

# 自然光合与人工光合杂化体系研究进展

王旺银, 张亚静, 李灿\*

中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 洁净能源国家实验室(筹),  
大连 116023

**摘要** 基于人工和自然光合成中的科学问题, 概述了光合作用中光能转化以及 CO<sub>2</sub> 固定过程, 并综述了光合膜蛋白、酶催化和全细胞耦合的自然-人工杂化光合体系的研究进展。提出通过自然与人工光合体系之耦合, 认识和学习自然光合作用中太阳能转化的基础科学, 从结构仿生与功能仿生两方面道法自然, 发展高效的人工光合成体系。

**关键词** 光合作用; 人工光合成; 太阳燃料

随着现代社会的快速发展, 人类对化石能源的需求量与日俱增, 随之而来的能源短缺和环境污染等问题也日益突出。有限的化石能源逐渐枯竭, 燃烧排放的 CO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 等废气导致全球气候变暖和空气污染, 这些问题正在严重威胁着人类的生存和发展, 已经引起了世界各国政府和科学家的高度关注。在中国的能源结构中, 煤炭消耗比例较高, 粗犷的燃烧利用造成了雾霾等更为严重的环境问题。因此, 开发清洁可再生能源以支撑人类社会的可持续发展已经迫在眉睫。

取之不尽、用之不竭的太阳能是最理想的可再生能源之一。利用太阳能生产清洁可储存的太阳

燃料, 受到世界各国科学家的广泛关注。一般来说, 太阳燃料是指以化学能形式被转化的可储存和运输的太阳能。由于 H<sub>2</sub> 具有能量密度大、燃烧效率高优点, 且燃烧产物只有水, 洁净无排放, 因此被认为是最佳的太阳燃料, 在未来能源发展中具有不可替代的地位。如何将太阳能有效地转化为化学能, 是生产太阳燃料的关键所在。自然界中的光合作用是生物圈的能量之源, 是转化和利用太阳能的典范, 在该过程中, 太阳能被高效地转化为化学能, 储存在由水和 CO<sub>2</sub> 转化的生物质中, 同时放出 O<sub>2</sub>。近年来, 化学家向自然学习, 从生物光合作用原理中受到启发, 提出了人工光合作用, 即通过构

收稿日期: 2020-09-14; 修回日期: 2020-10-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21633010); 中国科学院战略性先导专项(XDB17000000); 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDY-SSW-JSC023); 国家重点研发计划项目(2019YFA0904604)

作者简介: 王旺银, 副研究员, 研究方向为人工光合成, 电子信箱: wywang@dicp.ac.cn; 李灿(通信作者), 研究员, 中国科学院院士, 研究方向为催化材料、催化反应和光谱表征, 电子信箱: canli@dicp.ac.cn

引用格式: 王旺银, 张亚静, 李灿. 自然光合与人工光合杂化体系研究进展[J]. 科技导报, 2020, 38(23): 94-104; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.23.010

建高效的人工光催化体系或光电催化体系,发展太阳能分解水制氢技术及转化 $\text{CO}_2$ 制备碳氢燃料技术,将太阳能转化为化学能,生产太阳燃料<sup>[1]</sup>。人工光合作用是目前洁净能源领域中非常具有吸引力和挑战性的研究方向<sup>[2]</sup>,是从根本上解决能源和环境问题的有效策略之一<sup>[3]</sup>。

目前,对于人工光合作用的研究仍然集中在基础研究层面上,还有许多关键的科学问题亟待解决。光催化材料的光吸收和光激发、光生电荷的分离和转移、电子和空穴的表面反应,这些基本而复杂的步骤共同决定了太阳能转化效率。水分解反应被认为是利用太阳能制氢的直接而有效的手段。水分解反应可以分成水氧化产氧和质子还原产氢2个半反应。其中,水氧化反应为质子还原反应提供了电子和质子,反应同时伴随着吉布斯自由能的升高,是热力学爬坡反应,并且反应中涉及多电子、多步骤的催化反应过程,因此是水分解反应的关键,也是目前水分解研究中的瓶颈<sup>[4]</sup>。此外,在捕光材料和助催化剂共同构成的光催化体系中,光生电荷不能被有效转移和利用也是限制分解水效率的重要因素之一。自然光合作用中不仅蕴含着高效的太阳能转化机理,也提供了可被直接利用的光合作用酶及光合细胞。如何学习和借鉴光合作用的工作原理,以及将生物光合组分应用在自然-人工光合耦合体系中,对进一步认识及提高人工光合作用具有促进作用。

## 1 自然光合作用

### 1.1 概述

光合作用是光合生物利用太阳能将无机物 $\text{CO}_2$ 和水转化成有机物碳水化合物并释放 $\text{O}_2$ 的过程,是地球上一切生命生存和发展的基础。因此,它也被称为“地球上最重要的化学反应”。在光合作用中,光能被转化为化学能储存在碳水化合物中,是一个重要的能量转化和物质合成过程。

光合作用主要发生在叶绿体中。叶绿体内部由基质和类囊体组成。在光合作用中与太阳能转化直接相关的过程发生在叶绿体的类囊体膜上,而

固定 $\text{CO}_2$ 的酶催化反应过程(卡尔文循环)发生在叶绿体基质中。在类囊体膜上广泛镶嵌着进行光合作用的4种光合膜蛋白:光系统II(photosystem II, PSII)、光系统I(photosystem I, PSI)、细胞色素 $b_6f$ (Cytochrome  $b_6f$ )和ATP合酶(ATP synthase)。这些光合蛋白都是一种超分子蛋白复合体,在其蛋白主体结构上结合了大量光合作用中所需要的色素、电子传递辅因子和酶类等。这些光合蛋白各有分工,协同作用,共同完成了光合作用中的光化学反应过程。光合作用一般可以分为以下4个基本过程:(1)原初光反应,包括太阳光能的捕获与传递,反应中心发生光反应形成电荷分离态;(2)光驱动水氧化,即水被氧化产生 $\text{O}_2$ 同时释放出质子;(3)同化力形成,即光系统之间的电子传递及耦合的磷酸化反应形成同化力还原型辅酶II(NADPH)和三磷酸腺苷(ATP);(4)碳同化作用,即利用同化力NADPH和ATP,通过卡尔文循环将 $\text{CO}_2$ 转化为碳水化合物。其中,原初光反应、光驱动水氧化和同化力的形成是在类囊体膜蛋白上发生的,与光直接有关,又被称为光合作用的光反应阶段;而碳同化过程是发生在叶绿体间质中的酶催化反应,不需要光的参与,被称为光合作用的暗反应阶段。

光合作用研究领域的核心问题之一是光合作用中高效吸能、传能的分子机理和能量转化的酶催化反应机理。现已确定光合作用光能的吸收、传递和转化均是在具有一定分子排列及空间构像、镶嵌在光合膜上的捕光及反应中心色素蛋白复合体中高效进行的。

### 1.2 原初光化学能转化过程

原初光能转化过程是光合作用的首要及核心过程。太阳光被捕光色素分子吸收后,能量被进一步传递到光合蛋白光系统II和光系统I中的反应中心,引发原初光化学反应,发生电荷分离,形成一个强氧化性的光生空穴和一个强还原性的光生电子,将光能转化为电势,这是光能直接参与的反应。在PSII的反应中心,光生的空穴传递到放氧中心参与水的氧化反应,电子传递到末端受体质体醌。质体醌脱离PSII穿梭至细胞色素 $b_6f$ 供出电子,同时将质子由类囊体膜外转移到内腔,电子继

续传递到质体蓝素,作为PSI的电子供体。PSI发生光化学反应,产生强还原性的电子传递到受体铁氧还蛋白,将辅酶II(NADP<sup>+</sup>)还原,生成还原态辅酶II(NADPH)。伴随着电子传递的进行,在类囊体膜内外产生质子梯度,驱动ATP合酶光合磷酸化合成ATP。综上所述,光合蛋白PSII和PSI在类囊体膜上发生光反应及一系列电子传递过程,最终合成ATP和NADPH这2种生物代谢中重要的能量载体(图1)。

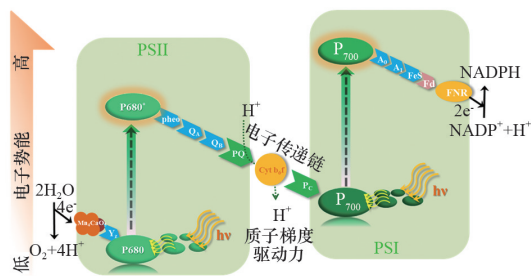


图1 光合电子传递Z链

进行光化学反应的膜蛋白复合物(PSII和PSI)由多个蛋白亚基和大量辅助因子以特定的分子排列形成精密而复杂的空间结构,解析其结构与功能是阐明光合作用光能吸收、传递和转化等微观机理的基础,是进行人工模拟光合作用的重要依据。近年来,对PSII和PSI及其捕光复合物结构的解析,以及PSII光合水氧化反应机理的研究取得了突破性进展。PSII蛋白结构的解析是揭示水分解反应过程的基础。利用X射线晶体衍射和冷冻电镜技术,可以获得高分辨的蛋白晶体结构。水是热力学非常稳定的物质,其氧化反应的吉布斯自由能变( $\Delta G^0$ )为237 KJ/mol,是一个热力学爬坡反应,其中涉及到4电子转移及氧-氧键的形成,是一个非常复杂的反应<sup>[5-6]</sup>。水的氧化反应由光系统II中的放氧中心(oxygen-evolving center, OEC)Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>团簇催化完成。对OEC结构的研究长久以来一直受到科学家的关注。沈建仁在OEC晶体结构解析及水氧化机理研究方面取得了许多重要的进展。2011年,沈建仁课题组<sup>[7]</sup>首次解析了蓝藻光系统II二聚体1.9 Å分辨率的晶体结构,从原子水平上首次清晰地揭示了PSII的核心水裂解催化中心的组

成和几何结构。通过无照射破坏的X-射线自由电子激光(XFEL)技术对PSII水氧化中心的结构进一步的分析,这一创造性成果为理解PSII的结构与功能提供了重要依据,对阐明光合水氧化机理,得出O=O键的形成机制具有重要的意义<sup>[8-9]</sup>。

### 1.3 CO<sub>2</sub>的固定

光合作用的暗反应发生在叶绿体基质中。CO<sub>2</sub>通过卡尔文循环(还原性磷酸戊糖途径)被吸收转化为有机碳,这是植物将无机碳净转化为糖类的唯一途径。卡尔文循环可以分为3个步骤(图2):(1)1分子核酮糖-1,5-二磷酸(ribulose-1,5-bisphosphate, RuBP)与1分子二氧化碳经核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶/加氧酶(ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase, rubisco)反应生成2分子3-磷酸甘油酸(3-phosphoglyceric acid, 3-PGA)(CO<sub>2</sub>固定);(2)3-磷酸甘油酸还原为3-磷酸甘油醛(glyceraldehyde-3-phosphate, G3P)(3-PGA还原);(3)3-磷酸甘油醛重新生成核酮糖-1,5-二磷酸(RuBP再生)。在这个循环中,每3个CO<sub>2</sub>分子固定后产生的丙糖磷酸分子(又称三碳糖磷酸,是3-磷酸甘油醛和二羟丙酮磷酸的平衡混合物)比用来再生3个核酮糖-1,5-二磷酸所需要的丙糖磷酸分子要多出1个,因此就有1个丙糖磷酸分子被运转出叶绿体参与蔗糖的合成。

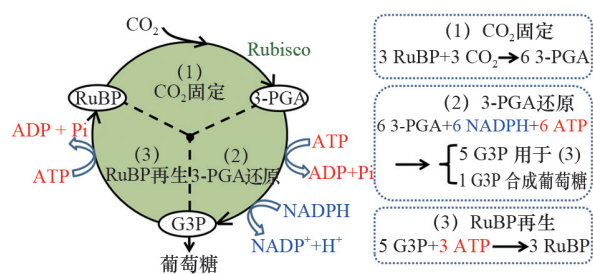


图2 光合作用中CO<sub>2</sub>固定的卡尔文循环

卡尔文循环过程需要还原力NADPH和ATP。每3分子CO<sub>2</sub>同化净生成1分子丙糖磷酸的过程需要9分子ATP和6分子的NADPH。



卡尔文循环产生的丙糖磷酸,最终会通过一种

用二氢丙酮磷酸交换无机磷酸盐的丙糖磷酸转运蛋白离开叶绿体,进入胞质溶胶中合成葡萄糖和蔗糖。

CO<sub>2</sub>可通过卡尔文循环被固定转化为有机物,从而为地球上的大多数生物提供物质基础和能量基础。随着生命科技的不断发展,科学家们发现除了卡尔文循环,在一些自养/异养微生物中还存在其他固碳途径,例如还原性三羧酸循环(reductive tricarboxylic acid cycle, reductive TCA cycle)、还原性乙酰辅酶A途径(reductive acetyl CoA pathway, 又称 Wood-Ljungdahl pathway)等。还原性三羧酸循环又称逆三羧酸循环,与三羧酸循环的逆反应相似,存在于绿硫细菌等厌氧性自养微生物中。每循环一次,固定4分子CO<sub>2</sub>,合成1分子草酰乙酸,消耗3分子ATP,2分子NADH和1分子FADH<sub>2</sub>。还原性乙酰辅酶A途径是产乙酸菌、硫酸盐还原菌和产甲烷菌等细菌在厌氧条件对CO<sub>2</sub>进行固定的一条途径,因为它只以2分子的CO<sub>2</sub>即能合成的乙酸,因此可能是生命形成初期重要的合成有机物的方式。另外以一碳资源,如甲酸和甲醇为原料,通过合成生物学方法开发新的代谢途径,产生高附加值化学品的研究也受到了越来越多的关注<sup>[10]</sup>。这些固碳途径的研究发现大大拓宽了生物固碳领域,同时也对人工光合成固碳体系研究具有指示性意义<sup>[11]</sup>。

## 2 自然-人工光合作用杂化体系

在自然光合作用中,由太阳能到最终物质能的转化效率虽然比较低(蓝细菌<7%、高等植物约1%)<sup>[9]</sup>,但是自然提供了非常高效的太阳能转化系统:PSII蛋白在温和条件下催化太阳能水氧化反应,可以源源不断地提供质子和电子,而PSI则能产生寿命电荷分离态P<sub>700</sub><sup>+</sup>F<sub>B</sub><sup>-</sup>(60 ms)和具有强还原力的F<sub>B</sub>(-580 mV vs NHE,相对于标准氢电极为参考),足以在中性条件下驱动质子还原产生H<sub>2</sub>(P<sub>700</sub>为PSI反应中心叶绿素a分子,F<sub>B</sub>为连接在PSI蛋白亚基上的[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]团簇。P<sub>700</sub>受光激发生成光生空穴P<sub>700</sub><sup>+</sup>,光生电子传递至F<sub>B</sub>形成F<sub>B</sub><sup>-</sup>,即电荷分离态P<sub>700</sub><sup>+</sup>F<sub>B</sub><sup>-</sup>)。此外,光合微生物具有易繁殖培育、易

人工变异、耐性强、可实现快速生物质转化等诸多优点。基于以上特点,从发展人工光合作用的角度出发,光合蛋白及光合微生物被认为是一类新型的太阳能转化材料,受到了科学家的广泛关注<sup>[12-17]</sup>。与此同时,随着人工光合成研究的不断深入,太阳能利用率得到了显著提高。尽管人工光催化剂等材料在捕光方面已经取得了很大优势,但其在固定CO<sub>2</sub>方面明显劣于生物固碳。因此,为解决现有人工光合成对CO<sub>2</sub>还原的局限,用户从自然光合作用中获得启发,通过模仿自然光合作用,设想构建一种人工光合成路径,通过利用人工光反应产生的还原力耦合仿生(生物)暗反应实现太阳能驱动CO<sub>2</sub>等小分子合成太阳燃料。因此,构建自然-人工杂化太阳能转化平台为认识和理解自然光合作用、发展高效的人工光合成太阳燃料体系提供了新的研究策略<sup>[18-21]</sup>。

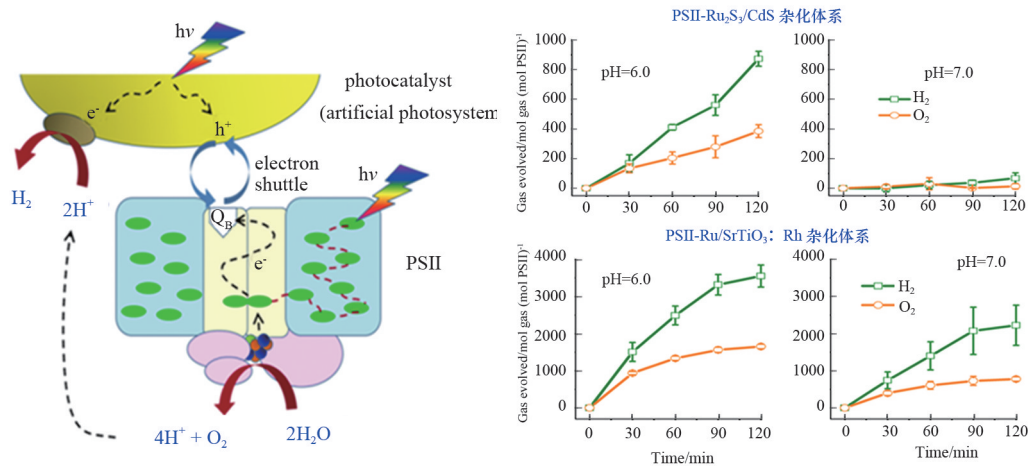
### 2.1 光系统酶(PSII/PSI)-人工杂化体系

PSII酶具有优异的光驱动水氧化性能,基于PSII酶组装的光催化和光电催化太阳能转化体系吸引了越来越多的研究,科学家们发展了许多策略将PSII与电极基底、纳米粒子、氧化还原金属复合物和多孔材料等耦合组装成杂化体系<sup>[22-24]</sup>。

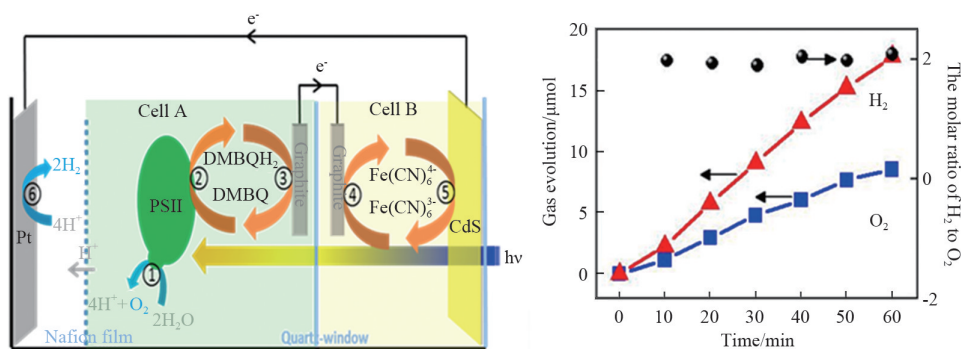
中国科学院大连化学物理研究所李灿研究组基于PSII-人工光催化杂化体系太阳能全分解水做了系统的研究<sup>[25-31]</sup>。该研究组首先将PSII和人工半导体纳米光催化剂自组装,构建了太阳能光催化全分解水杂化体系,实现了太阳光下的全分解水反应(即:2H<sub>2</sub>O→O<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>)。这是国际上第一例在自然和人工光合杂化体系上实现太阳能全分解水制氢的研究报道<sup>[25]</sup>。该研究以高等植物菠菜中分离提取的PSII膜片段为放氧催化剂,氧化还原离子对[Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>]为电子穿梭体,2种无机半导体材料Ru<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdS和Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh为放氢光催化剂,通过自组装的方式在水溶液中构建了2种自然-人工杂化光合体系,在可见光照射下实现了化学计量比的全分解水性能,相同pH条件下,PSII-Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh体系相比PSII-Ru<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdS体系,表现出了更高的分解水放氢和放氧活性(图3(a))<sup>[25]</sup>。在此基础上,又选择具有氧化还原活性的醌的衍生物

分子为电子穿梭体, 构筑了以醌为电子/质子传递体的电子传递链杂化体系。通过模拟自然光合作用中电子转移过程研究太阳能全分解水, 发现分解水反应符合酶催化动力学过程, 其中电子穿梭体发挥了关键作用。基于PSII-半导体粉末杂化光催化分解水体系, 李灿研究组将PSII与人工半导体光电

极耦合, 引入叠层捕光以及双电对传递电子的策略, 进一步开发了光催化-光电催化杂化Z-scheme分解水体系(图3(b))<sup>[27-28]</sup>。这些研究为进一步构建和发展自然-人工杂化的太阳能高效光合体系提供了思路。



(a) 自然-人工光合杂化体系太阳能全分解水



(b) 自然-人工杂化光电化学池体系太阳能全分解水

图3 太阳能全分解水体系

在一些生物中, PSI的电子被转移给氢化酶, 用来还原质子生成 $H_2$ , 但是氢化酶在 $O_2$ 存在下易于失活。近年来, 将分离的PSI与人工催化剂耦合构建光催化产氢体系取得了很大进展<sup>[32-35]</sup>。Barry研究组<sup>[32]</sup>2010年从蓝细菌中分离制备了高纯度的PSI蛋白与纳米Pt粒子组装在一起构建了光催化产氢杂化体系(图4(a)<sup>[32]</sup>)。该体系以抗坏血酸为牺牲试剂, 在光照时具有稳定的产氢活性, 可以在 $55\text{ }^\circ\text{C}$

的温度下稳定达到 $85\text{ d}$ <sup>[32]</sup>。科学家还将从生物中分离出来的PSI和PSII一起构造有效的光电转化体系<sup>[16, 36-37]</sup>。Reisner研究组<sup>[38]</sup>在PSII杂化的光电体系研究中取得较大进展, 将PSII和多孔的氧化铟(indium tin oxide, ITO)组装成杂化光阳极, 光照时产生光电流。在此基础上, 他们将PSII和氢化酶分别组装成阳极和阴极(图4(b)), 实现了光电分解水<sup>[39]</sup>。

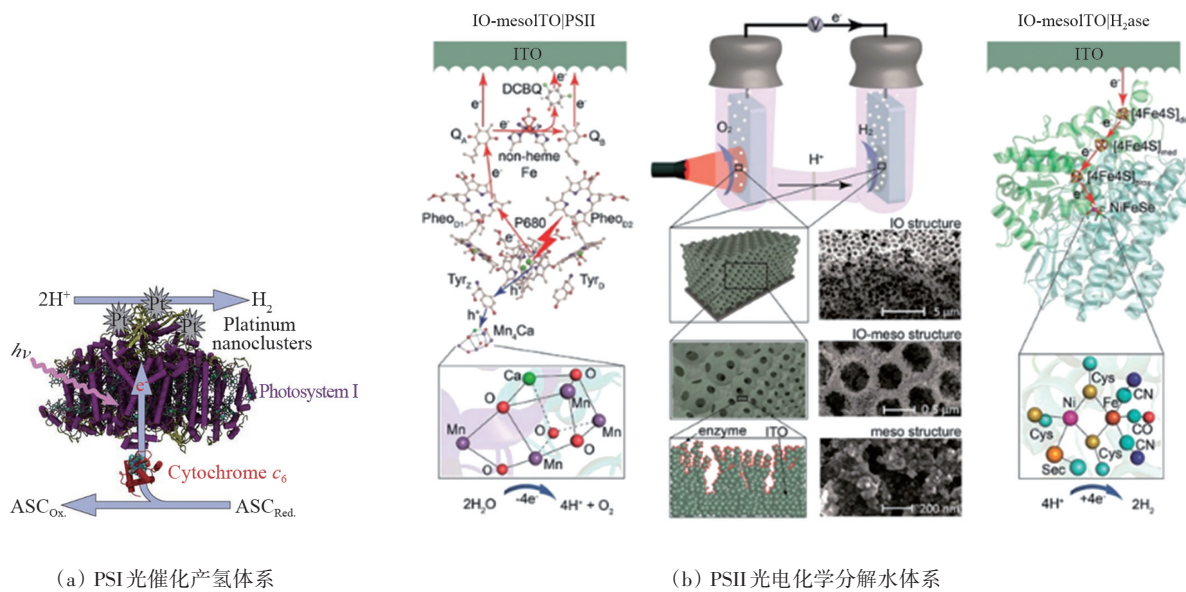


图4 基于光合蛋白的太阳能转化体系

## 2.2 人工光合-酶催化杂化体系

人工光合-酶催化杂化体系受到了更多关注。人工光催化剂可捕获太阳光发生电荷分离,将光能转化为电化学势,产生的还原力可耦合各种氧化还原酶,利用酶催化的优势,实现高选择性的复杂氧化还原反应。近年来,国内外学者在这类杂化体系上做出一系列研究进展,例如与燃料制取有关的产氢、 $\text{CO}_2$ 还原、氮还原反应<sup>[40]</sup>,还有有机小分子的选择性氧化与还原等。

通过光生电子再生辅酶(NAD(P)H)实现人工光反应与酶催化反应耦合,是这类杂化体系最基本的策略。问题就在于如何高效地光催化再生辅酶分子,并减少生物-无机界面的相互作用<sup>[41]</sup>。铑基分子催化剂 $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 作为最经典的人工催化剂和电子介体,可将NADH依赖型脱氢酶与光催化体系耦合,从而实现光驱动 $\text{CO}_2$ 还原到甲醇。2014年, Jin-Ook Baeg 课题组将甲酸、甲醛、甲醇3种脱氢酶与光催化NADH再生体系耦合,把 $\text{CO}_2$ 通过三步酶催化反应还原为甲醇(图5(a))<sup>[42]</sup>,不足的是以三乙醇胺(TEOA)为电子供体。Park 研究组<sup>[43-44]</sup>通过建立酶催化PEC平台用于光合固碳研究。构筑光电化学Z-scheme体系,在阳极确定水氧化,在阴极利用水氧化传递的电子还原 $\text{NAD}^+$ 到

NADH,并与甲酸、甲醛和甲醇脱氢酶的三级酶耦合可进一步将 $\text{CO}_2$ 还原为甲醇,该杂化体系利用太阳能和水,实现了甲醇的合成(图5(b))<sup>[43]</sup>。通过构建有效的酶基光催化杂化体系,提供了一种光催化 $\text{CO}_2$ 选择性生产甲醇的策略<sup>[41,45]</sup>。

光合作用的暗反应是利用NADPH和ATP通过卡尔文循环固碳,模拟自然光合固碳途径,发展新的 $\text{CO}_2$ 还原体系是研究的前沿和热点。生物体的代谢活动是通过丰富多样的酶催化反应实现的,随着代谢组学、合成生物学的发展,利用酶构造全新的人工 $\text{CO}_2$ 固定体系已经实现。如图5(c), Miller 等<sup>[46]</sup>发展了一条全酶的固碳循环体系,并利用微流控技术将类囊体膜制备成细胞尺寸的微球,结合人工的固碳途径,模拟叶绿体结构和功能,实现了光驱动还原 $\text{CO}_2$ 产生有机酸的反应。这不仅对发展合成生物学有重要意义,同时也启发人工光合成方向的推进。

## 2.3 人工光合-微生物杂化体系

将具有生物相容性的无机纳米器件和生物系统结合构建杂化体系是发展利用水、 $\text{CO}_2$ 和太阳能合成化学品的理想途径<sup>[47]</sup>。Nocera 研究组<sup>[48-49]</sup>发展了一种耦合光伏电解水与微生物固碳的方法,利用微生物的自身代谢途径将 $\text{H}_2$ 和 $\text{CO}_2$ ( $\text{N}_2$ )转化为生

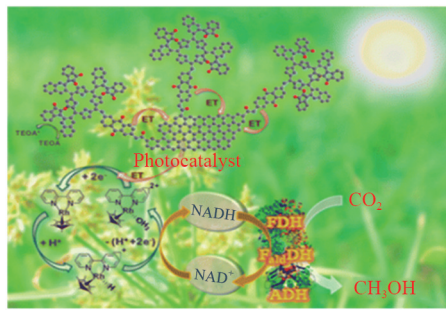
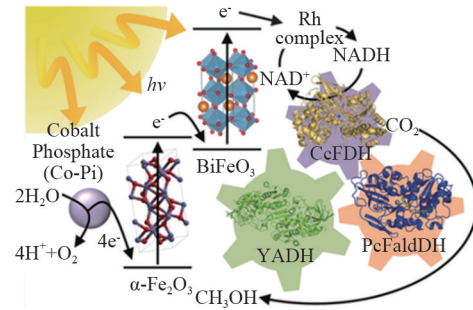
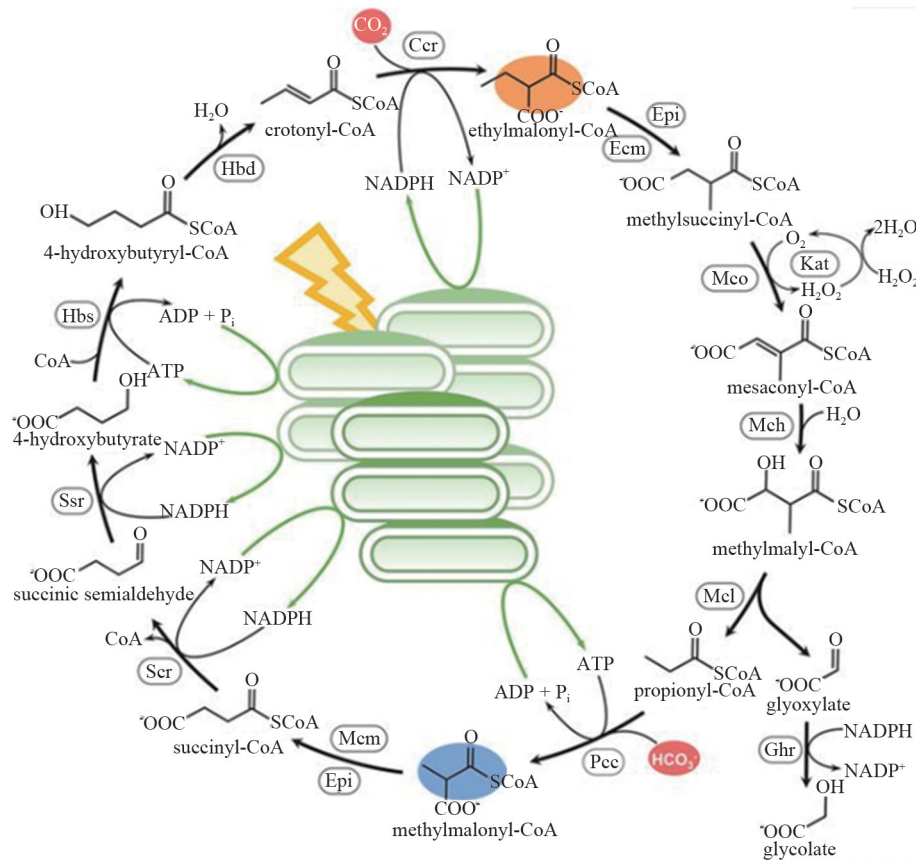
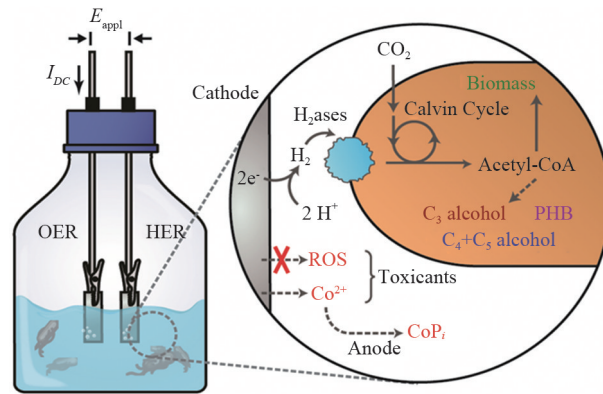
(a) 光催化-酶催化体系还原CO<sub>2</sub>为甲醇(b) 光电催化-酶催化杂化体系还原CO<sub>2</sub>为甲醇(c) 仿生叶绿体体系光驱动CO<sub>2</sub>固定合成有机酸

图5 人工光合-酶催化杂化体系

物质和多种有机物。该研究组人员开发了一个对细胞无毒且可降低水分解过电位的生物相容性催化剂体系(图6(a)<sup>[49]</sup>),以及生物相容的分解水电催化剂材料,构筑了Co-PiCoPi/R.*eutropha*电解水-生物杂化系统,利用CO<sub>2</sub>和分解水产生的H<sub>2</sub>合成醇类化学品,体系与光伏电池耦合可得到10%的光合转化效率。

杨培东研究组<sup>[50-53]</sup>围绕光合半导体-生物杂化体系开展了系列研究,在人工光合成方向取得了许多优异成果。该课题组设计了一个无机-生物光合杂化体系(图6(b)<sup>[51]</sup>),通过细菌*Moorella thermoacetica*诱导CdS纳米颗粒的生物沉淀<sup>[51]</sup>。在光照下,CdS捕获光能产生电子-空穴对,光生电子在无机生物界面发生了转移,传递给细菌细胞膜上相关



(a) 电解水-生物固碳杂化体系

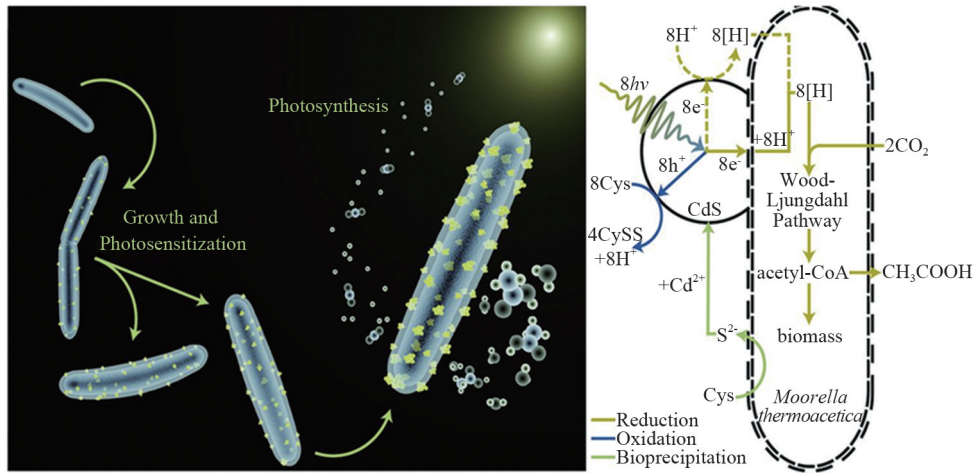
(b) *M. thermoacetica*-CdS生物-无机光合杂化体系

图6 2种杂化体系

的电子受体,空穴氧化牺牲剂半胱氨酸,生物细胞接受来自CdS的光生电子,用作还原力,通过细菌自身的Wood-Ljungdahl代谢途径将 $\text{CO}_2$ 转化为乙酸,实现了无机光催化剂与生物体系的直接界面电子传输,并驱动 $\text{CO}_2$ 的固定。在此基础上该团队又构建了金纳米簇-*Moorella thermoacetica*胞内电子转移的光合杂化体系<sup>[54]</sup>。

### 3 结论

光合作用是自然进化选择的结果,光合蛋白PSII和PSI具有精巧的结构和高效的太阳能转化方式,对光合蛋白结构、作用机理及其应用的研究对

于人工转化利用太阳能具有指导性意义。人工光合作用的研究目前还处于基础研究阶段,对其中基本的物理化学反应机理还不甚清楚,太阳能转化效率由光吸收效率、电荷分离效率和表面反应效率共同决定,与自然光反应中的太阳能转化效率相差甚远,但人工半导体光催化剂也具有消光系数高、吸光范围可调、结构稳定、反应寿命长等优点。因此,将光合作用酶、类囊体膜、光合细菌及其他光合结构单元和人工光合作用单元结合起来,组装成自然-人工光合杂化体系,可实现优势互补、相互促进,这类研究对揭示生物光合的奥秘和构建高效的人工光合体系都具有独特的意义。

随着生物科学及现代仪器技术的发展,人们对

于自然光合作用中各个过程的理解必将更加清晰, 这些作用原理也将直接指导人工光合作用研究, 而材料科学、纳米技术、物理化学等各学科的发展也必将使人工光合作用的研究领域更加广泛与活跃。人工光合作用的研究旨在解决日益严重的能源及生态问题, 人工光合成研究可以从结构仿生与功能仿生 2 个基本方面入手, 从研究自然光合作用到进行人工光合成, 认识自然、道法自然、超越自然, 实现将太阳能转化为清洁能源的美好愿景。

### 参考文献(References)

- [1] Gust D, Moore T A, Moore A L. Solar fuels via artificial photosynthesis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(12): 1890–1898.
- [2] Lewis N S, Nocera D G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization[J]. *PNAS*, 2006, 103(43): 15729–15735.
- [3] Blankenship R E, Tiede D M, Barber J, et al. Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement[J]. *Science*, 2011, 332(6031): 805–809.
- [4] Hurst J K. In pursuit of water oxidation catalysts for solar fuel production[J]. *Science*, 2010, 328(5976): 315–316.
- [5] Cox N, Pantazis D A, Neese F, et al. Biological water oxidation[J]. *Accounts of Chemical Research*. 2013, 46(7): 1588–1596.
- [6] Cox N, Retegan M, Neese F, et al. Electronic structure of the oxygen-evolving complex in photosystem II prior to O—O bond formation[J]. *Science*, 2014, 345(6198): 804–808.
- [7] Umena Y, Kawakami K, Shen J R, et al. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å [J]. *Nature*, 2011, 473(7345): 55–60.
- [8] Suga M, Akita F, Hirata K, et al. Native structure of photosystem II at 1.95 Å resolution viewed by femtosecond X-ray pulses[J]. *Nature*, 2015, 517(7532): 99–103.
- [9] Suga M, Akita F, Sugahara M, et al. Light-induced structural changes and the site of O=O bond formation in PSII caught by XFEL[J]. *Nature*, 2017, 543(7643): 131–135.
- [10] Kim S, Lindner S N, Aslan S, et al. Growth of *E. coli* on formate and methanol via the reductive glycine pathway [J]. *Nature Chemical Biology*, 2020, 16: 538–545.
- [11] Zhao T T, Feng G H, Chen W, et al. Artificial bioconversion of carbon dioxide[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(10): 1421–1437.
- [12] Janzen A F, Seibert M. Photoelectrochemical conversion using reaction-centre electrodes[J]. *Nature*, 1980, 286(5773): 584–585.
- [13] Yehezkeili O, Tel-Vered R, Michaeli D, et al. Photosynthetic reaction center-functionalized electrodes for photo-bioelectrochemical cells[J]. *Photosynthesis Research*, 2014, 120(1/2): 71–85.
- [14] Kato M, Zhang J Z, Paul N, et al. Protein film photoelectrochemistry of the water oxidation enzyme photosystem II[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 6485–6497.
- [15] Pinhassi R I, Kallmann D, Saper G, et al. Hybrid bio-photo-electro-chemical cells for solar water splitting[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12552.
- [16] Yehezkeili O, Tel-Vered R, Michaeli D, et al. Photosystem I (PSI)/Photosystem II (PSII)-based photo-bioelectrochemical cells revealing directional generation of photocurrents[J]. *Small*, 2013, 9(17): 2970–2978.
- [17] Wang F, Liu X, Willner I. Integration of photoswitchable proteins, photosynthetic reaction centers and semiconductor/biomolecule hybrids with electrode supports for optobioelectronic applications[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(3): 349–377.
- [18] Zhang C, Chen C, Dong H, et al. A synthetic Mn<sub>4</sub>Ca-cluster mimicking the oxygen-evolving center of photosynthesis[J]. *Science*, 2015, 348(6235): 690–693.
- [19] Dismukes G C, Brimblecombe R, Felton G A, et al. Development of bioinspired Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-cubane water oxidation catalysts: Lessons from photosynthesis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(12): 1935–1943.
- [20] Cestellos-Blanco S, Zhang H, Kim J M, et al. Photosynthetic semiconductor biohybrids for solar-driven biocatalysis[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(3): 245–255.
- [21] 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.
- [22] Noji T, Suzuki H, Gotoh T, et al. Photosystem II-gold nanoparticle conjugate as a nanodevice for the development of artificial light-driven water-splitting systems[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(19): 2448–2452.

- [23] Ulas G, Brudvig G W. Redirecting electron transfer in photosystem II from water to redox-active metal complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(34): 13260–13263.
- [24] Cai P, Feng X Y, Fei J B, et al. Co-assembly of photosystem II/reduced graphene oxide multilayered biohybrid films for enhanced photocurrent[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(25): 10908–10911.
- [25] Wang W Y, Chen J, Li C, et al. Achieving solar overall water splitting with hybrid photosystems of photosystem II and artificial photocatalysts[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4647.
- [26] Wang W, Wang Z, Zhu Q, et al. Direct electron transfer from photosystem II to hematite in a hybrid photoelectrochemical cell[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(95): 16952–16955.
- [27] Wang W Y, Wang H Z, Zhu Q J, et al. Spatially separated photosystem II and a silicon photoelectrochemical cell for overall water splitting: A natural-artificial photosynthetic hybrid[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(32): 9229–9233.
- [28] Li Z, Wang W Y, Ding C M, et al. Biomimetic electron transport via multiredox shuttles from photosystem II to a photoelectrochemical cell for solar water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(3): 765–771.
- [29] Wang W, Li Z, Chen J, et al. Crucial roles of electron-proton transport relay in the photosystem II-photocatalytic hybrid system for overall water splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(5): 2605–2612.
- [30] Li Z, Qi Y, Wang W, et al. Blocking backward reaction on hydrogen evolution cocatalyst in a photosystem II hybrid Z-scheme water splitting system[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(4): 486–494.
- [31] Li Z, Wang W Y, Liao S, et al. Integrating a redox flow battery into a Z-scheme water splitting system for enhancing the solar energy conversion efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(2): 631–639.
- [32] Iwuchukwu I J, Vaughn M, Myers N, et al. Self-organized photosynthetic nanoparticle for cell-free hydrogen production[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(1): 73–79.
- [33] Utschig L M, Silver S C, Mulfort K L, et al. Nature-driven photochemistry for catalytic solar hydrogen production: A photosystem I-transition metal catalyst hybrid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(41): 16334–16337.
- [34] Lubner C E, Grimme R, Bryant D A, et al. Wiring photosystem I for direct solar hydrogen production[J]. *Biochemistry*, 2010, 49(3): 404–414.
- [35] Kalyanasundaram K, Graetzel M. Artificial photosynthesis: biomimetic approaches to solar energy conversion and storage[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2010, 21(3): 298–310.
- [36] Efrati A, Tel-Vered R, Michaeli D, et al. Cytochrome c-coupled photosystem I and photosystem II (PSI/PSII) photo-bioelectrochemical cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(10): 2950–2956.
- [37] Kothe T, Plumeré N, Badura A, et al. Combination of a photosystem I-based photocathode and a photosystem 2-based photoanode to a Z-scheme mimic for biophotovoltaic applications[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(52): 14233–14236.
- [38] Kato M, Cardona T, Rutherford A W, et al. Photoelectrochemical water oxidation with photosystem II integrated in a mesoporous indium-tin oxide electrode[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(20): 8332–8335.
- [39] Mersch D, Lee C Y, Zhang J Z, et al. Wiring of photosystem II to hydrogenase for photoelectrochemical water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(26): 8541–8549.
- [40] Brown K A, Harris D F, Wilker M B, et al. Light-driven dinitrogen reduction catalyzed by a CdS: Nitrogenase MoFe protein biohybrid[J]. *Science*, 2016, 352(6284): 448–450.
- [41] Zhang S, Shi J, Sun Y, et al. Artificial thylakoid for the coordinated photoenzymatic reduction of carbon dioxide[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(5): 3913–3925.
- [42] Yadav R K, Oh G H, Park N-J, et al. Highly selective solar-driven methanol from CO<sub>2</sub> by a photocatalyst/biocatalyst integrated system[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(48): 16728–16731.
- [43] Kuk S K, Singh R K, Nam D H, et al. Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol through a highly efficient enzyme cascade[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(14): 3827–3832.
- [44] Kuk S K, Jang J, Kim J, et al. CO<sub>2</sub>-reductive, copper oxide-based photobiocathode for Z-schematic semi-artificial leaf structure[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(11): 2940–2944.
- [45] Wu Y, Ward-Bond J, Li D, et al. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C

- photocatalysts: Synergistically intensified charge generation and charge transfer for NADH regeneration[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(7): 5664–5674.
- [46] Miller T E, Beneyton T, Schwander T, et al. Light-powered CO<sub>2</sub> fixation in a chloroplast mimic with natural and synthetic parts[J]. *Science*, 2020, 368(6491): 649–654.
- [47] Liao J C, Mi L, Pontrelli S, et al. Fuelling the future: Microbial engineering for the production of sustainable bio-fuels[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2016, 14(5): 288–304.
- [48] Torella J P, Gagliardi C J, Chen J S, et al. Efficient solar-to-fuels production from a hybrid microbial-water-splitting catalyst system[J]. *PNAS*, 2015, 112(8): 2337–2342.
- [49] Liu C, Colón B C, Ziesack M, et al. Water splitting-bio-synthetic system with CO<sub>2</sub> reduction efficiencies exceeding photosynthesis[J]. *Science*, 2016, 352(6290): 1210–1213.
- [50] 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.
- [51] Sakimoto K K, Wong A B, Yang P D. Self-photosensitization of nonphotosynthetic bacteria for solar-to-chemical production[J]. *Science*, 2016, 351(6268): 74–77.
- [52] Zhang H, Liu H, Tian Z, et al. Bacteria photosensitized by intracellular gold nanoclusters for solar fuel production[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(10): 900–905.
- [53] Su Y, Cestellos-Blanco S, Kim J M, et al. Close-packed nanowire-bacteria hybrids for efficient solar-driven CO<sub>2</sub> fixation[J]. *Joule*, 2020, 4(4): 800–811.
- [54] 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.

## Natural and artificial hybrid photosynthesis

WANG Wangyin, ZHANG Yajing, LI Can\*

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Catalysis,  
Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian 116023, China

**Abstract** Artificial photosynthesis for solar fuels, one of the most important pathways to address energy and environmental issues, has given rise to extensive attentions. Natural photosynthesis that conducts an efficient solar-to-chemical energy conversion has been the inspiration for developing artificial photosynthetic systems for solar fuel production. Based on the scientific issues of natural and artificial photosynthesis, in this article we first review the primary process of solar conversion and CO<sub>2</sub> fixation of natural photosynthesis. Then we focus on the natural-artificial hybrid system which integrates photosynthetic protein, enzyme and whole cell of artificial materials for solar fuel production. Through the coupling of natural and artificial photosynthesis, we reveal the fundamental of solar energy conversion in natural photosynthesis, which can provide us insights into the development of efficient artificial photosynthetic systems.

**Keywords** photosynthesis; artificial photosynthesis; solar fuels ●



(责任编辑 王志敏)