

中国科大提出甘油转化制糖新方法—光电-酶催化接力，实现甘油转化制C6产物山梨糖

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/39968.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中国科大提出甘油转化制糖新方法—光电-酶催化接力，实现甘油转化制C6产物山梨糖。



论文题目：Upgrading Glycerol to Sorbose via a Tandem Photoelectrocatalysis-Enzyme Catalysis Relay

第一作者：刘彩怡、刘光宇、刘泽华

通讯作者：刘东、高超、刘彬、熊宇杰

通讯单位：中国科学技术大学、香港城市大学、安徽师范大学

期刊/DOI：10.1038/s41893-026-01856-1

全文速览

近日，中国科学技术大学的熊宇杰教授团队成功构建了一种结合了光电催化和酶催化的接力催化体系，实现了生物质重要平台分子甘油向六碳高值产物山梨糖的高效转化。该体系利用铋掺杂的氧化钨光阳极选择性地氧化甘油，生成两种三碳中间体——甘油醛和二羟基丙酮；随后通过突变型果糖-6-磷酸醛缩酶催化羟醛缩合反应实现碳链增长，将三碳分子进一步转化为六碳高值产物——山梨糖。相关成果以Upgrading glycerol to sorbose via a tandem photoelectrocatalysis – enzyme catalysis relay为题发表在《自然·可持续性》上（Nature Sustainability DOI: 10.1038/s41893-026-01856-1）。

甘油是生物柴油的重要副产物，来源广泛，但附加值相对有限。因此，将甘油转化为更高价值的长碳链化合物，成为提升生物质资源利用效率的重要方向。然而，传统的氧化过程只能将甘油氧化为其他三碳化合物，并且容易发生过度氧化，导致三碳骨架断裂，生成附加值较低的二碳或一碳化合物。因此，如何在温和的条件下避免甘油过度氧化并实现其碳链增长，成为了该领域长期面临的挑战。山梨糖是一类重要的六碳糖，可广泛应用于食品、药品和化妆品等领域。若能将生物质平台分子甘油高选择性地转化为六碳山梨糖，将具有重大的科学意义和产业价值。

本文构建了一套空间解耦的光电催化-生物催化接力系统：该体系首先利用Bi掺杂WO₃光阳极将甘油选择性氧化为两种C₃中间体甘油醛（GLAD）和二羟基丙酮（DHA）；随后，通过工程化

果糖-6-磷酸醛缩酶突变体FSAL107SA129S催化二者发生醛醇加成，实现由C3分子向重要C6糖山梨糖的碳链延长。进一步耦合WO₃-Bi光阳极与Si光阴极后，该系统可在无外加偏压、太阳光照条件下持续运行，山梨糖生成速率达到31.66 mmol · genzyme-1 · h⁻¹，太阳能到化学能转换效率为1.92%。

背景介绍

甘油是生物柴油生产过程中大量生成的副产物，也是典型的可再生平台分子。随着生物柴油产业的持续发展，甘油供给不断增加，而其大宗利用途径相对有限，因此开发高值转化路线变得日益迫切。甘油分子含有三个羟基，理论上既可以发生选择性氧化，也具备进一步构建更长碳链化合物的结构基础；然而，这种高度官能团化的分子结构也使反应路径更加复杂，给产物选择性控制带来了挑战。现有光电化学甘油转化大多停留在C2或C3产物，如乙醇酸、DHA、GLAD和甘油酸；传统热催化则更容易发生C-C键断裂，生成甲酸等C1产物，不仅降低碳利用效率，也削弱经济价值。因此，如果能够在转化过程中保留甘油的三碳骨架，并进一步将其偶联为C6糖类产物，将在资源利用效率、碳保留率和产品附加值方面展现出明显优势。

酶催化在多羟基分子体系中具有优异的立体选择性和C – C键构建能力，但单独依赖生物催化通常需要预先制备特定底物，过程较为复杂。光电催化能够利用太阳能在温和条件下驱动甘油氧化，但其关键在于精准调控C3中间体的生成与分布。基于此，本文提出将无机光电催化与生物催化接力耦合：由无机光电极选择性生成适合酶催化反应的C3中间体，再由工程化酶催化其精准偶联为C6糖产物，从而实现甘油从三碳平台分子到高值六碳糖的升级转化。这一接力策略不仅避免了甘油过度氧化和碳链断裂，也将太阳能驱动的选择性氧化与酶催化的精准C – C偶联结合起来，为生物质平台分子的碳链延长和高值化利用提供了新的思路。

本文亮点

1. 设计WO₃-Bi光阳极，同时生成GLAD和DHA两种关键C3中间体，C3产物选择性约95.5%，365 nm下C3产物表观量子产率可达约40.55%。
2. 利用工程化醛缩酶FSAL107SA129S催化GLAD与DHA羟醛缩合实现碳链增长高选择性制C6高值产物山梨糖，较野生型FSA显著提升底物亲和力和催化效率，实现山梨糖持续生成。
3. 构建WO₃-Bi/Si无偏压太阳光驱动体系，在无需外加能量输入的条件下实现24 h连续接力反应，山梨糖生成速率达到31.66 mmol · genzyme-1 · h⁻¹。

图文解析

图1：从甘油到山梨糖的光电-酶接力路线

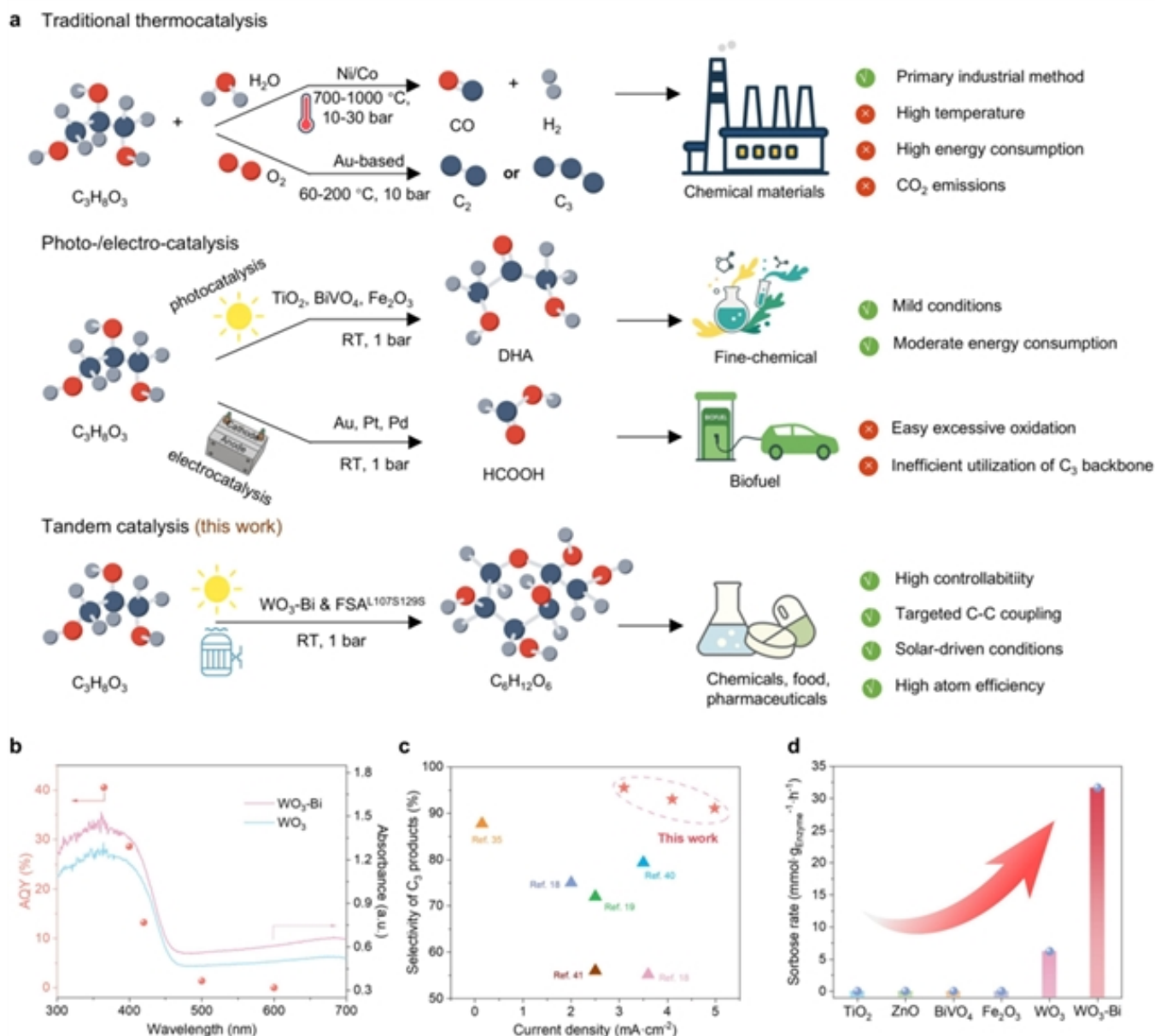


图1. 光电催化-生物催化接力体系用于甘油到山梨糖转化。

图1 | 用于甘油转化为山梨糖的光电催化-生物催化接力体系。a，不同催化路径实现甘油高值化转化的示意图，RT表示室温。b，WO₃-Bi光阳极上C₃产物的波长依赖表观量子产率（AQY），以及WO₃和WO₃-Bi光阳极的紫外-可见光吸收光谱。c，不同光阳极上C₃产物选择性的比较。d，在100 mW · cm⁻²光照条件下，采用不同光阳极构建的光电催化-生物催化接力体系中的山梨糖产率比较。

图 2：Bi 掺杂 WO₃光阳极的结构与电荷传输优势

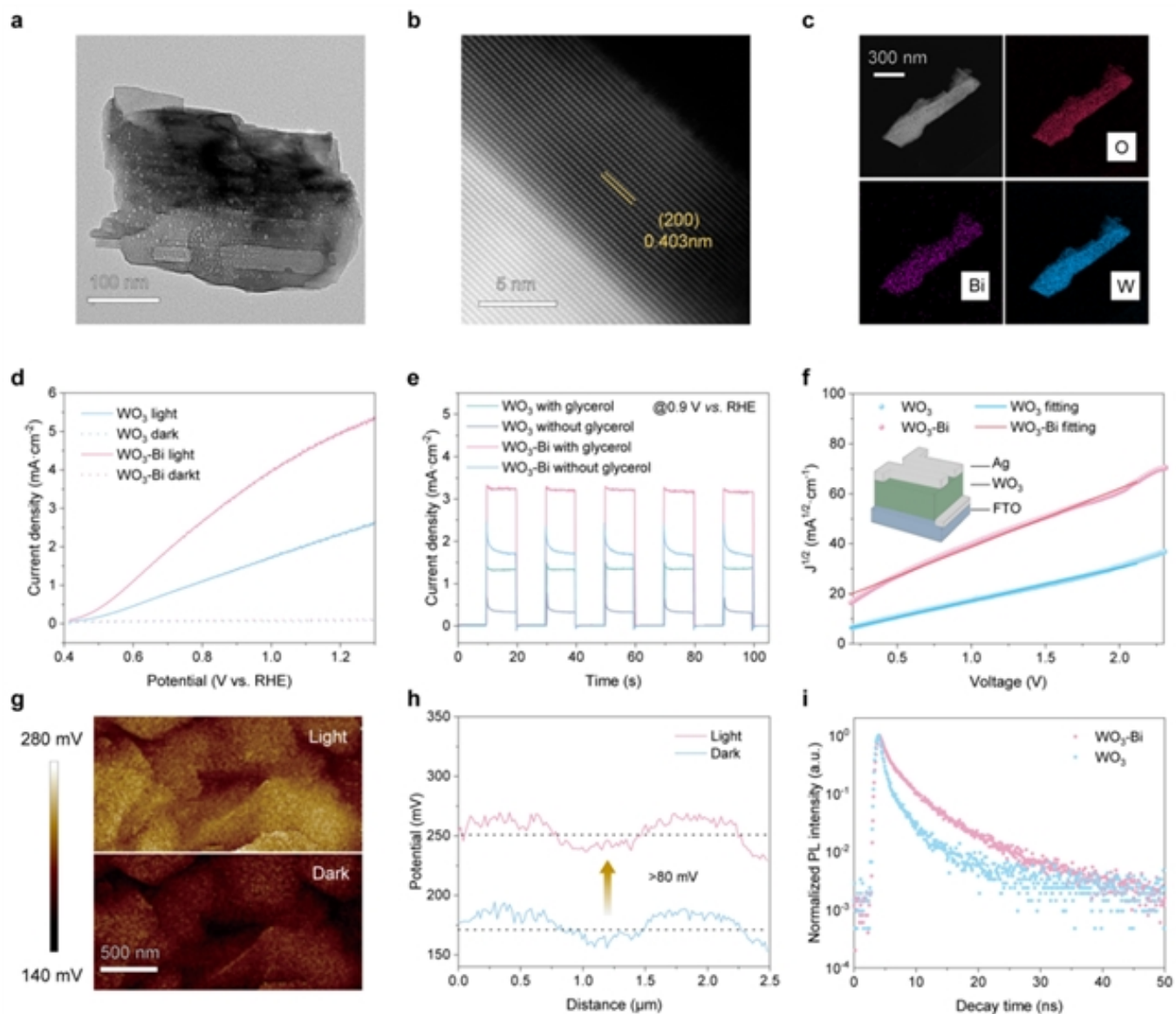


图2. WO₃-Bi 光阳极的结构表征与电荷传输分析。

图2 | WO₃-Bi 光阳极的结构表征与电荷传输分析。a, WO₃-Bi的透射电子显微镜 (TEM) 图像。b, WO₃-Bi的高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 图像。c, WO₃-Bi的STEM-EDX元素分布图。d, 在100 mW · cm⁻²光照条件下测试的WO₃-Bi和WO₃的线性扫描伏安 (LSV) 曲线。e, WO₃-Bi和 WO₃的瞬态光电流密度-时间曲线。f, 基于空间电荷限制电流 (SCLC) 模型测定的WO₃-Bi和WO₃空穴迁移率。g, WO₃-Bi在暗态和光照条件下采集的开尔文探针力显微镜 (KPFM) 表面电势图。h, WO₃-Bi在暗态和光照条件下对应的线扫描表面电势曲线。i, WO₃-Bi和WO₃的时间分辨光致发光 (TRPL) 光谱。

图 3：氢键网络与羟基吸附共同调控甘油氧化路径

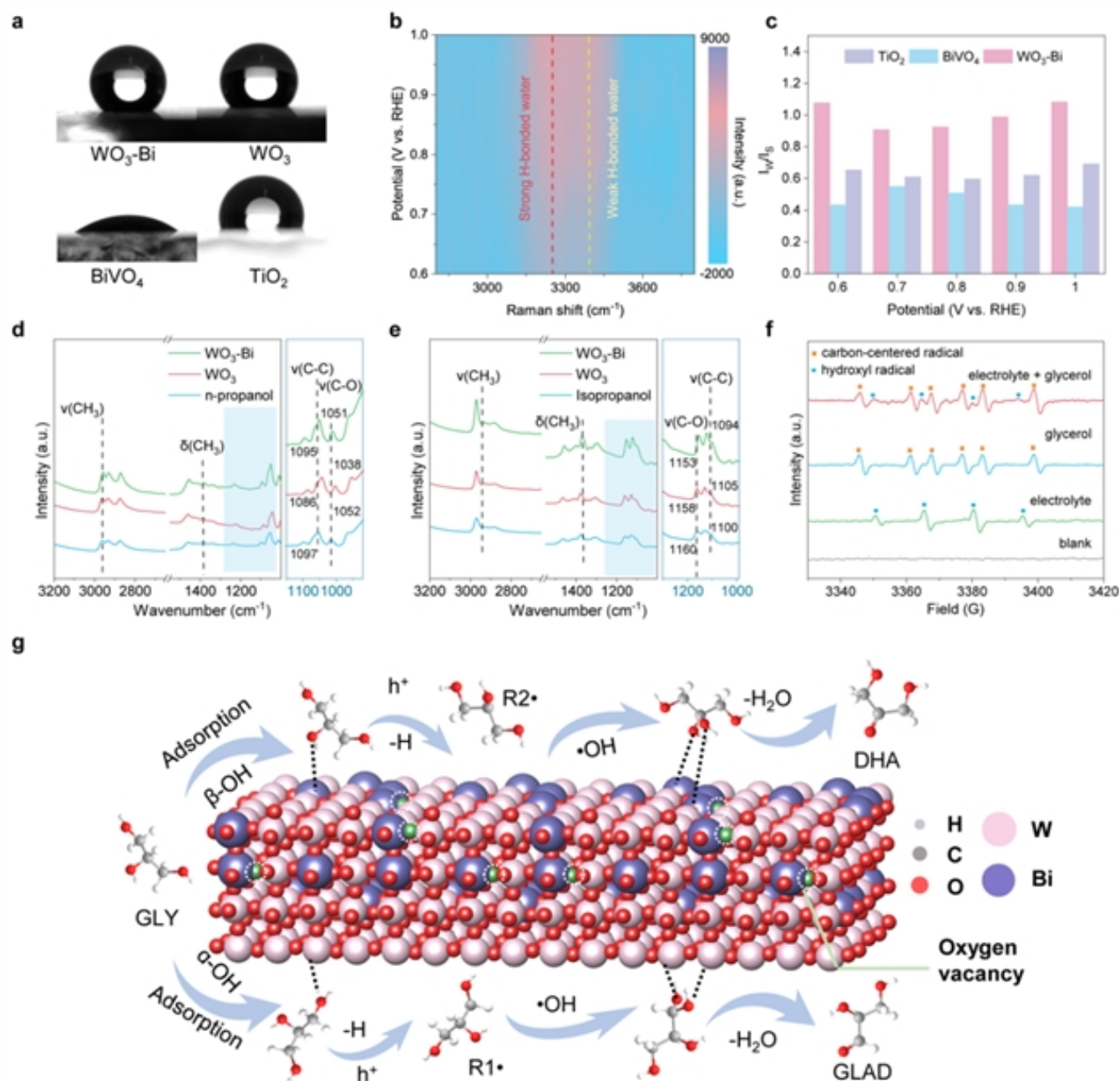


图3. WO₃-Bi 上光电催化甘油氧化的反应机制。

图3 | 光电催化甘油氧化反应机制。a, WO₃-Bi、WO₃、BiVO₄和TiO₂光阳极表面接触角的光学图。b, WO₃-Bi光阳极上的原位拉曼光谱。c, 不同光阳极表面弱氢键与强氢键对应峰强度比。d, e, 用于研究 WO₃和WO₃-Bi表面对 (d) 正丙醇和 (e) 异丙醇吸附行为的傅里叶变换红外光谱。f, 在不同溶液体系中, 以WO₃-Bi为催化剂采集的室温电子顺磁共振 (EPR) 光谱。g, 光电催化甘油氧化过程中不同反应路径的示意图。

图 4：无外加偏压的太阳光驱动串联系统

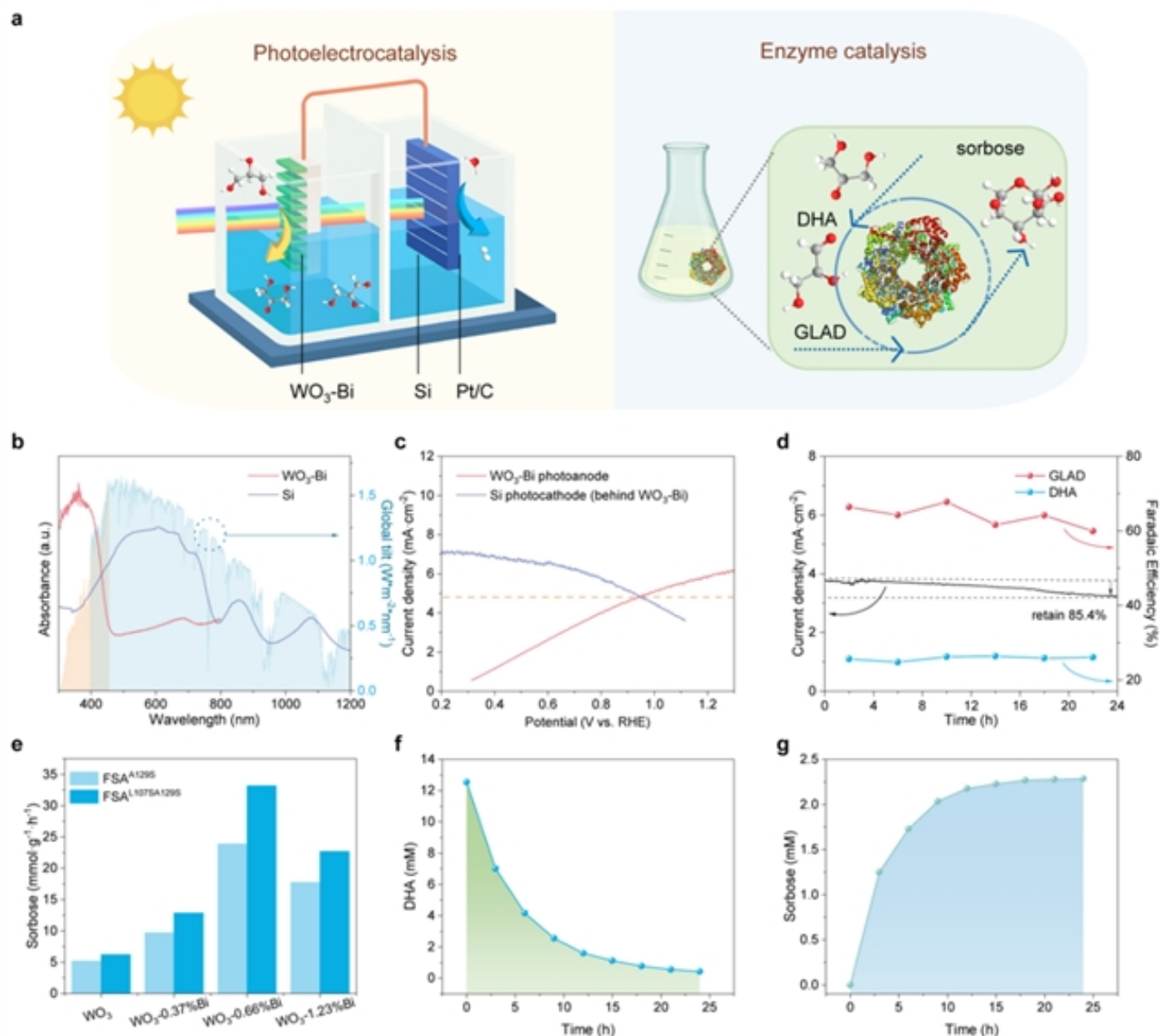


图4. 太阳光驱动的非偏压光电催化-生物催化耦合体系。

图4 | 太阳能驱动的光电催化-生物催化接力体系实现甘油向山梨糖的升级转化。a, 无外加偏压的太阳能驱动光电催化-生物催化接力体系用于甘油升级转化为山梨糖的示意图。b, $\text{WO}_3\text{-Bi}$ 与Si的光谱吸收范围及吸光度。c, 在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照条件下测试的 $\text{WO}_3\text{-Bi}$ 光阳极与Si光阴极的线性扫描伏安 (LSV) 曲线。d, 无偏压PEC体系连续运行24 h过程中, 甘油醛 (GLAD) 和二羟基丙酮 (DHA) 的光电流密度-时间曲线及其法拉第效率。e, 在光电催化-生物催化接力体系中, 采用FSA^{A129S}和FSA^{L107SA129S}时所得山梨糖产率。f,g, 在采用 $\text{WO}_3\text{-0.66\%Bi}$ 光阳极和FSA^{L107SA129S}的光电催化-生物催化接力体系中, (f) DHA与 (g) 山梨糖浓度随时间的变化。

总结与展望

该工作创新型地将无机光电催化与生物酶催化相结合, 通过前端在生物相容性好的光电催化体系中选择性生成重要的三碳中间体, 再由后端酶催化羟醛缩合实现碳碳键的精准构筑。通过连续流

将催化体系之间进行有效衔接，通过优化中间体组成比例、反应条件匹配、传质过程和体系稳定性，实现连续高效甘油转化制山梨糖。该体系为甘油等生物质平台分子的高值化利用提供了一种新的设计范式。未来通过进一步优化反应器结构、提高中间体通量、增强酶的稳定性与可重复使用性，该策略有望拓展至更多平台分子的模块化偶联体系中，为生物炼制和太阳能驱动化学品合成提供更具实用潜力的绿色路线。

作者介绍

刘东，中国科学技术大学特任教授，博士生导师。2008年考入中国科学技术大学少年班，分别于2012年、2017年取得学士、博士学位，师从熊宇杰教授。博士毕业后前往新加坡南洋理工大学从事博士后研究，师从刘彬教授、薛灿教授。主要研究方向是多场耦合光驱动催化小分子转化、仿生限域人工光合成体系设计及器件化研究。截至目前，已在*Nat. Sustain.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Nat. Commun.*, *Sci. Adv.*, *Adv. Mater.*等国内外重要学术期刊上发表论文60余篇，其中第一/共同通讯作者论文34篇，他引4700余次（H指数38）。获批国家级海外高层次青年人才项目（2021年）、国家重点研发计划青年科学家项目（2025年）。担任中国感光学会光催化专业委员会委员、中国可再生能源学会光化学专业委员会青年委员、*J. Energy Chem.*青年编委、江苏省青联委员。

高超，中国科学技术大学特任教授、博士生导师，国家优秀青年基金获得者。目前主要从事无机纳米材料、生物杂化系统的可控合成设计及负载组装在人工光合成方面的应用研究，在CO₂、N₂和CH₄关键小分子催化转化应用方面进行深入探索。已在国际高水平学术刊物上发表70余篇论文，总引用11000余次（H指数41），其中以第一作者/共同通讯作者在*Nat. Sustain.*, *Nat. Commun.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Adv. Mater.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Chem. Rev.*, *Chem. Soc. Rev.*等国际学术期刊上发表论文30余篇。入选中国科学院青年创新促进会，主持国家自然科学基金优秀青年科学基金项目、重大研究计划培育项目、面上项目、青年项目等课题。担任学术期刊《中国化学快报》、《物理化学学报》青年编委。2021年获安徽省自然科学一等奖（第三完成人），2015年获中国科学院院长优秀奖，入选国际学术期刊*Nanoscale* 2022 Emerging Investigators, *Chem Commun* 2023 Emerging Investigators。

刘彬，香港城市大学讲席教授，博士生导师。2002年获新加坡国立大学学士学位（一等荣誉），2004年获该校硕士学位，之后于2011年在美国明尼苏达大学获得博士学位。2011-2012年在美国伯克利加州大学杨培东院士课题组从事博士后研究。2012年任新加坡南洋理工大学化学与生物医学工程学院助理教授，2017年2月晋升为副教授，获得终身教职。2023年2月，刘彬教授加盟香港城市大学材料科学与工程学系任教授，2026年任讲席教授。主要研究集中于电/光催化和原位表征，在国际著名期刊如*Nature*（2篇），*Nat. Chem.*, *Nat. Energy*（2篇），*Nat. Catal.*（3篇），*Nat. Nanotechnol.*（2篇），*Nat. Sustain.*, *Nat. Water*, *Nat. Rev. Chem*, *Nat. Commun.*, *Sci. Adv.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Joule*, *Chem*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Adv. Mater.*, *Energy Environ. Sci.*, *Chem. Rev.*, *Chem. Soc. Rev.*, *Acc. Chem. Res.*等发表论文300余篇，他引5万余次（H指数118），多次入选科睿唯安全球高被引科学家榜单。

熊宇杰，中国科学技术大学讲席教授、博士生导师，安徽师范大学党委副书记、校长。1996年进入中国科学技术大学少年班系学习，2000年获化学物理学学士学位，2004年获无机化学博士学位，师从谢毅院士。2004至2011年先后在美国三所大学工作，2011年辞去首席研究员职位回到中国科学技术大学任教授，建立独立研究团队。曾入选国家杰出青年科学基金获得者（2017年）、教育部长江学者特聘教授（2018年）、国家高层次人才计划科技创新领军人才（2018年），当选欧洲科学院、东盟工程与技术科学院、中国化学会、新加坡国家化学会、英国皇家化学会的Fellow。

现任ACS Materials Letters副主编，Chemical Society Reviews、Chemistry of Materials等期刊顾问委员或编委。主要从事仿生催化系统的智能定制研究，已在Nat. Mater.、Nat. Catal.、Nat. Sustain.、Nat. Protoc.等期刊发表300余篇通讯作者论文，其中110余篇发表在Nature/Science子刊以及化学与材料科学顶刊（J. Am. Chem. Soc.、Angew. Chem. Int. Ed.、Adv. Mater.），40余篇入选ESI高被引论文。论文总引用55,000余次（H指数120），入选科睿唯安全球高被引科学家榜单和全球前0.05%顶尖学者终身榜单。曾获5项国家自然科学基金和省部级自然科学奖、4次中国科学院优秀导师奖、英国皇家化学会Chem Soc Rev开拓研究者讲座奖、中美化学与化学生物学教授协会杰出教授奖。

来源：《自然·可持续性》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发