



论文

基于蓝藻生物膜的水伏-光伏耦合发电机

申湘¹, 林秀钰², 陈钧², 任国平¹, 胡启昌^{1,2*}, 周顺桂¹

1. 福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002

2. 福建省农业信息感知技术重点实验室, 福建农林大学机电工程学院, 福州 350002

* E-mail: qchu@fafu.edu.cn

收稿日期: 2024-10-06; 接受日期: 2024-12-09; 网络版发表日期: 2025-02-20

国家自然科学基金(批准号: 42377310)、中国博士后科学基金(编号: 2024T170148, 2022M710698)和福建省自然科学基金(编号: 2022J01154)资助项目

摘要 同时收集环境水分和太阳能中潜能实现全天候产电是应对能源短缺的重要研究方向, 但仍面临巨大挑战。目前, 大多数研究依赖复杂的自组装过程制备复合功能材料, 存在成本高、发电效率低等问题。受自然界藻类光合作用能够同时利用水分和太阳能这一现象启发, 本研究首次提出了一种基于天然蓝藻(*Synechocystis* sp. PCC 6803)生物膜且构造简单的水伏-光伏耦合发电机, 其无需额外添加光敏材料, 兼具水伏-光伏的本征特性。研究结果表明, 该发电机白天可利用光伏效应和水伏效应耦合发电, 夜间则依靠水伏效应产电, 从而实现全天候持续发电。基于水伏-光伏的协同增益, 器件的最高开路电压可达0.52 V, 短路电流为0.57 μ A, 水伏-光伏耦合条件下的功率密度为 1.7×10^{-4} W/m², 高于单一湿气发电的功率密度(5×10^{-5} W/m²)。此外, 生物膜在长时间产电后仍可保持高生物活性, 并可通过串并联实现线性放大, 展现出良好的实际应用潜力。该研究为未来不间断生物基水伏能源技术的设计提供了新思路。

关键词 水伏发电, 湿气发电, 水伏-光伏耦合发电机, 蓝藻生物膜, 全天候持续产电

1 引言

当前能源短缺和环境污染日益严峻, 探索绿色可再生能源迫在眉睫。地球上广泛存在的水分和太阳能被认为是绿色能源技术所需的重要资源^[1,2]。近年来报道的水伏发电作为从地球水循环获取电能的绿色新能源技术, 可直接将散落在环境的低品质高熵能源转化为清洁电能, 具有零污染、负碳排放的独特优势, 在全球碳中和的背景下有望成为颠覆性的未来能源技

术^[3~5]。其中, 湿气发电(hygroelectricity generation, HEG)可直接利用环境湿气产生电能^[6,7], 受到研究者的广泛关注, 是水伏技术中发展最快、潜力最大的发电技术之一。HEG经过多年改进, 功率密度已从最初的pW/cm²级别提升至目前的 μ W/cm²级别^[8~12]。然而, 单一的能量来源使得HEG的输出效率受限。研究表明, 多能源耦合发电是提高发电机输出性能最直接、最有效的方法之一^[13], 因此, 设计能够捕获多种能源的HEG对提高输出功率至关重要。

引用格式: 申湘, 林秀钰, 陈钧, 等. 基于蓝藻生物膜的水伏-光伏耦合发电机. 中国科学: 技术科学, 2025, 55: 451–461

Shen X, Lin X Y, Chen J, et al. Hydrovoltaic-photovoltaic electricity generators based on cyanobacterial biofilms (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025, 55: 451–461, doi: 10.1360/SST-2024-0262

自然界中广泛存在协同吸收环境中多种能源的现象。例如, 植物通过光合作用可同时捕获水分和太阳能。受此启发, 水伏-光伏耦合发电机(hydrovoltaic-photovoltaic electricity generators, HPEGs)有望实现多种能量协同转换, 从而显著提高发电效率。许多学者在HEG原有的吸湿材料中添加光敏材料以构建复合功能材料, 达到同时吸收水分与太阳能的目的。例如, 有研究将聚苯乙烯磺酸(PSSA)与玫瑰色素(R)结合后制备PSSA-R HPEG^[14], 具有耦合吸收水分和太阳能的能力, 显著提升了发电机的输出性能。本团队前期利用硫还原地杆菌(*Geobacter sulfurreducens*, *G.s*)生物膜与不同的光敏材料自装构建生物杂化体的HPEG, 实现了新的性能突破^[15,16]。然而, 上述的HPEG都依赖于复杂的自组装过程, 使得成本提高, 限制了发电机的实际应用。因此, 探索一种本征兼具吸湿和吸光的天然发电材料具有重要意义。

藻类富含的叶绿素和吸水细胞^[17]是进行光合作用的重要保障。*Synechocystis* sp. PCC 6803是一种常见的天然蓝藻, 它具备电活性菌^[18]的典型特征, 同时具有出色的光生电子能力。此外, 本团队前期已证实, 电

活性菌可用于制备水伏器件利用环境水分产电^[19]。蓝藻取材便利, 成本低廉且绿色无毒。因此, 蓝藻生物膜本征具备水伏光伏特性, 无需复杂的自组装杂化过程, 有望制备成为一款全天然、一体化的水伏-光伏耦合发电机。

本研究首次报道了一种以蓝藻生物膜为导电材料, 并结合不锈钢网和氧化铟锡(ITO)导电玻璃作为电极的HPEG。该发电机具备水伏和光伏产电的双重功能。器件能同时吸收水分和太阳能, 在生物膜内部分别形成相对应的水伏电场和光伏电场(图1), 从而实现水伏-光伏耦合发电的性能增益。该发电机的输出电压单一器件最高可达0.52 V, 短路电流可达0.57 μA , 并可通过串联或并联实现线性放大, 展现出良好的应用潜力。该研究在生物材料与能源环境科学的交叉领域具有重要的学术意义和应用价值。

2 材料与方法

2.1 HPEG的制备

首先, 将培养基在121℃下高温蒸汽灭菌30分钟,

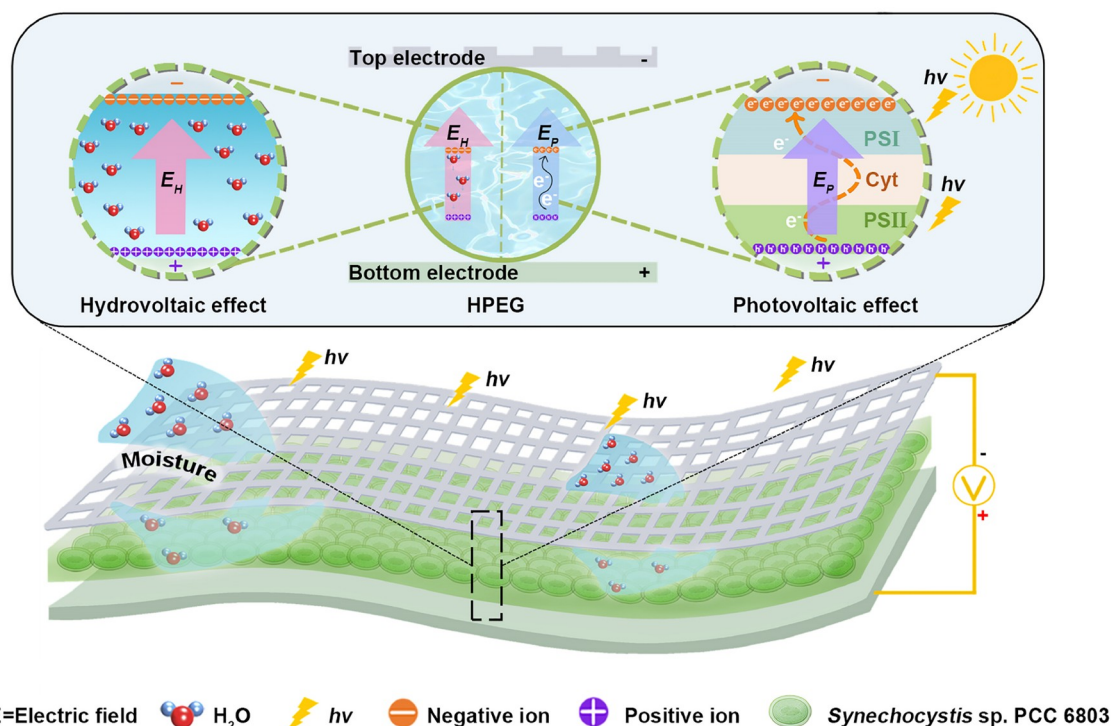


图1 (网络版彩图)HPEG概念示意图

Figure 1 (Color online) Conceptual diagram of HPEG.

冷却至室温($25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$)后转至无菌环境进行接菌, 每 300 mL 培养基中加入 10 mL 蓝藻菌种. 接种完成后, 将培养基与曝气针和 $0.22\ \mu\text{m}$ 的水系滤头连接, 随后转移至全光谱灯下培养, 直至蓝藻成熟. 取 50 mL 成熟的蓝藻溶液离心去除上清液, 然后加入等量去离子水重悬浮, 经历三次脱盐处理后浓缩至 $5\ \text{mg/mL}$. 本研究选用 ITO 导电玻璃作为生物膜衬底, 在其表面用纸胶带贴出 $1.75\ \text{cm}\times 1.0\ \text{cm}$ 的矩形区域. 向每平方厘米的区域滴加 $100\ \mu\text{L}$ 的浓缩液, 过夜干燥形成生物膜. 最后, 将不锈钢网($1.75\ \text{cm}\times 1.0\ \text{cm}$)固定在生物膜的顶部, 构建三明治结构的蓝藻 HPEG(图2(a)).

2.2 表征方法

光学显微镜(Eclipse E200 MV, Nikon, 日本)和扫描电子显微镜(SEM, SU8020, Hitachi, 日本)用微生物膜的形态观察. 用 LIVE/DEAD BacLight 细菌活力试剂盒(Invitrogen, CA)染色生物膜的 3D 图像, 并用共聚焦激光扫描显微镜(CLSM)(LSM880, Carl Zeiss, 德国)观

察. 通过 Krüss DSA 10 Mk2 系统(德国)测量生物膜和水之间的接触角. 使用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250XI, Thermo Fisher, 美国)和傅里叶变换红外(FTIR, Nicolet iS50, ThermoFisher, 美国)技术进一步研究了生物膜的组成和官能团类型. 采用 Zetasizer Nano ZS (Malvern, 英国)测定 zeta 电位.

2.3 电化学测试

通过电化学工作站(Zennium pro, Zahner, 德国; Keithley 2400, Keithley Instrument, 美国)来测试和记录蓝藻 HPEG 产生的电压电流. 测试时的环境温度约为 25°C , 环境相对湿度约为 30%.

3 结果与分析

3.1 生物膜的制备和表征

将蓝藻溶液浇筑在 ITO 导电玻璃上过夜干燥, 得到墨绿色生物膜(膜面积为 $1.75\ \text{cm}\times 1\ \text{cm}$)(图2(b)). 在

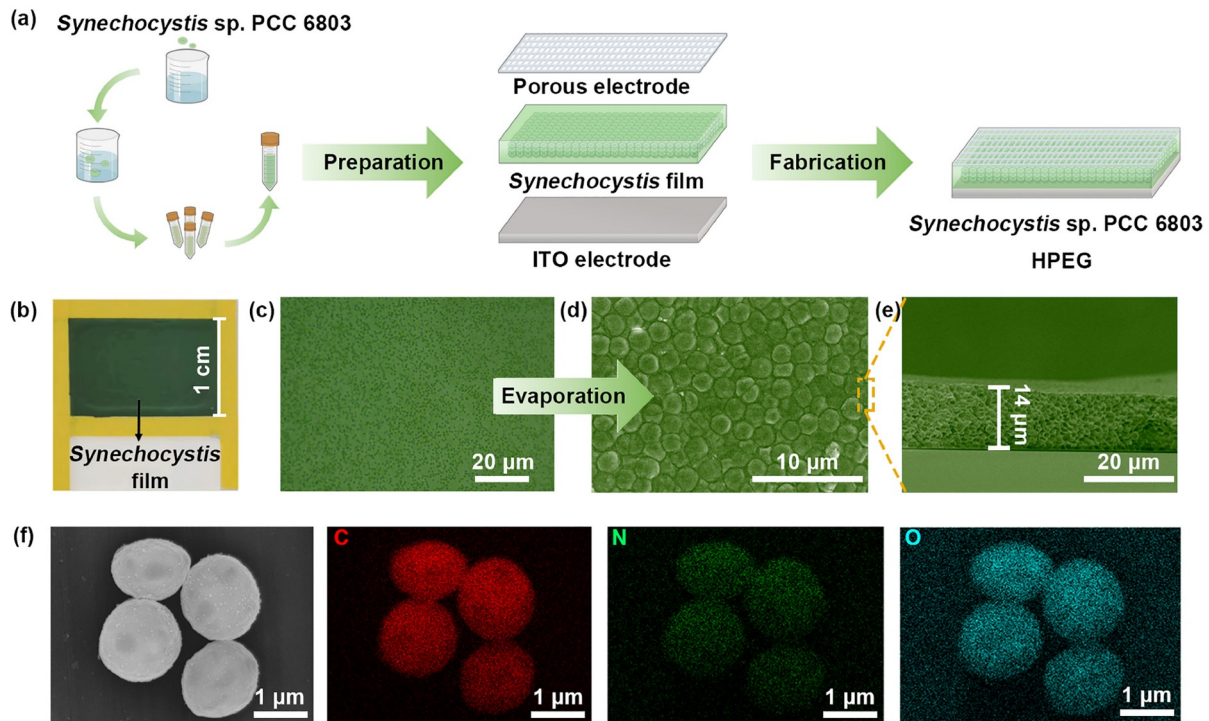


图 2 (网络版彩图)HPEG制备和表征. (a) HPEG的制备流程; (b) HPEG的图片; (c) 藻细胞溶液的光学显微镜照片; (d) 生物膜的SEM照片; (e) 生物膜横截面的SEM图像; (f) 生物膜的TEM和映射图像

Figure 2 (Color online) Preparation and characterization of the HPEG. (a) The preparation process of the HPEG; (b) photograph of the HPEG; (c) optical microscope photograph displaying algal cell solution; (d) SEM image of the biofilm; (e) SEM image of the biofilm section; (f) TEM and mapping images of the biofilm.

干燥过程中, 溶液中的水分蒸发, 使分散的细胞(图2(c))逐渐紧密排列, 最终形成均匀的多孔生物膜(图2(d)). 这种孔隙结构在吸湿过程中促进离子在膜内的传输, 从而产生电势差. 测试结果表明, 175 μL 蓝藻溶液干燥后可形成厚度约为14 μm 的生物膜(图2(e)).

实验采用扫描透射电子显微镜(TEM)高角环形暗场(HAADF)和能量色散X射线光谱(EDS)测绘图像对生物膜的表面组成和特征进行了研究. 该生物膜由活藻细胞干燥制备而成, 蓝藻中富含C、N和O元素(图2(f)). EDS中的荧光与TEM获得的细胞形状(图S1(a))一致. 干燥后生物膜表面具有一定的均匀性(图S1(b)).

对于湿气发电而言, 接触角是评估生物膜亲水性的重要指标. 当接触角小于 90° 时, 普遍认为生物膜具有亲水性, 且接触角越小, 亲水性越强, 吸收水分的能力也越强; 相反, 当接触角大于 90° 时, 生物膜则表现为疏水性. 水分在其表面难以被吸收, 容易滑动^[20,21]. 实验结果显示, 蓝藻生物膜的初始接触角为 54.5° (图S2(a)), 小于 90° , 初步判断其具有亲水性. 经过200 s静置后, 接触角减小至 35.2° (图S2(b)), 这表明水分被生物膜吸收, 进一步验证蓝藻生物膜的良好吸水性. 此外, 生物膜能否产生光生电子对于光伏发电至关重要. 蓝藻光系统中的叶绿素是进行光生电子的主要介质. 其中, 680 nm是光合作用中光能吸收和电子传递的关键波长^[22], 是光系统II(PSII)的主要吸收峰, 与叶绿素a的吸收峰对应. 根据紫外-可见光(UV-vis)显示, 生物膜在680 nm处同样拥有显著的吸收峰(图S3), 这表明生物膜内部的叶绿素未被破坏, 仍然具备产生光生电子的能力.

在此基础上, 本研究进一步探讨了该生物膜的官能团特性. 通过X射线光电子能谱(XPS)(图S4(a))进一步确认了生物膜的亲水性. C 1s光谱的特征峰对应数值分别为284.8、286.5和288.9 eV, 对应于C-(C, H), C-O, C=N和O=C-O-C键(图S4(b)); N 1s光谱的特征峰对应数值分别为400和402.5 eV, 对应于 $-\text{NH}_2$ 和 NH_4^+ (图S4(c)); O 1s光谱的特征峰对应数值分别为531.3和533.3 eV, 对应于HO-C=O和C-OH键(图S4(d)), 这个测试结果揭示了生物膜中存在的多样化吸水官能团, 进一步支持了其亲水性. Zeta电位测试(图S5(a))结果显示膜表面带有电位值为 -27 mV 的负电荷. 傅里叶变换红外(FTIR)光谱图(图S5(b))的测试结果显示大量亲水性官能团的振动峰, 例如NH面内弯曲和酰胺CN

的伸缩振动峰($\sim 1550\text{ cm}^{-1}$)^[23]、C-C弯曲振动峰($1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$)和C-O伸缩振动吸收峰($\sim 1030\text{ cm}^{-1}$)^[24], 与XPS的测试结果一致. 综上所述, 蓝藻生物膜表面富含亲水性官能团能够吸附大量水分子, 在固-液界面形成双电层, 产生大量的电荷, 包含双电层上固定电荷和表面的游离电荷.

3.2 HPEG的湿气发电性能

如图3(a)所示, HPEG在湿气条件下利用环境湿气进行发电. 为了准确测量其发电能力, 将该发电机放置在配备湿度控制模块的电化学工作站中进行测试. 在单湿气条件下, 该发电机 I - V 曲线的走向(图3(b))与文献报道的湿气发电机相似^[25], 证明它具有典型的水伏发电机特征. 高湿气(90% RH)条件下, 该发电机在3 h内可稳定产生0.4 V的开路电压(V_{oc})和0.4 μA 短路电流(I_{sc})(图3(c)), 测试数据与 I - V 曲线的数据相对应. 发电机的稳定性是检测其是否可以实际应用的重要指标. 为了检测该发电机的稳定性, 本研究进行了反接测试(图3(d)). 实验结果显示, 该发电机在电极正反接的情况下测试得到的 V_{oc} 数值几乎一致, 这表明该发电机的测试情况较为稳定. 为了进一步验证稳定性, 本研究对其进行了充放电实验(图3(e)). 在高湿气的环境中记录其2 h内 V_{oc} 的变化情况. 测试结果显示, 该发电机在2 h内 V_{oc} 从0.0 V升至0.4 V并保持稳定. 随后外接单个500 k Ω 电阻进行放电测试. 观察发现4 h内该发电机的 I_{sc} 值在0.2~0.3 μA 区间保持稳定. 为评估发电机放电后的恢复能力, 断开电路进行充电测试. 实验显示, 发电机充电2 h后 V_{oc} 重新恢复到0.4 V. 进行第二次放电测试, 其 I_{sc} 依然保持在0.2~0.3 μA , 这表明该发电机具有优异的自充电能力. 最后对该发电机进行了长达18 h的电压测试. 结果显示, 该发电机在湿气条件下可持续输出 V_{oc} 约为0.4 V(图3(f))的稳定电压, 进一步验证了其优异的可持续性. 湿气发电的稳定性归因于水的吸附和解吸过程, 工作机制则依赖于生物膜垂直方向上的水分梯度. 由于生物膜两端与空气的接触面积不同, 其内部也形成了湿度差异. 其中, 底部生物膜由于与ITO玻璃基底接触, 湿气吸收受到限制, 与空气的接触面积更小. 而器件顶部生物膜具备更好的吸湿条件, 拥有与空气更大的接触面积. 这种湿度差异使得吸收的水分子在膜内部形成梯度, 从而在膜的两端产生电势差, 进而在两电极之间引发电信号的产生. 这一机

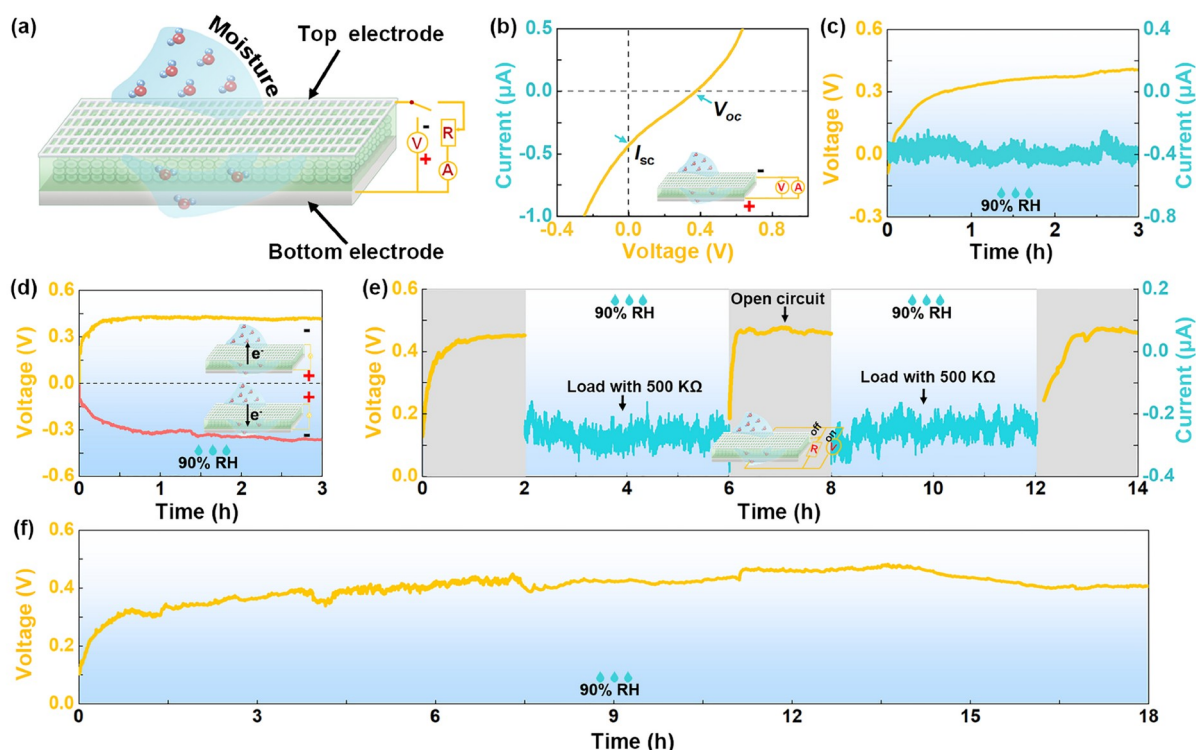


图3 (网络版彩图)HPEG的湿气发电性能. (a) HPEG 湿气条件下发电示意图; (b) HPEG在湿气条件下的 I - V 曲线; (c) 90% RH下HPEG的电流-电压曲线; (d) 90% RH下反接后的电流-电压曲线; (e) 90% RH下充放电实验; (f) 90% RH下进行长时间电压测试

Figure 3 (Color online) Hydrovoltaic electrical output performance of HPEG. (a) Schematic diagram of the HPEG to generate electric under moisture condition; (b) I - V curve of HPEG under moisture condition; (c) current-voltage curve of HPEG under 90% RH; (d) current-voltage curve after inverting; (e) charge-discharging experiments under 90% RH; (f) long-time test of voltage under 90% RH.

制依赖于湿气梯度驱动的电荷分离效应, 是湿气发电的核心原理^[26,27]. 综上可知, 环境湿度是影响湿气发电性能的重要因素. 为了进一步探讨环境湿度对湿气发电性能的影响, 本研究将发电机置于10% RH的环境中进行测试, 结果显示 V_{oc} 仅在0.0~0.02 V(图S6)之间波动, 而 I_{sc} 趋近于0.0 μ A, 测试数值明显低于之前的性能表现. 经过1 h测试后, 将发电机转至50% RH环境中, 发现其 V_{oc} 逐步升至0.1 V并保持稳定, I_{sc} 也有所提升, 但整体性能依然不够理想. 随后, 再将发电机转移至90% RH的环境中, 研究发现 V_{oc} 迅速升至0.36 V并维持稳定, I_{sc} 也明显增加, 数值到达0.4 μ A后保持稳定(图S7). 根据测试结果推断, 蓝藻HPEG在10% RH时也能进行产电, 意味着该发电机能够在较宽的环境湿度范围内工作, 比如在一些环境湿度非常低的沙漠地区也能够实现自驱发电.

3.3 HPEG的水伏-光伏耦合发电性能

经过测试, 蓝藻HPEG在湿气条件下已然展现出优异的水伏输出性能. 为了探寻光照对湿气发电的影响, 本研究在水伏-光伏耦合条件(90% RH, 1.5 mW/cm²)下对发电机整体性能的变化进行了测试. 这一研究主要证明水伏效应与光伏效应的协同增益, 为优化发电机输出性能提供理论依据. 实验结果表明, 在周期性光照($T=100$ s)条件下, 发电机的 V_{oc} 和 I_{sc} 对光照表现出显著的正响应现象(图4(a)). 该现象具体表现为, V_{oc} 在光照开启的100 s后从0.3 V增至0.33 V, I_{sc} 则从0.31 μ A增至0.32 μ A. 此结果初步说明蓝藻HPEG在水伏-光伏耦合条件下的输出性能得到了增强. 为了深入研究光照强度的影响, 本研究在连续发电测试过程中(90% RH)设置了不同的光照强度(light intensity, LI). 结果表明, LI与对应的 V_{oc} 和 I_{sc} 呈现显著的正比关

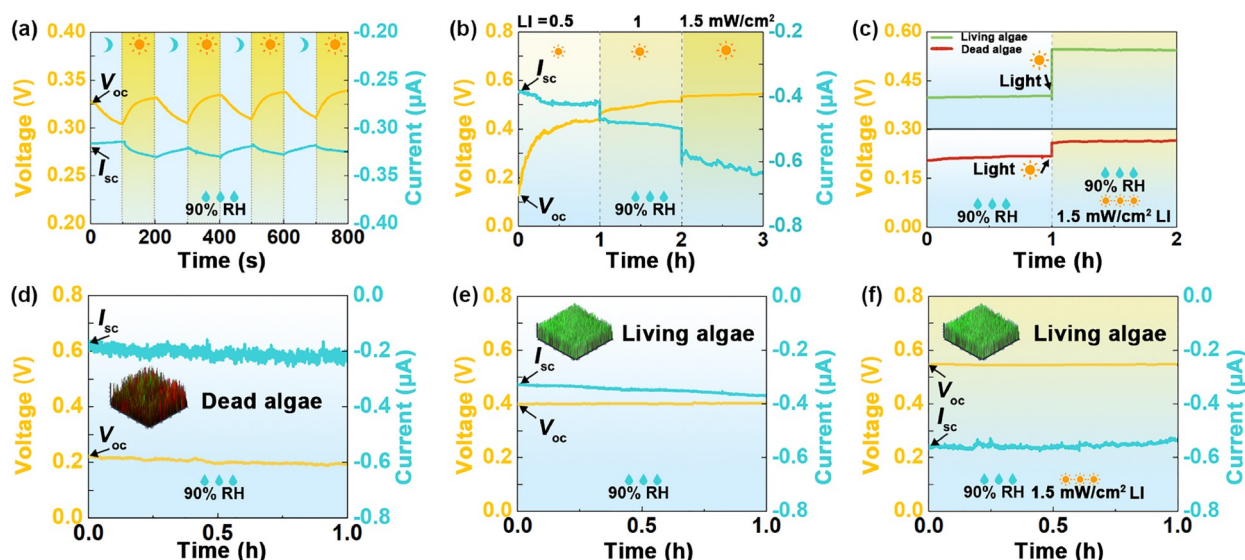


图4 (网络版彩图)HPEG在水伏-光伏耦合条件下的输出性能。(a) HPEG在90% RH下对周期性光照的响应, 其中有无黄色背景分别处于光明和黑暗($25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$); (b) 在不同LI(0.5, 1.0和 $1.5\text{ mW}/\text{cm}^2$)和90% RH下的连续电压和电流测试; (c) 不同活性藻细胞对于光响应的电压变化; (d) 湿气条件下的死藻HPEG输出性能测试; (e) 湿气条件下的活藻输出性能测试; (f)水伏-光伏耦合条件下的活藻HPEG输出性能测试

Figure 4 (Color online) Output performance of HPEG under hydrovoltaic-photovoltaic coupling conditions. (a) Response of HPEG to periodic light at 90% RH, whether yellow backgrounds are in light and darkness, respectively ($25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$); (b) continuous voltage and current measurements under different LI (0.5, 1.0 and $1.5\text{ mW}/\text{cm}^2$) and 90% RH; (c) voltage responses to light vary among different active algal cells; (d) performance testing of deceased algae HPEG under moisture conditions; (e) performance testing of living algae under moisture conditions; (f) performance testing of living algae HPEG under hydrovoltaic-photovoltaic coupling conditions.

系。具体而言, LI从 $0.5\text{ mW}/\text{cm}^2$ 增加至 $1.5\text{ mW}/\text{cm}^2$, 该发电机的 V_{oc} 也从 0.4 V 提升至 0.55 V , I_{sc} 则从 $0.42\text{ }\mu\text{A}$ 增加至 $0.62\text{ }\mu\text{A}$ (图4(b)). 这表明光伏效应对水伏效应具有积极的增强作用, 可以进一步提升发电机的整体输出性能。单一条件下的性能输出是否一定比耦合条件下的性能输出更低。为了比较它们之间的性能输出, 本研究进行了对照实验。测试结果显示, 在低湿度(10% RH)且无光照条件下, HPEG的 V_{oc} 趋近于 0 V , 在此基础上对其施加光照($1.5\text{ mW}/\text{cm}^2$ LI), 结果显示发电机在光照后性能有所提升, 但整体输出性能依然较弱。撤除光照条件, 将器件转移至高湿度(90% RH)环境中, 其 V_{oc} 迅速上升至 0.4 V 并保持稳定, 这与此前实验结果一致, 进一步表明在湿气条件下, 环境的相对湿度越高, 电压输出越大。在高湿气环境中增加光照, 发现 V_{oc} 升至 0.55 V 。光照条件的加入使得发电机的整体输出性能得到了显著提升, 这进一步证明在水伏-光伏耦合条件下发电机的输出性能显著优于单一湿气条件下的输出性能。根据实验结果分析, 该发电机的主要产电机制来源于湿气驱动的水伏效应^[28], 而光伏效应所

产生的光生电子^[29]对湿气驱动主要起到增益的效果。因此, 研究可以通过影响光生电子的数量来进一步提升发电机的输出性能。这一发现揭示了蓝藻HPEG中水伏效应与光伏效应协同作用的核心机制, 为优化发电机输出性能提供了重要依据。

为探究实验过程是否会损害藻细胞的活性, 本研究对藻细胞进行了死活染色实验。结果表明, 许多藻细胞在发电过程中仍保持着良好的活性。在此基础上, 本研究深入研究藻细胞的活性对发电机输出性能的影响。其中, 为排除ITO导电玻璃上的染色剂残留, 拍摄了未染色样品的对照图像(图S8(a))。图S8(b)和(c)中红色和绿色分别表示生物膜中死亡和存活的藻细胞。研究发现, 在相同实验条件下, 由不同活性藻细胞组成的发电机, 其输出性能存在显著差异。具体而言, 在水伏-光伏耦合条件下, 藻细胞死亡的发电机的光增幅电压仅为 0.05 V , 而藻细胞存活的发电机的光增幅电压则达到了 0.15 V (图4(c))。同样, 在高湿气(90% RH)条件下, 藻细胞死亡的发电机的 V_{oc} 仅为 0.2 V , 显著低于相同条件下的藻细胞存活的发电机的 V_{oc} (0.4 V), 前者

数值仅有后者数值的一半(图4(d)和(e)). 在水伏-光伏耦合条件下, 藻细胞存活的发电机输出性能也显著提升(图4(f)). 这些实验结果表明, 藻细胞的活性严重影响着发电机的输出性能. 本研究推测, 在藻细胞失去生命活性后, 叶绿素与吸水细胞的活性也随之丧失, 水伏效应和光伏效应显著减弱, 导致发电机的整体输出性能下降. 这表明发电机的输出性能与光生电子密切相关, 但其具体影响机制仍需进一步深入研究. 在水伏-光伏耦合条件下, 该发电机的电压输出在20 h内随时间逐渐增加, 最终稳定在0.55 V(图S9). 根据以上实验得出结论, 在测试过程中, 藻细胞始终保持活性, 这是发电机性能输出稳定的重要保障.

3.4 HPEG 的工作机制

综上所述, 蓝藻HPEG的优异输出性能主要归因于其卓越的吸收水分与太阳能的特性. 该发电机的工作机制包括水伏效应和光伏效应两大因素, 这两大效应分别引起了水伏发电过程中阳离子的定向移动以及光伏发电过程中的光生电子的转移, 进而形成水伏电

场和光伏电场的叠加效应. 其具体机制分析如下: 当发电机暴露于空气中时, 由于其膜表面富含吸湿官能团, 生物膜会自发吸收空气中的水分. 由于生物膜两端的吸湿能力的差异, 导致膜内部形成一个水分梯度^[30]. 在此梯度的驱动下, 一些阳离子(如 H^+)会随着水的运动扩散到生物膜的内部, 并从膜的顶部逐渐向底部扩散. H^+ 的定向迁移在膜内部形成扩散电流, 从而在膜内产生水伏电场(E_H). 蓝藻体内光生电子的转移发生在细胞内的两个光系统中. 其中, 光系统II(PSII)中的P680吸收光能被激发为 $P680^*$, 并利用水的氧化释放出电子. 释放的电子沿着一系列电子载体传递至PSI进行电子补充^[31]. 位于光系统I(PSI)的P700吸收光能被激发为 $P700^*$, 释放电子(图S10). 这些电子最终会传递给铁氧还蛋白(Fd)和 $NADP^+$, 最终形成NADPH. 光生电子的定向移动导致光伏电流^[32]产生, 进而生成光伏电场^[33](E_P). 在生物膜中, E_H 和 E_P 两个电场叠加, 构成总电场($E_{Total} = E_H + E_P$)(图5).

根据机制分析, 本研究认为蓝藻HPEG的输出性能提升是由环境湿度驱动的水伏效应与光生电子产生

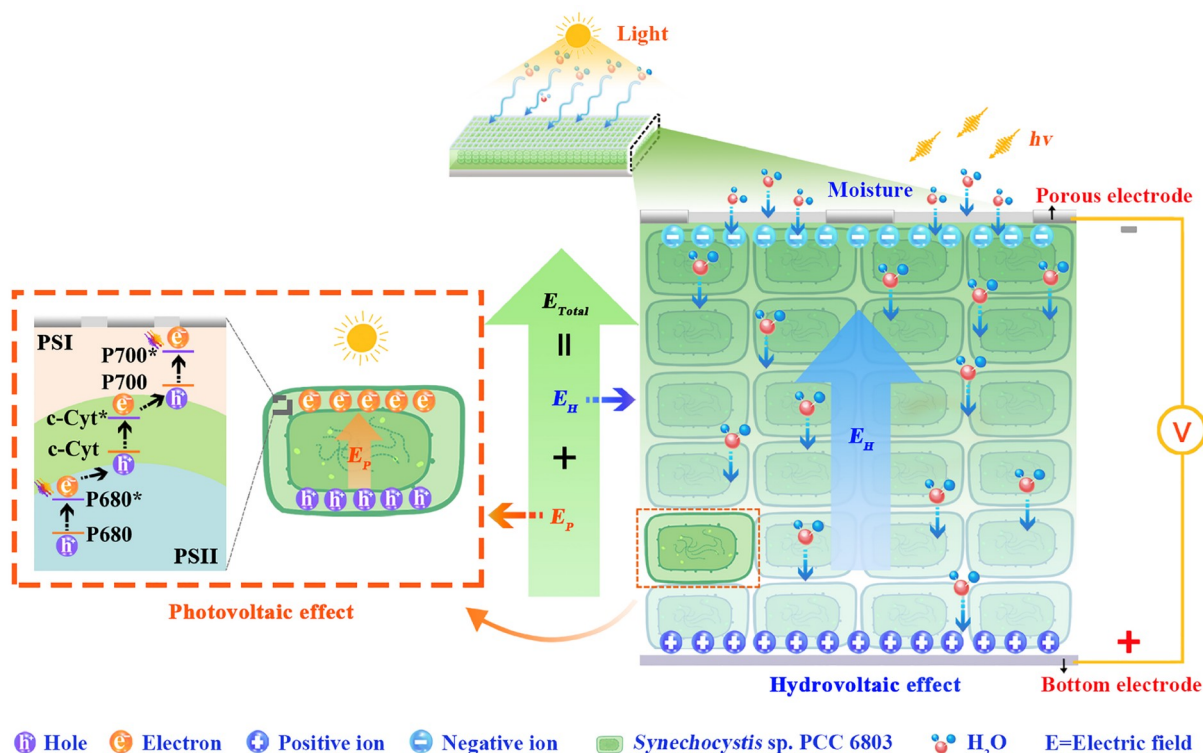


图 5 (网络版彩图)HPEG的工作机制示意图(E_H : 水伏电场; E_P : 光伏电场; E_{Total} : 总电场)

Figure 5 (Color online) Schematic diagram of the working mechanism of HPEG (E_H : hydrovoltaic electric field; E_P : photovoltaic electric field; E_{Total} : total electric field).

的光伏效应共同增益的结果. 该发电机通过水分吸附和光生电子驱动的电荷迁移, 为发电机提供了卓越的输出性能.

3.5 HPEG的应用潜力

HPEG的稳定性及性能的可重复性是其在实际应用中的关键因素. 对发电机连接不同的外部电阻, 评估其输出功率. 该发电机在连接不同外接电阻时表现出良好的发电能力, 并在水伏-光伏耦合条件下外接500 k Ω (图S11(a))电阻的条件下达到最大体积能量密度, 数值为 1.7×10^{-4} W/m²(图S11(b)). 其中, 实验数据显示, 发电机的输出功率随时间线性增长, 单一湿气条件下的功率输出要远低于水伏-光伏耦合条件下的功率输出(图S12(a)和(b)). 在水伏-光伏耦合条件下, 该发电机的 V_{oc} 和 I_{sc} 均呈现出良好的高斯分布, 峰值分别为

0.52 V和0.57 μ A(图6(a)和(b)). 通过串联或并联该发电机, 可以进一步提高功率输出(图6(c)). 在串联测试(图6(d))中, 随着发电机数量的增加, V_{oc} 也逐渐增大, 但串联会对发电机原有的输出性能造成损耗. 例如, 单个发电机(I)的 V_{oc} 约为0.5 V, 而串联四个(IV)发电机的 V_{oc} 约为1.5 V, 与理论值相比约有25%的性能损耗. 在并联测试(图6(e))中也出现了相似现象, 随并联发电机数量的增加, I_{sc} 也相应增大. 单个器件的 I_{sc} 约为0.5 μ A, 而并联四个发电机的 I_{sc} 约达到1.6 μ A, 但同样存在性能损耗. 无论对发电机进行串联还是并联, V_{oc} 或 I_{sc} 都随发电机数量增加而提升, 但并非呈线性增长, 这表明存在发电机的性能受到内部某些能量传递或转换的限制. 损耗则主要归因于发电机之间的电阻差异或者电荷传递效率的降低等原因. 实验结果证明, 通过合理的串联或并联发电机, 其整体功率输出得到显著增

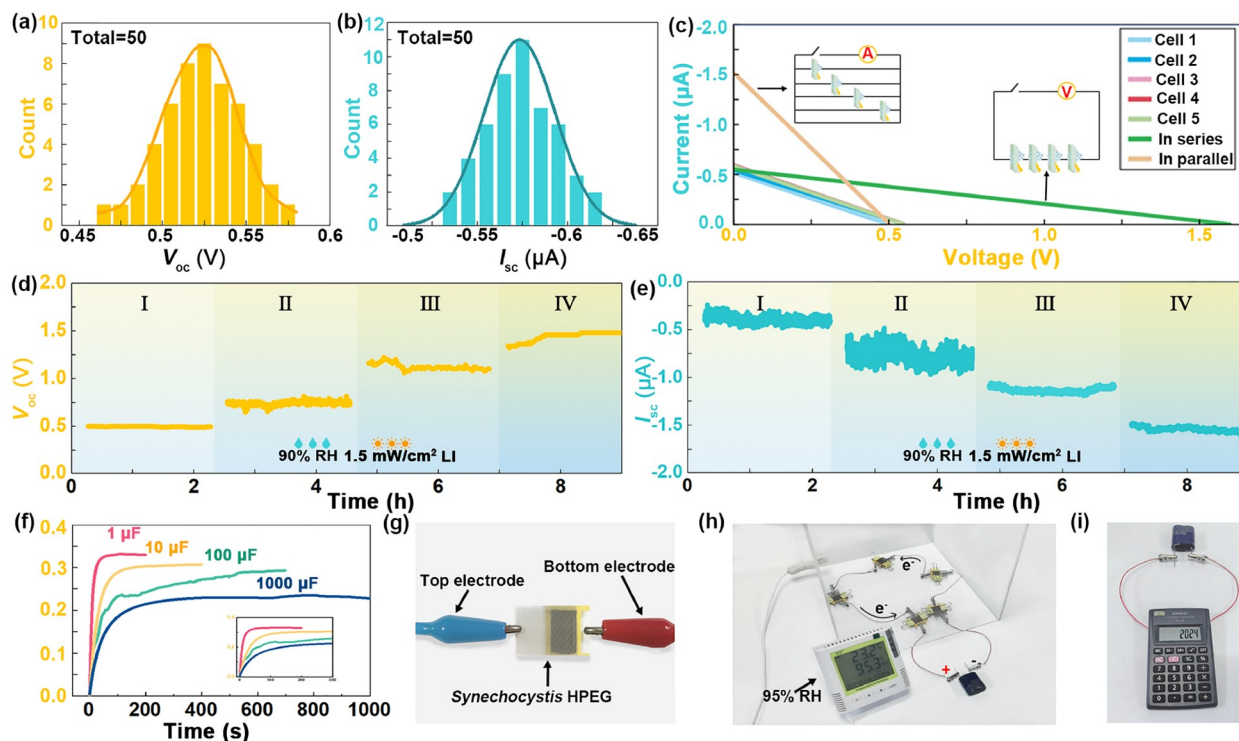


图 6 (网络版彩图)HPEG的应用潜力. 50个HPEGs的 V_{oc} (a)和 I_{sc} (b)直方图; (c) 平行样和串并联测试; (d) 在水伏-光伏耦合条件下, 串联连接的一个、两个、三个和四个HPEGs的 V_{oc} 值; (e) 在水伏-光伏耦合条件下, 并联连接的一个、两个、三个和四个HPEGs的 I_{sc} 值; (f) 用HPEG为电容器充电的过程; (g) HPEG示意图; (h) 在水伏-光伏耦合条件下, 五个串联器件给电容器充电; (i) 用充电的电容器供电给小计算器

Figure 6 (Color online) Application potential of HPEGs. V_{oc} (a) and I_{sc} (b) histograms of 50 HPEGs; (c) comparison of parallel and series-parallel testing methodologies on samples; (d) V_{oc} values of one, two, three, and four series-connected HPEGs were measured under hydrovoltaic-photovoltaic coupling conditions; (e) I_{sc} values of one, two, three, and four parallel-connected HPEGs were measured under hydrovoltaic-photovoltaic coupling conditions; (f) the process of charging capacitors with HPEGs; (g) diagram of HPEG; (h) charge capacitors with five HPEGs in series under hydrovoltaic-photovoltaic coupling conditions; (i) a small calculator is powered by a charged capacitor.

强。然而, 发电机数量的增加会对性能造成部分损耗。因此, 在实际应用场景中, 蓝藻HPEG应优化电路设计与集成方式, 以最大程度减少性能损失, 确保发电机的高效性和稳定性。

在水伏-光伏耦合条件下对电容器进行充电实验(图6(f)). 实验表明, 该发电机在1000 s内可将1000 μF 的电容器充电至0.22 V并保持相对稳定的状态, 这一现象表明在较短时间内该发电机具备较高的充电效率。通过图6(g)的实验布局, 展示了单个发电机的连接方式。将串联后的发电机对电容器进行充电实验(图6(h)), 充电完成后, 利用充电后的电容器为小型计算机供电, 并成功点亮设备(图6(i)), 证明了发电机能够稳定发电并具有实际应用价值。这些实验结果清晰展示了蓝藻HPEG的应用潜力。蓝藻HPEG通过吸收环境中的水分与太阳能, 可以持续稳定地产生电能, 并供能驱动小型电子设备。这为其实际应用提供了良好的基础, 也表明了它在环境发电的潜在价值。通过进一步优化发电机、增强转化效率等方向, 该发电机有望在更多领域获得广泛应用, 如环境监测设备、便携式电

子设备供电以及低功耗传感器网络等。

4 结论

综上所述, 本研究受植物光合作用机制的启发, 成功利用天然蓝藻构建了一种简易且可持续的HPEG, 它无需经过复杂的自组装过程, 凭借其内部丰富的叶绿素和吸水细胞, 自发捕获环境中的水分和太阳能, 实现了持续自主发电, 其 $V_{oc}=0.52\text{ V}$, $I_{sc}=0.57\text{ }\mu\text{A}$ 。与单一湿气条件下的发电机($5\times 10^{-5}\text{ W/m}^2$)相比, 该水伏-光伏耦合发电机展示出了更高的功率密度($1.7\times 10^{-4}\text{ W/m}^2$)。蓝藻HPEG不仅拥有稳定的湿气发电, 还能通过光伏效应增强整体输出性能。此外, 该发电机优异的稳定性使得其可通过串联或并联方式实现输出性能的线性放大, 满足一些小型电子设备的稳定能量需求。这一特性证明了该发电机在能源供应领域具有广泛的应用前景。本研究为实现可持续产电发电机提供了潜在的解决方案, 推动了可持续能源技术的发展。

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 Javed A, Rapposelli A, Khan F, et al. Do green technology innovation, environmental policy, and the transition to renewable energy matter in times of ecological crises? A step towards ecological sustainability. *Tech Forecasting Soc Change*, 2024, 207: 123638
- 2 Sharif A, Bashir U, Mehmood S, et al. Exploring the impact of green technology, renewable energy and globalization towards environmental sustainability in the top ecological impacted countries. *Geosci Front*, 2024, 15: 101895
- 3 Zhang Z, Li X, Yin J, et al. Emerging hydrovoltaic technology. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 1109–1119
- 4 Song Y, Song Z, Jiang C, et al. Ferroelectric layer-assisted asymmetric heterojunction boosts power output in silicon hydrovoltaic device. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2302765
- 5 Zheng C, Chu W, Fang S, et al. Materials for evaporation-driven hydrovoltaic technology. *Interdisciplinary Mater*, 2022, 1: 449–470
- 6 Chen S, Xia H, Ni Q Q. A sustainable, continuously expandable, wearable breath moisture-induced electricity generator. *Carbon*, 2022, 194: 104–113
- 7 Wang H, Cheng H, Huang Y, et al. Transparent, self-healing, arbitrary tailorable moist-electric film generator. *Nano Energy*, 2020, 67: 104238
- 8 Guo C, Tang H, Wang P, et al. Radiative cooling assisted self-sustaining and highly efficient moisture energy harvesting. *Nat Commun*, 2024, 15: 6100
- 9 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]
- 10 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 (in

- Chinese). *Sci Sin Tech*, 2023, 53: 2164–2174 [胡启昌, 仇英儒, 林秀钰, 等. 微生物膜湿气发电机: 大面积器件制备及性能研究. 中国科学: 技术科学, 2023, 53: 2164–2174]
- 11 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]
- 12 Wang X, Lin F, Wang X, et al. Hydrovoltaic technology: From mechanism to applications. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 4902–4927
- 13 Shen S, Fu J, Yi J, et al. High-efficiency wastewater purification system based on coupled photoelectric–catalytic action provided by triboelectric nanogenerator. *Nano-Micro Lett*, 2021, 13: 194
- 14 Bai J, Huang Y, Wang H, et al. Sunlight-coordinated high-performance moisture power in natural conditions. *Adv Mater*, 2022, 34: 2103897
- 15 Hu Q, Ren G, Ye J, et al. Hygroelectric-photovoltaic coupling generator using self-assembled bio-nano hybrids. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139169
- 16 Ren G, Hu Q, Ye J, et al. All-biobased hydrovoltaic-photovoltaic electricity generators for all-weather energy harvesting. *Research*, 2022, 2022: 2022/9873203
- 17 Burlacot A. Quantifying the roles of algal photosynthetic electron pathways: A milestone towards photosynthetic robustness. *New Phytol*, 2023, 240: 2197–2203
- 18 Bombelli P, Savanth A, Scarampi A, et al. Powering a microprocessor by photosynthesis. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 2529–2536
- 19 Ren G, Wang Z, Zhang B, et al. A facile and sustainable hygroelectric generator using whole-cell *Geobacter sulfurreducens*. *Nano Energy*, 2021, 89: 106361
- 20 Stemmley S, Moore B, Moynihan C, et al. Contact angle measurements of liquid lithium on surface-modified stainless steel, insulating materials, and other metals and coatings. *Fusion Eng Des*, 2024, 208: 114649
- 21 Hou B, Wu C, Sun R, et al. Calculation of apparent contact angle for sessile droplets on structured hydrophobic surfaces based on dynamic of contact line during droplet formation. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2024, 702: 135016
- 22 Chen X, Lawrence J M, Wey L T, et al. 3D-printed hierarchical pillar array electrodes for high-performance semi-artificial photosynthesis. *Nat Mater*, 2022, 21: 811–818
- 23 Ataka K, Heberle J. Functional vibrational spectroscopy of a cytochrome *c* monolayer: SEIDAS probes the interaction with different surface-modified electrodes. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9445–9457
- 24 Hu Q, Lin X, Ren G, et al. Hydrovoltaic electricity generation induced by living leaf transpiration. *Nat Water*, 2024, 2: 988–998
- 25 Lu W, Ong W L, Ho G W. Advances in harvesting water and energy from ubiquitous atmospheric moisture. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 12456–12481
- 26 Wang H, Sun Y, He T, et al. Bilayer of polyelectrolyte films for spontaneous power generation in air up to an integrated 1000 V output. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16: 811–819
- 27 Nie X, Ji B, Chen N, et al. Gradient doped polymer nanowire for moistelectric nanogenerator. *Nano Energy*, 2018, 46: 297–304
- 28 Sun Z, Wen X, Wang L, et al. Emerging design principles, materials, and applications for moisture-enabled electric generation. *eScience*, 2022, 2: 32–46
- 29 Zhu H, Wang H, Zhang Y, et al. Biophotovoltaics: Recent advances and perspectives. *Biotechnol Adv*, 2023, 64: 108101
- 30 Luo Z, Liu C, Fan S. A moisture induced self-charging device for energy harvesting and storage. *Nano Energy*, 2019, 60: 371–376
- 31 Kusama S, Kojima S, Kimura K, et al. Order-of-magnitude enhancement in photocurrent generation of *Synechocystis* sp. PCC 6803 by outer membrane deprivation. *Nat Commun*, 2022, 13: 3067
- 32 Carbas B B, Güler M, Yücel K, et al. Construction of novel cyanobacteria-based biological photovoltaic solar cells: Hydrogen and photocurrent generated via both photosynthesis and respiratory system. *J PhotoChem PhotoBiol A-Chem*, 2023, 442: 114764
- 33 Wu P, Hu T, Sun L, et al. Efficient degradation of sulfadiazine by photosynthetic cyanobacteria *Synechocystis* sp. PCC 6803 coupling with recombinant laccase strategy. *Chem Eng J*, 2023, 474: 145974

Hydrovoltaic-photovoltaic electricity generators based on cyanobacterial biofilms

SHEN Xiang¹, LIN XiuYu², CHEN Jun², REN GuoPing¹, HU QiChang^{1,2} & ZHOU ShunGui¹

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

² Fujian Key Laboratory of Agricultural Information Sensing Technology, College of Mechanical and Electrical Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

Simultaneously harnessing environmental moisture and solar energy for continuous, all-weather electricity generation represents a critical strategy to address energy shortages. However, significant challenges persist. Current studies predominantly rely on complex self-assembly processes to fabricate composite functional materials, leading to high costs and suboptimal energy conversion efficiencies. *Synechocystis* sp. PCC 6803, a naturally occurring cyanobacterium, is used extensively in photovoltaic energy research and offers much potential for multienergy coupling for power generation. Inspired by the photosynthetic mechanisms of algae, which simultaneously capture moisture and solar energy, this study presents a novel hydrovoltaic–photovoltaic electricity generator based on a biofilm of *Synechocystis* sp. PCC 6803, thereby eliminating the need for additional photosensitive materials. This generator integrates the inherent hydrovoltaic and photovoltaic properties of cyanobacteria, producing electricity via both effects during the day and exclusively via the hydrovoltaic effect at night, facilitating uninterrupted energy production at all times. Through synergistic hydrovoltaic–photovoltaic coupling, the device achieves a maximum open-circuit voltage of 0.52 V and a short-circuit current of 0.57 μA , with a specific power density of $1.7 \times 10^{-4} \text{ W/m}^2$, which is significantly better than the power density of independent moisture-driven generation ($5 \times 10^{-5} \text{ W/m}^2$). Moreover, the biofilm retains substantial biological activity after prolonged electricity generation and enables linear amplification in series and parallel configurations, demonstrating its applicability in real-world scenarios. This research offers new insights into the development of next-generation continuous bio-based hydrovoltaic energy technologies.

hydrovoltaic, hygroelectricity generation, hydrovoltaic-photovoltaic electricity generators, cyanobacteria biofilm, all-weather continuous generation

doi: [10.1360/SST-2024-0262](https://doi.org/10.1360/SST-2024-0262)