



微生物薄膜湿气发电机: 柔性和自愈性的研究

仇英儒¹, 任国平², 马雍基², 周顺桂^{2*}, 胡启昌^{1,2*}

1. 福建农林大学机电工程学院, 福州 350002;

2. 福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002

* E-mail: sgzhou@soil.gd.cn; qchu@fafu.edu.cn

收稿日期: 2021-09-08; 接受日期: 2022-01-10; 网络版发表日期: 2022-03-10

国家杰出青年科学基金(批准号: 41925028)资助项目

摘要 湿气发电机作为一种新兴的能源技术, 可利用环境湿气的能量产生电能, 在绿色能源领域受到研究者的广泛关注. 本团队前期基于全细胞硫还原地杆菌在铟锡氧化物(ITO)导电玻璃衬底上制备了微生物薄膜湿气发电机(*b*-HEG), 表现出优异的产电性能, 但单调的刚性结构严重限制了其在复杂工作条件下的应用. 在此, 本研究基于硫还原地杆菌薄膜和柔性衬底聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)-ITO, 成功制备出具有快速自愈功能和高度柔韧性的 *b*-HEG. 该发电机可产生 0.65 V 的最大开路电压, 6.4 μ A 的短路电流和 1.087 μ W/cm² 的输出功率密度, 且持续产电时长超过 48 h 不衰减. *b*-HEG 具有任意折叠弯曲和快速自愈的特性: 在切断微生物薄膜失去发电功能后, *b*-HEG 可在 1.5 min 内 100% 恢复其柔韧性和产电能力, 并可多次循环自愈, 这避免器件在未来工作过程中发生形变或断裂损伤导致失效, 实现器件在复杂工作环境下的可持续产电功能. 同时, 该发电机制造工艺简单、成本低廉且零污染、零碳排放, 对全球碳中和与绿色能源技术的发展具有重要意义.

关键词 微生物薄膜, 柔性, 快速自愈, 湿气发电, 水伏

1 引言

开发新型绿色清洁能源技术对缓解日益增长的能源需求和日益严重的环境污染具有重要意义. 当前绿色能源技术根据其能量来源, 主要包括了海洋热能、风能、光伏发电、水伏发电等^[1~4]. 但这些被广泛研究的可再生清洁能源, 它们的产电环境不仅受时间、水文或地域等条件限制, 而且其产电的不稳定性制约着产业的发展. 而近年来新兴的“水伏发电”领域中的湿气发电机(hygroelectric generator, HEG)是一种新型能

量收集、转换装置. 该装置通过活性材料中含氧官能团和水分子之间的相互作用, 吸收水分子相变的能量, 从而产生电能^[4~10]. 与其他清洁能源的工作环境相比, 由于环境湿度无处不在, 因此 HEG 几乎完全独立于工作环境, 可实现随时随地发电, 有更大的发展空间^[11]. 早在十几年前, 科学家们首次从环境湿度中获取能量, 并在不同的 HEG 器件中得到验证^[4,12,13]. 目前, HEG 的技术发展势头良好, 应用前景广泛, 已成为新型绿色能源技术领域的研究热点^[6,7,14~19].

经过多年研究, 目前单个湿气发电机的产电性能

引用格式: 仇英儒, 任国平, 马雍基, 等. 微生物薄膜湿气发电机: 柔性和自愈性的研究. 中国科学: 技术科学, 2023, 53: 71–80

Qiu Y R, Ren G P, Ma Y J, et al. Biofilm based hygroelectric generator: Research on flexibility and self-healing characteristics (in Chinese). Sci Sin Tech, 2023, 53: 71–80, doi: 10.1360/SST-2021-0430

与最早相比, 已得到较大的提高. 但是, 湿气发电技术还存在很多制约因素: (1) HEG可使用的吸湿产电材料还比较受限, 多数是基于昂贵的新兴材料(如石墨烯^[4,14-18]、蛋白纳米线^[20]、碳纳米管^[21]等), 再加上贵金属电极(如Au), 导致器件成本变高; (2) 大多数HEG器件的制备工艺较复杂、功率输出低、持续产电的时间短(多数只能产生瞬时的湿气响应电压或电流, <50 s)^[12,22,23]. 2020年, Liu等人^[20]将蛋白纳米线和金电极作为湿气产电材料制备出HEG, 该器件表现出良好的可持续湿气发电性能. 但是蛋白纳米线的提纯过程复杂、耗时长且产率极低等不足限制了其大规模应用. 近期, 本团队^[24]基于硬质钼锡氧化物(ITO)导电玻璃上制备了全细胞硫还原地杆菌(*Geobacter sulfurreducens*, *Gs*)薄膜湿气发电机(*b*-HEG), 首次发现微生物全细胞薄膜具有良好的吸湿性和产电性, 其构建的*b*-HEG工艺简单、成本低廉, 产电性能优异. 但是上述器件都主要是在硬质衬底上制备, 其刚性结构抑制了薄膜本身较好的机械性能, 无法胜任复杂环境下的工作要求; 同时, 器件容易因刮擦和意外引起的机械损伤而丧失发电性能^[25], 使得器件的应用场景受限, 不能有效展现出其优异的产电性能.

在此, 本团队采用全细胞*Gs*薄膜和柔性导电衬底PET-ITO(底部电极)作为湿气发电材料, 成功制备具有快速自愈合功能和高度柔韧性的*b*-HEG. 该发电机展现出优异的持续输出性能(功率密度为 $1.087 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 且持续产电大于48 h). 通过对*b*-HEG的柔韧性和自愈性研究发现: 该器件可任意、反复折叠弯曲; 在切断*Gs*薄膜失去发电功能后, *b*-HEG可在1.5 min内以100%的愈合效率重组自身结构、恢复其柔韧性和产电能力, 并可多次循环自愈, 并讨论了*b*-HEG的自愈机制. 该研究成果为柔性能源器件和湿气发电技术的发展提供了一种新的参考.

2 材料与方法

2.1 柔性*b*-HEG的制备

根据*Gs*的培养方法进行养菌^[26], 再将培养好的菌液放入离心机进行离心得到*Gs*菌体. 加入去离子水进行稀释制得不同浓度的*Gs*悬浮液. 该研究使用PET-ITO作为*b*-HEG的底部电极, 裁剪不同宽度(5~10 mm)和长度(5~10 mm)的矩形铜网作为顶部电极. 将1 mm

宽的胶带粘贴到PET-ITO的导电侧, 形成不同面积的矩形模具以控制薄膜面积. 然后将*Gs*悬浮液缓慢滴入到PET-ITO上用胶带制成的模具中, 通过控制悬浮液的滴入量来确定最终薄膜厚度. 放置一段时间后, 悬浮液中的水分蒸发完, 获得干燥的*Gs*薄膜. 随后移除PET上的胶带, 得到*Gs*薄膜, 最后将铜网覆盖在薄膜上作为顶部电极, 由此*b*-HEG制备完成.

2.2 表征方法

将*Gs*悬浮液滴在洁净的PET表面, 在室温(25°C)下放置干燥, 制成样品. 将样品平放在载玻片上, 使用日本尼康ECLIPSE E200进行光学显微镜成像. 将附有薄膜的PET用胶带固定在硅片上, 使用美国ThermoFisher Scientific公司的Verios G4 UC进行场发射扫描电子显微镜(FESEM)成像, 并通过附加在SEM上的X-MaxN能量色散X射线检测器(EDS; 美国EDAX公司)分析薄膜表面的元素组成.

利用日本岛津UV-2600紫外可见分光光度计测定样品漫反射光谱. 利用德国JY-82B接触角测定仪测量薄膜和水之间的接触角. 利用美国ThermoFisher Scientific公司的IS 50 FTIR测定傅里叶变换红外光谱, 并使用美国Thermo ESCALA 250 XPS光谱仪系统进行能谱分析, 以Al靶K α 线作为辐射源, 测试能量为30 eV, 再通过XPS PEAK41软件拟合峰. 利用上海辰华CHI440C 108石英晶体微量天平测量薄膜干燥前后的质量变化.

2.3 电学测量

使用德国Zahner公司的PP211电化学工作站和控湿箱来测定*b*-HEG的电学性能, 电压输出测试设置电流为0 nA, 电流输出测试设置电压为0 mV. 使用超级电容器收集该装置在相对湿度(RH)为70%的环境中实时产生的电能, 并用于点亮发光二极管(LED; YY-5VQCMS5712UC, Geesled)和自组灯板.

3 结果与分析

3.1 *Gs*薄膜的制备和表征

*Gs*薄膜制备的大致过程为(图1(a)): 通过向离心获得的*Gs*菌体中加入适量去离子水, 制得菌体悬浮液. 用胶带在PET-ITO的导电面上制作模具(10 mm $\times$ 10 mm)

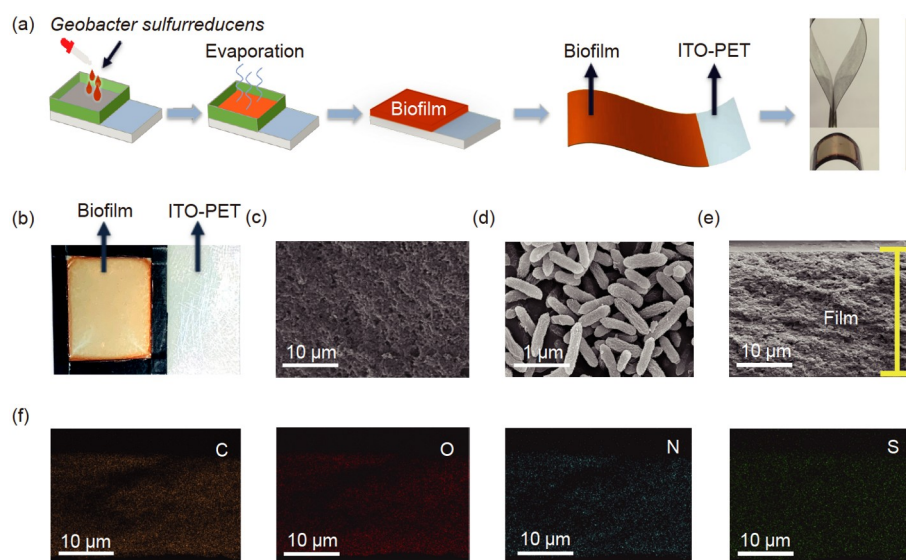


图1 (网络版彩图) *Gs*薄膜的制备和表征. (a) *Gs*薄膜制备工艺流程图; (b) *Gs*薄膜照片; (c), (d) 表面SEM图像; (e) 截面FESEM图像; (f) C、O、N和S各元素分布的EDS图像

Figure 1 (Color online) Preparation and characterization of *Gs* films. (a) Schematic diagram of *Gs* film preparation process; (b) photograph of *Gs* film; (c), (d) SEM image of *Gs* film's surface; (e) sectional FESEM image; (f) EDS images of the distribution of C, O, N and S elements.

以控制薄膜面积, 然后将100 μL 悬浮液均匀涂覆在模具限定的区域中. 悬浮液在相对湿度为20%的环境中蒸发、干燥后, 除去胶带, 获得可任意折叠弯曲的*Gs*薄膜(图S1(a)). 薄膜的实物照片如图1(b)所示, 观察到薄膜的表面均匀, 外观呈现为橙色. 进一步观察其表面SEM图像, 除上述信息外, 还看到平整的薄膜表面上存在许多孔隙(图1(c)). 薄膜表面的高倍SEM图像(图1(d))显示该膜内部存在很多空隙, 且由大量细长的杆状细胞组成, 与之前的文献描述一致^[24]. 观察截面FESEM图像(图1(e)), 结果显示*Gs*薄膜的厚度为18.6 μm , 并且还可看到薄膜横截面分布有多个孔隙. 高倍横截面FESEM图像(图S1(b))进一步证明, 薄膜内部均匀分布有大量的孔隙, 使得该膜有利于收集水分. 同时, 观察薄膜与水滴的接触角图像和薄膜的红外光谱图像(图S1(c)和(d)), 结果显示*Gs*薄膜含有丰富的亲水基团(COOH、OH等), 从而证明了*Gs*薄膜具有良好的亲水性, 因此有利于薄膜吸附空气中的水分子. 此外, EDS元素谱图(图1(f)和图S1(e))显示, 该薄膜主要存在C、O、N和S四种元素, 元素占比分别为50%、23%、9%、18%, 这四种元素均匀分布在薄膜的表面和横截面上, 这表明*Gs*薄膜结构均匀. 由这些结果可知, 所制备的*Gs*薄膜是以C为主要元素, 并掺杂N和S等元素的多孔吸湿材料.

3.2 柔性*b*-HEG的产电性能

为了研究*b*-HEG的产电能力, 本工作将铜网作为顶部电极放置在*Gs*薄膜上以形成完整的*b*-HEG(图2(a)). 首先将*b*-HEG放入控湿箱中, 然后连接到电化学工作站进行一系列电学测试(图S2(a)). *b*-HEG的器件结构和测试电路示意图如图2(b)所示, 该装置从空气中吸收水分, 水分子在薄膜内部垂直方向上形成湿度梯度. 随着水蒸气不断从上半部分扩散, 薄膜中大量的亲水基团吸附水分子, 这些水将膜内的亲水基团解离成氢离子, 导致电荷在顶部附近聚集, 薄膜顶部和底部的电荷差异导致电子流动, 从而在两个电极之间产生电势差. 因此, 为了测试*b*-HEG的开路电压(V_{oc})和短路电流(I_{sc}), 本工作将其放置于相对湿度为75%的环境中, 利用线性扫描伏安法测试该器件, 得到*b*-HEG的电流-电压(I - V)曲线(图2(c)). 该曲线表明电压和电流之间存在近似线性的关系, 其测试结果显示 V_{oc} 和 I_{sc} 分别为0.3 V和5.2 μA , 功率密度为0.573 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 较以往报道的柔性湿气产电器件性能要高(表1), 进而证实了*b*-HEG具有欧姆特性, 可作为电池使用. 同时, 为了确定*b*-HEG的开路电压、短路电流和功率密度(图S2(b))是否持续、稳定, 本工作将*b*-HEG放置于相对湿度为75%的环境中, 连续测试18 h内*b*-HEG的 V_{oc} 和 I_{sc} (图2(d)). 测试结果显示, V_{oc} 的值保持在0.42~0.48 V之间,

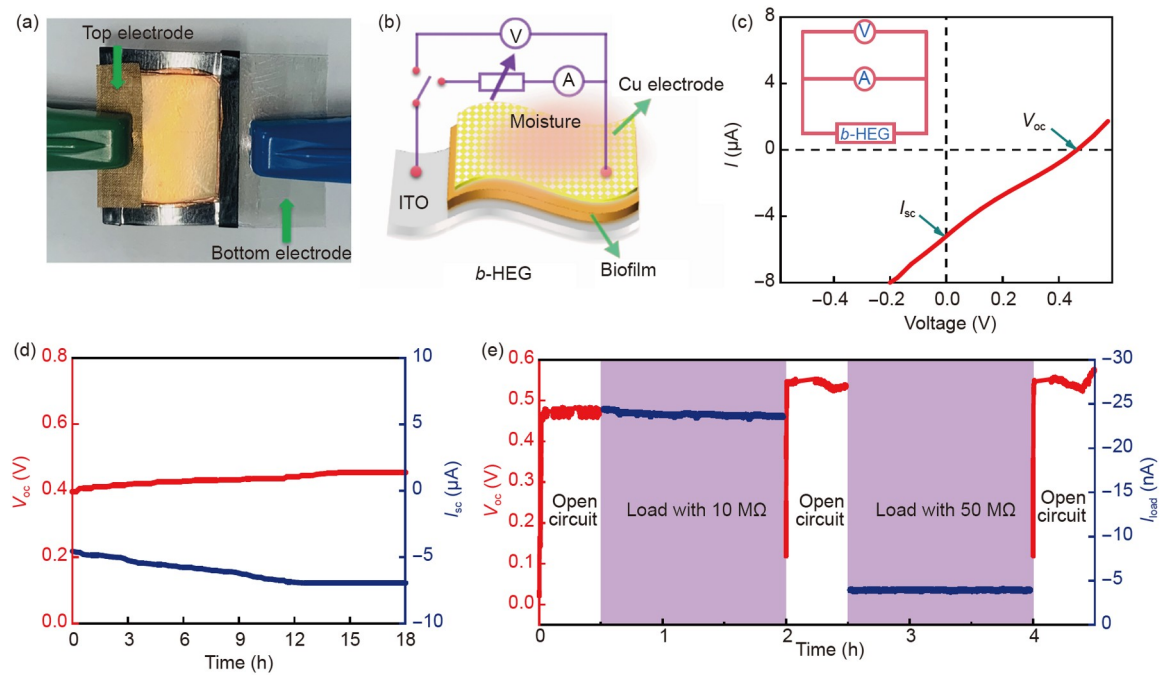


图 2 (网络版彩图) *b*-HEG 的产电能力. (a) *b*-HEG 照片; (b) *b*-HEG 器件结构和测试电路示意图; (c) *I*-*V* 曲线(RH 为 75%); (d) 连续测试 18 h *b*-HEG 的开路电压和短路电流(RH 为 75%); (e) *b*-HEG 对不同负载电阻的充放电实验

Figure 2 (Color online) *b*-HEG power generation capacity. (a) Photograph of *b*-HEG; (b) structure of *b*-HEG and the schematic diagram of its test circuit; (c) *I*-*V* curve (~75% RH); (d) open-circuit voltage and short-circuit current of *b*-HEG for 18 h (~75% RH); (e) *b*-HEG charging and discharging experiments to different load resistances.

表 1 湿气产电器件性能对比

Table 1 Performance comparison of hygroelectric generator devices

柔性器件材料	自愈时间	开路电压	短路电流	功率密度	持续时间	参考文献
石墨烯量子点	否	0.27 V	—	1000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	<25 s	[27]
石墨粉	否	0.5 V	—	—	<3.5 h	[28]
单层石墨烯	否	0.5 V	—	—	1 s	[23]
氧化石墨烯	否	0.3 V	1 μA	0.21 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	>1.5 h	[29]
石墨烯	否	0.18 V	1.1 μA	—	<100 s	[18]
聚苯乙烯磺酸-聚乙烯醇	30 min	0.6 V	2 μA	7.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	<50 s	[25]
硫还原地杆菌	1.5 min	0.65 V	6.4 μA	1.087 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	>48 h	本文

I_{sc} 稳定在 5~7 μA 之间. 这些结果与上述电压-电流曲线的数据一致, 进而表明 *b*-HEG 的电输出具有持续性和稳定性, 并且证明该器件的电输出不是测试过程中充电导致的暂态效应. 值得注意的是, 微生物薄膜内密集分布的多孔结构可将膜的内部与外部环境相连通(图 1(c), (d), 和图 S1(b)). 未达到饱和蒸气压时, 蒸发过程存在于各种水环境及材料表面, 生物膜内部的水

分子会被脱附至膜的孔隙, 随后通过气体交换过程运输到生物膜外部. 正是基于水分子在薄膜-空气界面的吸附-蒸发过程^[24], 使薄膜内能够保持湿度梯度, 从而实现 *b*-HEG 持续产电. 但考虑到 Cu 电极作为顶部电极有可能会引发原电池反应, 本工作使用惰性电极 Ti 电极作为顶部电极构建 *b*-HEG, 来检验其是否存在原电池反应. 将器件放置于相对湿度为 75% 的环境中, 测试

b-HEG的 I - V 曲线(图S2(c)). 测试结果表明, 其与Cu电极构建的*b*-HEG的产电性能接近, 排除了原电池反应的干扰. 为了进一步研究*b*-HEG输出功率的稳定性, 本工作对其进行了充放电实验(图2(e)). 首先, 将器件放置于相对湿度为75%的环境中, 测试时长为0.5 h的 V_{oc} , V_{oc} 从0.02 V增加到0.47 V, 并保持稳定. 然后将10 M Ω 的负载电阻连接到放电测试电路中, 负载电流(I_{load})稳定在22~25 nA之间. 接下来, 为了确定*b*-HEG放电后是否能够恢复到初始状态, 将器件与放电测试电路断开. 0.5 h内, 其 V_{oc} 从0.12 V恢复到0.52~0.55 V的范围, 恢复后的 V_{oc} 略高于初始状态. 之后再将其50 M Ω 的电阻接入放电测试电路中, 0.5 h的测试结果显示, I_{load} 基本保持在4.5~4.9 nA. 随后第二次放电测试结束, 该器件与负载电阻的连接断开, 其 V_{oc} 可恢复到0.55 V, 并保持稳态. 由这些结果可知, *b*-HEG的输出功率不仅具有良好的稳定性和持续性, 还拥有出色的产电恢复能力. 此外, *b*-HEG的电学性能取决于薄膜厚度及面积等因素. 因此, 本研究设计了单因素实验进行测试与分析. 我们发现*b*-HEG的产电性能随着薄膜厚度的增加而增加(图S2(d(1~3))), 但当薄膜厚度超

过15 μm 后, 输出功率会略有降低, 这是由于当薄膜的厚度增加到足够厚时, 水分子不容易从外面扩散到薄膜的最内部, 没有水分子在最内侧的运动, 也就造成了薄膜最内侧没有可移动的离子存在, 进而其湿电性能不会随着厚度的增加而无限地增强; 其次, 生物薄膜材料在干燥的条件下, 离子较少, 其内阻较大, 因此随着厚度的过度增加, 开路电压和短路电流会被内阻消耗, 造成产电性能的降低. 故*b*-HEG实验测试的薄膜最佳厚度范围为 $15 \pm 3 \mu\text{m}$. 此外, 理论上电流密度、功率密度与*Gs*薄膜的面积成正比. 但根据本团队前期实际工作可知^[24], 薄膜电能输出最佳面积为1 cm^2 . 因此, 在接下来的研究中, 本工作以此参数开展进一步的研究.

从上述测试结果可知, 当*b*-HEG放置在湿气环境中时, 可产生稳定的开路电压. 为了进一步研究该器件的输出性能, 本团队做了*b*-HEG对不同负载电阻的放电实验. 首先将不同大小的负载电阻分别连接到放电测试电路中. 测试结果显示*b*-HEG的负载电压(V_{load})、电流和功率密度随负载电阻的变化而变化(图3(a)和(b)), 其最优负载约为500 k Ω , 最优负载输出功

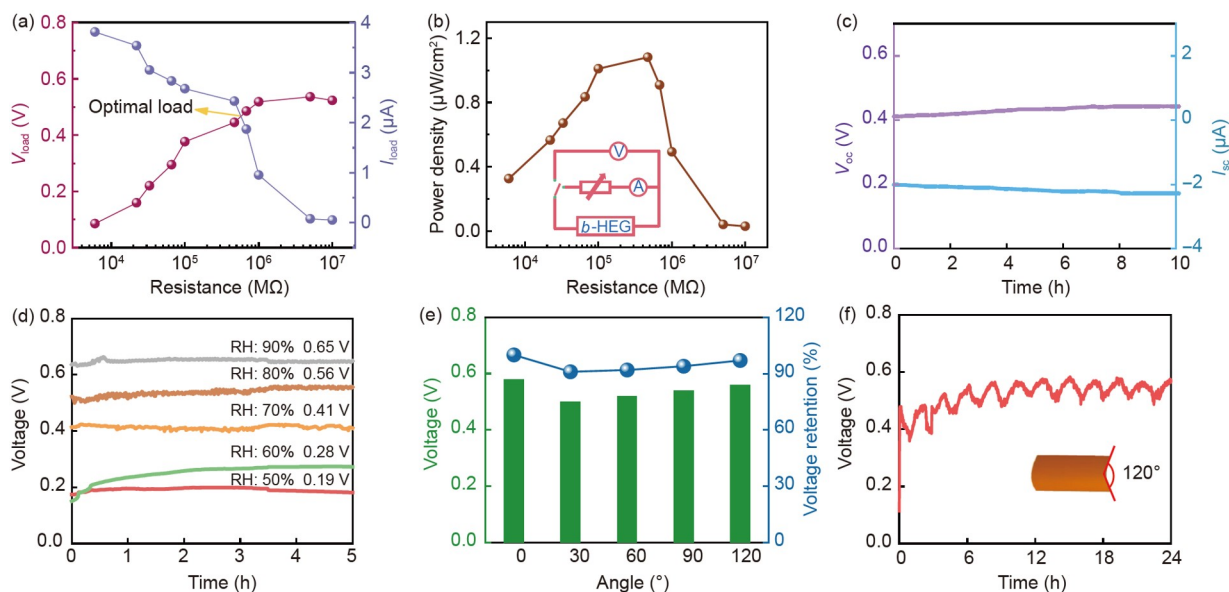


图 3 (网络版彩图) 柔性*b*-HEG的产电性能. (a) *b*-HEG对不同负载电阻放电时的 V_{load} 和 I_{load} ; (b) *b*-HEG对不同负载电阻放电时的功率密度; (c) *b*-HEG对470 k Ω 负载电阻的长时间放电的 V_{load} 和 I_{load} ; (d) 不同湿度下的*b*-HEG电压; (e) 不同弯曲角下的*b*-HEG电压和电压保持率; (f) 弯曲角为 120° 时, *b*-HEG长时间的电压

Figure 3 (Color online) *b*-HEG flexible power generation performance. (a) V_{load} and I_{load} of *b*-HEG discharging to different load resistances; (b) the power density of *b*-HEG discharging to different load resistances; (c) V_{load} and I_{load} of *b*-HEG with 500 k Ω load resistance for long time discharge; (d) voltage of *b*-HEG at different humidity; (e) voltage and voltage retention at different *b*-HEG bending angles; (f) long time voltage of *b*-HEG at a bending angle of 120° .

率密度为 $0.989 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。这些结果表明, *b*-HEG具有作为电源的良好输出性能^[30,31]。同时, 为了确定*b*-HEG作为电源, 其输出电压、电流是否稳定、耐久。本工作将*b*-HEG放置于相对湿度为75%的环境中, 选取 $470 \text{ k}\Omega$ 的负载电阻连入放电测试电路中, 连续测试10 h内该器件的 V_{load} 和 I_{load} 。测试结果显示, V_{load} 保持在 $0.4 \sim 0.43 \text{ V}$ 范围内, I_{load} 保持在 $2 \sim 2.4 \mu\text{A}$ 范围内(图3(c)), 进而证明了*b*-HEG作为电源, 其输出功率具有良好的稳定性和持续性。接下来, 为了验证湿度大小对*b*-HEG产电是否有影响。本工作将该器件放置在控湿箱中, 通过调节箱子中相对湿度的大小来监测该器件的开路电压、短路电流和功率密度(图S2(d))。测试结果显示, 当相对湿度为15%和25%时, 其 V_{oc} 仅为 0.045 和 0.08 V , I_{sc} 只有 0.0036 和 $0.009 \mu\text{A}$, 明显低于之前相对湿度为75%时的 V_{oc} 和 I_{sc} 的值。当控制相对湿度为80%和90%时, *b*-HEG的 V_{oc} 则达到 0.56 和 0.65 V , I_{sc} 为 6.8 和 $7.1 \mu\text{A}$ 。对比上述测试结果表明, *b*-HEG的产电能力受湿度影响, 随着湿度增加, *b*-HEG的开路电压、短路电流和功率密度也随之增加。然而, 当相对湿度突变至100%时, 器件电压略微上升后慢慢降低, 直至电压为零(图S3(a)), 器件停止产电; 此外, *b*-HEG在100%湿度条件的*I-V*曲线经过原点(图S3(b)), 其开路电压和短路电流均为零。由上述结果可知, 当环境达到相对饱和湿度(达到饱和和蒸气压)时, 薄膜只存在吸湿的情况, 膜内水分饱和, 湿度梯度消失, *b*-HEG停止产电。进一步证实了水分子在薄膜-空气界面的吸附-蒸发过程($\text{RH} < 100\%$), 使薄膜内能够保持湿度梯度, 是实现*b*-HEG持续产电的必要条件。为了确定在不同湿度中, *b*-HEG的开路电压是否持续, 本工作将该器件放置在控湿箱中, 连续测试时长为5 h的电压(图3(d))。测试结果显示, 当湿度为50%和90%时, 其 V_{oc} 分别稳定在 0.19 和 0.65 V 。随后将*b*-HEG放置在相对湿度为70%~80%的环境中, 进行了超过48 h的 V_{oc} 测试实验(图S4)。测试结果显示, 其 V_{oc} 在 $0.4 \sim 0.56 \text{ V}$ 范围内保持稳定。这些结果证明了在不同湿度环境中, *b*-HEG的产电能力均具有良好的持续性和稳定性。由此证明: 微生物薄膜对空气湿度具有良好的电学响应和产电性能。在测试过程中器件的产电性能在不同湿度下存在差异, 是因为湿度大小的不同意味着微生物薄膜表面对于环境中水分的吸附含量不同, 使得膜内亲水基团与水分子相互作用的速率不同, 膜内的离子迁移速率受到影响, 从

而器件的产电性能受到影响。因此膜表面吸附水含量的差异造成了该器件在不同湿度下的产电性能存在波动。此外, 目前大多数HEG可使用的吸湿材料都很昂贵, 并且其较差的机械强度和制备复杂的缺陷, 成为多功能电源亟待解决的问题。而*Gs*薄膜制备工艺简单、成本低且具有优异的柔韧性。完整的*Gs*薄膜可以很大程度的弯曲而不会受到损坏, 不同角度的反复弯曲显示出其优异的机械强度(图S5)。为了研究弯曲状态下的*b*-HEG能否依旧保持良好的产电能力。本工作在相对湿度为80%的环境中, 对*b*-HEG进行弯折, 弯折角从 0° 逐渐调整到 120° 并测试其电压, 然后再将该器件反复弯折并测试其电压(图3(e))。测试结果表明, 在 90° 和 120° 弯折角下, *b*-HEG也能产生 0.52 和 0.56 V 的电压, 并且在多个弯曲角度下均有90%以上的电压保持率, 进而证明了柔性*b*-HEG依旧具有良好的产电能力。同时, 为了确定*b*-HEG在弯曲状态下, 其产电能力是否稳定。本工作将其弯折成 120° , 连续测试24 h该器件的电压(图3(f))。测试结果显示在 120° 弯折角下, *b*-HEG的电压约为 0.56 V , 并保持稳定。由这些结果可知, *b*-HEG具有高强柔韧性和持续稳定的产电性能, 可作为柔性电源使用。

3.3 柔性*b*-HEG的自愈性能

为了研究*b*-HEG的快速自愈能力, 本工作首先将该器件放在相对湿度为95%的控湿箱中, 切断*Gs*薄膜。随后, 破损的*Gs*薄膜进行自我修复(图4(a1)和图S6), 并且本团队还实时拍摄了*b*-HEG的动态自愈过程(视频S1)。1.5 min后, 该薄膜完全愈合。进一步观察*Gs*薄膜的光学显微镜图像(图4(a2)), 看到薄膜的断裂区域在潮湿环境下愈合良好。分析*Gs*薄膜自愈能力的主要机制可能为: 在湿气环境中, 薄膜内丰富的亲水基团(羧基、羟基和氨基等)^[24]与水分子间进行氢键相互作用(图4(b2)), 驱动*Gs*薄膜的裂纹区域进行修复、重组, 慢慢融合在一起, 从而使得薄膜恢复到原始形貌(图4(b3)和(b1))。因此, 得益于*Gs*薄膜含有丰富的亲水基团, 使得薄膜能够在潮湿环境下有效地完成自愈过程。比较*b*-HEG自愈前、后的透射光谱(图4(d)), 结果显示, 愈合后的*b*-HEG与断开前*b*-HEG具有相似的透射特性, 进而表明该器件自愈后, 较好地恢复到其原始状态。自愈后的*b*-HEG依旧保持着良好的机械强度, 即使反复弯曲也不会受到损坏(视频S2)。拥有自愈能力的

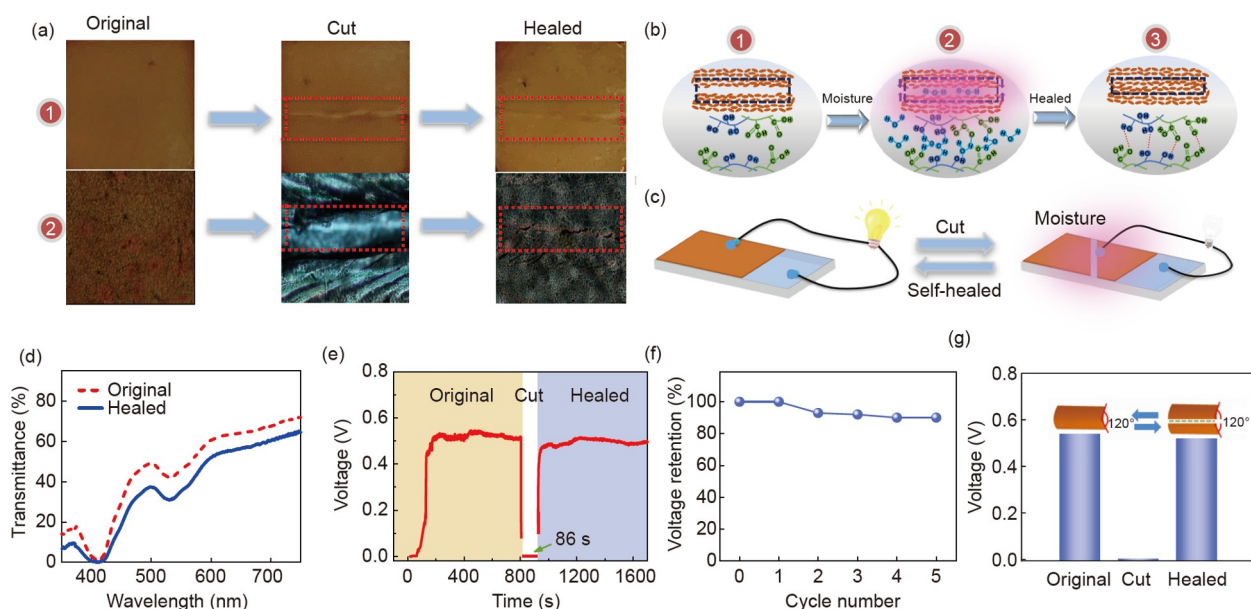


图 4 (网络版彩图) *b*-HEG 的自愈性能. (a) *b*-HEG 割断前后、自愈后的实物照片和光学显微镜图像(RH 为 95%); (b) *Gs* 薄膜内亲水基团与水分子之间的氢键相互作用示意图; (c) *b*-HEG 自愈前、后产电示意图; (d) 原始 *b*-HEG (红线) 和愈合 *b*-HEG (蓝线) 的透射光谱; (e) 原始、切断和愈合状态下的 *b*-HEG 电压输出; (f) 在切断-愈合循环周期中, *b*-HEG 的电压保持率; (g) 弯曲角为 120° 时, 原始、割断和愈合状态下的 *b*-HEG 电压输出

Figure 4 (Color online) Self-healing properties of *b*-HEG. (a) Photograph and light microscope images of *b*-HEG before and after severing and after self-healing (~95% RH); (b) schematic diagram of hydrogen bond interaction between hydrophilic groups and water molecules in *Gs* film; (c) schematic diagram of electricity production of *b*-HEG before and after self-healing; (d) transmission spectra of original *b*-HEG (solid line) and healed *b*-HEG (dashed line); (e) the voltage output of *b*-HEG in the original, cut and healed states; (f) voltage retention of the *b*-HEG for various cut/healed cycles; (g) the voltage output of the *b*-HEG with a bending angle of 120° in the original, cut and healed states.

b-HEG 不仅可以重组自身结构, 还可以恢复其产电能力. 为了证实 *b*-HEG 能够快速自愈并恢复产电能力, 本文将 *b*-HEG 放置在相对湿度为 80% 的控湿箱中, 切断前的 *b*-HEG 可以产生 0.56 V 的电压, 6.2 μ A 的电流和 0.872 μ W/cm² 的功率密度. 一旦被切断, *b*-HEG 就不能发电(图 4(c)). 但仅需 87 s 的自愈时间(图 4(e)), 破损的 *b*-HEG 自愈后, 再次产生约 0.56 V 的电压和 6.1 μ A 的短路电流. 这证明快速自愈后的 *b*-HEG 依旧拥有切断前的产电能力, 且较以往报道的柔性湿气产电器件的自愈速度要快很多(表 1). 在 5 次自愈循环后, *b*-HEG 的电压保持率保持在 88% 以上(图 4(f)), 这意味着 *b*-HEG 的自愈能力具有良好的循环、稳定性, 并且能够有效地恢复产电能力. 此外, 为了确认自愈后的 *b*-HEG 依旧具有高度柔韧性, 本工作将 *b*-HEG 弯折成 120° , 放置在相对湿度为 80% 的控湿箱中, 测试其开压(图 4(g)). 测试结果显示在 120° 弯曲角下, 自愈后的 *b*-HEG 也能产生约 0.54 V 的电压. 由此证明了 *b*-HEG 具有快速自愈功能且可多次循环自愈, 该器件自愈后仍保持稳定、持

续的产电能力, 依旧可作为柔性电源使用.

3.4 柔性 *b*-HEG 的应用

b-HEG 的稳定性及其性能的持续性是该器件能够真正应用于实际的重要因素. 如图 5(a) 和 (b) 所示, 100 个 *b*-HEGs 的 V_{oc} 和 I_{sc} 均表现出清晰的高斯分布, 其峰值分别为 0.48 V 和 5.2 μ A. 为了提高能量输出, 本工作多个串联或并联 *b*-HEGs (图 5(c) 和 (d)). 串联 1~6 个 *b*-HEGs, 测量的 V_{oc} 分别为 0.48、0.95、1.42、2.00、2.70 和 3.20 V. 测试结果表明, 串联 *b*-HEGs 的 V_{oc} 与连接数量之间存在一定的线性关系. 为了确定串联多个 *b*-HEGs 的 V_{oc} 的稳定性和持续性, 本工作串联了 1~3 个 *b*-HEGs, 连续测试时长为 7 h 内的 V_{oc} (图 S7). 测试结果显示, 2 或 3 个串联的 *b*-HEGs 几乎是单个 *b*-HEG 的 2 或 3 倍. 这些数据表明, 多个 *b*-HEGs 串联后, 其 V_{oc} 呈线性放大且具有良好的稳定性和持续性. 并联 1~6 个 *b*-HEGs, 随着 *b*-HEGs 数量的增加, I_{sc} 增加. 在相对湿度为 70% 的环境中, *b*-HEGs 作为电源可将容量为 47 μ F 的储能电容

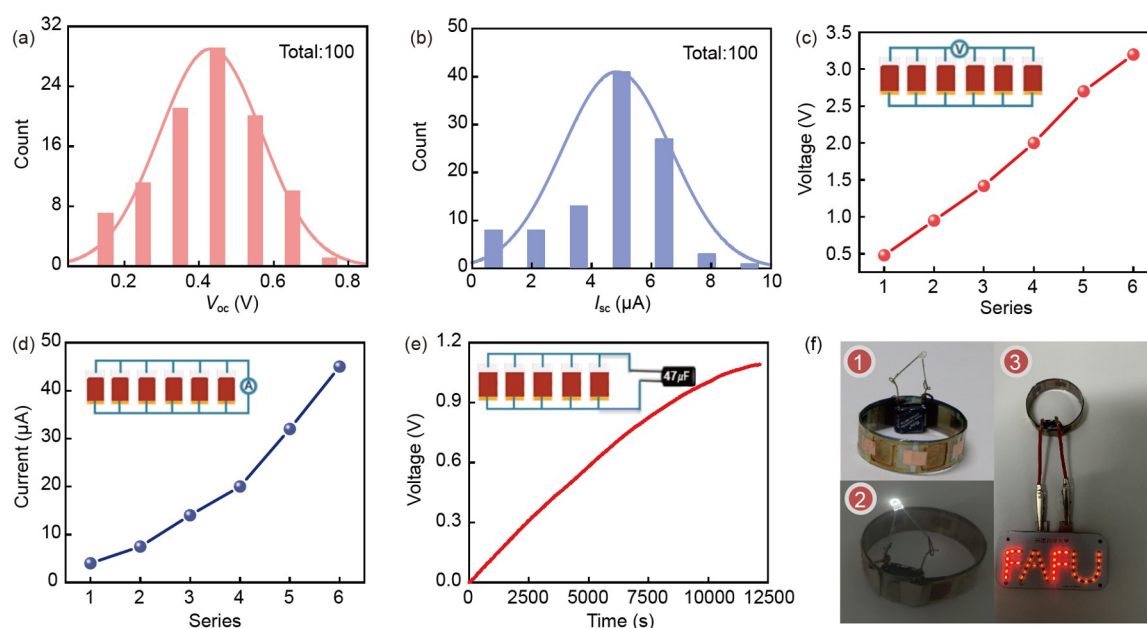


图 5 (网络版彩图) *b*-HEGs作为电源的实际应用. (a), (b) V_{oc} - I_{sc} 直方图; (c) 串联1~6个*b*-HEGs的 V_{oc} (RH为70%); (d) 并联1~6个*b*-HEGs的 I_{sc} (RH为70%); (e) *b*-HEGs充电的储能电容的 V - t 曲线; (f) 用*b*-HEGs制成的能量手环点亮单个发光二极管和39枚灯珠组成的灯板(RH为70%)

Figure 5 (Color online) The practical application of *b*-HEGs as a power source. (a), (b) Histogram of V_{oc} and I_{sc} ; (c) V_{oc} of 1–6 *b*-HEGs connected in series (~70% RH); (d) I_{sc} of 1–6 *b*-HEGs connected in parallel (~70% RH); (e) the V - t curve of *b*-HEGs charging energy storage capacitor; (f) an energy bracelet made of *b*-HEGs was used to light a lamp board consisting of a single LED and 39 beads (~70% RH).

器, 在3.4 h内从0 V充电至1.12 V(图5(e)), 并且可以同时给不同容量的储能电容充电. 利用柔性*b*-HEGs, 本工作制作了电池能量环(图5(f1)). 在相对湿度为70%的环境中, 将单个发光二极管连接至能量环, *b*-HEGs成功点亮发光二极管并持续至少60 s(图5(f1)和(f2)). 此外, 用39个LED小灯珠组成字样为“FAFU”的灯板, 将其连接到能量环上并成功点亮(图5(f3)和视频S3). 因此, 在没有外部电源的情况下, *b*-HEGs可通过自产电机制收集能量, 并储存起来为电子设备供电.

4 结论

本文通过简单工艺首次开发出具有快速自愈功

能、高度柔韧性和可持续产电的*b*-HEG. 该发电机可产生0.65 V的开路电压, 6.4 μ A的短路电流和1.087 μ W/cm²的输出功率密度. 该器件可实现任意折叠弯曲; 断裂的*b*-HEG在湿度环境可快速自愈重组结构以恢复原貌, 在1.5 min内以100%愈合效率恢复其湿气产电性能和柔韧性, 可多次循环, 且切断前后的*b*-HEG均可持续产电. 通过串、并联的方式将*b*-HEGs集成为电池能量环, 获得的高累积功率可按需提供, 而无需考虑使用中存在的弯曲和断裂问题. 本研究结果不仅为柔性湿气发电器件提供了一种新的思路, 而且真正实现了零污染、零碳排放, 对全球碳中和与绿色能源技术的发展具有重要意义.

补充材料

本文的补充材料见techn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Wu C X, Wu B J, Ye Y. A review of ocean thermal energy utilization (in Chinese). *Adv New Renew Energy*, 2014, 2: 454–461 [吴春旭, 吴必军,

叶寅. 海洋热能利用进展. 新能源进展, 2014, 2: 454–461]

- 2 Bohn C, Lant C. Welcoming the wind? Determinants of wind power development among U.S. States. *Professional Geographer*, 2009, 61: 87–100
- 3 Han L, Islam A, Chen H, et al. High-efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-adsorbent. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6057–6060
- 4 Zhao F, Cheng H, Zhang Z, et al. Direct power generation from a graphene oxide film under moisture. *Adv Mater*, 2015, 27: 4351–4357
- 5 Zhao F, Liang Y, Cheng H, et al. Highly efficient moisture-enabled electricity generation from graphene oxide frameworks. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 912–916
- 6 Xu T, Han Q, Cheng Z, et al. Interactions between graphene-based materials and water molecules toward actuator and electricity-generator applications. *Small Methods*, 2018, 2: 1800108
- 7 Cheng H, Huang Y, Shi G, et al. Graphene-based functional architectures: Sheets regulation and macrostructure construction toward actuators and power generators. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 1663–1671
- 8 Li H J, Zhang D, Wang H, et al. Molecule-driven nanoenergy generator. *Small*, 2019, 15: 1804146
- 9 Tan Y, Adhikari R Y, Malvankar N S, et al. Expressing the *Geobacter metallireducens* PilA in *Geobacter sulfurreducens* yields pili with exceptional conductivity. *mBio*, 2017, 8: e02203-16
- 10 Bai J, Huang Y, Cheng H, et al. Moist-electric generation. *Nanoscale*, 2019, 11: 23083–23091
- 11 Yin J, Guo W L. Review: The rise of hydrovoltaics. *J Harbin Inst Technol (News Series)*, 2020, 27: 20–25
- 12 Ducati T R D, Simões L H, Galembeck F. Charge partitioning at gas-solid interfaces: Humidity causes electricity buildup on metals. *Langmuir*, 2010, 26: 13763–13766
- 13 Huang Y, Cheng H, Yang C, et al. Interface-mediated hygroelectric generator with an output voltage approaching 1.5 volts. *Nat Commun*, 2018, 9: 4166
- 14 Liang Y, Zhao F, Cheng Z, et al. Self-powered wearable graphene fiber for information expression. *Nano Energy*, 2017, 32: 329–335
- 15 Cheng H, Huang Y, Zhao F, et al. Spontaneous power source in ambient air of a well-directionally reduced graphene oxide bulk. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2839–2845
- 16 Xu T, Ding X, Shao C, et al. Electric power generation through the direct interaction of pristine graphene-oxide with water molecules. *Small*, 2018, 14: 1704473
- 17 Liang Y, Zhao F, Cheng Z, et al. Electric power generation via asymmetric moisturizing of graphene oxide for flexible, printable and portable electronics. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1730–1735
- 18 Yang C, Huang Y, Cheng H, et al. Rollable, stretchable, and reconfigurable graphene hygroelectric generators. *Adv Mater*, 2019, 31: 1805705
- 19 Ye M, Zhang Z, Zhao Y, et al. Graphene platforms for smart energy generation and storage. *Joule*, 2018, 2: 245–268
- 20 Liu X, Gao H, Ward J E, et al. Power generation from ambient humidity using protein nanowires. *Nature*, 2020, 578: 550–554
- 21 Xu Y, Chen P, Zhang J, et al. A one-dimensional fluidic nanogenerator with a high power conversion efficiency. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12940–12945
- 22 Zhen Z, Li Z, Zhao X, et al. A non-covalent cation- π interaction-based humidity-driven electric nanogenerator prepared with salt decorated wrinkled graphene. *Nano Energy*, 2019, 62: 189–196
- 23 Yang S, Su Y, Xu Y, et al. Mechanism of electric power generation from ionic droplet motion on polymer supported graphene. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 13746–13752
- 24 Ren G, Wang Z, Zhang B, et al. A facile and sustainable hygroelectric generator using whole-cell *Geobacter sulfurreducens*. *Nano Energy*, 2021, 89: 106361
- 25 Wang H, Cheng H, Huang Y, et al. Transparent, self-healing, arbitrary tailorable moist-electric film generator. *Nano Energy*, 2020, 67: 104238
- 26 Zhu J X, Wan Y X, Wang X. The influential mechanism of *Geobacter sulfurreducens* on anaerobic denitrification under different carbon sources (in Chinese). *Acta Sci Circum*, 2019, 39: 3247–3255 [朱佳轩, 万雨轩, 王鑫. 不同碳源下硫还原地杆菌对反硝化过程的影响机制探讨. 环境科学学报, 2019, 39: 3247–3255]
- 27 Huang Y, Cheng H, Shi G, et al. Highly efficient moisture-triggered nanogenerator based on graphene quantum dots. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 38170–38175
- 28 Moreira K S, Lermen D, dos Santos L P, et al. Flexible, low-cost and scalable, nanostructured conductive paper-based, efficient hygroelectric generator. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 353–358
- 29 Shao C, Gao J, Xu T, et al. Wearable fiberform hygroelectric generator. *Nano Energy*, 2018, 53: 698–705

- 30 Soares L C, Bertazzo S, Burgo T A L, et al. A new mechanism for the electrostatic charge build-up and dissipation in dielectrics. *J Braz Chem Soc*, 2008, 19: 277–286
- 31 Wang S, Lei W J, Feng L, et al. Simulaion and experimental verification of space fuel-cell power supply subsystem output performance (in Chinese). *Chin Space Sci Technol*, 2019, 39: 18–27 [王森, 雷卫军, 冯磊, 等. 空间燃料电池电源子系统输出性能的仿真与试验验证. *中国空间科学技术*, 2019, 39: 18–27]

Biofilm based hygroelectric generator: Research on flexibility and self-healing characteristics

QIU YingRu¹, REN GuoPing², MA YongJi², ZHOU ShunGui² & HU QiChang^{1,2}

¹ College of Mechanical and Electrical Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

² College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

As an emerging energy technology, hygroelectric generators can use the energy of environmental moisture to generate electricity. They have attracted considerable attention from researchers in the field of green energy. We prepared a biofilm-based hygroelectric generator on an ITO-conductive glass substrate based on the whole-cell *Geobacter sulfurreducens* (*Gs*) in the early stage (*b*-HEG), which exhibits excellent power-generation performance. However, the monotonous, rigid structure severely limits its application under complex working conditions. In this study, a *b*-HEG with a fast self-healing function and high flexibility was successfully prepared based on the *Gs* film and flexible substrate PET–ITO. The generator (1 cm²) can generate 0.65 V of open-circuit voltage, 6.4 μA of short circuit current, 1.087 μW/cm² of output power density, and continuously generate power for >48 h without attenuation. The *b*-HEG has the characteristics of arbitrary folding and bending and rapid self-healing. It can recover 100% of its flexibility and power-generation capacity within 1.5 min after the loss of power-generation function by cutting off the biofilm. Additionally, it can be self-healed in multiple cycles to avoid the failure of the device due to deformation or fracture damage in the future working process. Further, it can realize the sustainable power-generation function of the device in a complex working environment. At the same time, the generator has a simple manufacturing process, low cost, zero pollution, and zero carbon emissions, which is of great significance for the development of global carbon neutrality and green energy technologies.

biofilm, flexible, self-healing, hygroelectric generator, hydrovoltaic

doi: [10.1360/SST-2021-0430](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0430)