

## 校庆优秀校友专栏:化学

## 聚多巴胺功能化大肠杆菌生物电催化剂的构建及其氧还原性能

白正宇,邢宝凤,牛洋娣

(河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

**摘要:**细胞外电子传递(Extracellular Electron Transport, EET)能力是影响微生物电催化剂催化活性的关键因素,然而,缓慢的生物-非生物界面 EET 效率严重限制了微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)中阴极氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)的生物电催化性能.通过在单个大肠杆菌(*E. coli*)细胞表面原位包覆共轭导电聚多巴胺(PDA)功能性涂层,有效提高了微生物细胞的界面导电性和黏附性,并且不影响其生物活性.与天然的大肠杆菌相比,经过 PDA 修饰的大肠杆菌作为 ORR 的生物电催化剂时, EET 效率显著提高,实现了更大的 ORR 电催化活性.氧还原电流密度达到  $2.62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .此外,采用 PDA 修饰的大肠杆菌作为生物阴极组成的 MFC 的最大输出功率密度达到  $95.3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,与天然的大肠杆菌相比提高了 1.14 倍.研究表明,共轭导电聚合物 PDA 具有氨基、酚基等亲水基团,可以提高底物的亲水性,还具有醌基可以加速细胞外呼吸过程中的电子转移,利用其修饰细菌可以赋予细菌更多的额外功能,例如导电性和黏附性,进而有效提高其电催化性能,为制备高活性生物电催化材料以及提高 MFC 的产电性能提供了一种有前途的策略.

**关键词:**生物电催化剂;细胞外电子传递;氧还原反应;功能性涂层;微生物燃料电池

**中图分类号:** O413

**文献标志码:** A

随着化石能源造成的环境污染问题日益严重,探索和开发可再生及环境友好的新型替代能源技术成为研究领域的热点<sup>[1-2]</sup>.微生物燃料电池(MFC)作为一种绿色可持续的新兴生物电化学技术而备受关注<sup>[3-5]</sup>,其利用微生物细胞呼吸过程中复杂的氧化还原反应将化学能直接转换为电能,在污水处理、生物修复和清洁电能生产方面展现了巨大的潜力<sup>[6-7]</sup>.氧还原反应(ORR)是发生在 MFC 阴极上的主要反应<sup>[8]</sup>.因此,研发高效率 and 低成本的 ORR 电催化剂是促进 MFC 进一步发展的关键.生物电催化剂具有绿色、高效和可再生的生物学特性,利用生物系统材料来催化 MFC 阴极上发生的氧化还原反应对于可持续能源发展具有重要意义<sup>[9-11]</sup>.分离的氧化还原酶和电活性微生物细胞是两种最常见和应用最广泛的生物电催化剂.相对于氧化还原酶的易失活和易脆性,微生物细胞具有自我复制和自我修复的特性,增强了生物催化平台的运行稳定性<sup>[9]</sup>.然而,电活性微生物自身的细胞膜导电性较差,这将导致微生物细胞之间的跨细胞膜界面以及微生物与电极之间的生物/非生物界面细胞外电子转移(EET)速率缓慢,限制了微生物细胞的生物电催化活性和产电效率<sup>[12-15]</sup>.

对微生物细胞进行导电纳米修饰,不仅能对细胞提供保护作用,增强其耐受性和稳定性,而且能提升它们的本征催化活性和导电性<sup>[16-17]</sup>,从而提高生物电催化 ORR 能力和 MFC 的整体性能.在微生物细胞表面涂覆多功能导电纳米材料,可以改善活细胞的代谢或增强其对恶劣环境的抵抗力<sup>[18-19]</sup>.含有共轭双键和离域  $\pi$  轨道的导电聚合物作为生物电极和生物系统之间的中介材料,可以与生物系统发生密切的相互作用,并

收稿日期:2023-04-18;修回日期:2023-05-13.

基金项目:国家自然科学基金(51922008;52271176).

作者简介(通信作者):白正宇(1979-),女,河南濮阳人,河南师范大学教授,博士生导师,国家优青,研究方向为能源材料电化学, E-mail: baizhengyu@htu.edu.cn.

且能增强细胞的稳定性,如在细胞表面原位合成的聚吡咯(PPy)“导电细胞壁”可以有效地加速 EET,而不损害生物催化活性或产电效率,因此,MFC 的电流或发电量可以大大增强.然而,一个被忽视的问题是,PPy 的疏水性导致电活性细菌黏附性降低,增加了生物膜形成的难度.具有黏附性的导电纳米材料可以直接影响内部细胞和外部环境之间的质量和能量交流,不仅能够作为连接相邻细胞的电子桥梁,同时赋予其良好的附着着力,使功能化后的细胞密集附着在电极表面<sup>[20]</sup>.研究表明,多巴胺前体在电极表面沉积为多功能和强黏附膜的独特特征是由于其分子结构中存在儿茶酚和胺基.聚多巴胺(PDA)和不同种类的生物分子之间的相互作用,如氢键、疏水相互作用和芳香-阳离子相互作用,已被用于促进各种物质的黏附,如蛋白质、核苷酸、低聚糖和脂类.另外,PDA 具有丰富的官能团,例如氨基、酚羟基等亲水基团,可以提高底物的亲水性.PDA 还具有大量的醌基,是氧化还原活性功能配体,进一步适用于加速细胞外呼吸过程中的电子转移,改善细胞与电极之间的界面电子转移<sup>[21-22]</sup>.此外,PDA 具有优异的生物相容性,良好的黏附力,可以保护微生物细胞的生存能力<sup>[23]</sup>.

本文通过在单个大肠杆菌表面原位聚合得到 PDA 功能性涂层(*E. coli* cell@PDA),可以改善生物/无机界面的电子转移,并对其生物电催化能力进行评估.PDA 功能性涂层的成功制备在不降低细菌细胞活力的情况下提高细菌细胞的导电性,EET 效率显著提高.电化学测试结果显示,PDA 功能性涂层可以提高大肠杆菌的 ORR 电催化活性,*E. coli* cell@PDA 在 MFC 中作为生物阴极,氧还原电流密度明显提高,由天然大肠杆菌(native *E. coli* cell)的  $2.13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  增加到  $2.62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,最大输出功率密度达到  $95.3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,为功能化生物电催化剂的构建及性能调控提供了一种有效策略.

## 1 实验部分

### 1.1 细菌培养

大肠杆菌在 LB 培养基( $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  胰蛋白胨、 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl、 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  酵母粉)中,在  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  的摇床( $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )上复苏 7~8 h,再经过扩大培养 7 h 左右到达生长平台期,通过离心( $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 4 min)收集细菌沉淀以供进一步使用.

PDA 涂层包覆大肠杆菌的过程:将收集到的细菌沉淀悬浮于 10 mL Tris-HCl 缓冲溶液(pH=8.5)中,加入 10.0 mg 的盐酸多巴胺,在摇床上振荡 4 h( $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ),离心( $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 4 min)获得 *E. coli* cell@PDA 的细菌沉淀.

### 1.2 生物电极的构建

将依次通过丙酮、无水乙醇和混酸(V(浓硫酸):V(浓硝酸)=3:1)超声处理、洗至中性并干燥过的碳布( $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ )放入被 PDA 包覆的大肠杆菌的 LB 培养基悬浮液中,在摇床上( $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ )摇 36 h 左右,使细菌牢固地附着在碳布上.为了进行比较,天然大肠杆菌的电极也按照同样的步骤制备.

### 1.3 材料表征

细菌悬浮液用超纯水洗涤 3 次,接着在戊二醛中固定 8 h 左右,离心,再用超纯水洗涤 3 次,然后依次用不同体积浓度的乙醇(体积分数分别为 30%、50%、70%、85%、90%、100%)梯度洗脱,每个体积浓度洗脱 3 次,每次持续 10 min.利用 SU8010 扫描电子显微镜(SEM)观察制备的生物电催化剂的表面形貌,JEM-2100 高分辨透射电子显微镜(TEM)观察生物电催化剂的内部结构.利用 LabRAM HR Evolution 高分辨拉曼光谱仪和 NEXUS 红外光谱仪进行结构测试,利用 P200/P200+紫外可见分光光度计对物质的组成进行测定和分析.

### 1.4 细菌活力测试

使用 LIVE/DEAD 染色细菌活力试剂盒对细胞活力进行检测.按照产品说明书配制染色工作液(V(NucGreen):V(EthD-III)=1:2),将细菌悬液稀释到合适的体积浓度,取 1 mL 细菌悬液,加入  $10 \mu\text{L}$  的染色工作液,充分混合,室温避光孵育 15 min,之后取  $10 \mu\text{L}$  细菌悬液滴在带有盖玻片的载玻片上,使用 FV1200MOE 激光共聚焦显微镜进行拍照.

### 1.5 微生物燃料电池的组成

采用双室 MFC(内腔容积 50 mL),由质子交换膜 Nafion117 膜隔开,阳极为 40%Pt/C|CC,阴极为

*E. coli* cell@PDA|CC 或 native *E. coli* cell|CC. 阳极室中加入含  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  葡萄糖的  $10 \times \text{PBS}$  缓冲溶液 ( $7.518 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $1.496 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$ ,  $2.480 \text{ g NaCl}$ ,  $0.060 \text{ g MgSO}_4$ ,  $0.005 \text{ g CaCl}_2$ ), 通入氮气, 阴极室中加入含  $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  葡萄糖的  $10 \times \text{PBS}$  缓冲溶液,  $2 \text{ mL}$  的 LB 培养基和适量菌液, 通入氧气. MFC 的外电阻均为  $1 \text{ 000 } \Omega$ , 均在  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  下操作. 每次测试都要准备 3 个独立的 MFC.

阳极的制备过程为: 称取  $0.004 \text{ g}$  的  $40\%$  (质量分数) 铂碳分散于  $2 \text{ mL}$  异丙醇中, 超声混匀, 接着加入  $293 \mu\text{L}$  Nafion 溶液继续超声均匀. 用微量注射器分多次移取上述  $400 \mu\text{L}$  分散液涂至预先处理好的碳布上, 在室温下晾干即可.

## 1.6 电化学测试

使用上海辰华 CHI760E 电化学工作站,  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  下采用标准三电极体系 (对电极为铂片电极, 参比电极为银/氯化银电极, 工作电极为负载细菌的碳布电极), 在氧气或氮气饱和的 M9 溶液中进行 ORR 电化学测试. 循环伏安法 (CV) 和线性扫描伏安法 (LSV) 均在  $-0.6 \sim 0.3 \text{ V}$  电压之间进行测试.

电极的制备过程为: 将天然的大肠杆菌或 PDA 包覆的大肠杆菌悬浮于  $50 \text{ mL}$  的 LB 培养基中, 加入预先处理好的碳布, 置于摇床 ( $37 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 中振荡  $36 \text{ h}$ , 此时细菌已经附着碳布上, 将碳布取出, 室温下晾干, 即为所制备的工作电极.

## 2 结果与讨论

PDA 功能性涂层是在单个细菌表面通过多巴胺单体原位氧化聚合得到, 经过优化聚合时间, 在大肠杆菌表面形成均匀的 PDA 纳米壳层. 通过扫描电子显微镜和超薄切片的透射电子显微镜测试可以观察到 PDA 纳米涂层包覆前后的细菌表面的形态变化 (如图 1 所示). 从扫描电子显微镜 (SEM) 图 (图 1a) 可以看出, 天然的大肠杆菌细胞由于脱水表面出现褶皱, 但整体表面相对光滑. 而经过 PDA 功能涂层包覆的大肠杆菌细胞更加圆润 (图 1d), 这归因于 PDA 涂层对细胞的保护作用, 此外, 可以明显看到包覆后细胞表面比较粗糙, 布满了纳米颗粒. 通过切片的透射电子显微镜 (TEM) 图 (图 1b) 和切片 TEM 图的局部放大图 (图 1c) 可观察到大肠杆菌细胞表面相对光滑, 细胞的内膜和外膜可以清晰看到.

由 PDA 功能涂层包覆后的大肠杆菌细胞切片的透射电子显微镜 (TEM) 图 (图 1e) 和其局部放大图 (图 1f) 可清晰地看到, PDA 纳米颗粒与细菌细胞外膜紧密连接并均匀包裹在细胞膜上, 证明了在大肠杆菌细胞表面成功形成了 PDA 纳米颗粒. 另外, PDA 纳米颗粒具有丰富的活性官能团, 易与材料表面共价交联, 有希望连接细菌的电子导管, 可以改善生物/电极界面间的电子转移<sup>[24]</sup>.

为进一步确定细菌表面形成的聚合物涂层的组成结构, 对其进行了光谱分析. 首先利用拉曼光谱 (图 2a) 分析 PDA 涂层的分子结构, 在单纯的 PDA 聚合物的拉曼光谱中,  $1 \text{ 338 } \text{cm}^{-1}$  和  $1 \text{ 414 } \text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于 C=O 键的特征峰,  $1 \text{ 583 } \text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于芳烃 C=C 键的特征峰<sup>[25]</sup>, 这些特征峰在 PDA 包覆的大肠杆菌细胞 (*E. coli* cell@PDA) 的拉曼光谱中均存在, 而在天然的大肠杆菌细胞 (Native *E. coli* cell) 的拉曼光

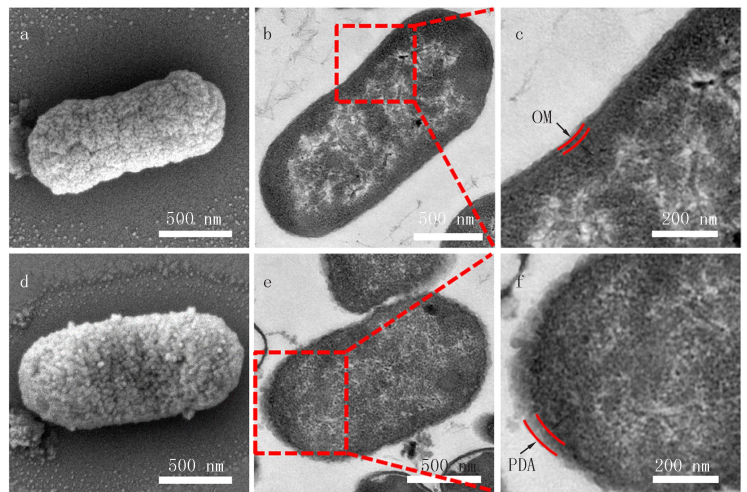


图1 天然大肠杆菌SEM图(a), 切片TEM图(b)和局部放大图(c), PDA包覆的大肠杆菌的SEM图(d), 切片TEM图(e)和局部放大图(f)

Fig.1 SEM image(a), TEM image(b) and local magnified image(c) of native *E. coli* cell, SEM image(d), TEM image(e) and local magnified image(f) of *E. coli* cell@PDA

谱中未观察到 PDA 的特征峰,同时,在  $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰是大肠杆菌自身的特征峰,这些结果表明 PDA 聚合物成功包覆在大肠杆菌细胞表面.另外,由 UV-vis 光谱(图 2b)可看出大肠杆菌自身没有明显的吸收峰,而合成的纯 PDA 纳米颗粒与 PDA 包覆的大肠杆菌都有一个强烈的吸收峰( $279\ \text{nm}$ )该吸收峰归因于 PDA 的特征峰,证实了 PDA 涂层在大肠杆菌细胞上的存在.通过傅里叶变换红外光谱(图 2c)对形成的聚合物涂层做进一步的分析,在  $1\ 118\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 285\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归因于 PDA 的 C—O 键的伸缩振动<sup>[26-27]</sup>,这些吸收峰在天然的大肠杆菌中均未发现,这些结果都证明了 PDA 成功地包覆在大肠杆菌表面.

为了探讨 PDA 纳米涂层对细菌细胞存活活力的影响,通过 LIVE/DEAD 染色细菌活力试剂盒对细胞染色,进行共聚焦激光扫描显微镜(CLSM)的分析,发现经过 PDA 修饰的细菌细胞表现出强烈的绿色荧光和较弱的红色荧光(图 2e),与天然的大肠杆菌相似(图 2d),说明包覆前后均具有较高的活细胞比例.因此 PDA 涂层对大肠杆菌的活力几乎没有影响.接着通过 UV-vis 光谱分析比较了天然的大肠杆菌和 PDA 包覆的大肠杆菌在 LB 培养基中在  $600\ \text{nm}$  处的光学密度(OD600),来进一步监测细胞的生长情况(图 2f),从图 2f 中可看出 PDA 包覆的大肠杆菌的孵育时间后进入了与天然细胞相似的繁殖阶段,说明 PDA 纳米涂层对大肠杆菌细胞的自分裂性能几乎没有影响,具有良好的生物相容性<sup>[28]</sup>.

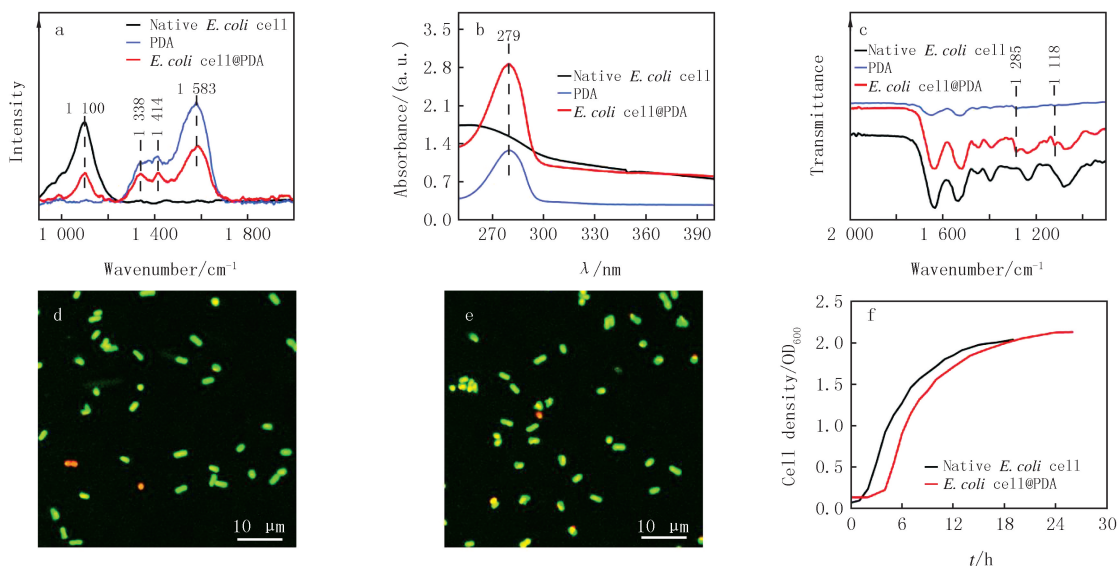
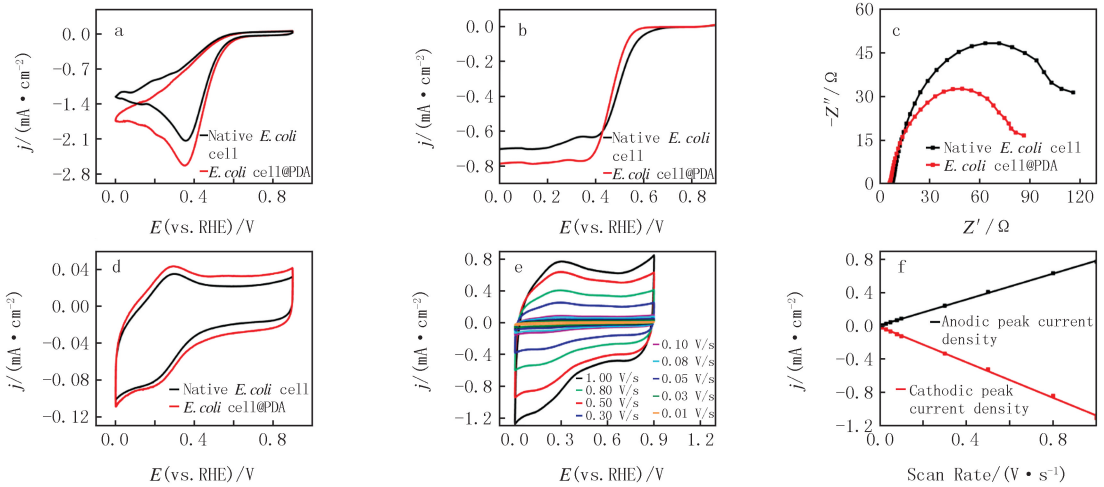


图2 天然的大肠杆菌、PDA和PDA包覆的大肠杆菌的拉曼光谱(a),紫外-可见吸收光谱(b)和红外光谱(c);天然的大肠杆菌(d)和PDA包覆的大肠杆菌(e)的共聚焦激光扫描电镜图及生长曲线(f)

Fig. 2 Raman spectrum(a), UV-vis spectrum(b) and FTIR spectrum(c) of native *E. coli* cell, PDA and *E. coli* cell@PDA, respectively; Confocal laser scanning microscopy images of native *E. coli* cell(d), *E. coli* cell@PDA(e) and growth curves(f)

为了进一步探究 PDA 纳米涂层对大肠杆菌 ORR 电催化活性功能的促进作用,在 PDA 成功包覆大肠杆菌表面后,通过使用三电极电化学测试系统对功能化的大肠杆菌进行半电池电化学分析,结果表明与天然的大肠杆菌相比,*E. coli* cell@PDA 具有更高的电催化 ORR 活性,这归因于其显著增强了直接电子转移能力,以及电极上更密集的细菌附着量.为了证明 *E. coli* cell@PDA 的电催化活性,在氧气或氮气饱和的 M9 溶液中进行循环伏安(CV)测试.图 3a 显示,在氧气饱和的 M9 溶液中进行 CV 测试时,扫描速率为  $50\ \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,不同的大肠杆菌均在  $0.35\ \text{V vs. RHE}$  有一个明显的阴极还原峰,与天然的大肠杆菌( $2.13\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )相比,*E. coli* cell@PDA 的还原电流( $2.62\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )增加了约 23%.通过线性扫描(LSV)测试(图 3b)结果可看出,*E. coli* cell@PDA 生物催化剂的极限电流密度比天然的大肠杆菌增加了约  $0.1\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,这些结果表明 *E. coli* cell@PDA 有更好的 ORR 催化活性,归因于 PDA 具有良好的导电性以及丰富的活性官能团,产生了更多的催化活性位点,有助于大肠杆菌催化活性的提高.为了探究生物-非生物界面的电荷转移电阻,进行了电化学阻抗谱(EIS)分析测试,对比两种生物催化剂的 Nyquist 图(图 3c)可以发现,*E. coli* cell@PDA 的电阻要小于天然的大肠杆菌,进一步证明了 PDA 功能性涂层的修饰显著提高了细胞与电极间的电子转移效率.在氮气饱和的 M9 溶液中进行 CV 测试时,天然的大肠杆菌在约  $0.19\ \text{V}$  和  $0.30\ \text{V (vs. RHE)}$  处有一

对明显的氧化还原峰(图 3d),这是由于大肠杆菌中的催化活性蛋白细胞色素 c(Cyt c)通过  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  之间的电子转移增强细胞的氧化还原活性.而 *E. coli* cell@PDA 的氧化还原峰更加明显,说明具有更强的直接电子转移能力以及电化学氧化还原活性.在氮气饱和的 M9 溶液中,以 0.01 到  $1.00 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  的不同扫描速率来记录氧化还原峰值电流(图 3e).根据峰值电流与扫描速率的对应关系(图 3f),发现峰值电流随扫描速率的增加呈线性增加,表明 *E. coli* cell@PDA 的电催化 ORR 过程为表面控制过程.

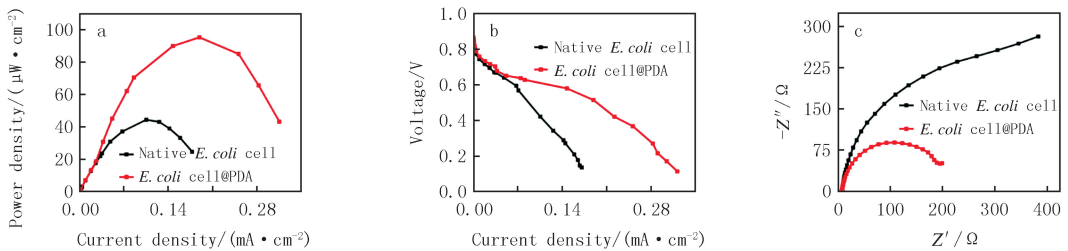


在三电极系统中天然的大肠杆菌和PDA覆盖的大肠杆菌在碳布电极上的电化学测试.

图3 在氧气饱和的M9溶液中,天然的大肠杆菌和PDA覆盖的大肠杆菌的CV图(a),LSV图(b)和EIS图(c);在氮气饱和的M9溶液中,天然的大肠杆菌和PDA覆盖的大肠杆菌的CV图(d),PDA覆盖的大肠杆菌电极在不同扫描速率下的CV图(e)及阳极和阴极的峰值电流随扫描速率的变化(f)

Fig. 3 CVs(a), LSV(b) and EIS(c) of native *E. coli* cell and *E. coli* cell@PDA in  $\text{O}_2$ -saturated M9 solution; CVs of native *E. coli* cell and *E. coli* cell@PDA(d), CVs(e) of *E. coli* cell@PDA electrodes with different scanning rates and plot anodic peak and cathodic peak current versus scan rates(f) in  $\text{N}_2$ -saturated M9 solution

为了评估不同细菌的生物发电能力,构建了双室微生物燃料电池(MFC).当 MFC 电压输出稳定时,在阴极和阳极之间连接不同的外部负载,得到功率密度曲线(图 4a)和电流-电压( $I$ - $V$ )的极化曲线(图 4b).结果表明,采用天然的大肠杆菌作为生物阴极的 MFC 的最大输出功率密度为  $44.5 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,*E. coli* cell@PDA 生物阴极的 MFC 的最大输出功率密度为  $95.3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,其产电性能远高于天然的大肠杆菌,进一步说明 *E. coli* cell@PDA 的电催化还原能力更好.从极化曲线可以看出,采用 *E. coli* cell@PDA 的 MFC 比天然的大肠杆菌的 MFC 的极化曲线的斜率更小,说明其内阻较小,有利于细菌与电极之间的电子转移.对这两种类型的 MFC 进行电化学阻抗谱(EIS)测试,EIS 的 Nyquist 图如图 4c 所示,可以看出 *E. coli* cell@PDA 生物阴极的电荷转移电阻明显低于天然的大肠杆菌,表明 PDA 的修饰提高了 MFC 的电荷转移速率,大大降低了 MFC 的电荷转移电阻.



在含有  $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  葡萄糖的 PBS 溶液 ( $10\times$ ) 中,Cell@PDA|CC 作为阴极,  $\text{pH}=7.0$ ,  
在含有  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  葡萄糖的 PBS 溶液 ( $10\times$ ) 中,40% Pt/C|CC 作为阳极,  $\text{pH}=10.0$ .

图4 以天然的大肠杆菌和PDA覆盖的大肠杆菌作为阴极组成的微生物燃料电池的功率密度曲线(a),极化曲线(b)和电化学阻抗谱(c)

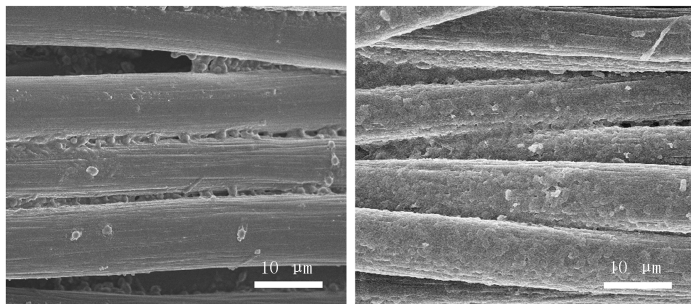
Fig. 4 Power density curves(a), polarization curves(b) and electrochemical impedance spectra(c) of microbial fuel cells using native *E. coli* cell and *E. coli* cell@PDA as cathodes

为了证明 PDA 功能性涂层的黏附性,通过 SEM 图对细菌在碳布电极上的附着情况进行了分析.可以观察到天然的大肠杆菌在光滑的碳布纤维上附着量相对较少(图 5a),而 *E. coli* cell@PDA 在光滑的碳布纤维

上形成了致密的生物膜(图 5b),结果表明 PDA 具有良好的黏附力,使细菌更大程度附着在电极上,从而改善了 MFC 的产电性能。

### 3 结 论

氧化还原活性的聚多巴胺通过原位聚合包覆在单个大肠杆菌细胞表面,在不影响细菌细胞活力的情况下增强了 ORR 电催化活性以及最大输出功率密度.PDA 功能性涂层的引入不仅促进了细胞的生物电催化活性,而且 PDA 具有许多亲水基官能团,增强了细胞的黏附性,与细胞膜紧密接触并均匀包裹在细胞表面,增强了细胞外电子转移速率.本文研究为制备高活性生物电催化材料提供了一种方法,有利于促进新型生物电催化剂的设计合成与性能探索。



(a)天然的大肠杆菌

(b)PDA包覆的大肠杆菌

图5 碳布电极在不同细菌中培养36 h后的细菌附着情况的SEM图

Fig.5 SEM images of bacterial attachment after 36 h culture of carbon cloth electrode in different bacteria

### 参 考 文 献

- [1] CAI T, MENG L J, CHEN G, et al. Application of advanced anodes in microbial fuel cells for power generation: a review[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 125985.
- [2] FENG C H, HUANG L Q, YU H, et al. Simultaneous phenol removal, nitrification and denitrification using microbial fuel cell technology[J]. *Water Research*, 2015, 76: 160-170.
- [3] WANG A J, SHI K, NING D L, et al. Electrical selection for planktonic sludge microbial community function and assembly[J]. *Water Research*, 2021, 206: 117744.
- [4] ZOU L, QIAO Y, WU Z Y, et al. Tailoring unique mesopores of hierarchically porous structures for fast direct electrochemistry in microbial fuel cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 6(4): 1501535.
- [5] LI X, HU M H, ZENG L Z, et al. Co-modified MoO<sub>2</sub> nanoparticles highly dispersed on N-doped carbon nanorods as anode electrocatalyst of microbial fuel cells[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 145: 111727.
- [6] LU L, GUEST J S, PETERS C A, et al. Wastewater treatment for carbon capture and utilization[J]. *Nature Sustainability*, 2018, 1(12): 750-758.
- [7] LOGAN B E. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2009, 7(5): 375-381.
- [8] PRIYADARSHINI M, AHMAD A, DAS S, et al. Metal organic frameworks as emergent oxygen-reducing cathode catalysts for microbial fuel cells: a review[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022, 19(11): 11539-11560.
- [9] CHEN H, SIMOSKA O, LIM K, et al. Fundamentals, applications, and future directions of bioelectrocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(23): 12903-12993.
- [10] DE CARVALHO C C C R. Enzymatic and whole cell catalysis: finding new strategies for old processes[J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(1): 75-83.
- [11] CHEN H, DONG F Y, MINTEER S D. The progress and outlook of bioelectrocatalysis for the production of chemicals, fuels and materials[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(3): 225-244.
- [12] CHEN M, ZHOU X F, LIU X, et al. Facilitated extracellular electron transfer of *Geobacter sulfurreducens* biofilm with in situ formed gold nanoparticles[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 108: 20-26.
- [13] BAGDŽIŪNAS G, ŽUKAUSKAS Š, RAMANAVIČIUS A. Insights into a hole transfer mechanism between glucose oxidase and a p-type organic semiconductor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 102: 449-455.
- [14] PILLET F, FORMOSA-DAGUE C, BAAZIZ H, et al. Cell wall as a target for bacteria inactivation by pulsed electric fields[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19778.
- [15] SHI L, DONG H L, REGUERA G, et al. Extracellular electron transfer mechanisms between microorganisms and minerals[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2016, 14(10): 651-662.
- [16] SONG R B, WU Y C, LIN Z Q, et al. Living and conducting: coating individual bacterial cells with in situ formed polypyrrole[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(12): 3231-3235.

wandte Chemie, 2017, 56(35):10516-10520.

- [17] ZHANG W Z, XIE B Z, YANG L G, et al. Brush-like polyaniline nanoarray modified anode for improvement of power output in microbial fuel cell[J]. Bioresource Technology, 2017, 233:291-295.
- [18] YANG S H, KANG S M, LEE K B, et al. Mussel-inspired encapsulation and functionalization of individual yeast cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(9):2795-2797.
- [19] KIM J Y, LEE B S, CHOI J, et al. Cytocompatible polymer grafting from individual living cells by atom-transfer radical polymerization[J]. Angewandte Chemie, 2016, 55(49):15306-15309.
- [20] GENG W, WANG L, JIANG N, et al. Single cells in nanoshells for the functionalization of living cells[J]. Nanoscale, 2018, 10(7):3112-3129.
- [21] KIM J H, LEE M, PARK C B. Polydopamine as a biomimetic electron gate for artificial photosynthesis[J]. Angewandte Chemie, 2014, 53(25):6364-6368.
- [22] DU Q, LI T A, LI N, et al. Protection of electroactive biofilm from extreme acid shock by polydopamine encapsulation[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017, 4(8):345-349.
- [23] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science, 2007, 318(5849):426-430.
- [24] HAN L, YAN L W, WANG M H, et al. Transparent, adhesive, and conductive hydrogel for soft bioelectronics based on light-transmitting polydopamine-doped polypyrrole nanofibrils[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(16):5561-5572.
- [25] CHEN H F, RU X L, WANG H, et al. Construction of a cascade catalyst of nanocoupled living red blood cells for implantable biofuel cell[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(24):28010-28016.
- [26] CHEN W F, WANG Y, QIN M, et al. Bacteria-driven hypoxia targeting for combined biotherapy and photothermal therapy[J]. ACS Nano, 2018, 12(6):5995-6005.
- [27] ZANGMEISTER R A, MORRIS T A, TARLOV M J. Characterization of polydopamine thin films deposited at short times by autoxidation of dopamine[J]. Langmuir, 2013, 29(27):8619-8628.
- [28] WANG D L, PAN J Y, XU M, et al. Surface modification of *Shewanella oneidensis* MR-1 with polypyrrole-dopamine coating for improvement of power generation in microbial fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2021, 483:229220.

## Construction and oxygen reduction performance of polydopamine functionalized *Escherichia coli* bioelectrocatalyst

Bai Zhengyu, Xing Baofeng, Niu Yangdi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

**Abstract:** The extracellular electron transport (EET) ability is a key factor affecting the catalytic activity of microbial electrocatalysts. However, the slow bio-abiotic interface EET efficiency severely limits the bioelectrocatalytic performance of cathodic oxygen reduction (ORR) in microbial fuel cells (MFCs). In this paper, by in-situ coating conjugated conductive polydopamine (PDA) functional coating on the surface of single *Escherichia coli* (*E. coli*) cells, the interfacial conductivity and adhesion of microbial cells were effectively improved without affecting their biological activity. Compared with the native *E. coli*, the PDA-modified *E. coli* was used as the bioelectrocatalytic catalyst for ORR, the EET efficiency was significantly improved, and the electrocatalytic activity of ORR was greater. The oxygen reduction current density reached  $2.62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . In addition, the maximum output power density of the MFC composed of *E. coli* modified with PDA as the bio-cathode is  $95.3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , which is 1.14 times higher than that of the native *E. coli*. The results show that the conjugate conductive polymer PDA has amino, phenolic and other hydrophilic groups, which can improve the hydrophilicity of the substrate, and also quinone group can accelerate the electron transfer in the process of extracellular respiration, using its modification of bacteria can give bacteria more additional functions, such as conductivity and adhesion, and then effectively improve their electrocatalytic performance. It provides a promising strategy for preparing bioelectrocatalytic materials with high activity and improving the electrical performance of MFC.

**Keywords:** bioelectric catalyst; extracellular electron transport; oxygen reduction reaction; functional coating; microbial fuel cell

## 本期优秀校友介绍



高书燕,1995年本科毕业于河南师范大学化学系.河南师范大学二级教授,博士,博士生导师,北海道大学特任教授,河南省特聘教授.入选国家有突出贡献中青年专家,百千万人才工程国家级人选,国务院政府特殊津贴专家,教育部新世纪优秀人才,中原千人计划科技创新领军人才,河南省高层次(B类)人才,河南省优秀专家.以第一完成人获教育部自然科学奖二等奖1项.主持国家自然科学基金6项(联合基金重点项目2项,面上项目4项);以第一或通讯作者在 *Angew Chem Int Ed*, *Adv Mater*, *Energy Environ Sci* 等国际高水平SCI源期刊发表论文100余篇,其中ESI高被引论文26篇,他引10 000余次,入选2022年度“全球高被引科学家”,授权发明专利14件.SCI源期刊 *Sci Bull*, *Chin Chem Lett*, *Nanoenergy Advances* 编委.

王磊,2000年毕业于河南师范大学化学与环境科学学院,2005年获武汉大学化学系博士,华中科技大学武汉光电国家研究中心二级教授,博士生导师,能源光电子功能实验室主任.一直专注于有机/无机发光材料与器件方面的研究工作,在OLED蓝光材料研究方面提出了热激子和TTA协同效应理论,蓝光器件性能处于国际前列.近年来先后主持和参加了国家自然科学基金,国家基金李国鼎基金、863计划、973计划、基金委重大仪器专项,国家重点研发计划等多项科研项目.在 *J Am Chem Soc*, *Mater*, *Adv Funct Mater*, *Chem Mater*, *ACS Appl Mater Interfaces*, *Adv Optical Mater*, *J Mater Chem C* 等国际权威期刊发表SCI论文120余篇.2014年入选武汉市3551人才,2017年入选湖北省杰青,2018年入选湖北省双创战略团队负责人,2022年入选中组部万人计划领军人才.



白正宇,2004年本科毕业于河南师范大学化学与环境科学学院.河南师范大学教授,博士,博士生导师,2016年在加拿大滑铁卢大学从事博士后研究.国家自然科学基金优秀青年基金获得者,河南省高校科技创新团队带头人.主要研究方向为绿色新能源纳米结构材料、新型能量或物质转化电催化剂,包括燃料电池、金属-空气电池、二氧化碳和氮气还原电催化材料的绿色仿生合成及性能研究.主持国家优秀青年基金、面上项目、青年基金等国家项目3项,主持河南省高校科技创新团队支持计划、河南省基础与前沿技术研究等省部级项目4项.在 *Nat Commun*, *Angew Chem Int Ed*, *Adv Mater*, *Adv Energy Mater*, *Adv Funct Mater* 等国际刊物发表SCI收录论文130余篇,5篇为ESI高被引论文,4篇为封面论文.研究成果分别被 *Nature Review Materials* 作为研究亮点专题报道、受邀在Wiley等官方网站进行视频报道.获授权发明专利12件.受邀在国际和全国学术会议作邀请或主题报告8次.2018年获第四届国际电化学科学与技术大会(EEST2018)“杰出青年学者”称号.

李立博,2010年毕业于河南师范大学化学与环境科学学院.太原理工大学教授,博士生导师,国家自然科学基金优秀青年基金、山西省杰出青年基金获得者,“三晋英才”拔尖骨干人才,山西省青年拔尖人才,分子辨识分离工程专委会副秘书长.长期从事新型多孔材料制备、功能化及能源气体分离与纯化方向研究.在 *Science*, *Nature Materials*, *Nature Chemistry* 等国际知名期刊发表论文100余篇,引用5 000余次,获授权发明专利12件.主持国家自然科学基金(优青、面上),国家重点研发计划项目课题等.荣获2021年中国化工学会科学技术二等奖(1/5),2021年中国石化联合会技术发明一等奖(8/10),2021年山西省自然科学一等奖(2/5),2019年山西省自然科学一等奖(2/6),中国化学会青年化学奖,侯德榜化工科学技术青年奖,中国分子筛新秀奖等.

