

DOI:10.11784/tdxbz202503026

无机纳米材料-微生物杂合系统的研究进展

宋 浩^{1,2}, 张 妍^{1,2}, 刘其敬^{1,2}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300350; 2. 合成生物学全国重点实验室(天津大学), 天津 300350)

摘 要: 随着 CO₂ 排放问题日益严峻, 有效减少碳排放是目前最受关注的热点问题. 通过物理封存和化学转化等技术固定 CO₂ 能耗大且安全性有待评估, 而微生物固定 CO₂ 技术凭借其环境友好成为可持续碳捕集方案之一. 天然固碳微生物通过卡尔文循环等 7 种途径固定 CO₂, 然而这些途径的固碳效率仍然面临能量供给不足、关键酶催化效率低等问题, 限制了其在工业化碳捕集和转化中的广泛应用. 一方面, 通过合成生物学和代谢工程等方法可以优化光合自养微生物、化能自养微生物和异养微生物的固碳效率, 并将 CO₂ 高效转化为多种高值化学品. 另一方面, 无机纳米材料-微生物杂合系统将半导体纳米材料与微生物结合, 利用材料优良的光-电转化性能不仅可以增强光能的捕获和电子传递效率, 同时能够显著提升 CO₂ 转化为高值化学品的效率. 本综述总结了微生物天然固定 CO₂ 的 7 种途径, 阐述了光合自养、化能自养和异养微生物固碳途径优化机制的近期进展. 同时, 总结了这些工程细胞及材料-细胞杂合系统的设计构建技术, 分别介绍了直接电子传递下的无机纳米材料-微生物杂合系统和电子载体介导下的无机纳米材料-微生物杂合系统的重要应用, 阐述了纳米材料在固定 CO₂ 过程中的关键作用和原理, 并展望了该领域的未来发展趋势.

关键词: 二氧化碳捕集; 微生物; 合成生物学; 杂合系统

中图分类号: Q815

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2026)01-0001-16

Design and Construction of Inorganic Nanomaterial-Microorganism Hybrid Systems

Song Hao^{1,2}, Zhang Yan^{1,2}, Liu Qijing^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. National Key Laboratory of Synthetic Biology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: With increasingly serious problems caused by CO₂ emissions, the effective reduction of carbon emissions has become one of the most concerning issues. The fixation of CO₂ through physical storage and chemical conversion technology consumes a considerable amount of energy, and safety needs to be evaluated. Meanwhile, CO₂ fixation technology by microorganisms has transitioned into one of the sustainable carbon capture schemes due to its environmental friendliness. Autotrophic microorganisms fix CO₂ in seven pathways, including the Calvin cycle. However, the carbon fixation efficiency of these pathways still faces the problems of insufficient energy supply and low catalytic efficiency of key enzymes, which limit their wide applications in industrial carbon capture and transformation. On the one hand, optimization of the carbon fixation efficiency of photoautotrophic, chemoautotrophic, and heterotrophic microorganisms can be achieved through synthetic biology and metabolic engineering, enabling the efficient conversion of CO₂ into various high-value chemicals. On the other hand, inorganic nanomaterial-microorganism hybrid systems combine semiconductor nanomaterials with microorganisms. The excellent light-electrical conversion performance of materials can not only enhance the light energy capture and electron transfer efficiency, but also considerably improve the efficiency of CO₂ conversion to high-value chemicals. This review summarizes seven pathways in which

收稿日期: 2025-03-15; 修回日期: 2025-05-22.

作者简介: 宋 浩 (1973—), 男, 博士, 教授.

通信作者: 宋 浩, hsong@tju.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22378305).

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22378305).

microorganisms naturally fix CO_2 and addresses recent advances in the optimization mechanisms of photoautotrophic, chemoautotrophic, and heterotrophic microorganisms. Moreover, this review summarizes the design and construction techniques of these engineered cell and material-cell hybrid systems, inorganic nanomaterial-microorganism hybrid systems with underlying mechanisms of direct electron transfer and mediation by electron carriers, the key role and principles of nanomaterials in CO_2 fixation, and the future development trend of this field.

Keywords: CO_2 capture; microorganism; synthetic biology; hybrid system

自工业革命以来,化石燃料的广泛使用显著增加了大气中二氧化碳(carbon dioxide, CO_2)的浓度. 过量的 CO_2 排放不仅加剧了温室效应,还对生态系统和人类社会造成了深远的影响,带来了前所未有的挑战^[1]. 目前,全球年碳排放量已达到 374 亿吨,预计到 2030 年,排放量可能突破 500 亿吨^[2]. 因此,如何有效减少碳排放已成为全球关注的焦点. 目前, CO_2 的固定方法主要包括物理封存、化学转化和生物固定等. 物理封存主要包括地质封存和矿物封存. 地质封存通过将 CO_2 注入深层岩层或海底进行长期封存^[2-4],但由于成本高昂且存储稳定性较差,限制了其广泛应用. 矿物封存则利用橄榄石或蛇纹石等矿物与 CO_2 反应^[5-6],生成稳定的碳酸盐矿物,尽管能实现长期封存,但由于反应时间长且能量消耗大,难以满足大规模应用需求. 电化学转化技术包括利用电能驱动 CO_2 在电极表面形成碳单质、一氧化碳和甲酸等以及在 Cu 或 ZnO 等催化剂作用下与 H_2 反应生成烃类和甲醇等化学品^[7]. 这些方法虽然具有广泛的适用性,但耗能较大,且重金属催化剂在反应过程分解可能释放有毒物质,其安全性需进一步评估. 相比之下,利用微生物代谢将 CO_2 转化为有机物和能源不仅可以有效降低能耗,而且具有可持续性,因此被认为是最有前景的碳捕集与封存方法之一^[8-11].

天然固碳微生物主要分为光合自养微生物和化能自养微生物两类. 光合自养微生物,如蓝藻(*Cyanobacteria*)、绿硫细菌(*Chlorobium* sp.)和紫硫细菌(*Chromatium vinosum*)等^[12-15],通过光合作用利用光能进行 CO_2 固定;而化能自养微生物,如产乙酸菌(*Acetogens*)和罗尔斯通菌(*Ralstonia eutropha*)等,通过无机物如一氧化碳(CO)、氨(NH_3)、亚硝酸(NO_2^-)、氢气(H_2)、硫化氢(H_2S)、硫(S)和亚铁离子(Fe^{2+})等获取能量,进行 CO_2 的固定^[16-20]. 然而,能量供应不足与关键酶催化效率低仍然是限制这两类微生物固碳能力的瓶颈. 因此,通过改造微生物代谢途径提高关键酶催化效率,优化 CO_2 固定过程中的能量传递,并在异养微生物中引入异源 CO_2 固定模块,已成为提高 CO_2 固定效率的关键策略.

此外,仅通过途径改造提高微生物固碳效率仍面

临细胞代谢压力过高和能量供给不足等挑战,而无机半导体材料能吸收光能并产生光激发电子,并传递到微生物胞内产生还原力,增强能量捕获与利用效率,进而驱动 CO_2 的还原. 因此,光电驱动的无机纳米材料-微生物杂合系统结合了无机半导体材料优异的光电转化性能与微生物高度特异催化性能,实现了光电子的有效利用与转移,可以有效提高细胞能量代谢,最终进一步提高了 CO_2 的转化效率. 本文综述了天然固碳微生物的固碳机制及其代谢途径的改造进展,重点讨论了基于无机纳米材料-微生物杂合系统的工程策略,并在此基础上展望了无机纳米材料-微生物杂合系统固碳技术的未来发展前景.

1 微生物固碳机制

天然微生物固碳途径是地球碳循环的核心组成部分,是微生物通过自然代谢将 CO_2 转化为有机物的过程,主要存在于自养微生物中. 这些天然固碳途径不仅在自然界碳循环中发挥着重要作用,也为开发新的碳捕集和转化技术提供了理论基础. 目前,已知的天然 CO_2 固定途径主要包括 7 种,其中最早被发现的是卡尔文-本森-巴斯哈姆(Calvin-Benson-Bassham, CBB)循环^[21-23]. 此外,其他 6 种固碳途径包括还原性三羧酸(reductive tricarboxylic acid, rTCA)循环^[24-25]、3-羟基丙酸(3-hydroxypropionate, 3HP)循环^[26-27]、3-羟基丙酸/4-羟基丁酸(3-hydroxypropionic acid/4-hydroxybutyric acid, 3HP/4HB)循环^[28-29]、二羧酸/4-羟基丁酸酯(dicarboxylate-4-hydroxybutyrate, DC/HB)循环^[30-31]、还原性乙酰辅酶 A/Wood-Ljungdahl 途径^[32-34]和还原性甘氨酸(reductive glycine, rGly)途径^[35-36]. 图 1 展示了这 7 种天然微生物固碳途径.

其中,CBB 循环存在于大多数天然固碳微生物中,也是光合作用的主要暗反应之一. 该循环通过 1,5-二磷酸核酮糖(ribulose-1,5-bisphosphate, RuBP)羧化、3-磷酸甘油酸(3-phosphoglyceric acid, 3-PGA)还原和 RuBP 再生 3 个高度协同的酶促阶段固定 CO_2 ^[21]. 在羧化阶段, RuBP 在 1,5-二磷酸核酮糖羧

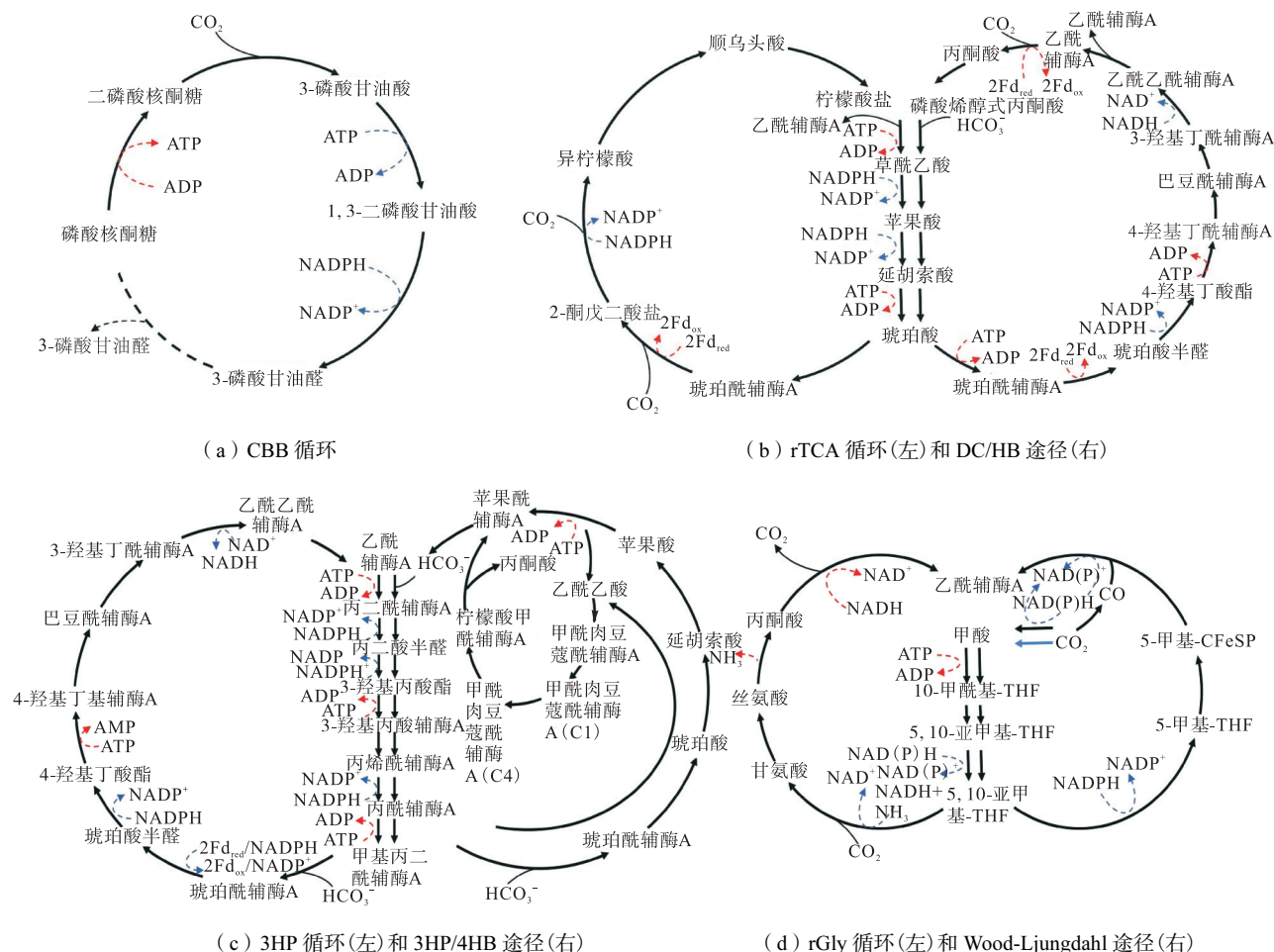


图 1 天然微生物固碳机制

Fig.1 Carbon fixation mechanism of natural microorganisms

化酶/加氧酶(RuBisCO)的催化下与 CO_2 结合,生成两分子的 3-PGA;在还原阶段,3-PGA 在 ATP 和 NAD(P)H 的作用下转化为 1,3-二磷酸甘油酸及 3-磷酸甘油醛(glyceraldehyde-3-phosphate, G3P);最后, G3P 通过多步酶促反应再生 RuBP,完成整个循环^[22]. 尽管 CBB 循环是最成熟的固碳途径,但其关键酶 RuBisCO 的催化效率低,且由于氧气的竞争性抑制,其对 CO_2 的亲合力受到限制,成为 CBB 循环中的主要瓶颈^[23].

rTCA 途径主要存在于光合绿硫细菌、嗜热古菌(*Hydrogenobacter*)等化能自养微生物中^[24-25]. 在此循环中,乙酰辅酶 A(acetyl-CoA)在 ATP 柠檬酸裂解酶(ATP-citrate lyase, ACL)和 2-酮戊二酸合酶(2-oxoglutarate synthase, 2-OGS)等关键酶的催化下,与 CO_2 反应生成草酰乙酸(oxaloacetic acid, OAA),并进一步合成三羧酸化合物. 在低氧和低能量环境中, rTCA 循环能够有效将无机 CO_2 转化为有机物,为极端环境中的自养微生物提供生存优势. 二羧酸/4-羟基丁酸酯循环是一种特殊的厌氧碳固定途径,广泛存

在于部分嗜热古菌中^[26]. 该循环通过乙酰辅酶 A 和 CO_2 的羧化反应生成草酰乙酸,并经过一系列酶促反应生成琥珀酰辅酶 A(succinyl-CoA)和 4-羟基丁酸(4-hydroxybutyric acid)^[27],经过一系列反应再生成乙酰辅酶 A 进入循环.

3-羟基丙酸循环广泛存在于光合自养细菌和部分化能自养古菌中^[28]. 该循环通过两个阶段实现 CO_2 固定:首先,乙酰辅酶 A 在乙酰辅酶 A 羧化酶(acetyl-CoA carboxylase, ACC)的催化作用下,将 CO_2 还原为乙醛酸;随后,乙醛酸经过一系列酶促反应转化为 3-羟基丙酸(3-hydroxypropionic acid),并最终生成丙酮酸^[29]. 循环中的关键酶包括 ACC 和丙酰辅酶 A 羧化酶(propionyl-CoA carboxylase, PCC),分别负责催化乙酰辅酶 A 和丙酰辅酶 A 的羧化反应. 类似地,3-羟基丙酸/4-羟基丁酸循环在某些嗜热古菌固碳过程中也发挥着重要作用^[30-31]. 该循环同样以乙酰辅酶 A 为底物,通过 ACC 和 PCC 等关键酶还原 CO_2 生成琥珀酰辅酶 A,再经过一系列反应转化为 4-羟基丁酸,并最终裂解为两分子乙酰辅酶 A

A, 完成循环. 值得注意的是, 这两种循环都需要消耗大量能量, 并且只能利用碳酸氢根形式的 CO_2 , 因此提升细胞内碳酸氢根浓度是提高这两种固碳途径效率的关键方法^[31].

Wood-Ljungdahl 途径最早在产乙酸菌中被发现^[32]. 该途径分为甲基和碳基两个分支, 在甲基分支中, CO_2 通过甲酸脱氢酶(formate dehydrogenase, FDH)还原为甲酸(HCOOH), 随后生成甲基-四氢叶酸(methyl-THF); 在碳基分支中, CO_2 通过一氧化碳脱氢酶(carbon monoxide dehydrogenase, CODH)还原为一氧化碳, 再与甲基-THF 结合, 经过乙酰辅酶 A 合成酶(acetyl-CoA synthase, ACS)催化生成乙酰辅酶 A^[33]. 该途径广泛存在于产乙酸菌和产甲烷菌(*Methanosarcina*)等化能自养微生物中, 相较于 CBB 循环, Wood-Ljungdahl 途径依赖 H_2 、CO 或甲酸作为还原力来源, 其关键酶(如 CODH、ACS)对氧气高度敏感, 需在严格的无氧环境中进行, 并且需要维生素 B12 和四氢叶酸(tetrahydrofolic acid, THF)等辅因子来维持酶活性^[34].

还原性甘氨酸途径是近期在嗜热产乙酸菌(*Candidatus phosphitivorax*)中发现的一种新型 CO_2 固定途径^[35], 主要通过甘氨酸裂解系统(glycine cleavage system, GCS), 将 CO_2 固定并转化为甘氨酸, 随后生成乙酰辅酶 A 及其他有机物. 在此途径中, FDH 催化甲酸转化为丙酮酸, 但该酶及其铁硫中心对氧气极为敏感, 因此, 通过还原甘氨酸途径固定 CO_2 只能在严格厌氧环境中进行^[36].

天然微生物固碳途径在地球碳循环中发挥着不可替代的作用, 但要实现其在工业化碳捕集与转化中的广泛应用, 还需要解决关键酶效率低以及碳代谢分流等问题. 通过合成生物学、代谢工程以及新型催化系统的开发, 可以有效提升微生物固碳效率, 推动这一技术的实际应用.

2 微生物固碳工程化改造

微生物固定 CO_2 合成高值化学品的过程中, 由于能量供给不足和关键酶催化活性低等方面的限制, 其固碳效率普遍较低, 难以满足工业化大规模应用的需求. 为解决这一瓶颈, 近年来越来越多的合成生物学与代谢工程方法被应用于自养和异养微生物的改造与设计. 这些方法不仅提高了天然羧化酶的催化效率, 还开发了更为节能的碳固定途径, 旨在提高 CO_2 固定效率.

2.1 光合自养微生物固碳途径工程化

光合自养微生物通过自身的光合系统固定 CO_2 , 这一过程主要分为光反应和暗反应两个阶段^[37]. 光反应是指位于光捕获复合体中的叶绿素、类胡萝卜素等光合色素吸收太阳能产生电子, 并将其引导至反应中心, 转化为 ATP 和 NADPH 等化学能^[38-39]. 暗反应则利用光反应产生的能量与还原力, 通过 CBB 循环和 rTCA 循环等途径, 将 CO_2 转化为有机物. 尽管光合微生物能够利用光能固定 CO_2 , 但其转化效率较低, 难以满足高值化学品高效生产的需求. 因此, 为了提高光合微生物的 CO_2 利用效率, 研究者们采用了多种策略对光合自养微生物进行工程化改造^[40-46].

通过优化光合色素的合成以及光合色素蛋白结构, 可以增强光能捕获及能量转化效率, 进而增强固定 CO_2 能力^[45-46]. Nürnberg 等^[47]开发了能利用远红外光谱蓝藻光系统复合物, 其中的叶绿素 f 能够吸收红光和更长波长的光, 从而成功扩展了蓝藻的光源利用范围. de Mooij 等^[48]在莱茵衣藻(*Chlamydomonas reinhardtii*)中通过优化光捕获天线结构, 减少了光系统的过度饱和现象, 大幅提升了藻类的光能利用效率. 通过优化光合作用中的光合电子传递链, 提升 ATP 和 NAD(P)H 水平, 可有效提升 CO_2 固定效率. Zhou 等^[49]在蓝藻中构建了新的 NAD(P)H 消耗途径, 显著增加了光系统 I 和光系统 II (PS I 和 PS II) 的活性, 光能利用效率显著增加, 最终固定 CO_2 生产异丙醇的产量达到了 226.9 mg/L.

改造 CBB 循环关键酶 RuBisCO 的亚基结构是提升其稳定性与 CO_2 固定效率的有效手段. RuBisCO 由大亚基(L, 50 ~ 55 kDa)和小亚基(S, 12 ~ 18 kDa)组成^[50]. 其中, 大亚基 C 端的磷酸丙糖异构酶和小亚基 N 端结构域共同构成了 RuBisCO 的活性位点^[51]. Nishitani 等^[52]通过蛋白质工程手段, 将柯达氏嗜热古生菌(*Thermococcus kodakarensis*)的 Tk-RuBisCO 中第 6 个 α -螺旋结构域(α -helix 6 domain, AHD6)导入光合细菌沼泽红假单胞菌(*Rhodospirillum rubrum*)中. 结构分析显示, 突变体 SP4 和 SP6 与野生型 RuBisCO 结构良好重叠, 而 SP6 突变体中的 AHD6 相较野生型发生倾斜. 进一步研究发现, 这一倾斜构象在 Sp-RuBisCO 中也可观察到, 其促进了 AHD6 的柔性, 从而提高了酶的稳定性和碳固定效率. Yang 等^[53]将位于羧基小体外的厚毛管虫(*Riftia pachyptila*) II 型 RuBisCO 引入蓝藻细胞质(图 2), 提高了 RuBisCO 加氧酶活性, 最终乙醇酸产量达到 2.8 g/L. Du 等^[51]通过研究莱茵衣藻中的 RuBisCO 酶, 发现大

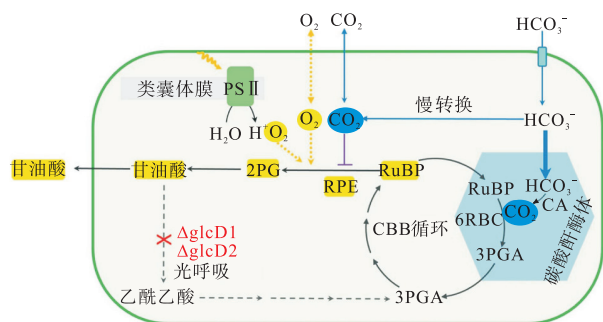


图2 蓝藻异源Ⅱ型 RuBisCO 固定 CO₂ 生成乙醇酸示意^[53]

Fig.2 Schematic of the generation of glycolic acid by fixed CO₂ of *Cyanobacteria* heterologous type Ⅱ RuBisCO^[53]

亚基中的 Leu290Phe 与小亚基中的 RbcS2 联合突变,显著提高了 RuBisCO 的热稳定性和催化效率。此外, Wilson 等^[54]将伯氏甲烷球菌的Ⅲ型 RuBisCO 在大肠杆菌 (*Escherichia coli*) 中异源表达,同时敲除了编码 3-磷酸糖油醛脱氢酶 (MM1) 的基因,中断了糖酵解路径,筛选出羧化效率更高的突变体。这一技术的应用不仅改善了非光合 RuBisCO 酶的特性,还提高了其在光合作用中的适应性。

提高 RuBisCO 的表达水平是增强 CO₂ 固定能力的另一重要策略。通过优化启动子强度和表达载体设计,可以有效提升 RuBisCO 的表达量,从而增强整体光合碳固定效率。Liang 等^[55]在蓝藻 PCC 6803 中采用强启动子表达 RuBisCO,乙醇产量提高了 55%。Tharasirivat 等^[56]在蓝藻 PCC 6803 中过度表达 RuBisCO 的大亚基、小亚基和伴侣蛋白 (OXrbcLXS),最终聚羟基丁酸 (PHB) 产量显著升高,到达 0.39 g/g (DCW)。

此外, CO₂ 浓度对 RuBisCO 活性具有显著影响,特别是其羧化效率受局部 CO₂ 浓度的调控。蓝藻具有天然的 CO₂ 浓缩机制 (CO₂-concentrating mechanism, CCM),能够在 RuBisCO 周围维持较高的 CO₂ 浓度,从而在低 CO₂ 浓度条件下提高光合效率和生存能力^[57]。Ludwig 等^[58]通过研究发现,蓝藻 CCM 关键基因突变体 ($\Delta ccmM$) 表现出羧基体缺陷,导致 RuBisCO 对 CO₂ 的亲和力下降,但同时增强了局部 CO₂ 的积累能力,从而提高了光合碳固定效率。Li 等^[59]将金属有机框架 (metal-organic framework, MOF) 与蛋白核小球藻 (*Chlorella pyrenoidosa*) 自组装,胺功能化的 MOF 材料能够从空气中吸收并积累 CO₂,最终 RuBisCO 表达效率提高了 82%,极大增强了光合反应固碳能力。RuBisCO 酶不仅催化 RuBP 与 CO₂ 的羧化反应,还可能与 O₂ 结合生成有机酸和 CO₂,

导致光呼吸作用,从而显著限制光合微生物对 CO₂ 的利用效率^[60]。为了提高 RuBisCO 对 CO₂ 的亲和力并减少 RuBP 与 O₂ 结合的可能性,可以通过优化碳酸酐酶 (carbonic anhydrase, CA) 的活性来调节 CO₂ 浓度^[61-62]。CA 作为维持碳酸氢盐与 CO₂ 平衡的关键酶,其活性的增强有助于加速胞内 HCO₃⁻ 向 CO₂ 的转化,使更多 CO₂ 有效输送至 RuBisCO,从而提高光合羧化效率。

2.2 化能自养微生物固碳途径工程化

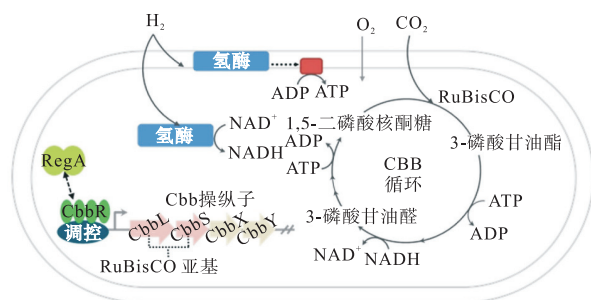
化能自养微生物能够利用环境中的还原性无机化合物,如 CO、NH₃、NO₂⁻、H₂、H₂S、S、Fe²⁺等,作为能量供体进行 CO₂ 固定,而无需依赖光能^[63-65]。其固碳途径主要包括 Wood-Ljungdahl 途径和 CBB 循环等。因此,提高上述途径关键酶的催化效率,或异源引入更高效的固碳途径,成为提升化能自养微生物固碳能力的关键策略。

Wood-Ljungdahl 途径的改造主要集中在四氢叶酸 (THF) 依赖酶、CODH 和 ACS 等关键酶^[65-68]。Schuchmann 等^[65]通过在产乙酸菌中过表达 CODH/ACS 复合物,成功将乙醇产量提高了 1.2 倍,乳酸产量增加了 2.7 倍。此外, Song 等^[34]利用重建的基因组代谢模型 iSL771,发现 Wood-Ljungdahl 途径与 rGly 途径能够协同固定 CO₂,并进一步将 CO₂ 转化为 Acetyl-CoA、乙酰磷酸和丝氨酸,独立于产乙酸菌的自养生长途径,从而提高了 CO₂ 消耗率和细胞生长速率。最终,与野生型菌株相比,该工程菌株的生长速率提高了 1.4 倍,乙酸盐产量增加了 2.1 倍。

罗尔斯通菌 (*Ralstonia eutropha*) 是一种兼性化能自养细菌,该细菌的 RuBisCO 酶具有较高的催化效率和专一性^[69],在固定 CO₂ 合成高值化合物 (如异丙醇、甲基酮、氨基酸等) 方面具有显著的应用价值^[70-72]。Li 等^[73]通过引入内源 GroES/EL 分子伴侣和蓝藻的 RuBisCO,增强了 CBB 循环,并优化了细菌氢化酶的表达,使菌株自养生长效率提高了 93.4%,PHB 产量增加了 74.7%。Kim 等^[74]将产甲烷古菌 (*Methanotrix soehngenii*) 的 RuBisCO 异源引入罗尔斯通菌 (图 3),且过表达 lysr 型转录调控因子 CbbR 和全局转录调控因子 RegA 来强化内源和外源 CBB 循环,增强了整体碳代谢,生物量增加了 11%,PHB 产量增加 28%。

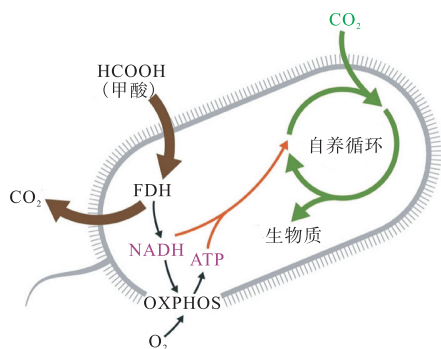
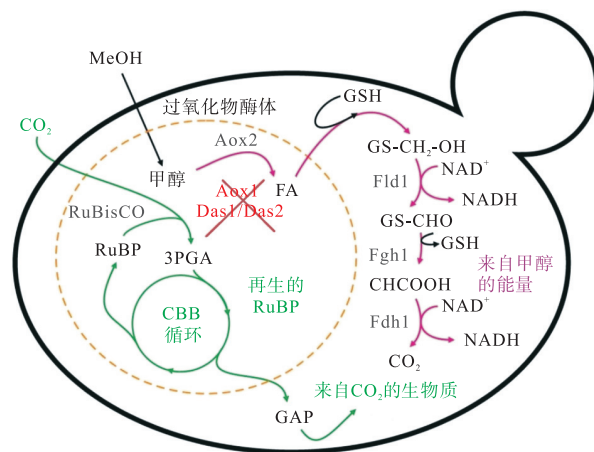
2.3 异养微生物人工固碳途径构建

在异养微生物中引入 CO₂ 固定途径,为 CO₂ 的高效转化提供了新的生物技术策略。大肠杆菌、酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) 和毕赤酵母 (*Pichia*

图 3 罗尔斯通菌自养生产 PHB 示意^[74]Fig.3 Schematic of PHB production by *R. eutropha*^[74]

pastoris) 等微生物, 凭借其代谢速率高、成熟的遗传操作技术和良好的环境适应性, 已成为 CO_2 固定与有机物合成的理想底盘细胞^[75-80]. 通过重构人工 CO_2 固定途径, 这些微生物可以利用光能或化学能驱动 CO_2 的固定与转化.

近年来, 研究人员在异养微生物中成功构建了多种人工 CO_2 固定回路. Luo 等^[81]在大肠杆菌中整合了来自 9 种生物体的 17 种酶, 构建了还原三羧酸分支/4-羟基丁酰辅酶 A/乙基丙二酰辅酶 A/乙酰辅酶 A (THETA) 循环, 实现了乙酰辅酶 A 产量的大幅提升, 该系统展示了在体内构建高度正交化、复杂 CO_2 固定途径的潜力. Gleizer 等^[82]在大肠杆菌中异源表达了红色螺旋菌 (*Rhodospirillum*) 的 RuBisCO 和植物菠菜中的磷酸核酮糖激酶等基因, 构建了碳固定模块, 最终获得利用甲酸盐提供能量和还原力的半自养型大肠杆菌菌株 (图 4). Fast 等^[83]将真梭状芽孢杆菌 Wood-Ljungdahl 途径中的 CODH 和乙酰辅酶 A 合成酶引入丙酮丁醇梭菌 (*Clostridium acetobutylicum*), 通过采用异源 Wood-Ljungdahl 途径, 增强其胞内 CO_2 代谢能力, 固碳效率提升了 5 倍. Gassler 等^[84]基于毕赤酵母的过氧化物酶体甲醇同化途径, 敲除了甲醇同化途径中的关键酶二羟基丙酮合酶, 并引入外源的 CBB 循环路径 (图 5), 使改造后的菌株能够在

图 4 工程自养大肠杆菌固碳示意^[82]Fig.4 Schematic of carbon fixation in the engineered autotrophic *E. coli*^[82]图 5 工程自养毕赤酵母固碳示意^[84]Fig.5 Schematic of carbon fixation in engineered autotrophic *P. pastoris*^[84]

CO_2 环境下自养生长. 这些策略表明, 通过合成生物学手段优化宿主代谢, 可以进一步提升异养微生物的 CO_2 固定能力, 为微生物固碳的工业化应用提供了更多可能性.

综上所述, 通过合成生物学及代谢工程等策略强化自养微生物 CO_2 固定途径的关键酶表达、优化碳代谢分流, 可显著提升其能量利用效率与 CO_2 固定速率; 而对异养微生物则可通过引入异源 CO_2 固定模块, 借助成熟的遗传工具和高度灵活的代谢网络实现高效工程化改造, 为规模化生产高附加值化学品提供了创新路径.

3 无机纳米材料-微生物杂合系统固碳

通过合成生物学及代谢工程等策略改造微生物可以高效固定 CO_2 , 但细胞自身仍面临能量转移效率低、代谢负担大等限制. 近年来, 结合材料科学与合成生物学策略, 构建光电驱动的无机纳米材料-微生物杂合系统, 提高能量转换效率, 是一种有效提高能量代谢的手段^[85-87]. 该系统不仅能催化多种有机物的生成, 还可选择性生产多种高附加值的复杂化合物, 如 PHB、正丁醇等, 为开发高效、可持续的 CO_2 转化技术提供了重要契机^[88-91].

无机纳米材料-微生物杂合系统由微生物与无机纳米材料组成, 在 CO_2 固定过程中, 无机半导体材料吸收光能并产生光激发电子, 随后传递到微生物胞内产生还原力, 进而驱动 CO_2 的还原^[92-94]. 无机纳米材料-微生物杂合系统的实现关键在于光电子的有效利用与转移, 而光催化纳米材料产生的电子通常存在于微生物外部, 无法直接进入微生物细胞. 因此, 优化

微生物-材料界面的电子传递,可以减少能量损耗,使微生物可有效利用光催化剂中的光电子并生成还原当量来固定 CO_2 ,在提高无机-微生物杂合系统效率方面至关重要。

3.1 无机纳米材料-微生物杂合系统的电子传递机制

无机纳米材料-微生物杂合体系的电子迁移机制可分为直接与间接两种典型路径。在直接电子传输模式中,半导体光催化剂通过自组装沉积、静电吸附或氢键作用等界面工程策略负载于微生物表面时^[95-96],其光激发产生的载流子可通过两种主要途径实现跨膜传递:一是经由微生物固有的电子传递链(electron transport chain, ETC)进行定向转移;二是通过细胞表面具有氧化还原活性的功能蛋白介导电子跨膜转运。这些生物分子载体主要包括氢化酶复合体、铁氧还蛋白(ferredoxin, Fd)、黄素结合蛋白(flavoprotein, Fp)以及细胞色素家族等跨膜导电组件^[97]。典型的光合微生物如沼泽红假单胞菌、小球藻等可通过 PS I 和 PS II 中的 ETC 高效捕获并整合外源性光生电子,进而显著提升胞内 NAD(P)H 等还原当量的生物合成效率。非光合微生物体系如罗尔斯通菌则利用其跨膜氢化酶(membrane-bound hydrogenase, MBH)实现电子捕获,通过质子还原反应生成分子氢,随后该生物氢可被可溶性氢化酶(soluble hydrogenase, SH)进一步催化转化为 ATP 与还原型辅酶^[98]。值得关注的是,希瓦氏菌(*Shewanella oneidensis*)MR-1 和金属还原地杆菌(*Geobacter metallireducens*)等电活性菌株还能通过外膜 c 型细胞色素和导线纳米线(PilA)实现长程电子传输^[99]。

在间接电子迁移机制中,微生物依赖于可溶性氧化还原介体构建的电子穿梭系统,通过扩散传质与氧化还原循环实现光生电子的代谢同化。该系统主要包含三类生物介体:黄素类化合物,如核黄素、黄素单核苷酸,在希瓦氏菌和地杆菌的胞外电子传递中发挥关键作用^[100];吩嗪衍生物,如吩嗪-1-羧酸、绿脓菌素,专属性介导假单胞菌等菌株的电子穿梭^[101];醌类分子,如 2-氨基-3-羧基-1,4-萘醌、蒽醌-2,6-二磺酸钠,在希瓦氏菌和产气单胞菌的跨膜电子传递中表现出显著介导效应^[102]。这些氧化还原介体通过可逆的氧化还原循环在微生物与电子供体/受体间构建动态电子通道,相较于直接传输模式,该机制在复杂环境中展现出更强的环境适应性。

3.2 直接电子传递介导的无机纳米材料-微生物杂合系统

在无机纳米材料-微生物杂合系统进行光合作用过程中,光合自养微生物自身光合细胞器或纳米材料

捕获太阳能产生光电子。这些电子可以通过光合细菌(如蓝藻和沼泽红假单胞菌)自身的 ETC 将光电子传递至胞内。Ma 等^[103]将 CdS 纳米颗粒与甲烷梭菌(*Methanosarcina acetivorans*)C2A 杂合,证明了 CdS 产生的光生电子促进了电子传递,增加了跨膜离子梯度 Na^+ 和 H^+ ,最终增强了 ATP 合成。Zeng 等^[95]构建了一种蓝藻-聚氟烯衍生物(perfluoroprene, PFP)杂合光反应系统。PFP 对紫外光的优异捕获能力显著提高了蓝藻的光利用效率,加速了电子传递链中的电子传递速率,展示了有机半导体材料在提高光催化效率和微生物光合作用中的潜力。Wang 等^[96]构建了一个沼泽红假单胞菌-CdS 纳米颗粒的无机-生物杂合系统(图 6),该系统通过 Cd^{2+} 激发沼泽红假单胞菌的 Cys 脱硫酶催化培养基中的 Cys 释放 S^{2-} ,形成不溶性的 CdS 纳米颗粒并附着于细胞表面,在光照下产生光电子。随后光电子直接通过 ETC 传递到细胞内,生成还原当量,为 CBB 循环提供能量。这一过程有效提高了 NAD(P)H 水平,增强了沼泽红假单胞菌对 CO_2 的还原能力,并促进了 C_2 化合物的合成。该系统的光子利用效率由 4.31% 提升至 5.98%,且 CBB 循环中 G3P 等关键中间体产量显著提升,在自养条件下,该系统还促进了类胡萝卜素的合成,产量提高了 0.12 倍。

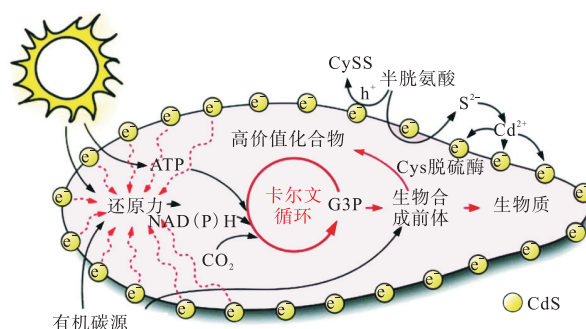


图 6 沼泽红假单胞菌-CdS 杂合系统固定 CO_2 示意^[96]
Fig.6 Schematic of CO_2 fixation in the *R. rubrum*-CdS hybrid system^[96]

非光合微生物可以通过细胞表面的细胞色素和铁氧还蛋白等氧化还原活性蛋白传递电子至胞内。Zhang 等^[97]将 CdS 纳米材料沉积在热醋穆尔氏菌(*Moorella thermoacetica*)表面,在光照下, CdS 纳米粒子生成的光电子通过细胞膜上的 Fd 和 Fp 直接传递进入细胞内产生还原当量,促进 Wood-Ljungdahl 途径催化 CO_2 转化为乙酸,最终量子效率达 2.44%。沼泽红假单胞菌通过细胞色素 c 氧化还原酶复合体耦合光驱动质子梯度,实现跨膜电子传递与

CO₂ 同化的能量协同. Liu 等^[104]将金属还原地杆菌和沼泽红假单胞菌共培养进行 CO₂ 固定, 还原地杆菌产生的电子通过沼泽红假单胞菌表面的细胞色素 *c* 进入胞内, 产生 NAD(P)H 和 ATP, 为 CO₂ 固定提供还原能力和能量. Zhang 等^[105]构建了卵孢子菌 (*Sporomusa ovata*) 与双晶 Cd_{0.8}Zn_{0.2}S 纳米颗粒的杂合系统, 光电子由细胞色素 Fd 和 Fp 介导进入细胞, 增大了 NAD(P)H/NAD(P)⁺ 比值和 ATP 浓度, 最终光催化固定 CO₂ 生产乙酸达 (49.33 ± 3.54) mmol/L. 此外, Liu 等^[106]构建了一种由卵孢子菌-硅-二氧化钛 (Si-TiO₂) 纳米线阵列光杂合系统, Si 纳米线阵列较高的比表面积赋予其优异的光捕获能力, 进而为微生物固定 CO₂ 提供所需的还原当量. 研究表明, 该系统通过 Si-TiO₂ 纳米线阵列捕获光能产生光电子, 电子通过细胞膜上铁氧还原蛋白等直接进入细胞, 促进 NAD(P)H 生成, 最终通过 Wood-Ljungdahl 途径固定 CO₂. 该系统能够稳定生产乙酸长达 200 h, 其量子效率高达 0.38%, 最终生产的乙酸达 6 g/L. 随后这些乙酸被基因工程大肠杆菌转化为乙酰辅酶 A, 最终生产正丁醇、PHB 和 3 种不同的类异戊二烯天然产物等增值化学物质(图 7).

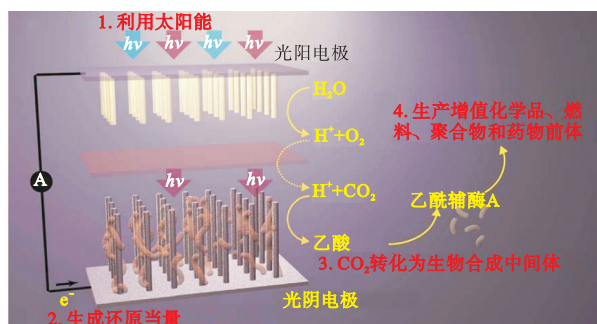


图 7 卵孢子菌-Si-TiO₂ 纳米线阵列杂合系统固定 CO₂ 示意^[106]

Fig.7 Schematic of CO₂ fixation in the *S. ovata*-Si-TiO₂ nanowire array hybrid system^[106]

电活性微生物还能通过外膜 *c* 型细胞色素和导电纳米线实现跨膜电子传递与 CO₂ 同化的能量协同. Zhang 等^[99]在希瓦氏菌 MR-1 的外膜 *c* 型细胞色素蛋白 MtrC 上偶联了石墨氮掺杂碳点 (g-N-CDs), 其中 g-N-CDs 与 MtrC 表面暴露的半胱氨酸偶联, MtrC 为细菌外膜上的双向电子传递提供了直接通道, 推动了细胞内有机物的合成. Dai 等^[107]开发了一种具有高催化活性的锌掺杂钙钛矿型氧化物 CaFe_{0.7}Zn_{0.3}O₃ 代替微生物燃料电池阴极 Pt 基催化剂, 利用钙钛矿型氧化物中微孔和介孔结构为电子传递提供多种多孔通道, 促进电极与电活性微生物的电

子转移, 最终最大功率密度达到 (892.10 ± 90.79) mW/m². Thatikayala 等^[108]合成了掺杂铜铁基还原氧化石墨烯 (CuFe/reduced graphene oxide, CF/rGO) 复合纳米材料的阴极碳布, 用于固定 CO₂ 生产挥发性脂肪酸. 其中, 电子从阴极通过导电纳米线和外膜细胞色素 *c* 复合体 (包括 OmcS 和 OmcZ 等) 直接传递到阴极微生物群胞内. 电极上的 rGO 具有较低的电荷转移电阻, 有效促进电子传递过程, 最终生产的异丁酸盐和乙酸盐浓度分别为 11.4 mmol/L 和 2.34 mmol/L.

除此之外, 一些纳米颗粒可以直接进入胞内, 在胞内实现光生电子的转移. 量子点 (quantum dots, QDs) 作为零维纳米晶体半导体, 具有可调带隙、可控载流子和较大的比表面积等优点^[109]. 其直径通常为 1 ~ 10 nm, 可以通过内吞作用进入细胞质, 并与位于细胞内的酶相互作用, 参与电子传递和能量转化. Ding 等^[110]构建了一种基于 7 种不同核壳结构量子点 (包括 CdS、CdSe 及 InP 等) 与维氏固氮菌 (*Azotobacter vinelandii*) 和罗尔斯通菌两种细菌胞内酶整合的光驱动催化系统. QDs 产生的光电子直接在胞内促进还原力再生, 减少了电子传递的能量消耗, 为固定 CO₂ 生产包括甲基酮在内的大量高价值产品提供了新的方案. 碳量子点是一种由 sp²/sp³ 杂化碳核组成的碳基纳米材料, 可以有效吸收紫外可见光, 解除光抑制, 其表面的功能基团可以与自由基结合, 清除活性氧 (reactive oxygens, ROs). Chen 等^[111]通过将碳量子点与小球藻杂合, 激活了其信号转导 (激素和 MAPK), 启动二萜类途径和抗氧化过程, 清除 ROs 并增强光合作用能力, 最终 ROs 水平降低 52.0%, 生物量增加了 17.1%.

此外, 金纳米团簇 (gold nanoclusters, AuNCs) 因其独特的几何结构和离散能级状态, 在可见光区域产生强局域电磁场, 可显著增强光吸收能力^[112]. AuNCs 在细胞摄取效率、生物相容性及毒性可控性方面表现出显著优势, 在微生物体系中展现出良好的生物相容性^[113]. Zhang 等^[114]利用 AuNCs 构建了一种与热醋杆菌偶联的生物杂合系统 (图 8), 其中 AuNCs 作为细胞内光敏剂, 吸收光能产生电子, 随后光电子在细胞内直接生成还原力, 降低跨膜传递能耗, 最终促进 Wood-Ljungdahl 途径高效固定 CO₂ 转化为乙酸.

3.3 电子载体介导下的无机纳米材料-微生物杂合系统

通过直接电子传递机制可以实现材料-微生物之间的直接电子传递, 减少了中间能量损耗, 提高能量

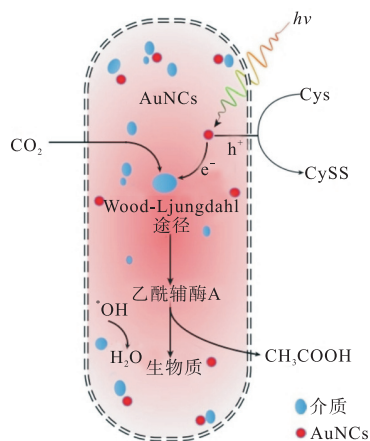


图 8 热醋穆尔氏菌-AuNCs 杂合系统固定 CO_2 示意^[104]

Fig.8 Schematic of CO_2 fixation in the *M. thermoacetica*-AuNCs hybrid system^[104]

传递效率。然而,大多数微生物的细胞膜表面缺少导电色素蛋白,无法实现电子的直接传递过程。一些小分子代谢物如 H_2 、甲酸等可作为外源电子供体被细胞的氢化酶、FDH 等氧化,为细胞提供还原力合成目标产物^[115-116]。

H_2 作为一种清洁能源,可以被氢化酶活性中心的金属簇(如 $[\text{Fe-Fe}]$ 或 $[\text{Ni-Fe}]$)催化,生成质子和电子,生成的电子进入胞内代谢途径,促进 NAD(P)H 和 ATP 再生^[117]。Xu 等^[98]构建了由罗尔斯通菌与石墨氮化碳(graphitic carbon nitride, $\text{g-C}_3\text{N}_4$)组成的杂合系统,其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有优异的导电性和高比表面积,且能利用光能分解水产生 H_2 和 O_2 ,随后 H_2 在氢化酶 MBH 和 SH 的催化下产生电子,电子经醌池进入呼吸链,参与还原反应并驱动 ATP 合成,为 CBB 循环供能。该系统显著提高了细胞内 $\text{NAD(P)H}/\text{NAD(P)}^+$ 的比值,并使 PHB 的产量提高至野生菌株的 1.2 倍。然而, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在光照下会产生有毒的 H_2O_2 , Tremblay 等^[115]又开发了一种非金属光催化剂、酶和细菌杂合系统(图 9),利用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 H_2O_2 降解酶组成的水裂解酶光催化剂与罗尔斯通菌结合生产 PHB,同时降解 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 产生的过氧化氢,从而增强其光催化性能,最终太阳能转化效率达到 3.4%, PHB 的产量达到 41.02 mg/L,比对照组提高了 1.0 倍。然而, H_2 在水溶液中的溶解度较低,这在一定程度上限制了其间接电子传递效率。Yu 等^[118]设计了一种由低价纳米黏土、勃姆石和淀粉组成的类似土壤的人造材料,解决了 H_2 发酵中气体溶解度的限制,促进罗尔斯通菌的生长和代谢,从而增强了其固定 CO_2 成 PHB 的能力,24 h 培养期间的生物量和 PHB 产量分别增加了 29% 和 102%。

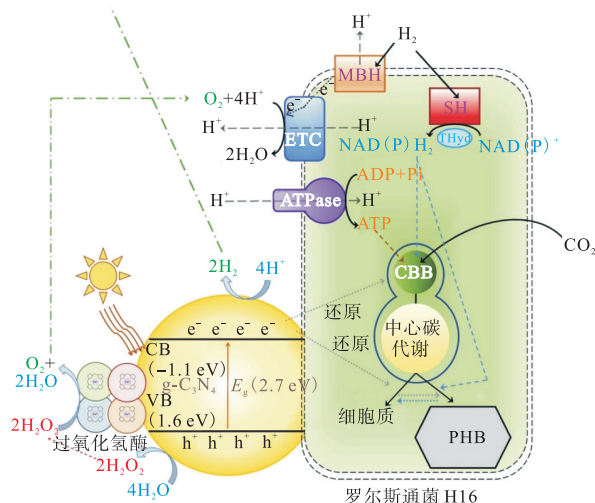
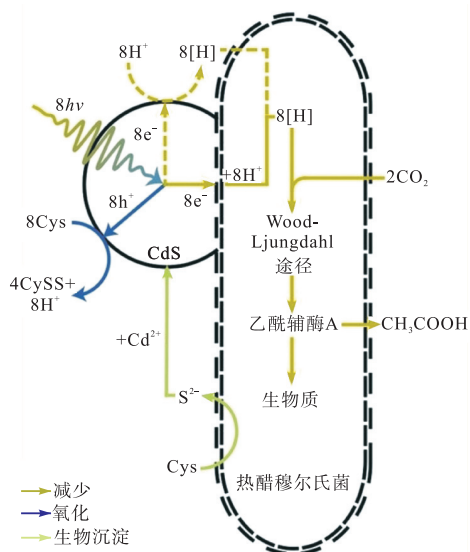


图 9 罗尔斯通菌- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - H_2O_2 降解酶杂合系统固定 CO_2 示意^[115]

Fig.9 Schematic of CO_2 fixation in the *R. eutropha*- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ - H_2O_2 -degrading enzyme hybrid system^[115]

相比与 H_2 , 甲酸由于在水中的高溶解度,介导的间接电子传递效率更高。甲酸的电子传递机制与 H_2 相似,当甲酸被微生物摄取后,会在 FDH 的催化作用下生成 CO_2 并促进胞内还原力的再生,并参与 CO_2 的固定过程^[119]。He 等^[120]构建了一种电自养微生物卵孢子菌-CdS 纳米材料杂合人工光合系统(图 10),该系统在无外加电源条件下,依赖 CdS 光催化生成电子,并通过 Wood-Ljungdahl 途径将 CO_2 还原为甲酸,甲酸作为电子载体为细胞提供 ATP 和 NAD(P)H ,最终量子效率达 16.8%。蛋白组学分析表明,该系统显著上调了 5-甲基四氢叶酸和铁氧还蛋白等关键酶的表达水平,从而增强了 CO_2 固定效率。Lim 等^[121]在气体扩散电极上使用锡催化剂电化学转化 CO_2 生成甲酸,随后发酵罐中的罗尔斯通菌利用合成的甲酸作为唯一碳源和电子载体生产 PHB,最终产量达到 0.83 g/g(DCW),含有甲酸的电解质溶液能够保持底物和产物浓度恒定并稳定运行长达 18 天。

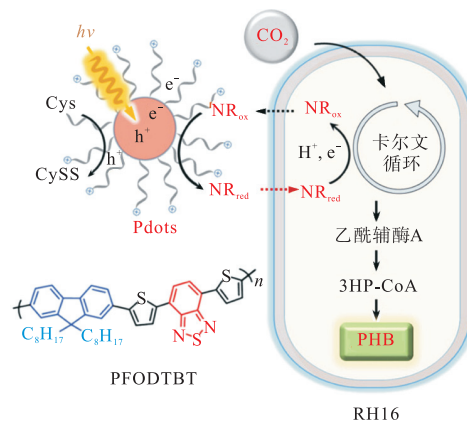
蒽醌(anthraquinone, AQ)、中性红(neutral red, NR)和甲基紫精(methyl viologen, MV)均具有可逆的氧化还原特性,可作为电子载体促进光电-生物杂合体系中材料与微生物之间的电子传递。在醌类电子载体中,蒽醌的氧化还原活性源于其醌基(C=O)与氢醌基(C-OH)的可逆互变^[122]。Liu 等^[122]将氧化还原介质 AQ 整合至生物杂化电极系统,构建了基于细菌纤维素基碳纳米纤维气凝胶(CNFA)与希瓦氏菌的复合阳极。在碳酸氢盐为唯一碳源的条件下,该系统的甲酸盐合成法拉第效率较对照组提升 1.6 倍,30 h

图 10 卵孢子菌-CdS 杂合系统固定 CO_2 示意^[120]Fig.10 Schematic of CO_2 fixation in the *S. ovata*-CdS hybrid system^[120]

内产物浓度达 0.58 mmol/L, 且胞内 ATP 水平及 NADH/NAD^+ 比值显著提升, 证实了醌类介质在强化微生物电化学合成中的重要作用。

氧化态中性红(NR_{ox})可从光催化剂中获取光生电子变成还原态, 随后还原态中性红(NR_{red})在胞内释放电子变成氧化态^[123]。Yu 等^[123]开发了一种基于罗尔斯通菌与有机半导体聚合物量子点(polymer dots, Pdots)的光催化杂合体系(图 11)。该体系通过引入 NR 作为电子穿梭体, 半导体受光激发产生的电子经 NR 介导穿越细胞膜, 显著提升胞内 NAD(P)H 再生效率, 进而驱动 CBB 循环的 CO_2 固定通路, 最终使 PHB 产量达到 21.3 mg/L, 较野生菌株提升 3 倍。Zhang 等^[124]构建了一种酿酒酵母电催化系统, 催化脱氢表雄酮(DHEA)转化为 7 α -羟基-脱氢表雄酮(7 α -OH-DHEA), 其中 NR 作为电子载体促进电子从电极转移到细胞内产生还原当量, 促进了 P450 酶催化的类固醇羟基化。最终 7 α -OH-DHEA 的产量达到了 288.6 mg/L, 是对照菌株的 2.4 倍。中性红凭借其高效的电子传递能力成为生物光电化学系统中广泛应用的理想电子载体, 未来研究可进一步优化其负载方式以拓展其在工业生物技术中的应用潜力。

甲基紫精的分子骨架为对称性含氮杂环结构, 双吡啶基团形成的共轭阳离子体系赋予其强电子亲和力。在氧化态(MV^{2+})接受电子转化为还原态(MV^+)后, 可通过跨膜扩散将电子递送至胞内酶系统^[125]。Honda 等^[126]基于此特性构建了大肠杆菌-TiO₂ 纳米材料杂合体系: TiO₂ 光生电子驱动 MV^{2+} 还原为

图 11 罗尔斯通菌-NR-Pdots 杂合系统固定 CO_2 示意^[123]Fig.11 Schematic of CO_2 fixation in the *R. eutropha*-NR-Pdots hybrid system^[123]

MV^+ , 后者将电子传递至[Fe-Fe]-氢化酶催化产氢, MV^{2+} 光催化还原效率达 60.8%。Wang 等^[127]通过基因工程策略优化了电子传递过程, 将 CsgA7 肽段融合至大肠杆菌 CsgA 蛋白 C 端, 诱导形成功能性 CsgA7 纳米纤维网络, 促进 CdS 纳米颗粒的胞外自组装。该 *E. coli*-CdS 杂合生物膜结合 MV^{2+} 电子穿梭体, 实现了光生电子经 MV 或 NAD(H) 向氧化还原酶活性中心的定向迁移, 为多场景光催化应用提供了新范式。

综上所述, 细菌可以通过直接电子传递和间接电子传递两种方式接收纳米材料激发的光生电子, 促进生长和代谢所需的还原力再生, 提高 CO_2 固定效率。直接电子传递由于无需添加外部氧化还原介质, 避免了介质毒性或降解问题, 系统稳定性更强。电子载体介导的电子传递过程适用于缺乏直接导电结构的微生物, 且可以通过调节介质的类型与浓度来动态调控电子传递方向与速率, 在复杂环境体系中更具优势。因此, 针对不同微生物特性与杂合体系, 合理选择或协同利用直接与间接电子传递策略, 不仅能够有效规避单一模式的局限性, 还可通过电子传递路径的精准适配实现无机纳米材料-微生物杂合系统效率的最大化, 为开发高效稳定的杂合固碳系统提供兼具普适性与定制化的解决方案。

4 结 语

微生物固碳技术凭借其可持续性和高值化学品特异选择性, 显示出广阔的应用前景。改造微生物的代谢途径、提高能量利用效率和 CO_2 固定速率是提升固碳效率的关键。尽管光合自养微生物和化能自养微生物在 CO_2 固定中发挥了重要作用, 但能量供

应不足和关键酶催化活性低的瓶颈仍然限制了其在大规模碳捕集中的应用。因此,未来的研究可聚焦于优化微生物的光合作用或化能自养途径,设计更高效的能量捕获和转化系统。此外,利用基因工程手段改造微生物代谢通路,增强其在低能量环境下的 CO_2 固定能力,可作为未来研究的重要方向。将微生物与无机纳米材料结合,构建无机纳米材料-微生物杂合系统,能够有效提升 CO_2 转化效率。这类杂合系统将光催化过程与微生物代谢相结合,实现能源的高效利用和 CO_2 的转化,可进一步优化无机材料与微生物的界面电子传递路径,提升电子传递效率和 CO_2 转化速率。此外,在推进无机纳米材料-微生物杂合系统技术发展过程中,仍要注意纳米材料与微生物的生物相容性、在微生物表面的界面稳定性和长期循环稳定性等问题,设计可重复使用且稳定的无机纳米材料-微生物杂合系统。

总之,微生物固碳技术作为一种绿色、可持续的碳捕集与转化方法,具有巨大的应用潜力。通过微生物代谢途径的优化、无机纳米材料-微生物杂合系统的构建,光催化技术的整合创新以及可多学科交叉合作可推动这一技术的快速发展与应用。随着技术的进步,微生物固碳技术有望为实现全球碳中和目标和缓解气候变化问题做出重要贡献。

参考文献:

- [1] Ripple W J, Wolf C, Newsome T M, et al. World scientists' warning of a climate emergency[J]. *BioScience*, 2020, 70(1): 8-100.
- [2] Friedlingstein P, O'Sullivan M, Jones M W, et al. Global carbon budget 2023[J]. *Earth System Science Data*, 2023, 15(12): 5301-5369.
- [3] Irfan M, Bai Y, Zhou L, et al. Direct microbial transformation of carbon dioxide to value-added chemicals: A comprehensive analysis and application potentials[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 121401.
- [4] Lin Z T, Kuang Y M, Li W Q, et al. Research status and prospects of CO_2 geological sequestration technology from onshore to offshore: A review[J]. *Earth-Science Reviews*, 2024, 258: 104928.
- [5] Sun X, Shang A R, Wu P, et al. A review of CO_2 marine geological sequestration[J]. *Processes*, 2023, 11(7): 2206.
- [6] Ling Z Y, Pan J Y, Kontchouo F M B, et al. Current situation of marine CO_2 sequestration and analysis of related environmental issues[J]. *Fuel*, 2024, 366: 131288.
- [7] Wang F, Dreisinger D, Jarvis M, et al. Kinetic evaluation of mineral carbonation of natural silicate samples[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126522.
- [8] Li J J, Hitch M. Mechanical activation of ultramafic mine waste rock in dry condition for enhanced mineral carbonation[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 95: 1-4.
- [9] Song C F, Liu Q L, Deng S, et al. Cryogenic-based CO_2 capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 101: 265-278.
- [10] Li Y Y, Zhang J, Chen X L. Microbial conversion of CO_2 to organic compounds[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(19): 7017-7034.
- [11] Sieborg M U, Oliveira J M S, Ottosen L D M, et al. Flue-to-fuel: Bio-integrated carbon capture and utilization of dilute carbon dioxide gas streams to renewable methane[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 302: 118090.
- [12] Chu N, Liang Q J, Jiang Y, et al. Microbial electrochemical platform for the production of renewable fuels and chemicals[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 150: 111922.
- [13] Karishma S, Kamalesh R, Saravanan A, et al. A review on recent advancements in biochemical fixation and transformation of CO_2 into constructive products[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2024, 208: 109366.
- [14] Agarwal P, Soni R, Kaur P, et al. *Cyanobacteria* as a promising alternative for sustainable environment: Synthesis of biofuel and biodegradable plastics[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2022, 13: 939347.
- [15] Kushkevych I, Procházka V, Vítězová M, et al. Anoxygenic photosynthesis with emphasis on green sulfur bacteria and a perspective for hydrogen sulfide detoxification of anoxic environments[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2024, 15: 1417714.
- [16] Hatti-Kaul R, Mamo G, Mattiasson B. *Anaerobes in Biotechnology*[M]. Cham: Springer Nature, 2016.
- [17] Doni L, Azzola A, Oliveri C, et al. Genome-resolved metagenomics revealed novel microbial taxa with ancient metabolism from macroscopic microbial mat structures inhabiting anoxic deep reefs of a maldivian blue hole[J]. *Environmental Microbiology Reports*, 2024, 16(5): e13315.
- [18] Bourgade B, Islam M A. Progresses and challenges of

- engineering thermophilic acetogenic cell factories[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2024, 15: 1476253.
- [19] Widberger J, Wittgens A, Klaunig S, et al. Recombinant production of pseudomonas aeruginosa rhamnolipids in *P. putida* KT2440 on acetobacterium woodii cultures grown chemo-autotrophically with carbon dioxide and hydrogen[J]. *Microorganisms*, 2024, 12(3): 529.
- [20] Elisiário M P, van Hecke W, de Wever H, et al. Acetic acid, growth rate, and mass transfer govern shifts in CO metabolism of clostridium autoethanogenum[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2023, 107(17): 5329-5340.
- [21] Montgomery B L, Lechno-Yossef S, Kerfeld C A. Interrelated modules in cyanobacterial photosynthesis: The carbon-concentrating mechanism, photorespiration, and light perception[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2016, 67(10): 2931-2940.
- [22] Walker B, Schmiede S C, Sharkey T D. Re-evaluating the energy balance of the many routes of carbon flow through and from photorespiration[J]. *Plant, Cell & Environment*, 2024, 47(9): 3365-3374.
- [23] Sharkey T D. The discovery of RuBisCo[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2023, 74(2): 510-519.
- [24] Garritano A N, Song W, Thomas T. Carbon fixation pathways across the bacterial and archaeal tree of life [J]. *PNAS Nexus*, 2022, 1(5): pgac226.
- [25] Atomi H. Microbial enzymes involved in carbon dioxide fixation[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2002, 94(6): 497-505.
- [26] Strauss G, Fuchs G. Enzymes of a novel autotrophic CO₂ fixation pathway in the phototrophic bacterium *Chloroflexus aurantiacus*, the 3-hydroxypropionate cycle[J]. *European Journal of Biochemistry*, 1993, 215(3): 633-643.
- [27] Tang K H, Barry K, Chertkov O, et al. Complete genome sequence of the filamentous anoxygenic phototrophic bacterium *Chloroflexus aurantiacus*[J]. *BMC Genomics*, 2011, 12: 334.
- [28] Hawkins A S, Han Y, Bennett R K, et al. Role of 4-hydroxybutyrate-CoA synthetase in the CO₂ fixation cycle in *Thermoacidophilic archaea*[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2013, 288(6): 4012-4022.
- [29] Chapman R D, Heidemann M, Albert T K, et al. Transcribing RNA polymerase II is phosphorylated at ctd residue serine-7[J]. *Science*, 2007, 318(5857): 1780-1782.
- [30] Liu L, Huber H, Berg I A. Enzymes catalyzing crotonyl-coa conversion to acetoacetyl-CoA during the autotrophic CO₂ fixation in *Metallosphaera sedula*[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11: 354.
- [31] Jennings R D M, Moran J J, Jay Z J, et al. Integration of metagenomic and stable carbon isotope evidence reveals the extent and mechanisms of carbon dioxide fixation in high-temperature microbial communities[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8: 88.
- [32] Martin W F. Older than genes: The acetyl-CoA pathway and origins[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11: 817.
- [33] Schuchmann K, Müller V, Stams A J M. Energetics and application of heterotrophy in acetogenic bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2016, 82(14): 4056-4069.
- [34] Song Y, Lee J S, Shin J, et al. Functional cooperation of the glycine synthase-reductase and Wood-Ljungdahl pathways for autotrophic growth of *Clostridium drakei*[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2020, 117(13): 7516-7523.
- [35] Sánchez-Andrea I, Guedes I A, Hornung B, et al. The reductive glycine pathway allows autotrophic growth of *Desulfovibrio desulfuricans*[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5090.
- [36] Figueroa I A, Barnum T P, Somasekhar P Y, et al. Metagenomics-guided analysis of microbial chemolithoautotrophic phosphite oxidation yields evidence of a seventh natural CO₂ fixation pathway[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(1): 285-291.
- [37] Campbell D, Hurry V, Clarke A K, et al. Chlorophyll fluorescence analysis of cyanobacterial photosynthesis and acclimation[J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 1998, 62(3): 667-683.
- [38] Lockhart J. Shedding new light on the ancient process of photosynthesis in *Cyanobacteria*[J]. *The Plant Cell*, 2019, 31(4): 755-756.
- [39] Eaton-Rye J J, Sobotka R. Editorial: Assembly of the photosystem II membrane-protein complex of oxygenic photosynthesis[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2017, 8: 884.
- [40] Han T J, Sinha R P, Häder D P. Effects of intense PAR and UV radiation on photosynthesis, growth and pigmentation in the rice-field cyanobacterium *Anabaena* sp.[J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2003, 2(6): 649-654.
- [41] Srivastava A K, Alexova R, Jeon Y J, et al. Assessment of salinity-induced photorespiratory glycolate me-

- tabolism in *Anabaena* sp. PCC 7120[J]. Microbiology, 2011, 157(3): 911-917.
- [42] Hernández-Herreros N, Rodríguez A, Galán B, et al. Boosting hydrogen production in *Rhodospirillum rubrum* by syngas-driven photoheterotrophic adaptive evolution[J]. Bioresource Technology, 2024, 406: 130972.
- [43] Cao P, Bracun L, Yamagata A, et al. Structural basis for the assembly and quinone transport mechanisms of the dimeric photosynthetic Rc-Lh1 supercomplex[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 1977.
- [44] Gabrielyan L, Sargsyan H, Hakobyan L, et al. Regulation of hydrogen photoproduction in *Rhodobacter sphaeroides* batch culture by external oxidizers and reducers[J]. Applied Energy, 2014, 131: 20-25.
- [45] Zhuang X Y, Zhang Y H, Xiao A F, et al. Applications of synthetic biotechnology on carbon neutrality research: A review on electrically driven microbial and enzyme engineering[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2022, 10: 826008.
- [46] Meng X, Liu L M, Chen X L. Bacterial photosynthesis: State-of-the-art in light-driven carbon fixation in engineered bacteria[J]. Current Opinion in Microbiology, 2022, 69: 102174.
- [47] Nürnberg D J, Morton J, Santabarbara S, et al. Photochemistry beyond the red limit in chlorophyll f-containing photosystems[J]. Science, 2018, 360(6394): 1210-1213.
- [48] de Mooij T, Janssen M, Cerezo-Chinarro O, et al. Antenna size reduction as a strategy to increase biomass productivity: A great potential not yet realized[J]. Journal of Applied Phycology, 2015, 27(3): 1063-1077.
- [49] Zhou J, Zhang F L, Meng H K, et al. Introducing extra nadph consumption ability significantly increases the photosynthetic efficiency and biomass production of *Cyanobacteria*[J]. Metabolic Engineering, 2016, 38: 217-227.
- [50] Andersson I, Backlund A. Structure and function of Rubisco[J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2008, 46(3): 275-291.
- [51] Du Y C, Hong S, Spreitzer R J. *RbcS* suppressor mutations improve the thermal stability and CO₂/O₂ specificity of *rbcL* mutant ribulose-1, 5-bisphosphate carboxy-lase/oxygenase[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2000, 97(26): 14206-14211.
- [52] Nishitani Y, Yoshida S, Fujihashi M, et al. Structure-based catalytic optimization of a type III Rubisco from a hyperthermophile[J]. Journal of Biological Chemistry, 2010, 285(50): 39339-39347.
- [53] Yang F, Zhang J L, Cai Z, et al. Exploring the oxygenase function of form II Rubisco for production of glycolate from CO₂[J]. AMB Express, 2021, 11(1): 65.
- [54] Wilson R H, Alonso H, Whitney S M. Evolving *Methanococcoides burtonii* archaeal Rubisco for improved photosynthesis and plant growth[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 22284.
- [55] Liang F Y, Englund E, Lindberg P, et al. Engineered *Cyanobacteria* with enhanced growth show increased ethanol production and higher biofuel to biomass ratio[J]. Metabolic Engineering, 2018, 46: 51-59.
- [56] Tharasirivat V, Jantaro S. Increased biomass and polyhydroxybutyrate production by *Synechocystis* sp. PCC 6803 overexpressing *RuBisCO* genes[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(7): 6415.
- [57] Price G D, Badger M R, Woodger F J, et al. Advances in understanding the cyanobacterial CO₂-concentrating-mechanism(Ccm): Functional components, transporters, diversity, genetic regulation and prospects for engineering into plants[J]. Journal of Experimental Botany, 2008, 59(7): 1441-1461.
- [58] Ludwig M, Sültemeyer D, Price G D. Isolation of ccmKLMN genes from the marine cyanobacterium, *Synechococcus* sp. PCC 7002(*Cyanophyceae*), and evidence that CcmM is essential for carboxysome assembly[J]. Journal of Phycology, 2000, 36(6): 1109-1119.
- [59] Li D Y, Dong H, Cao X P, et al. Enhancing photosynthetic CO₂ fixation by assembling metal-organic frameworks on *Chlorella pyrenoidosa*[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 5337.
- [60] Lim J M, Jung S, Min S R, et al. Isolation and characterization of high-CO₂ sensitive *Nannochloropsis salina* mutant[J]. Plant Biotechnology Reports, 2023, 17(5): 677-686.
- [61] Moroney J V, Bartlett S G, Samuelsson G. Carbonic anhydrases in plants and algae[J]. Plant, Cell and Environment, 2001, 24(2): 141-153.
- [62] Badger M. The roles of carbonic anhydrases in photosynthetic CO₂ concentrating mechanisms[J]. Photosynthesis Research, 2003, 77(2/3): 83.
- [63] Takemura K, Kato J, Kato S, et al. Autotrophic growth and ethanol production enabled by diverting acetate flux in the metabolically engineered *Moorella*

- thermoacetica*[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2021, 132(6): 569-574.
- [64] Baltar F, Lundin D, Palovaara J, et al. Prokaryotic responses to ammonium and organic carbon reveal alternative CO₂ fixation pathways and importance of alkaline phosphatase in the Mesopelagic North Atlantic[J]. Frontiers in Microbiology, 2016, 7: 1670.
- [65] Schuchmann K, Müller V. Autotrophy at the thermodynamic limit of life: A model for energy conservation in acetogenic bacteria[J]. Nature Reviews Microbiology, 2014, 12(12): 809-821.
- [66] Yin M D, Lemaire O N, Rosas Jiménez J G, et al. Snapshots of acetyl-CoA synthesis, the final step of CO₂ fixation in the Wood-Ljungdahl pathway[J]. bioRxiv, 2024, 8(5): 606187.
- [67] Jin S, Bae J, Song Y, et al. Synthetic biology on acetogenic bacteria for highly efficient conversion of C₁ gases to biochemicals[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2020, 21(20): 7639.
- [68] Liew F, Henstra A M, Köpke M, et al. Metabolic engineering of *Clostridium autoethanogenum* for selective alcohol production[J]. Metabolic Engineering, 2017, 40: 104-114.
- [69] Wei H, Wang W, Chou Y C, et al. Prospects for engineering *Ralstonia eutropha* and *Zymomonas mobilis* for the autotrophic production of 2, 3-butanediol from CO₂ and H₂[J]. Engineering Microbiology, 2023, 3(2): 100074.
- [70] Garrigues L, Maignien L, Lombard E, et al. Isopropanol production from carbon dioxide in *Cupriavidus necator* in a pressurized bioreactor[J]. New Biotechnology, 2020, 56: 16-20.
- [71] Marc J, Grousseau E, Lombard E, et al. Over expression of *groES* in *Cupriavidus necator* for heterotrophic and autotrophic isopropanol production[J]. Metabolic Engineering, 2017, 42: 74-84.
- [72] Wang L, Yao J H, Tu T, et al. Heterotrophic and autotrophic production of L-isoleucine and L-valine by engineered *Cupriavidus necator* H16[J]. Bioresource Technology, 2024, 398: 130538.
- [73] Li Z K, Xin X Q, Xiong B, et al. Engineering the calvin benson bassham cycle and hydrogen utilization pathway of *Ralstonia eutropha* for improved autotrophic growth and polyhydroxybutyrate production[J]. Microbial Cell Factories, 2020, 19(1): 1-9.
- [74] Kim S, Jang Y J, Gong G, et al. Engineering *Cupriavidus necator* H16 for enhanced lithoautotrophic poly(3-hydroxybutyrate) production from CO₂[J]. Microbial Cell Factories, 2022, 21(1): 231.
- [75] Zhang Y W, Zhou J, Zhang Y C, et al. Auxiliary module promotes the synthesis of carboxysomes *Ine. Coli* to achieve high-efficiency CO₂ assimilation[J]. ACS Synthetic Biology, 2021, 10(4): 707-715.
- [76] Dowaidar M. Synthetic biology of metabolic cycles for enhanced CO₂ capture and sequestration[J]. Bioorganic Chemistry, 2024, 153: 107774.
- [77] Yang Q Y, Guo X X, Liu Y W, et al. Biocatalytic C—C bond formation for one carbon resource utilization[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22(4): 1890.
- [78] Kim S R, Kim S J, Kim S K, et al. *Yeast* metabolic engineering for carbon dioxide fixation and its application[J]. Bioresource Technology, 2022, 346: 126349.
- [79] Guadalupe-Medina V, Wisselink H W, Luttk M A, et al. Carbon dioxide fixation by Calvin-cycle enzymes improves ethanol yield in *Yeast*[J]. Biotechnology for Biofuels, 2013, 6(1): 125.
- [80] Malubhoy Z, Bahia F M, de Valk S C, et al. Carbon dioxide fixation via production of succinic acid from glycerol in engineered *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Microbial Cell Factories, 2022, 21(1): 102.
- [81] Luo S S, Diehl C, He H, et al. Construction and modular implementation of the theta cycle for synthetic CO₂ fixation[J]. Nature Catalysis, 2023, 6(12): 1228-1240.
- [82] Gleizer S, Ben-Nissan R, Bar-On Y M, et al. Conversion of *Escherichia coli* to generate all biomass carbon from CO₂[J]. Cell, 2019, 179(6): 1255-1263.
- [83] Fast A G, Papoutsakis E T. Functional expression of the *Clostridium ljungdahlii* acetyl-coenzyme A synthase in *Clostridium acetobutylicum* as demonstrated by a novel *in vivo* CO exchange activity en route to heterologous installation of a functional Wood-Ljungdahl pathway[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2018, 84(7): e2307-e2317.
- [84] Gassler T, Sauer M, Gasser B, et al. The industrial yeast *Pichia pastoris* is converted from a heterotroph into an autotroph capable of growth on CO₂[J]. Nature Biotechnology, 2020, 38(2): 210-216.
- [85] Xiao S, Fu Q, Li Z, et al. Solar-driven biological inorganic hybrid systems for the production of solar fuels and chemicals from carbon dioxide[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 150: 111375.
- [86] Li T, Huang H W, Wang S B, et al. Recent advances

- in 2D semiconductor nanomaterials for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Nano Research*, 2023, 16(7): 8542-8569.
- [87] Gan Y M, Chai T T, Zhang J, et al. Light-driven CO₂ utilization for chemical production in bacterium biohybrids[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2024, 60: 294-303.
- [88] Nichols E M, Gallagher J J, Liu C, et al. Hybrid bioinorganic approach to solar-to-chemical conversion[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, 112(37): 11461-11466.
- [89] Kornienko N, Zhang J Z, Sakimoto K K, et al. Interfacing nature's catalytic machinery with synthetic materials for semi-artificial photosynthesis[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(10): 890-899.
- [90] Song J, Lin H C, Zhao G Z, et al. Photocatalytic material-microorganism hybrid system and its application—A review[J]. *Micromachines*, 2022, 13(6): 861.
- [91] Wu N, Xing M Y, Li Y F, et al. Recent advances in microbe-photocatalyst hybrid systems for production of bulk chemicals: A review[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2023, 195(2): 1574-1588.
- [92] Liang J, Xiao K M, Wang X Y, et al. Revisiting solar energy flow in nanomaterial-microorganism hybrid systems[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(15): 9081-9112.
- [93] Yang Y, Liu L N, Tian H N, et al. Making the connections: Physical and electric interactions in biohybrid photosynthetic systems[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(1): 435-439.
- [94] Kumar S, Tripathi A, Chakraborty I, et al. Engineered nanomaterials for carbon capture and bioenergy production in microbial electrochemical technologies: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 389: 129809.
- [95] Zeng Y, Zhou X, Qi R L, et al. Photoactive conjugated polymer based hybrid biosystems for enhancing *Cyanobacterial photosynthesis* and regulating redox state of protein[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(8): 2007814.
- [96] Wang B, Jiang Z F, Yu J C, et al. Enhanced CO₂ reduction and valuable C₂₊ chemical production by a CdS-photosynthetic hybrid system[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(19): 9296-9301.
- [97] Zhang L, Lovinger G J, Edelstein E K, et al. Catalytic conjunctive cross-coupling enabled by metal-induced metallate rearrangement[J]. *Science*, 2016, 351(6268): 70-74.
- [98] Xu M Y, Tremblay P, Jiang L L, et al. Stimulating bioplastic production with light energy by coupling *Ralstonia eutropha* with the photocatalyst graphitic carbon nitride[J]. *Green Chemistry: An International Journal and Green Chemistry Resource*, 2019, 21(9): 2392-2400.
- [99] Zhang H J, Casadevall C, van Wonderen J H, et al. Rational design of covalent multiheme cytochrome carbon dot biohybrids for photoinduced electron transfer[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(40): 2302204.
- [100] Kees E D, Pendleton A R, Paquette C M, et al. Secreted flavin cofactors for anaerobic respiration of fumarate and urocanate by *Shewanella oneidensis*: Cost and role[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2019, 85(16): e00852-19.
- [101] Chen J J, Chen W, He H, et al. Manipulation of microbial extracellular electron transfer by changing molecular structure of phenazine-type redox mediators [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2): 1033-1039.
- [102] Mevers E, Su L, Pishchany G, et al. An elusive electron shuttle from a facultative anaerobe[J]. *Elife*, 2019, 8: e48054.
- [103] Ma J Y, Yan Z, Sun X D, et al. A hybrid photocatalytic system enables direct glucose utilization for methanogenesis[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2024, 121(4): e2317058121.
- [104] Liu X, Huang L Y, Rensing C, et al. Syntrophic interspecies electron transfer drives carbon fixation and growth by *Rhodospseudomonas palustris* under dark, anoxic conditions[J]. *Science Advances*, 2021, 7(27): eabh1852.
- [105] Zhang K J, Li R J, Chen J X, et al. Biohybrids of twinning Cd_{0.8}Zn_{0.2}S nanoparticles and *Sporomusa ovata* for efficient solar-driven reduction of CO₂ to acetate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342: 123375.
- [106] Liu C, Gallagher J J, Sakimoto K K, et al. Nanowire bacteria hybrids for unassisted solar carbon dioxide fixation to value-added chemicals[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3634-3639.
- [107] Dai Y, Li H, Wang Y, et al. Zn-doped CaFeO₃ perovskite-derived high performed catalyst on oxygen reduction reaction in microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 489: 229498.
- [108] Thatikayala D, Min B. Copper ferrite supported re-

- duced graphene oxide as cathode materials to enhance microbial electrosynthesis of volatile fatty acids from CO₂[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 768: 144477.
- [109] Ding Y C, Bertram J R, Nagpal P. Utilizing atmospheric carbon dioxide and sunlight in graphene quantum dot-based nano-biohybrid organisms for making carbon-negative and carbon-neutral products[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(46): 53464-53475.
- [110] Ding Y C, Bertram J R, Eckert C, et al. Nanorg microbial factories: Light-driven renewable biochemical synthesis using quantum dot-bacteria nanobiohybrids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(26): 10272-10282.
- [111] Chen F Q, Yang N, Huang X M, et al. Carbon dots alleviate photoinhibition and enhance photosynthesis in *Chlorella pyrenoidosa*[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 507: 160429.
- [112] Ding Y, Xu H, Xu C, et al. A nanomedicine fabricated from gold nanoparticles decorated metal organic framework for cascade chemo/chemodynamic cancer therapy[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(17): 2001060.
- [113] Qiu J F, Ahmad F, Ma J X, et al. From synthesis to applications of biomolecule-protected luminescent gold nanoclusters[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2024, 416(17): 3923-3944.
- [114] Zhang H, Liu H, Tian Z Q, et al. Bacteria photosensitized by intracellular gold nanoclusters for solar fuel production[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(10): 900-905.
- [115] Tremblay P L, Xu M Y, Chen Y M, et al. Nonmetallic abiotic-biological hybrid photocatalyst for visible water splitting and carbon dioxide reduction[J]. *iScience*, 2020, 23(1): 100784.
- [116] Li H, Opgenorth P H, Wernick D G, et al. Integrated electromicrobial conversion of CO₂ to higher alcohols[J]. *Science*, 2012, 335(6076): 1596.
- [117] Jin S, Jeon Y, Jeon M S, et al. Acetogenic bacteria utilize light-driven electrons as an energy source for autotrophic growth[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(9): e2020552118.
- [118] Yu Y J, Pi S S, Ke T, et al. Artificial soil-like material enhances CO₂ bio-valorization into chemicals in gas fermentation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(46): 53488-53497.
- [119] Li H, Opgenorth P H, Wernick D G, et al. Integrated electromicrobial conversion of CO₂ to higher alcohols[J]. *Science*, 2012, 335(6076): 1596.
- [120] He Y, Wang S R, Han X Y, et al. Photosynthesis of acetate by *Sporomusa ovata*-CdS biohybrid system[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(20): 23364-23374.
- [121] Lim J, Choi S Y, Lee J W, et al. Biohybrid CO₂ electrolysis for the direct synthesis of polyesters from CO₂[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023, 120(14): e2221438120.
- [122] Liu Q J, Xu W L, Ding Q R, et al. Engineering *Shewanella oneidensis* carbon felt biohybrid electrode decorated with bacterial cellulose aerogel electropolymerized anthraquinone to boost energy and chemicals production[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(39): 2407599.
- [123] Yu W, Pavliuk M V, Liu A J, et al. Photosynthetic polymer dots bacteria biohybrid system based on transmembrane electron transport for fixing CO₂ into poly-3-hydroxybutyrate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(1): 2183-2191.
- [124] Zhang Z Y, Li F, Cao Y X, et al. Electricity-driven 7 α -hydroxylation of a steroid catalyzed by a cytochrome p450 monooxygenase in engineered *Yeast*[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(18): 4877-4887.
- [125] Honda Y, Hagiwara H, Ida S, et al. Application to photocatalytic H₂ production of a whole cell reaction by *Recombinantescherichia coli* cells expressing [FeFe]-hydrogenase and maturases genes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(28): 8045-8048.
- [126] Honda Y, Watanabe M, Hagiwara H, et al. Inorganic/whole-cell biohybrid photocatalyst for highly efficient hydrogen production from water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 210: 400-406.
- [127] Wang X Y, Zhang J C, Li K, et al. Photocatalyst-mineralized biofilms as living bio-abiotic interfaces for single enzyme to whole-cell photocatalytic applications[J]. *Science Advances*, 2022, 8(18): eabm7665.

(责任编辑: 田 军)