

Michał Kizling

Warszawa, 28.10.2019

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Pracownia Teorii i Zastosowań Elektrod

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

**„Projektowanie enzymatycznych ogniw paliwowych z wykorzystaniem materiałów o właściwościach pseudopojemnościowych”**

„Designing enzymatic fuel cells based on pseudocapacitive materials”

Promotorzy: prof. dr hab. Renata Bilewicz

prof. dr hab. Jerzy Rogalski (UMCS)

Rozwój nanotechnologii pociąga za sobą potrzebę miniaturyzacji urządzeń elektronicznych, szczególnie w mikro- i nanoskali, do zastosowania w przemyśle, medycynie czy naukach przyrodniczych. W celu długotrwałego zasilania tego typu urządzeń niezbędne są źródła niewielkiej mocy. Biologiczne ogniwa paliwowe, zwane także bioogniwami, to urządzenia elektrochemiczne, które konwertują energię chemiczną w elektryczną z zastosowaniem enzymów, organelli bądź całych mikroorganizmów jako katalizatorów utleniania prostych związków organicznych i redukcji tlenu zawartych w płynach fizjologicznych (w przypadku zastosowania wewnątrzustrojowego) jako paliwa. Szczególnie intensywnie rozwijana jest technologia stosowania enzymów jako katalizatorów reakcji redoks. Próby konstrukcji wydajnego bioogniwa enzymatycznego są aktualnie podejmowane przez wiele zespołów badawczych ze względu na liczne zalety w porównaniu do klasycznych ogniw paliwowych. Dzięki rozwojowi inżynierii genetycznej, koszty otrzymania enzymów na dużą skalę znacznie się obniżają i stają się alternatywnymi katalizatorami reakcji elektrodowych w porównaniu do stosowanych powszechnie katalizatorów konwencjonalnych np. metali szlachetnych takich jak platyna czy złoto, które ze względu na wyczerpujące się zasoby naturalne, są coraz droższe. Oprócz tego, enzymy wykazują wysoką selektywność wobec substratów, co ogranicza potrzebę wprowadzania membran, czy też podziału ogniwa na dwie oddzielne strefy reakcyjne. Enzymy jako cząsteczki aktywne biologicznie wykazują aktywność w łagodnych warunkach pH zbliżonych z fizjologicznymi, charakteryzują się też dużą biokompatybilnością i specyficznością. Wszystkie te czynniki powodują, że ogniwo enzymatyczne jest realnie rozważanym źródłem zasilania dla urządzeń wewnątrzustrojowych takich jak rozrusznik serca, pompy insulinowe, dozowniki leków czy biosensory.

Z praktycznego punktu widzenia, najistotniejszym zagadnieniem jest zastosowanie zaprojektowanego bioogniwa do zasilania rzeczywistego urządzenia w przewidywanym środowisku

pracy. Szczególnie w przypadku zastosowań medycznych, zasadniczą kwestią jest zapewnienie stabilnego źródła energii, przy czym nie powinna być to konwencjonalna bateria, ze względu na ograniczony czas życia oraz ograniczenia w miniaturyzacji. Niezbędna energia potencjalnie może być uzyskiwana w ludzkim ciele na wiele sposobów, np. z mechanicznych ruchów organizmu, przepływu płynów ustrojowych, bądź w wyniku reakcji redoks związków obecnych w płynach ustrojowych, którą wykorzystać mogą potencjalnie bioogniwa.

W literaturze w ostatnich latach zaprezentowano kilka bioogniw implantowanych różnym organizmom żywym. Jednakże, do tej pory nie zaprezentowano urządzenia, które spełniałoby wszystkie warunki komercyjnej przydatności, szczególnie ze względu na wciąż zbyt małe gęstości uzyskiwanych mocy i czas pracy. Enzymatyczne ogniwa paliwowe oferują niewielkie gęstości prądu, przy pomocy których zasilenie urządzeń nawet o niewielkim poborze prądu jest wciąż wyzwaniem. W kontekście poprawienia tych parametrów interesujący jest obserwowany w ostatnich latach ogromny postęp w dziedzinie kondensatorów elektrochemicznych, zwanych także superkondensatorami. W których magazynowanie ładunku polega na elektrostatycznym gromadzeniu jonów na granicy faz elektroda/elektrolit, w tzw. podwójnej warstwie elektrycznej Helmholtza. Połączenie tego typu urządzenia z ogniwem enzymatycznym bądź włączenie go jako integralnej części tego urządzenia potencjalnie może zagwarantować niezbędne wsparcie do konstrukcji wydajnego i wartego uwagi z komercyjnego punktu widzenia mikroźródła energii.

Celem pracy doktorskiej była konstrukcja i zbadanie właściwości tzw. biosuperkondensatora: elektrochemicznego źródła energii łączącego cechy enzymatycznego ogniwa paliwowego oraz superkondensatora. Dzięki modyfikacji anody klastrem wieloenzymatycznym, urządzenie było zdolne do produkcji energii w roztworach zawierających glukozę, fruktozę, sacharozę lub ich mieszaninę. Stosowany klasterek enzymatyczny składał się z czterech enzymów: mutarotazy, inwertazy, dehydrogenazy D-fruktozowej oraz FAD-zależnej dehydrogenazy D-glukozowej. Jako katalizator reakcji katodowej – czteroelektronowej redukcji tlenu – zastosowano lakazę. Elementem zdolnym do akumulacji wytworzonego ładunku elektrycznego był materiał elektrodowy, na którym unieruchamiano enzymy – kompozytowy papier nanocelulozowo-polipirolowy. Nanoceluloza, izolowana z glonów *Cladophora sp.* dzięki specyficznym właściwościom – nanometrycznej średnicy włókien, odporności mechanicznej i elastyczności stanowi rusztowanie do osadzania pseudopojemnościowego polimeru przewodzącego. Wyniki podjętych badań podstawowych ze stosowanymi oksydoreduktazami pokazują, że dzięki zastosowaniu w filmie elektrodowym pochodnej naftochinonu, stanowiącego mediator w reakcji przeniesienia ładunku dla enzymów anodowych, możliwe jest znaczne obniżenie nadpotencjału reakcji utleniania cukrów oraz zwiększenie stałej szybkości reakcji. Ten sam związek, będąc pochodną związków fenolowych, rozpoznawany przez

centrum aktywne lakazy, doskonale sprawdza się jako czynnik orientujący białka wielomiedziowe, przyspieszając kinetykę bezpośredniego przeniesienia ładunku między elektrodą, a katalizatorem redukcji tlenu. Pochodna naftochinonu została wprowadzona do warstwy modyfikującej elektrodę poprzez unieruchomienie odpowiednio zmodyfikowanych nanocząstek złota. Wynikiem połączenia korzystnych właściwości katalitycznych i pojemnościowych jest urządzenie zdolne do wytwarzania gęstości mocy ok  $1 \text{ mW cm}^{-2}$  w roztworze sacharozy, o maksymalnej pojemności specyficznej  $1.8 \text{ F cm}^{-2}$ . Wykazano również, że stosowanie urządzenia w trybie pulsacyjnym umożliwia znaczne wydłużenie czasu pracy elementów bioelektrokatalitycznych zaprojektowanego urządzenia.