

# 采用葡萄糖氧化酶的生物燃料电池的研究

韩保祥 毕可万

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连)

燃料电池是一种将化学能转化为电能的最有效的装置。采用生物催化剂的燃料电池称为生物燃料电池, 和通常的燃料电池相比, 因其使用较易获得的生物催化剂, 有高的底物(燃料)亲和力, 能在室温和近中性条件下, 达到高的反应速度和热力学效率, 具有明显的优越性, 受到国外学术界普遍重视<sup>[1]</sup>。近10多年来生物燃料电池的研究有了很大发展<sup>[2]</sup>, 显示了它作为小功率电源的可能性。有人曾预言, 随着生物燃料电池的发展, 21世纪汽车有可能以蔗糖为燃料<sup>[3]</sup>。

目前生物燃料电池的主要问题是提供的电流密度较低。国外报道了采用氧化还原介体, 加速生物催化剂和电极之间的电子传递<sup>[4]</sup>。选择适当的介体材料, 研究生物燃料电池中进行的生物催化反应的机制, 提高工作电流密度, 是当前国外研究工作的主要方面。本文简报我们的研究成果。

## 材料与 方法

### (一) 材料

葡萄糖氧化酶 (GOD) (EC1.1.3.4) *typE I*, SIGMA。葡萄糖, 分析纯, 北京红星化工厂。硫堇, 上海试剂总厂第三分厂。阳离子交换膜, 日本旭硝子株式会社。气体扩散阴极, 本所三室研制。醋酸缓冲溶液, pH4.5, 50 mmol/L。其他试剂均为分析纯试剂。

### (二) 工作原理

采用葡萄糖氧化酶的生物燃料电池, 以葡萄糖为燃料, 硫堇为电子传递介体, 工作原理如图1所示。阳极室进行着酶促葡萄糖氧化, 产生的电子借助于氧化还原介体由酶传递给阳极, 再通过外电路负载  $R$  到达阴极。在阴极室, 当存在质子和适当催化剂的条件下, 发生氧化还原反应生

成水。阳离子交换膜把阳极室与阴极室分开, 并允许阳极室生成的质子通过, 进入阴极室与氧发生反应, 同时完成了电池内部的电荷传递。本实验采用铂片作为阳极, 气体扩散电极作为阴极。

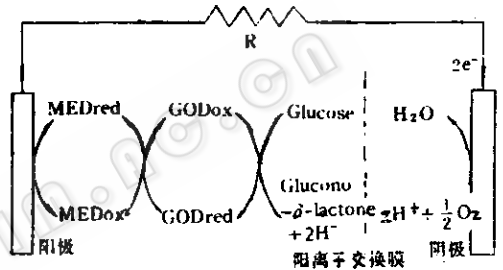


图1 采用葡萄糖氧化酶的生物燃料电池示意图

MED<sub>red</sub>, MED<sub>ox</sub> 分别为还原型和氧化型介体; GOD<sub>red</sub>, GOD<sub>ox</sub> 分别为葡萄糖氧化酶还原型和氧化型辅基

### (三) 电池的组装与工作

阳极室电解液总体积 14 ml, 由醋酸缓冲溶液 (pH4.5, 50 mmol/L)、NaCl(0.4 mol/L)、介体(硫堇17 mg)、葡萄糖氧化酶(10 mg)、葡萄糖(0.05 mmol/L)等组成, 铂电极为 3 × 4 cm。阴极室电解液为醋酸缓冲溶液 (pH4.5, 50 mmol/L), 总体积 8 ml, 气体扩散阴极 3 × 4 cm。

电池的结构与组装如图2所示。电池端板、极板均由有机玻璃制成。阳极室加入电解液以后通氮气以排除溶解氧, 通氮后将阳极室密封, 防止空气进入。阴极为气体扩散电极, 氧气(空气)通过多孔气体扩散电极达到气液固三相界面进行反应。因此阴极液不需要鼓氧气, 电池放电工作期间无动力消耗。

本文于1990年10月23日收到。

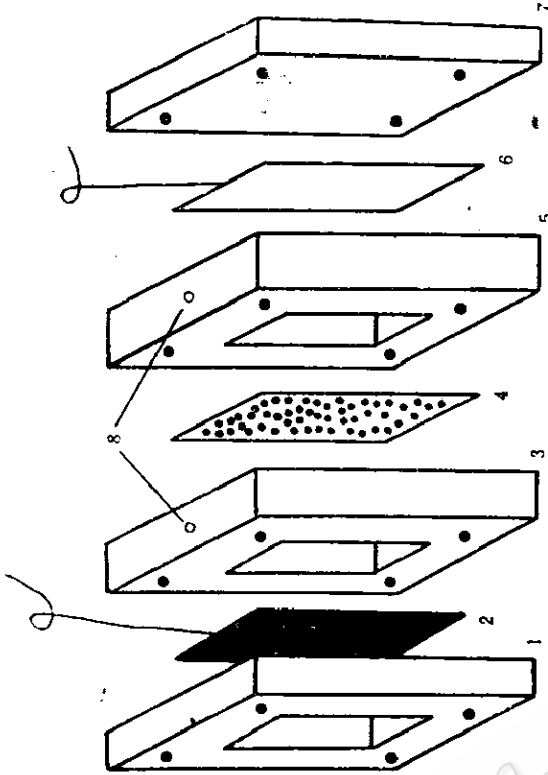


图 2 电池结构与组装示意图

1. 阴极端板 2. 气体扩散电极 3. 阴极板
4. 阳离子交换膜 5. 阳极板 6. 铂电极
7. 阳极端板 8. 加料口

#### (四) 生物燃料电池性能参数的测量

电池通过可变电阻负载放电,借助于微安表(内阻 $0.8\text{ k}\Omega$ )或取样电阻上的电压降来测量放电电流,用PZ 8型数字电压表测量电压,台式自动平衡记录仪记录输出电流随时间的变化。

### 结果与讨论

该生物燃料电池的工作是借助于阳离子交换膜和外电路负载把阳极室进行的反应和阴极反应耦合起来而进行的。实验中采用担有铂钯催化剂的气体扩散电极,这种电极可以提供很大的反应表面积,其催化活性可产生每平方米毫安级的电流而不引起明显的极化。因此整个电池的工作性能主要决定于阳极室进行的反应和使用的膜材料。本文研究的重点是阳极室进行的反应。

#### (一) 阳极室反应的规律

实验中采用黑曲霉葡萄糖氧化酶,其pH-活性峰在 $3.5\text{--}5.6$ 之间<sup>[5]</sup>,故缓冲溶液pH值选为 $4.5$ 。实验考察了阳极室中三种主要组分(葡萄糖、酶、介体)对输出电流的影响。实验表明,三种物质缺少任何一种,电池都不能正常工作,其输出电流仅为 $5\mu\text{A}$ 左右。当三者同时存在时,在一定负载下,输出电流缓慢趋向一个稳定值,说明该生物燃料电池的放电确如图1所示的方式进行,上述三种物质缺一不可。

1. 葡萄糖浓度对输出电流的影响:在酶和介体加入量一定时,考察了输出电流和葡萄糖浓度的关系(图3)。当葡萄糖浓度低于 $0.03\text{ mmol/L}$ 时,输出电流和糖浓度成正比,因此该电池可作为一种检测葡萄糖的灵敏度很高的电流型生物传感器。当葡萄糖浓度高于 $0.03\text{ mmol/L}$ 时,输出电流的变化趋于平缓,逐渐达到该条件下的极限电流,此时底物浓度已不是控制因素,不能通过输出电流求得糖浓度。

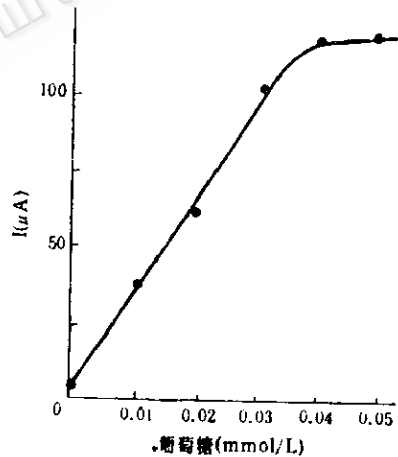


图 3 输出电流和葡萄糖浓度的关系

硫酸:  $41\text{ mg}$ ,  $\text{NaCl}$ :  $0.4\text{ mol/L}$ ,  $\text{GOD}$ :  $10\text{ mg}$   
 $\text{R}$ :  $3\text{ k}\Omega$ ,  $\text{T} = 27.5^\circ\text{C}$

2. 酶浓度和输出电流的关系:在一定的介体加入量和葡萄糖浓度时,逐次增加加入阳极室酶液( $10\text{ mg/ml}$ )的体积,在一定的负载电阻下,测定稳态电流的变化(图4)。随着酶液不断加入,开始输出电流缓慢增加,然后曲线的斜率变大,最后又趋于平缓,直到输出电流值不随酶液量的增加而改变。

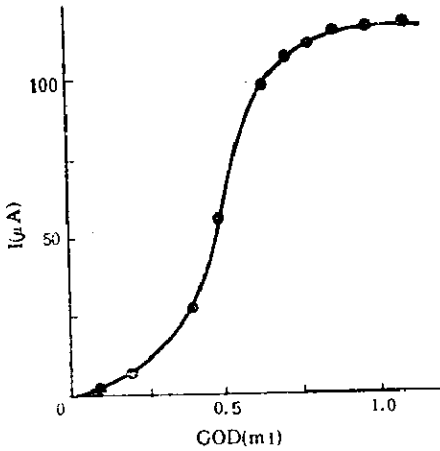


图 4 输出电流和酶浓度的关系

硫薰: 20mg, 葡萄糖: 0.05 mmol/L, NaCl: 0.4mol/L, R = 3kΩ, T = 27.5℃.

3. 介体加入量对输出电流的影响: 如图 5 所示, 在一定的葡萄糖浓度和酶浓度下, 输出电流随介体量增加而成比例地增加, 介体量超过 10mg 时, 电流逐渐趋于稳定值, 这时决定电子传递浓度的不是介体的量, 而是传质过程与电极的催化活性。

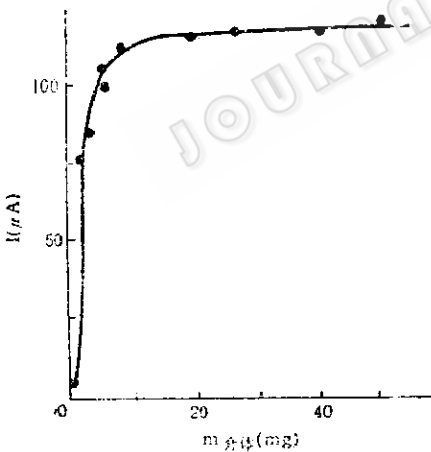


图 5 输出电流和介体量的关系

葡萄糖: 0.05mmol/L, NaCl: 0.4mol/L GOD: 10mg, R = 3kΩ, T = 27.5℃

(二) 电池长期工作的稳定性

图 6 示出电池长期放电的稳定性。为克服长期放电中阴极反应生成水对 pH 值的影响, 把阴极室与一个装有阴极液的缓冲瓶相连。实验表明, 该生物燃料电池工作性能稳定, 两周内输出

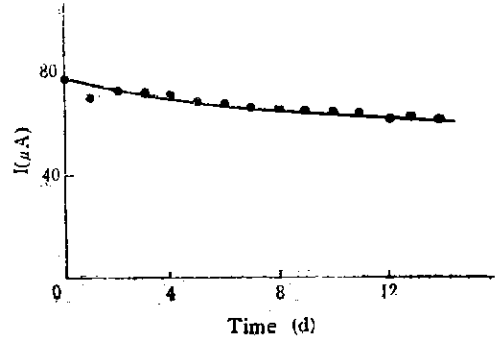


图 6 电池长期放电的稳定性

葡萄糖(初始): 0.05mmol/L, NaCl: 0.4mol/L, GOD: 10mg, 介体: 17mg, R = 5kΩ, T = 27.5℃

电流下降约 22%, 输出功率下降约为 40%。

(三) 电池的输出特性

评价燃料电池性能的重要依据之一是其输出特性, 即工作电压和输出功率随输出电流的变化。通过调整负载电阻 R 以改变电池的输出电流, 测量电池工作电压随电流的变化, 得到如图 7 所示的 V - I, P - I 关系曲线。由 V - I 曲线可见, 随着输出电流的提高, 电池工作电压下降, 当电流约增加到 250μA 时, 输出电压急剧下降。此时相应于阳极室中的反应完全由介体向电极表面的扩散过程所控制。P - I 曲线表明, 该生物燃料电池可以输出最大功率约为 100μW, 相当于 8 μW/cm<sup>2</sup>。该生物燃料电池稳定的输出电流密度可达到 20μA/cm<sup>2</sup>。

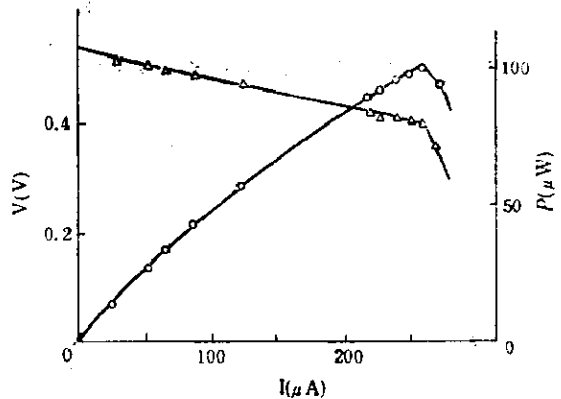


图 7 电池的输出特性曲线

葡萄糖: 0.05mmol/L, NaCl: 0.4mol/L GOD: 10mg, 介体: 17mg, T = 27.5℃

综上所述,以硫堇作为电子传递介体,葡萄糖氧化酶为生物催化剂,葡萄糖为燃料可以构建生物燃料电池。该电池在低电流密度下可长期稳定放电。气体扩散电极的应用简化了电池结构与

操作。实验表明,这种生物燃料电池可以作为一种检测底物的生物传感器,经过进一步研究,提高性能以后,有可能成为一种小功率的电源。

### 参 考 文 献

- [1] David, G. et al., *Enzyme Microb. Technol.*, 5(9): 383, 1983.  
 [2] Turner, A.P.F. et al., *Biotechnology and Bioengineering Symp.* No.12:401, 1982.  
 [3] Benneto, H.P., *New Scientist*, 114 (1556):36, 1987.  
 [4] Roller, S.D. et al., *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, 343 (1):3, 1984.  
 [5] Reed, G., *Enzyme in Food Processing*, Academy Press, New York, p.176, 1966.

## Study of the Biofuel Cell Based on Glucose Oxidase

Han Baoxiang Bi Kewan

(Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian)

A biofuel cell based on glucose oxidase was described. The cell was mediated by thionine. The energy was drawn from the oxidation of glucose. The maximum power output was about  $8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . The cell yielded a steady-state current density of  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  which decreased by 20% over 2 weeks. At the same time, the reactions taking place in the anodic compartment was studied. This kind of biofuel cell can be used as a biosensor to detect the substrate. Further optimization of this system may result in its future application to low power requiring devices.

### Key words

Biofuel cell; glucose; glucose oxidase; mediator; thionine