Комбинированный биотопливный элемент

Зейфман Ю.С., Панкратов Д.В., Шумакович Г.П., Горбачева М.А. ,
Васильева И.С. , Морозова О.В., Липкин А.В.
Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Биотопливные элементы (БТЭ) относятся к классу топливных элементов и могут найти широкое применение в качестве автономных источников электропитания (АИЭ) для различных устройств, включая имплантированные. Это направление активно развивается в последнее десятилетие. Однако в настоящее время отсутствует анодный биокатализатор, позволяющий эффективно и при низких потенциалах осуществлять анодное окисление глюкозы по механизму прямого биоэлектрокатализа. Напротив, медь-содержащий фермент – билирубиноксидаза (БОД, КФ 1.3.3.5)- может эффективно катализировать электровосстановление дикислорода на катоде биотопливного элемента, в том числе и при физиологических условиях. Комбинация гальванического анода с биокатодом (БК) топливного элемента позволяет увеличить напряжение и удельную мощность АИЭ.

В качестве материала катодного и анодного электродов использовали золотые микропроволоки с диаметром 0.1 мм. Микропроволоку покрывали раствором ацетата целлюлозы в ацетоне (10 мг/мл), при этом конец проволоки длиной ~3 см оставляли неизолированным (геометрическая площадь составляла около 0,94 кв.мм). Рабочую поверхность электрода электрохимически очищали в 0,5 М растворе серной кислоты и на торец наносили концентрированную дисперсию наночастиц золота со средним диаметром 15±5 нм, что позволяло увеличить площадь поверхности электрода приблизительно в 100 раз. Для изготовления биоанода (БА) микроэлектрод выдерживали в течение 1 ч в смеси 1 мМ 4-аминотиофенола и 1 мМ 4-меркаптобензойной кислоты в этаноле в соотношении 1:1 по объему, промывали спиртом и высушивали. Затем на модифицированную часть микроэлектрода наносили смесь дисперсии нанокомпозита целлобиозодегидрогеназа (ЦДГ)/наноZn и 2%-ного раствора глутарового альдегида и выдерживали 2 ч во влажной атмосфере, после чего электрод промывали фосфатно-солевым буферным раствором (ФСБ, pH 7,4). Для изготовления БК модифицированную наночастицами коллоидного золота рабочую часть микроэлектрода выдерживали в растворе БОД в течение 2 ч и промывали ФСБ.

Исследование особенностей функционирования БК в ФСБ показало, что катодный биоэлектрокаталитический ток возникает при потенциале ниже 0,76 В (отн. НВЭ). В растворе, насыщенном кислородом, ток электровосстановления дикислорода приблизительно в 4 раза выше по сравнению с насыщенным воздухом раствором, и достигает величины 1,5 мА/кв.см. В отсутствии перемешивания насыщенного воздухом раствора предельный диффузионный ток для данного электрода составляет ~112 мкА/кв.см. В ходе исследований было выявлено, что плотность тока в сыворотке крови существенно ниже по сравнению с ФСБ. Значительное падение активности БК в биологических жидкостях связано с присутствием в них различных эффекторов БОД, уменьшающих активность фермента, а также адсорбцией каталитически неактивных белков биологической жидкости. Время полуинактивации БК составляло ~15 суток.

Определение характеристик БА проводили в ФСБ присутствии 5 мМ глюкозы, так и в ее отсутствие. На БА в растворе, содержащем 5 мМ глюкозы, устанавливается стационарный потенциал -0,585 В (отн. НВЭ), а в отсутствие субстрата -0,298 В. Из полученных данных видно, что в присутствии глюкозы наблюдается биоэлектрокаталитический эффект, связанный с электроокислением восстановителя по механизму безмедиаторного биоэлектрокатализа с участием ЦДГ. Однако основной анодный ток обусловлен присутствием наночастиц Zn. При функционировании БА при нейтральных значениях pH раствора его электрохимические характеристики уменьшались на 8–9% за 8 суток при комнатной температуре.

Макет АИЭ представлял собой безмембранное устройство из описанных выше электродов, закрепленных в пластиковый держатель на расстоянии 0,5 см друг от друга. Удельную мощность АИЭ определяли с использованием двухэлектродной схемы, в которой биокатод подключали в качестве электрода сравнения, а анод являлся рабочим электродом. В качестве измерительного устройства использовали потенциостат/гальваностат (‘Autolab PGST302 FRA”, Голландия). Измерения проводили в электрохимической ячейке в насыщенном воздухом 50 мМ ФСБ, содержащем 10 мМ глюкозы, при перемешивании.

Максимальное напряжение АИЭ при разомкнутой цепи составляло 1,2 - 1,4 В; максимальная удельная мощность - 506 мкВт/кв.см при напряжении 0,8 В.

Работа выполнена при поддержке Государственного контракта № 16.512.11.2001 от 01.02.2011 г.