, it can be expected to use clean, abundant, and sustainable solar energy to replace fossil fuel. Photoelectrochemical cells are a kind of configuration that can extract electrons from water by absorbing light energy (and electricity). The photogenerated electrons could be provided to biocatalysts in the form of reducing equivalents. Thus, by constructing photobioelectrochemical hybrid systems (hereafter noted as PBEC), the advantages of both photoelectrochemical and enzymatic catalysis could be combined, achieving a green process of continuous light-driven biotransformation. Microbes can be regarded as a “bag of enzymes” and are also widely studied in PBEC. Compared with enzymes, microbes have strong stability and good metabolic plasticity; however, the drawbacks are the requirement for continuous nutrition and energy supply, and relatively low specificity of products.

PBEC has many practical bright sides. First, since the quasi-Fermi level of electrons can be adjusted by applying an external bias, water can be used to provide excited electrons, which means chemical electron donors (e.g., triethanolamine) are not required in such systems, avoiding side-product accumulation or side reactions. Second, the photocatalytic reaction and the biocatalytic one in a PBEC are generally compartmentalized into two chambers by a semi-permeable membrane. The electrons transfer through external wires, which connect the electrodes. Separating the anodic and cathodic reactions (i.e., water oxidation and biocatalytic reduction) can prevent the damage to biocatalysts or products caused by photogenerated oxidative holes or O₂ evolved from water splitting. In addition, the separation allows attempts to use various collocations of different photocatalysts and biocatalysts, as well as optimizations (such as buffer type, temperature, pH, illumination) in a single chamber without influencing the other one.

Photoelectrodes and biocatalysts are two core functional components in a PBEC. The photoelectrode captures light energy and generates reducing equivalents, which are subsequently used by biocatalysts for bio-converting substrates to products. In this review, we summarize recent advances in this newly emerging field of PBEC. The first chapter discusses the principles and related studies for choosing photoelectrode materials. Biocatalysts employed in PBEC can be divided into two categories: enzymes and microbes. Based on different biocatalysts, representative works and some optimization strategies are introduced. Finally, prospects for future study and development of PBEC are given.

biocatalysis, photoelectrochemical cell, enzyme, microbe, photoelectrode

doi: [10.1360/TB-2021-0321](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0321)