



生物凝胶膜的室温快速聚合及其水伏发电功效

洪铭秋¹, 任国平^{1*}, 胡启昌^{1,2}, 叶捷¹, 周顺桂^{1*}

1. 福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002

2. 福建农林大学机电工程学院, 福州 350002

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

收稿日期: 2024-05-14; 接受日期: 2024-10-30; 网络版发表日期: 2025-01-07

国家杰出青年科学基金(批准号: 41925028)和国家自然科学基金(批准号: 42307176和42377310)资助项目

摘要 蒸发诱导发电(evaporation-induced electricity)是一种利用水蒸发产生电能的水伏技术, 凭借其高度自发且可持续产电的能力受到广泛关注. 水凝胶具有丰富的亲水官能团与良好的水分传输性能, 被认为是极具潜力的蒸发发电功能材料. 然而, 传统水凝胶的制备通常需加热或紫外诱导聚合, 过程复杂且费时, 严重制约了水凝胶基水伏技术的实际应用. 在此, 本文以硫还原地杆菌(*Geobacter sulfurreducens*, *G. s*)为模式微生物, 在室温下诱导纳米纤维素与聚丙烯酰胺大分子链快速聚合, 1 min内合成水伏性能优异的生物凝胶膜. 这归因于*G. s*中丰富的还原性官能团自发与 $S_2O_8^{2-}$ 氧化还原反应, 迅速释放高能热量并产生大量自由基, 从而加速聚合反应. 得益于*G. s*优异的导电性和水凝胶的机械性, *G. s*生物凝胶膜兼具优异的电荷传输与机械可塑能力, 有利于水伏电子器件的推广应用. 由*G. s*生物凝胶膜组装的蒸发发电机可以长时间输出~13 μA 的电流, 并为小型电子设备供电. 综上所述, 本研究提供了一种快速、节能、简便的生物凝胶膜制备方法, 为水伏关键功能材料提供了新的选择.

关键词 微生物诱导, 自由基聚合, 生物凝胶膜, 水蒸发发电

1 引言

能源短缺和环境污染已成为两大全球性难题, 严重影响人类的生存和发展^[1]. 因此, 寻找和开发可替代的清洁可再生能源至关重要. 近年来, 郭万林院士等人发现纳米材料与水分子之间的界面作用可以直接产生电能, 即水伏效应(hydrovoltaic effect)^[2]. 水伏效应普遍存在于射流、波动、滴液、吸湿和蒸发等水运动过程中^[3~7]. 其中, 蒸发诱导的水伏发电技术因其应用场景广泛、输出可持续、性能优异等特点而备受关注^[8~12].

水凝胶丰富的聚合物网络, 使其不仅具有良好的水传输性能, 还具有出色的柔韧性. 因此, 近年来越来越多的水凝胶材料被用于开发水伏发电机^[13,14]中, 基于聚丙烯酰胺(PAAM)水凝胶开发的水蒸发发电机仍存在导电性能和抗溶胀性能较差等问题^[15]. 这些因素将影响水凝胶内部的离子传输速率, 削弱设备的电信号输出. 此外, PAAM水凝胶的传统制备工艺需要利用过硫酸盐($S_2O_8^{2-}$)等水溶性引发剂分解产生的自由基($S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{\cdot-}$), 促进丙烯酰胺(AM)和 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)发生聚合反应^[16~18]. 但这个工艺不仅需

引用格式: 洪铭秋, 任国平, 胡启昌, 等. 生物凝胶膜的室温快速聚合及其水伏发电功效. 中国科学: 技术科学, 2025, 55: 104–114

Hong M Q, Ren G P, Hu Q C, et al. Rapid room-temperature preparation and hydrovoltaic application of biohydrogel (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025, 55: 104–114, doi: 10.1360/SST-2024-0122

要加热或紫外辐射等额外处理, 而且至少需要2~3 h的反应时间^[16-18]. 因此, 传统PAAM水凝胶的聚合过程不仅耗能, 还耗时. 有研究表明, 在PAAM的聚合体系中引入 Fe^{2+} 、四甲基乙二胺(TEMED)等还原剂, 其可以与具有强氧化性质的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应释放热量, 因此可以自发诱导大量自由基的产生从而加速水凝胶的聚合^[19-22]. 通过氧化还原反应引发聚合反应的方式, 不仅可以在室温下实现水凝胶的制备, 而且还大幅提高聚合反应的速度. 然而, 目前使用的大多数还原剂都是人工合成的有机试剂^[23,24], 剧毒且易污染环境.

硫还原地杆菌(*Geobacter sulfurreducens*, *G. s*)作为一种广泛分布且易培养的微生物^[25-27], 拥有大量诸如细胞色素 c 、蛋白质纳米线等导电蛋白^[28]. 因此, *G. s*与PAAM水凝胶的杂化有望提升水凝胶的导电性能, 进一步提升水发电能的输出. 此外, *G. s*的细胞及胞外聚合物(EPS)已经被证明是一种潜在的还原剂^[29], 主要由蛋白质、多糖、脂质、DNA等物质组成^[30]. 其中, EPS还富含如胺基、羧基、酰胺基等还原性官能团^[31-34]. 因此, *G. s*可能可以作为一种天然还原剂与强氧化剂 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 发生氧化还原反应, 从而促进PAAM水凝胶的聚合. 特别地, 将微生物与水凝胶的聚合物应用于水蒸发发电, 目前还未有人对此进行探究.

在此, 本工作开发了一种利用*G. s*与过硫酸铵(APS)反应快速合成的生物凝胶膜, 即*G. s*与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应所产生的自由基可在室温下诱导PAAM和纳米纤维素(TOCNs)的交联聚合, 快速制备*G. s*生物凝胶膜. 研究表明, *G. s*中的大量还原性官能团有助于刺激引发剂($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$. 不仅节能, 还可以加速水凝胶聚合(图1). 该工艺制备的*G. s*生物凝胶膜具有丰富的多孔结构和优异的导电性能, 将其组装成蒸发发电机, 能够持续且高效发电.

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

培养电活性菌*G. s*所需的乙酸钠、富马酸、矿物元素和维生素等药品均购买自阿拉丁化学试剂公司. 用于制备*G. s*生物凝胶膜的AM和MBAA购买自阿拉丁化学试剂公司. 通过2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(2,2,6,6-tetramethylpiperidine, TEMPO)氧化法制备的TOCNs购买自闪思科技有限公司. APS(98.5%)购买自

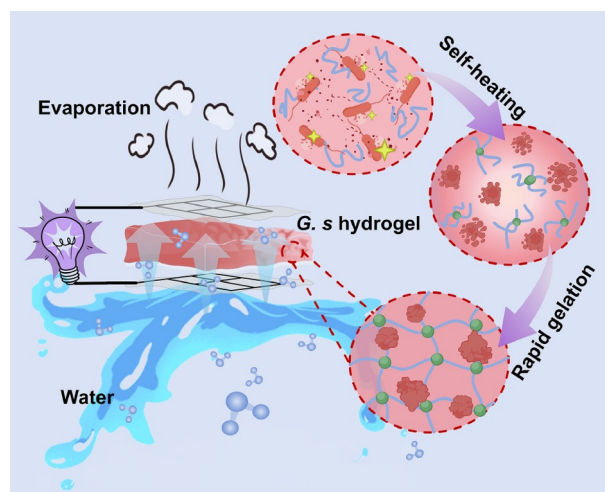


图1 (网络版彩图) 微生物凝胶膜的室温快速制备及其水发电的示意图

Figure 1 (Color online) Schematic of rapid room-temperature preparation of biohydrogel and hydrovoltaic generation of electricity.

上海麦克林生化科技股份有限公司. 实验中使用的二极管灯泡和储能电容器(1, 2.2, 3.3 mF)均购买自网上商城(淘宝, www.taobao.com).

2.2 *G. s*微生物悬浮液的制备

根据文献配方配制的*G. s*培养基^[5], 在 N_2/CO_2 (80%/20%)混合气体中曝气除氧1 h, 经厌氧密封后再进行高压灭菌. 待培养基冷却至室温后, 即可在混合气氛下将*G. s*菌种接入其中, 并用硅胶密封后置于30°C的培养箱中恒温培养. 待微生物细胞达到指数生长阶段时, 用高速离心机收集*G. s*细胞. 收集的*G. s*细胞用生理盐水重悬浮后再次离心, 然后用电子天平称重并按比例添加生理盐水配成不同质量浓度的*G. s*细胞悬浮液(5 wt%, 10 wt%, 20 wt%). 之后将细胞悬浮液存放于4°C冰箱中以备后续使用.

2.3 *G. s*生物凝胶膜的制备

在室温25°C下制备*G. s*生物凝胶膜, 具体制备流程如图2(a)所示: 将1% TOCNs(2.0 g)分别与5 wt%, 10 wt%, 20 wt%(2.0 g)的*G. s*微生物悬浮液混合, 在不断搅拌的条件下加入AM单体(1.5 g), 5 min后得到深红色透明的混合液. 随后加入MBAA固体(0.01 g)搅拌5 min, 得到水凝胶前体液. 最后加入APS(0.05 g)引发聚合, 获得不同*G. s*含量的生物凝胶膜. *G. s*生物凝胶膜

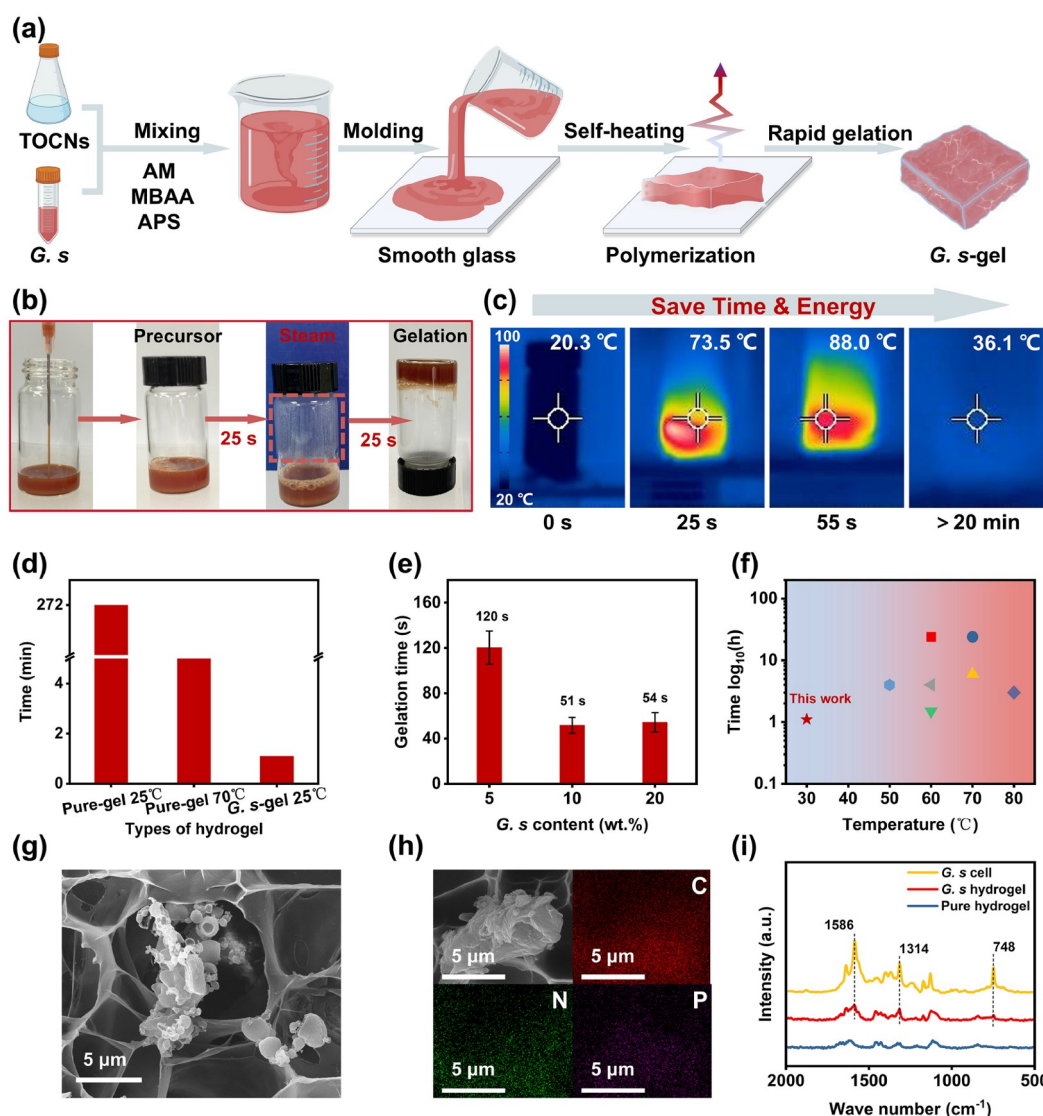


图 2 *G. s*生物凝胶膜的制备与结构表征。(a) *G. s*生物凝胶膜的制备流程图;(b) 快速制备*G. s*生物凝胶膜的照片;(c) *G. s*生物凝胶膜制备过程的红外热成像图;(d) 纯水凝胶与*G. s*生物凝胶膜在不同温度条件下的聚合时间(插图:*G. s*生物凝胶膜的聚合时间);(e) 不同*G. s*添加量下的生物凝胶膜聚合时间;(f) 水凝胶聚合时间与文献[16,17,37~42]的对比;(g) *G. s*生物凝胶膜的SEM表面形貌图像;(h) *G. s*生物凝胶膜的SEM截面形貌图像及元素分布图;(i) 拉曼扫描光谱

Figure 2 Preparation and structural characterization of *G. s* biohydrogel. (a) Schematic diagram of the process of preparing *G. s* biohydrogel; (b) photographs of rapidly prepared *G. s* biohydrogel; (c) infrared thermography images of the process of preparing *G. s* biohydrogel; (d) polymerization time of pure hydrogel and *G. s* biohydrogel at different temperatures (inset: polymerization time of *G. s* biohydrogel); (e) comparison of polymerization times of biohydrogel with different concentrations of *G. s*; (f) comparison of different hydrogel polymerization times with refs. [16,17,37~42]; (g) SEM morphology of the surface of *G. s* biohydrogel; (h) SEM cross-sectional morphology and elemental distribution of *G. s* biohydrogel; (i) Raman scanning spectrum.

的完全聚合状态通过倒置水凝胶模具的容器判断, 当凝胶液不再向下流动时确定为完全聚合, 并记录聚合时间。

2.4 *G. s*生物凝胶膜的测试与表征

使用配备有能量色散X射线光谱仪(EDS)的捷克

TESCAN MIRA LMS扫描电子显微镜(SEM)对*G. s*生物凝胶膜内部的孔道结构以及*G. s*细胞的附着形态进行观察和分析。利用Renishaw inVia激光共聚焦显微拉曼光谱仪分析*G. s*生物凝胶膜的组成成分。通过美国Thermo Scientific的X射线光电子能谱仪(XPS, K-Al-

pha)和傅里叶红外光谱(FTIR, Nicolet iS20)分析*G. s*菌中的官能团和化学键. 使用布鲁克电子顺磁共振谱仪(Magnettech ESR5000)对聚合过程产生的自由基进行捕获和分析.

膨胀系数(swelling ratio)测试: 将1 cm × 1 cm × 0.6 mm的*G. s*生物凝胶膜冷冻干燥后先用去离子水浸泡10 min, 取出后用滤纸吸干表面多余的水分, 将质量记为 S_1 . 然后, 再次放入去离子水中进行吸水膨胀2 h, 质量记为 S_2 , 水凝胶的吸水溶胀比(S)按以下公式进行计算: $S = [(S_2 - S_1)/S_1] \times 100\%$. 蒸发性能(water content)测试: 将1 cm × 1 cm × 0.6 mm的*G. s*生物凝胶膜样品用去离子水浸泡24 h, 完全吸水取出后用滤纸吸干表面多余的水分, 将质量记为 W_1 ; 再将其于室温(25°C)的环境中自然蒸发2 h, 将质量记为 W_2 . 水凝胶的含水率(W)按以下公式进行计算: $W = [(W_1 - W_2)/W_1] \times 100\%$. 测试均设置三个平行样品, 结果取平均值.

2.5 *G. s*生物凝胶膜蒸发发电机的电学测试

为评估*G. s*生物凝胶膜的蒸发发电性能, 使用荷兰PalmSens4便携式电化学工作站和吉时利4200-SCS电化学分析仪对水蒸发诱导的电学性能进行测试. 所有的电学性能测试均以3.6 wt% NaCl的水溶液为蒸发液. 测试开始前, 将仪器设备的电压和电流输出值均设置为零. 测试获得*G. s*生物凝胶膜蒸发发电机的电压-电流(I - V)曲线、电流-时间(I - t)曲线、电压-时间(V - t)曲线. 同时, 在相同测试条件下对纯*G. s*生物膜和纯凝胶膜组装的水伏发电机也进行测试. 此外, 测试*G. s*生物凝胶膜蒸发发电机对储能电容器的充电效果. 通过串并联扩大*G. s*生物凝胶膜蒸发发电机的电能输出, 并为发光二极管(LED)灯珠供电.

3 结果与讨论

3.1 *G. s*生物凝胶膜的制备与表征

生物凝胶膜的聚合前体物(*G. s*, AM, MBAA和APS)在室温25°C的条件下混合后, 能够自发产生热量并快速发生聚合. 如图2(b)所示, 随着聚合反应的进行, 释放大热量使水分蒸发导致玻璃反应器的内壁生成大量的水蒸气^[35]. 红外热像仪记录的温度变化显示(图2(c)): 加入 $S_2O_8^{2-}$ 之后, 反应体系的温度急剧升高, 在25 s时即可达到73.5°C, 并持续升温至88.0°C. 这种

快速自发放热的现象是由 $S_2O_8^{2-}$ 与*G. s*内的还原性物质反应所致^[36]. 通常, 传统水凝胶的聚合不仅需要提供额外的能量(紫外照射或加热)诱发自由基的产生以促进反应, 还需要长时间的聚合过程(2~3 h)^[16~18]. 在未添加*G. s*细胞条件下, 纯水凝胶在室温下的凝固时间超过4.5 h(图2(d)). 若要提高纯水凝胶的聚合速度, 则需要将聚合反应的诱发温度提高至70°C才能在20 min内完全聚合. 相比较之下, 添加*G. s*的生物凝胶膜在室温25°C下仅需不到1 min即可实现完全聚合. 这是由于均匀且密集分布的 $S_2O_8^{2-}$ 与*G. s*氧化还原反应所释放的热量可以在反应体系中迅速扩散, 刺激自由基的高效快速生成, 从而加速聚合反应. 进一步研究表明, 生物凝胶膜的聚合时间随着*G. s*含量的增加而逐渐缩短(图2(e)). 当*G. s*的比例达到10 wt%时, 聚合时间最低可缩短至44 s, 远低于先前文献报道的水凝胶(图2(f))^[16,17,37~42]. 但是当*G. s*的比例提高至20 wt%时, 聚合时间基本与10 wt% *G. s*生物凝胶膜的聚合时间持平. 这可能是因为*G. s*与APS氧化还原反应产生过量的中间体未能及时转化生成自由基^[43].

同时, 利用SEM对*G. s*生物凝胶膜的形貌结构进行表征和分析. 结果显示, *G. s*生物凝胶膜表面分布着大量不规则的蜂窝状多孔, 孔径大小约5~15 μm (图2(g)). 这些孔道为水分子的毛细流动提供了理想条件^[44]. 此外, *G. s*生物凝胶膜的孔道内壁还存在花簇状的团聚物质. EDS扫描结果显示这些团聚物质主要由碳(C)、氮(N)和磷(P)元素组成(图2(h)), 推测团聚物质可能来源于*G. s*的细胞组分. 拉曼光谱进一步证实, 团聚物质与*G. s*特有的*c*型细胞色素的特征峰高度一致(图2(i)), 分别为748, 1314和1586 cm^{-1} 的特征峰^[45]. 因此, 本研究成功将*G. s*细胞交联到水凝胶内部, 并团聚附着于水凝胶的孔道内.

3.2 *G. s*生物凝胶膜的导电性能与机械性能

导电性能是衡量电荷在*G. s*生物凝胶膜内部定向移动的能力, 通常将电导率作为重要的测试指标. 如图3(a)所示, *G. s*的添加极大提高了水凝胶的导电性能. 当*G. s*的浓度为20 wt%时, 生物凝胶膜的离子电导率可达79.6 mS cm^{-1} (图3(a)), 是纯水凝胶的11倍. 电化学阻抗EIS测试结果进一步证实, *G. s*的添加降低了水凝胶的电阻, 增强了电荷传输的能力(图3(b)). 这归因于*G. s*拥有大量诸如细胞素*c*、蛋白质纳米线等导电蛋

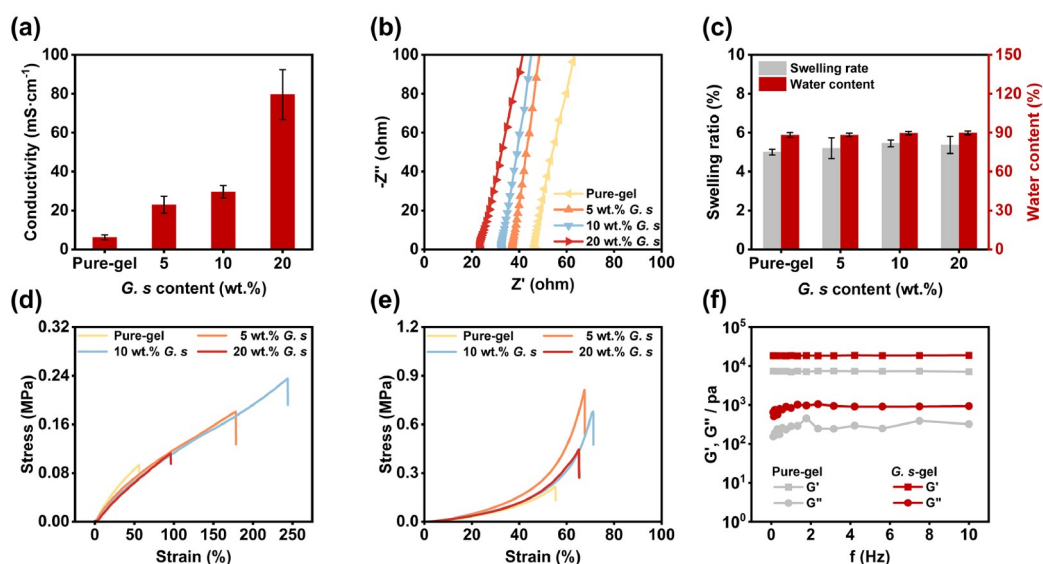


图3 不同 $G. s$ 含量生物凝胶膜的导电性能和机械性能。(a) 离子电导率; (b) 电化学阻抗谱; (c) 溶胀率和含水率; (d) 拉伸应变-应力曲线; (e) 压缩应变-应力曲线; (f) 流变仪扫频试验

Figure 3 Electrical conductivity and mechanical properties of biohydrogel with different contents of $G. s$. (a) Ionic conductivity; (b) electrochemical impedance spectroscopy; (c) swelling ratio and water content; (d) tensile strain-stress curves; (e) compressive strain-stress curves; (f) rheometer sweep test.

白^[28,46], PAAM凝胶创造了更多的电荷传输通道, 提高了电荷的定向迁移效率。如图3(c)所示, 进一步对 $G. s$ 生物凝胶膜的凝胶性质分析, 发现 $G. s$ 细胞的添加并没有影响水凝胶的溶胀率和含水率, 结果表明 $G. s$ 生物凝胶膜具有良好的抗溶胀性和水传输性。这可能是因为 $G. s$ 细胞膜表面含有羟基、羧基、胺基等大量的亲水基团^[5,46], 与PAAM水凝胶的结合提升了 $G. s$ 生物凝胶膜的交联密度^[47]。

$G. s$ 生物凝胶膜的力学性能是验证其能否广泛应用于水发电的重要参数^[48]。 $G. s$ 生物凝胶膜的机械强度验证结果表明, 添加 $G. s$ 有助于增强水凝胶的机械性能, 当 $G. s$ 含量为10 wt%时达到最强(图3(d)和(e))。拉伸应力和拉伸应变分别达到0.24 MPa和243%, 分别是纯水凝胶的4.3和2.5倍。此外, 其压缩强度也能达到0.67 MPa, 压缩率仅为71%。继续增加 $G. s$ 的含量至20 wt%时, 生物凝胶膜的拉伸和压缩性能则会有所降低。这可能是过量的 $G. s$ 降低了水凝胶的交联密度, 从而降低了 $G. s$ 生物凝胶膜的机械性能^[49]。此外, 与纯水凝胶相比, $G. s$ 生物凝胶膜具有更高的储存模量(G')和损耗模量(G'')(图3(f))。这表明适量 $G. s$ 的添加可增加凝胶的交联密度, 有利于生物凝胶膜机械性能的增强^[50]。因此, 以上结果表明可以通过控制 $G. s$ 的含量以

调控生物凝胶膜的导电性能和机械性能, 以适应不同的应用场景。

3.3 $G. s$ 生物凝胶膜型蒸发发电机的构建与性能

如图4(a)I所示, 制备的 $G. s$ 生物凝胶薄膜具有良好的柔韧性, 可用镊子夹起并180°弯曲。为了检验生物凝胶膜的蒸发发电性能, 将其制备成蒸发发电机。 $G. s$ 生物凝胶型蒸发发电机构建的主要原材料包括滤纸、2B铅笔和 $G. s$ 生物凝胶膜。如图4(a)II所示, 首先分别剪裁两张1.5 cm × 1.5 cm的滤纸; 再在两张滤纸的正中央绘画出1.0 cm × 1.0 cm的“田”字形笔迹, 铅笔笔迹中丰富的石墨成分使其可以作为发电机的简易电极; 然后将铅绘笔迹朝上的滤纸安装在基底上, 并将制备好的 $G. s$ 生物凝胶膜置于铅绘笔迹上面; 接着再把铅绘笔迹朝下的滤纸覆盖在 $G. s$ 生物凝胶膜上方, 以构建“铅绘笔迹— $G. s$ 生物凝胶膜—铅绘笔迹”的“三明治” $G. s$ 生物凝胶型蒸发发电机。

将其放置在水面并连接至电学测试设备进行电学性能测试。线性伏安扫描结果显示, $G. s$ 生物凝胶膜发电具有典型的欧姆接触行为(图4(b)), 表明电子能够在电极-水凝胶薄膜界面处自由传输^[51]。在实验室环境条件下(温度: 25°C ± 1.5°C, 湿度: 65%~72%), 由蒸发

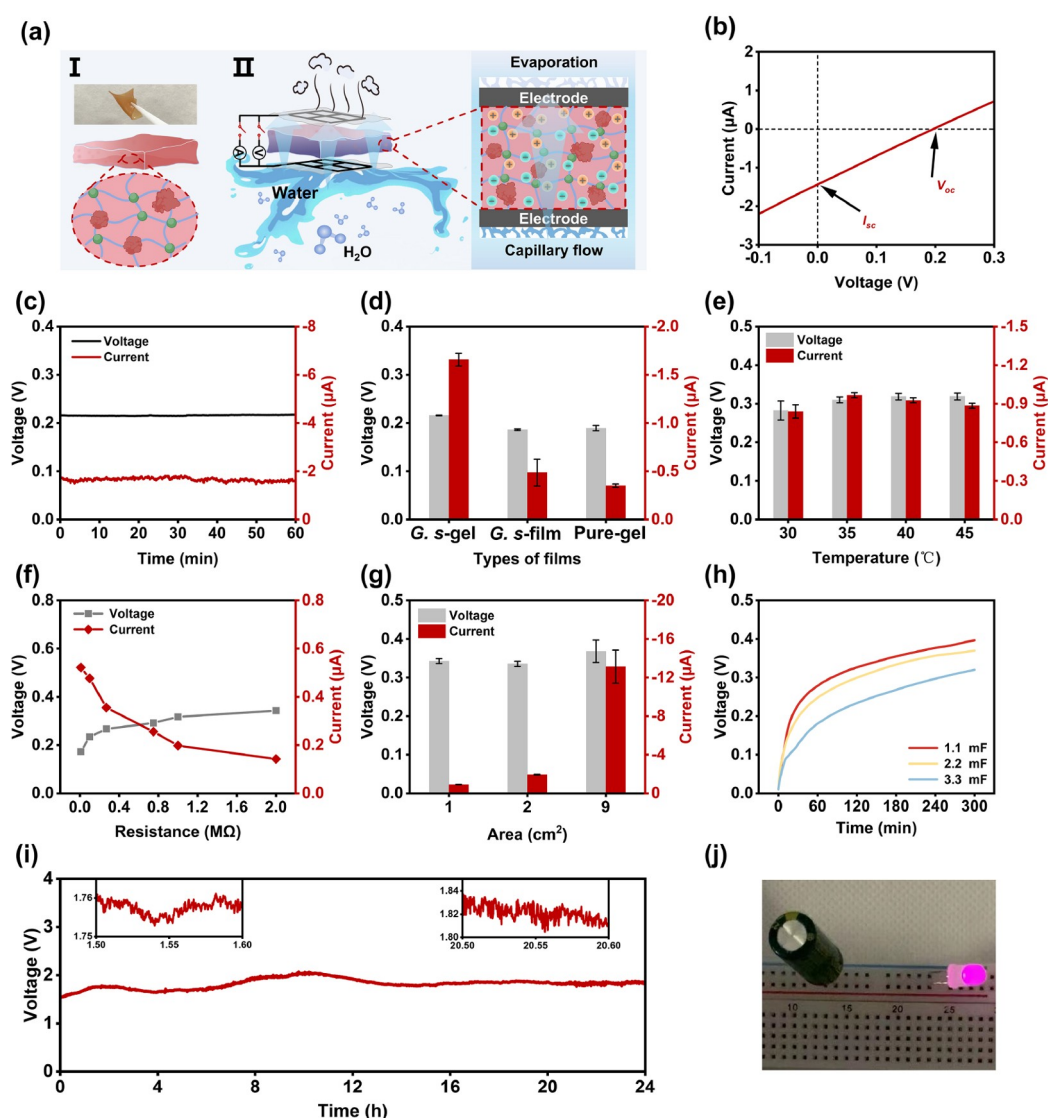


图 4 *G. s* 生物凝胶膜型蒸发发电机的发电性能. (a) 发电机的示意图 (I: *G. s* 生物凝胶膜的柔性展示照片及聚合网络示意图; II: 电学信号测试及产电机制示意图); (b) 线性 I - V 扫描曲线; (c) 连续电学信号测试; (d) *G. s* 生物凝胶膜、*G. s* 生物膜和纯水凝胶的电学性能比较; (e) 环境温度对发电机性能的影响; (f) 不同负载电阻下的输出电压和电流; (g) *G. s* 生物凝胶膜的有效面积对产电性能的影响; (h) 单个发电机给电容器充电的时间-电压变化曲线; (i) 集成的 *G. s* 生物凝胶膜型水发电机的电压输出; (j) 收集的电能点亮 LED 二极管灯泡

Figure 4 Performance and application of *G. s* biohydrogel-based hydrovoltaic generators. (a) Schematic diagrams of *G. s* biohydrogel-type hydrovoltaic generator (I: photographs of the flexible display of *G. s* biohydrogel and schematic diagram of the polymerization network; II: schematic diagrams of the electrical signal test and the power generation mechanism); (b) linear I - V scanning curves; (c) sequential electrical signal test; (d) comparison of the electrical properties of the *G. s* biohydrogel, *G. s* biofilm, and pure hydrogel; (e) effect of ambient temperature on generator performance; (f) output voltage and current at different load resistances; (g) effect of effective area of *G. s* biohydrogel on the electrical production performance; (h) time-voltage variation curves of a single hydrovoltaic generator charging a capacitor; (i) voltage output of the integrated *G. s* biohydrogel-type hydrovoltaic generator; (j) collected electrical energy lighting up an LED diode light bulb.

诱导的水伏发电机能够持续输出 ~ 0.21 V 的开路电压 (V_{oc}) (图 4(c)). 将器件的两个电极进行短接, 可以获得 $1.7 \mu A$ 的短路电流 (I_{sc}) (图 4(c)). 以上结果表明, *G. s* 生

物凝胶膜型水伏发电机产生的电能不是瞬态信号, 而是可持续的. 此外, *G. s* 生物凝胶膜型水发电机的 I_{sc} 要高于纯 *G. s* 生物膜和纯水凝胶水发电机的 I_{sc}

(图4(d)). 这归因于 *G. s* 生物凝胶膜结合了 *G. s* 的高离子电导率和水凝胶的多孔道结构, 保证了界面处稳定的供水-蒸发和电能输出。

如图4(a)II所示, 在 *G. s* 生物凝胶膜内部毛细管的作用下, 底部源源不断地向上供水, 水分子随毛细管流传输至顶部。水分子在顶部界面吸收环境潜热后实现蒸发, 产生一个蒸发势^[52]。同时, 膜上表面的水蒸发会在膜的上下两侧形成一个水分梯度差, 从而带动膜底部的水分子持续向上传输。与此同时, 管壁上官能团解离出的离子会随着水分向上运动^[28], 引起溶液中离子发生定向迁移形成流动电势, 流动电势和蒸发势的对外综合表现形式就是蒸发所产生的电压, 将膜的上下两端用导线连接就会产生电流输出。

当温度低于35°C时, *G. s* 生物凝胶膜的发电机可获得约0.3 V的水伏电压输出和0.96 μA 以上的电流输出。但是, 温度升高超过40°C, 输出的电流开始下降(图4(e)). 这可能是因为高温环境降低了 *G. s* 生物凝胶膜的吸水性能, 减弱了膜底部的吸水性能, 引起薄膜顶部和底部之间湿度梯度的下降, 从而导致电流的减少^[53~55]。虽然电流输出轻微下降, 但仍保持在0.9 μA 左右。这表明了 *G. s* 生物凝胶膜型的蒸发发电机具有良好的热稳定性, 可以适应高温天气, 拓宽了可应用获取电能的场景。同时, *G. s* 生物凝胶膜型水伏发电机具有典型的电阻-电压曲线和电阻-电流曲线(图4(f)), 且在0.1 M Ω 时获得最大的功率密度(74.38 nW cm⁻²)。水伏发电性能可以稳定维持24 h以上且不衰减(图4(i)). 此外, *G. s* 生物凝胶膜水伏发电机的电流随着面积的增大而增强, 可在9 cm²时获得13.1 μA 的电流(图4(f)). 单个 *G. s* 生物凝胶膜型水伏发电机能够为商用储能电容器(1.0, 2.2和3.3 mF)快速充电(图4(h)). 经串并联集成后的水伏发电机可以点亮商用LED灯泡(图4(j)).

3.4 *G. s* 生物凝胶膜室温快速聚合的潜在机制

通过对 *G. s* 的XPS分析, 发现C元素主要以C=C/C-C, C-O/C=N/C-N和C-O-C/C=O等化学键的形式存在(图5(a))^[56]。其中, C-N键的存在暗示 *G. s* 可能有叔胺基团的存在^[57]。傅里叶红外光谱图进一步表明, *G. s* 在~1240 cm⁻¹处的特征峰与叔胺基的C-N伸缩振动一致^[58](图5(b)). 有研究表明, 部分有机还原试剂中的叔胺基是诱导引发剂($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基的关键组分^[19~21]。在室温条件下, 含有叔胺基的 *N,N,N',N'*-

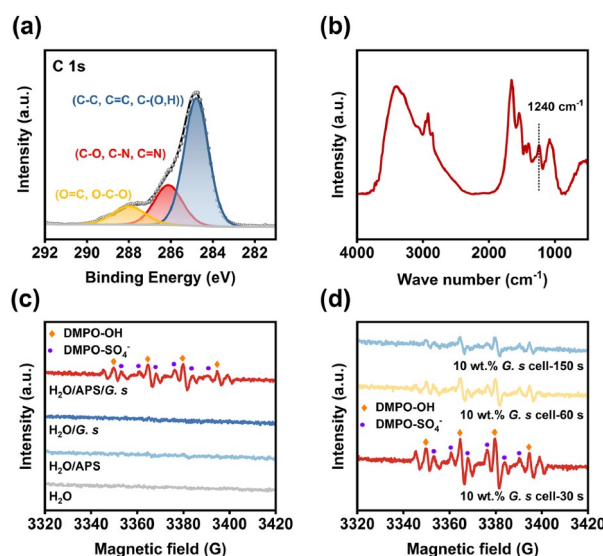


图5 室温快速制备 *G. s* 生物凝胶膜的潜在机制. (a) 纯 *G. s* 的XPS; (b) 纯 *G. s* 的FTIR; (c) *G. s* 生物凝胶膜与对照组的ESR测试结果; (d) *G. s* 与APS接触不同时间的ESR测试结果

Figure 5 Potential mechanisms for rapid preparation of biohydrogel at room temperature. (a) XPS of *G. s*; (b) FTIR spectra of *G. s*; (c) results of ESR of biohydrogel and controls; (d) ESR test results of *G. s* exposed to APS for different times.

TEMED与APS接触后会发生氧化还原反应并急剧放热, 从而分解APS并产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基^[24,59~61]。因此, *G. s* 中的叔胺基可与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 发生氧化还原反应释放热量^[62]。这些释放的热量会诱导APS的分解, 并释放大自由基^[22]。电子顺磁共振谱仪(ESR)测试结果显示, 只有当 *G. s* 微生物悬浮液与APS混合时才会产生包括 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等自由基(图5(c)).

在本研究中, 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等自由基作为引发物会诱发生物凝胶膜的快速聚合。此外, 将不同质量浓度的 *G. s* 微生物悬浮液与APS接触30 s后进行ESR测试(图5(d)). 结果显示, 自由基浓度在30 s达到最大, 并随着反应时间的延长, 浓度逐渐减少。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 将诱导TOCNs表面的“-OH”和“-COOH”进一步产生自由基引发AM的聚合反应, 从而形成PAAM大分子链, 并在MBAA的交联作用下形成PAAM聚合链^[63]。同时, 溶液中的自由基会引发TOCNs/*G. s*与PAAM之间形成C-O作为接枝点, 形成含有TOCNs/*G. s*的PAAM网络^[64]。综上所述, *G. s* 生物凝胶膜在室温下快速聚合的潜在机制可能是由于 *G. s* 中的叔胺基与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化还原反应后自发放热促进。

4 结论

综上所述, 本研究报道了一种利用 *G. s* 在室温下自发热诱导聚丙烯酰胺和纳米纤维素快速聚合的方法, 最快可在 1 min 内合成 *G. s* 生物凝胶膜。 *G. s* 赋予 PAAM 水凝胶优越的电荷传输能力, 同时进一步强化了 PAAM 水凝胶稳定的机械性能和凝胶性质。在此基

础上, 成功将 *G. s* 生物凝胶膜应用于蒸发水伏发电。单个 *G. s* 生物凝胶膜发电机可实现约 13 μA 的持续电流输出。经进一步集成放大可为小型电子设备供电。 *G. s* 诱导和制备的生物凝胶膜具有快速、节能、简便、稳定等优点。 *G. s* 生物凝胶膜不仅为生物水凝胶的快速制备提供了新的方法, 还为水伏发电机的关键功能材料提供了新的选择。

参考文献

- 1 Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 2012, 488: 294–303
- 2 Yin J, Li X, Yu J, et al. Generating electricity by moving a droplet of ionic liquid along graphene. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 378–383
- 3 Qin Y, Wang Y, Sun X, et al. Constant electricity generation in nanostructured silicon by evaporation-driven water flow. *Angew Chem*, 2020, 132: 10706–10712
- 4 Kumar R, Tabrizzadeh T, Chaurasia S, et al. Hydrovoltaic power generation from multiwalled carbon nanotubes. *Sustain Energy Fuels*, 2022, 6: 1141–1147
- 5 Hu Q, Ma Y, Ren G, et al. Water evaporation-induced electricity with *Geobacter sulfurreducens* biofilms. *Sci Adv*, 2022, 8: eabm8047
- 6 Beaton G C, Kumar R, Neokleous N, et al. Gold nanoparticle decorated filter papers as hydrovoltaic devices. *Sustain Energy Fuels*, 2022, 6: 4645–4651
- 7 Wu Z, Tai G, Liu R, et al. Synthesis of borophene on quartz towards hydroelectric generators. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 8218–8226
- 8 Li L, Zheng Z, Ge C, et al. A flexible tough hydrovoltaic coating for wearable sensing electronics. *Adv Mater*, 2023, 35: 2304099
- 9 Serdaroğlu G, Kariper İ A, Kariper S E B. Molecular modeling study on the water-electrode surface interaction in hydrovoltaic energy. *Sci Rep*, 2023, 13: 12803
- 10 Li L, Feng S, Bai Y, et al. Enhancing hydrovoltaic power generation through heat conduction effects. *Nat Commun*, 2022, 13: 1043
- 11 Xin X, Zhang Y, Wang R, et al. Hydrovoltaic effect-enhanced photocatalysis by polyacrylic acid/cobaltous oxide-nitrogen doped carbon system for efficient photocatalytic water splitting. *Nat Commun*, 2023, 14: 1759
- 12 Xie J, Wang L, Chen X, et al. The emerging of hydrovoltaic materials as a future technology: A case study for China. In: *Green Energy Environment*. Rijeka: IntechOpen, 2019
- 13 Liu C, Wang S, Wang X, et al. Hydrovoltaic energy harvesting from moisture flow using an ionic polymer-hydrogel-carbon composite. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 2489–2498
- 14 Li L, Hao M, Yang X, et al. Sustainable and flexible hydrovoltaic power generator for wearable sensing electronics. *Nano Energy*, 2020, 72: 104663
- 15 Li X, Liao Z, Niu J, et al. Portable and flexible water-evaporation-generator based on hydrogel. *Sci China Mater*, 2022, 65: 2889–2893
- 16 Liu C, Xu W, Mei C, et al. A chemically self-charging flexible solid-state zinc-ion battery based on VO_2 cathode and polyacrylamide-chitin nanofiber hydrogel electrolyte. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2003902
- 17 Wang D, Li H, Liu Z, et al. A nanofibrillated cellulose/polyacrylamide electrolyte-based flexible and sewable high-performance Zn- MnO_2 battery with superior shear resistance. *Small*, 2018, 14: 1803978
- 18 Wang J, Huang Y, Liu B, et al. Flexible and anti-freezing zinc-ion batteries using a guar-gum/sodium-alginate/ethylene-glycol hydrogel electrolyte. *Energy Storage Mater*, 2021, 41: 599–605
- 19 Chechilo N, Khvilivitskii R, Enikolopyan N. On the phenomenon of polymerization reaction spreading. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1972, 204: 1180–1181
- 20 Li Q, Liu J D, Liu S S, et al. Frontal polymerization-oriented self-healing hydrogels and applications toward temperature-triggered actuators. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 3885–3892
- 21 Ozaki T, Koto T, Nguyen T V, et al. The roles of the Trommsdorff-Norrish effect in phase separation of binary polymer mixtures induced by photopolymerization. *Polymer*, 2014, 55: 1809–1816

- 22 Silversmith E F. Free-radical polymerization of acrylamide. *J Chem Educ*, 1992, 69: 763
- 23 Odian G. Principles of Polymerization. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004
- 24 Wang X, Sun X, Zhai G. Aqueous radical polymerization of *N,N*-dimethylacrylamide redox-initiated by aerobically catalytic oxidation of water-soluble tertiary amines. *Polym Bull*, 2015, 72: 2809–2829
- 25 Hu Q, Ren G, Ye J, et al. Hygroelectric-photovoltaic coupling generator using self-assembled bio-nano hybrids. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139169
- 26 Ren G, Hu Q, Ye J, et al. Hydrovoltaic effect of microbial films enables highly efficient and sustainable electricity generation from ambient humidity. *Chem Eng J*, 2022, 441: 135921
- 27 Ren G, Hu Q, Ye J, et al. All-biobased hydrovoltaic-photovoltaic electricity generators for all-weather energy harvesting. *Research*, 2022, 2022: 9873203
- 28 Liu X, Gao H, Ward J E, et al. Power generation from ambient humidity using protein nanowires. *Nature*, 2020, 578: 550–554
- 29 Tanzil A H, Sultana S T, Saunders S R, et al. Production of gold nanoparticles by electrode-respiring *Geobacter sulfurreducens* biofilms. *Enzyme Microb Tech*, 2016, 95: 69–75
- 30 Tian T, Zhou K, Li Y S, et al. Recovery of iron-dependent autotrophic denitrification activity from cell-iron mineral aggregation-induced reversible inhibition by low-intensity ultrasonication. *Environ Sci Tech*, 2022, 56: 595–604
- 31 de las Rivas B, Marcobal A, Muñoz R. Gene organization of the ornithine decarboxylase-encoding region in *Morganella morganii*. *J Appl Microbiol*, 2007, 102: 1551–1560
- 32 Ma Y J, Ren G P, Qiu Y R, et al. Electricity generation from *Geobacter sulfurreducens* biofilm and its sensing application (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2022, 52: 1669–1678 [马雍基, 任国平, 仇英儒, 等. 地杆菌生物膜表面拖曳生电效应及其传感应用. 中国科学: 技术科学, 2022, 52: 1669–1678]
- 33 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 [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]
- 34 Hu Q C, Qiu Y R, Lin X Y, et al. Biofilm-based hygroelectric generator: Research on the fabrication and performance of a large-area device. *Sci Sin Tech*, 2023, 53: 2164–2174
- 35 Bittelli M, Ventura F, Campbell G S, et al. Coupling of heat, water vapor, and liquid water fluxes to compute evaporation in bare soils. *J Hydrol*, 2008, 362: 191–205
- 36 Sepulveda P, Binner J G P. Persulfate-amine initiation systems for gelcasting of ceramic foams. *Chem Mater*, 2001, 13: 4065–4070
- 37 Chan C Y, Wang Z, Li Y, et al. Single-ion conducting double-network hydrogel electrolytes for long cycling zinc-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 30594–30602
- 38 Chen B, Miao H, Yin M, et al. Mn-based spinels evolved from layered manganese dioxides at mild temperature for the robust flexible quasi-solid-state zinc-air batteries. *Chem Eng J*, 2021, 417: 129179
- 39 Li H, Liu Z, Liang G, et al. Waterproof and tailorable elastic rechargeable yarn zinc ion batteries by a cross-linked polyacrylamide electrolyte. *ACS Nano*, 2018, 12: 3140–3148
- 40 Ling W, Mo F, Wang J, et al. Self-healable hydrogel electrolyte for dendrite-free and self-healable zinc-based aqueous batteries. *Mater Today Phys*, 2021, 20: 100458
- 41 Liu Z, Wang D, Tang Z, et al. A mechanically durable and device-level tough Zn-MnO₂ battery with high flexibility. *Energy Storage Mater*, 2019, 23: 636–645
- 42 Mao Y, Ren H, Zhang J, et al. Modifying hydrogel electrolyte to induce zinc deposition for dendrite-free zinc metal anode. *Electrochim Acta*, 2021, 393: 139094
- 43 Tian B, Li J, Li Z, et al. Preparation of polypropylene with high melt strength by wet reaction blending of lignin. *J Appl Polym Sci*, 2022, 139: 51224
- 44 Ye W, Liu H, Lin F, et al. High-flux nanofiltration membranes tailored by bio-inspired co-deposition of hydrophilic g-C₃N₄ nanosheets for enhanced selectivity towards organics and salts. *Environ Sci-Nano*, 2019, 6: 2958–2967
- 45 Lebedev N, Strycharz-Glaven S M, Tender L M. Spatially resolved confocal resonant raman microscopic analysis of anode-grown *geobacter sulfurreducens* biofilms. *Chem Phys Chem*, 2014, 15: 320–327
- 46 Ren G, Wang Z, Zhang B, et al. A facile and sustainable hygroelectric generator using whole-cell *Geobacter sulfurreducens*. *Nano Energy*, 2021,

89: 106361

- 47 Nakajima T, Kurokawa T, Ahmed S, et al. Characterization of internal fracture process of double network hydrogels under uniaxial elongation. *Soft Matter*, 2013, 9: 1955–1966
- 48 Chen G, Matsuhisa N, Liu Z, et al. Plasticizing silk protein for on-skin stretchable electrodes. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800129
- 49 Memon H, Wei Y, Zhu C. Correlating the thermomechanical properties of a novel bio-based epoxy vitrimer with its crosslink density. *Mater Today Commun*, 2021, 29: 102814
- 50 Hao J, Weiss R A. Viscoelastic and mechanical behavior of hydrophobically modified hydrogels. *Macromolecules*, 2011, 44: 9390–9398
- 51 Shao B, Xing C, Song Y, et al. Boosting electrical output of nanostructured silicon hydrovoltaic device via cobalt oxide enabled electrode surface contact. *Nano Energy*, 2023, 106: 108081
- 52 Fang S, Lu H, Chu W, et al. Mechanism of water-evaporation-induced electricity beyond streaming potential. *Nano Res Energy*, 2024, 3: e9120108
- 53 Yan H, Liu Z, Qi R. Development and mechanism investigation of TiO_2/Co hydrogel microgenerator utilizing humidity gradient. *Energy Convers Manage*, 2023, 291: 117256
- 54 Pu S, Fu J, Liao Y, et al. Promoting energy efficiency via a self-adaptive evaporative cooling hydrogel. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907307
- 55 Huang Z, Li C, Ying W, et al. A hydrogel-based moist-electric generator with superior energy output and environmental adaptability. *Nano Energy*, 2024, 126: 109673
- 56 Liu S J, Liao S C. Surface modification of bamboo charcoal by O_2 plasma treatment and UV-grafted thermo-sensitive AgNPs hydrogel to improve antibacterial properties in biomedical application. *Nanomaterials*, 2021, 11: 2697
- 57 Vu M H, Nguyen C C, Do T O. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) nanosheets as a multipurpose material for detection of amines and solar-driven hydrogen production. *Chem Photo Chem*, 2021, 5: 466–475
- 58 Wang G, Zhang Z, Xu D, et al. Insight into pyrolysis mechanism of plastic waste with C–O/C–N bonds in the backbone. *Sci Total Environ*, 2023, 897: 165359
- 59 Huang Y F, Huang Y H. Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol a using a novel UV- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(II, III)}$ two-stage oxidation process. *J Hazard Mater*, 2009, 162: 1211–1216
- 60 Lau T K, Chu W, Graham N J D. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. *Environ Sci Tech*, 2007, 41: 613–619
- 61 Misra G S, Gupta C V. Aqueous polymerization of methacrylamide initiated by the redox system $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{ascorbic acid}$. *Makromol Chem*, 1973, 165: 205–216
- 62 Pojman J A, Willis J, Fortenberry D, et al. Factors affecting propagating fronts of addition polymerization: Velocity, front curvature, temperature profile, conversion, and molecular weight distribution. *J Polym Sci Polym Chem*, 1995, 33: 643–652
- 63 Lu Y, Han J, Ding Q, et al. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers/polyacrylamide hybrid hydrogel with intrinsic self-recovery and shape memory properties. *Cellulose*, 2021, 28: 1469–1488
- 64 Ghosh P, Dev D, Samanta A K. Graft copolymerization of acrylamide on cotton cellulose in a limited aqueous system following pretreatment technique. *J Appl Polym Sci*, 1995, 58: 1727–1734

Rapid room-temperature preparation and hydrovoltaic application of biohydrogel

HONG MingQiu¹, REN GuoPing¹, HU QiChang^{1,2}, YE Jie¹ & ZHOU ShunGui¹

¹ College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

² College of Mechanical and Electrical Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

Evaporation-induced electricity is a hydrovoltaic technology that uses water evaporation to generate electricity, and has attracted attention due to its highly self-generating and sustainable electricity production capability. Hydrogels, which are rich in hydrophilic functional groups and have good water transport properties, are considered as promising functional materials for evaporation-induced electricity generation. However, the preparation of traditional hydrogels usually requires heating or ultraviolet-induced polymerization, which is a complicated and time-consuming process, severely limiting the practical application of hydrogel-based hydrovoltaic technology. Herein, *Geobacter sulfurreducens* (*G. s*) was used as a model microorganism to induce the rapid polymerization of nanocellulose and polyacrylamide macromolecular chains at room temperature, which resulted in the synthesis of a biohydrogel film with excellent performance within one minute. The abundance of reducing functional groups in *G. s* reacted with $S_2O_8^{2-}$ in a spontaneous redox reaction, releasing heat and free radicals, which accelerated the polymerization reaction. Owing to the excellent electrical conductivity of *G. s*, the *G. s* biohydrogel film has both excellent charge transfer capability and mechanical properties, which is beneficial for the application of aqueous hydrovoltaic devices. The evaporation generator assembled by *G. s* biohydrogel film can output $\sim 13 \mu A$ of current for a long time, which can be used to power small electronic devices. In conclusion, the present study provides an energy-saving, simple, and rapid method for the preparation of biohydrogel film, which provides a new choice for the key functional materials of hydrovoltaic technology and practical application.

microbial induction, free radical polymerization, biohydrogel, hydrovoltaic effect

doi: [10.1360/SST-2024-0122](https://doi.org/10.1360/SST-2024-0122)