

НОВЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БИОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

Бушнев С.О., Парунова Ю.М.* , Шлеев С.В.*

Московский Физико-технический институт, k.ite@bk.ru

*НИЦ «Курчатовский институт», Parunova_YM@nrcki.ru

В окружающем нас мире на протяжении уже многих столетий большая часть электрической энергии получается за счет преобразования механической энергии (скажем, энергия, вырабатываемая в результате химической реакции горения, превращается тепловую энергию движения молекул, которая в свою очередь превращается в механическую энергию движения турбин). Такой способ прост, а потому возник первым. Он надежен и проверен временем. С другой стороны он приводит к большим потерям в энергии и загрязнению окружающей среды. Но вокруг чего-то столь догматичного и незыблемого со временем всегда возникают сторонние теории. Например, идеи не ограничиваться лишь одним типом энергии. Так, в нашем случае, в качестве источника электрической энергии может использоваться энергия химических реакций. Устройства, осуществляющие превращение химической энергии «топлива» в электричество называются топливными элементами. В общих чертах, химические источники тока можно разделить на 3 категории: собственно, топливные элементы, батареи и конденсаторы, каждая из которых имеет свои + и -. Топливные элементы способны генерировать энергию в постоянном режиме, но не имеют возможностей для ее накопления. Конденсаторы, напротив, лишь способны ее накапливать. Казалось бы, последний из 3х вариантов – спасительный: батареи могут, как накапливать, так и генерировать электрическую энергию. Но. Имеется ряд важных недостатков. Расплавы и среды, являющиеся источниками химической энергии в батареях токсичны или опасны для окружающей среды. Помимо прочего, батареи требуют, как правило, долгой зарядки и применения особых ее режимов. Так мы плавно переходим ближе к теме работы.

Научным коллективом под руководством Сергея Валериевича Шлеева разработан новый вид универсального миниатюрного биоэлектронного устройства с двойной функцией одновременной генерации и накопления электрической энергии. Таким образом, одно устройство совмещает в себе плюсы суперконденсатора и топливного элемента.

Теперь немного об устройстве и функционировании предполагаемого биотопливного элемента. Он представляет собой систему из катода и анода, погруженную, предположим, в кровь или другой физиологический раствор. Энергогенерирующей частью биоэлектрода является редокс фермент, находящийся в электронном контакте с поверхностью электрода. В процессе окисления глюкозы ферментом образуется свободный электрон, который переходит на поверхность электрода, на которую в свою очередь нанесен нанокompозит, являющийся энергонакопительной частью такого биоэлектрода и состоящий из электропроводящего полимера/углеродного наноматериала. Таким образом, мы получаем биоэлектрод с синтезированным на нем энергонакапливающим композитом и иммобилизованным энергогенерирующим ферментом.

Цель работы состоит в разработке и получении таких нанокомпозитов. Используемый полимер не должен быть токсичен и должен оставаться активным в нейтральных средах. ЭПП планируется синтезировать двумя методами: электрохимически и ферментативно. Оба этих метода имеют ряд важных преимуществ над классически используемой химической полимеризацией: в частности, они не приводят к загрязнению конечного продукта остаточными мономерами и продуктами разложения окислителя.

Теперь о полученных результатах. Разработаны и изготовлены анодные нанобиокомпозитные материалы на основе графена, поли(3,4-этилендиокситиофена) [в дальнейшем ПЕДОТА] и глюкозооксидазы, иммобилизованной на поверхности наноматериалов различной природы (разнообразные нанотрубки, графен и наночастицы золота). Наглядные результаты проведенной работы вы можете видеть на рис 5. 4 циклические вольтамперограммы демонстрируют сравнительный анализ работы микроэлектрода на основе нанокомпозита ПЭДОТ/графен и глюкозооксидазы, иммобилизованной на наноматериалах различной природы при различной концентрации глюкозы в нейтральном фосфатном буферном растворе. Полимеризация ПЕДОТА на поверхности электрода проводилась электрохимически. Глядя на результаты, можно прийти к выводу о возможности контролируемой регуляции емкости полученных нанокомпозитов (емкость, фактически, производная в каждой точке), с той поправкой, что на биоэлектрокаталитические характеристики образца большее влияние оказывает природа использованных наночастиц, нежели их размер.

Также были изготовлены катодные нанобиокомпозиты на основе ПАНИ и графена. ПАНИ может быть синтезирован как электрохимически, так и ферментативно (химический путь мы заведомо не рассматриваем). Был проведен ряд экспериментов с ПАНИ и иммобилизованной ВОх, а также имеющимися наноматериалами, доппантами и медиаторами. На данном слайде представлены характеристики биокатода на основе э/х синтезированного ПАНИ.

Из рис 6 и 7 видно, что каталитический ток, как в присутствии медиатора, так и без него, выше в нейтральной среде. Но, тем не менее, здесь же видно, что емкость в кислой среде выше. Кроме того, наличие каталитического тока в образцах без медиатора подтверждает наличие прямого электронного переноса между ВОх и ПАНИ..

При сравнении рис 6 и 8 (допированного комплекса с ферментом и недопированного) мы можем быть свидетелями того, что емкость образцов приблизительно одинакова. Но при этом толщина образовавшегося слоя нанокомпозита в присутствии доппанта выше при одинаковой площади электрода. => Емкость с ДБСА выше (предположение о толщине исходит из разницы токов во время полимеризации).

Из рис 8 видно, что использование медиатора фактически не сказывается на каталитическом токе.

Добавление графена увеличивает емкость – рис 9

Собственно, переходим к ферментативному синтезу. Возможность синтеза ЭПП ферментативно в присутствии лакказы наглядно продемонстрирована в работе Александра Ивановича Ярополова «Полимеризация анилина на многостенных углеродных нанотрубках с иммобилизованной лакказой». Вместо предложенной им лакказы мы используем билирубинооксидазу, обладающую рядом преимуществ, как то:

- 1) возможность прямого электронного переноса с активного центра фермента на поверхность композита.

- 2) активность в средах, близких к физиологическим
- 3) не ингибируется хлорид ионами.

На приведенных ИК-спектрах (рис 10 и 12) можно заметить схожесть в пиках полианилина, синтезированного химически и ферментативно, что говорит о том, что при ферментативном синтезе ПАНИ успешно полимеризовался на электроде, что еще не было продемонстрировано никем до нас. Также в пользу этого утверждения свидетельствует наличие пиков окислительно-восстановительной активности на CV электродов (рис 11). Правда, активность слишком слабая для эффективного использования синтезированного таким методом ЭПП, потому что пик активности анилина приходится на диапазон кислых сред. Планируется провести ряд экспериментов с различными допантами, чтобы улучшить электропроводящие характеристики образца.

Литература:

1. Challa S. S. R. Kumar. Weinheim: Nanocomposites (Nanomaterials for Life Sciences (VCH)), Wiley VCH, September 20, 2010. V. 8. 466 p.
2. Pankratov D., Blum Z., Suyatin D., Popov V., Shleev S. Self-charging electrochemical biocapacitor. ChemElectroChem, 2014, 2, 343-346.
3. Pankratov D., Falkman P., Blum Z., Shleev S. A hybrid electric power device for simultaneous generation and storage of electric energy. Energy and Environmental Science, 2014, 7, 989-993.
4. Pankratov D., Blum Z., Shleev S. Hybrid electric power biodevices. ChemElectroChem, 2014, 1, 1798-1807.
5. Vasil'eva I.S., Morozova O.V., Shumakovich G.P., Iaropolov A.I. PriklBiokhimMikrobiol.2009, vol. 45, №1, p. 27-30.