



Bioogniwa paliwowe

Katarzyna Karnicka, Barbara Kowalewska, Krzysztof Miecznikowski,
Paweł J. Kulesza

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa

Biofuel Cells

Summary

The concept of a biofuel cell, basic principles of operation, historical and present achievements as well as types of biofuel cells are described here. In principle, a biofuel cell can be considered as a special type of an electrochemical fuel cell in which, instead of noble-metal (e.g. Pt) type catalytic electrodes, biocatalysts in a form of microorganisms or enzymes are used. Consequently, biofuel cells operate under milder conditions (neutral electrolytes, ambient temperature and pressure) in comparison to conventional fuel cells. Typically, such biofuels as ethanol, glucose, formic acid or lactic acid are utilized on the anodic side. To make biofuel cells practically more attractive, there is a need to improve cathode and develop stable and effective bioelectrocatalytic systems for the oxygen reduction. Depending on whether the biocatalyst (enzyme) exists in living organisms (bacteria) or in the isolated form, biofuel cells can be divided into microbial and enzymatic ones. Another important issue is whether the biocatalyst is immobilized on the electrode surface or it is dissolved in solution (and subject to diffusional mass transport). Further, depending on a mechanism of charge propagation and distribution (electron) to the biocatalytic active sites, biofuel cells can be distinguished in terms of systems utilizing mediators (MET or mediated electron transfer type) or operating without mediators (DET or direct electron transfer type). Recently, there has been growing interest in biofuel cells because of the environmental concerns and, primarily, due to the necessity of searching for novel alternate energy resources.

Adres do korespondencji

Paweł J. Kulesza,
Wydział Chemii,
Uniwersytet Warszawski,
ul. Pasteura 1,
02-093 Warszawa;
e-mail:
pkulesza@chem.uw.edu.pl

Key-words:

enzymatic biofuel cells, biocatalysts, enzymes, charge mediators, carbon nanotubes, oxygen reduction.

1. Wprowadzenie

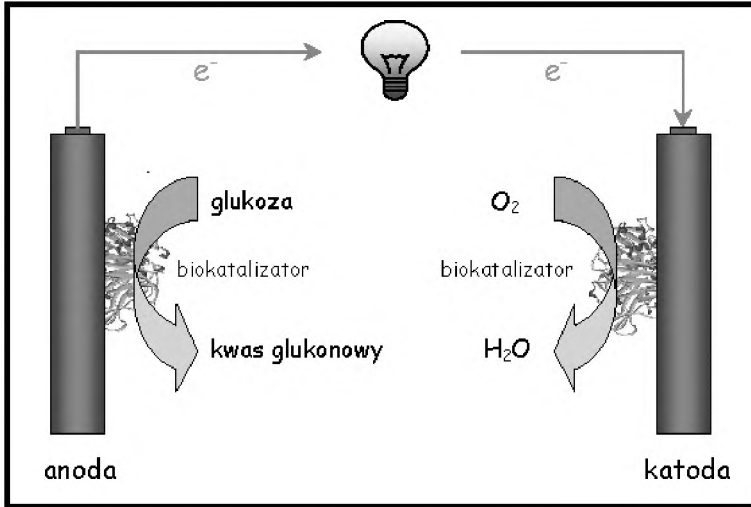
W ciągu ostatnich lat ze względu na bardzo szybki wzrost zużycia energii w wyniku rozwoju przemysłu motoryzacyjnego

i elektronicznego obserwuje się duże zainteresowanie elektrochemicznymi źródłami energii (w tym bateriami i akumulatorami). Obecnie szczególnie intensywne badania prowadzone są w dziedzinie ogniw paliwowych, oraz tzw. bioogniw paliwowych. Pomimo że pierwsze ogniwo paliwowe zostało skonstruowane już w 1839 r. przez brytyjskiego sędziego i uczonego sir Williama Roberta Grove, a koncepcja bioogniw paliwowych zrodziła się w 1910 r., to duży postęp w tej dziedzinie nastąpił dopiero w latach sześćdziesiątych XX w. w wyniku prac związanych z programem NASA dotyczącym zastosowania alternatywnych źródeł energii w pojazdach kosmicznych. W przypadku bioogniw paliwowych prowadzone były głównie badania nad mikrobiologicznymi ogniwami, które przykładowo na promach kosmicznych miałyby pełnić podwójną rolę: pozwalałyby na utylizację odpadów (stanowiących w tym przypadku paliwo) oraz jednocześnie generowałyby energię. W trakcie prowadzonych badań okazało się jednak, że znacznie korzystniejszym źródłem energii do zastosowań na statkach kosmicznych są ogniwa słoneczne. Już w 1963 r. pierwsze prototypy bioogniw paliwowych były dostępne komercyjnie i zostały zastosowane jako źródła energii zasilające np. światła sygnalizacyjne na morzach; ponieważ jednak nie cieszyły się one dużym powodzeniem, szybko zniknęły z rynku i na jakiś czas poszły w zapomnienie. Kryzys energetyczny lat siedemdziesiątych ubiegłego stulecia spowodował powrót do koncepcji ogniw i bioogniw paliwowych. Ostatnio świadomość stopniowego wyczerpywania się naturalnych zasobów energetycznych (takich jak ropa naftowa, gaz czy węgiel) przyczyniła się do intensyfikacji badań w tych dziedzinach.

2. Budowa i zasada działania bioogniwa paliwowego

Bioogniwa paliwowe można uznać za szczególny rodzaj ogniw paliwowych, w których zamiast typowych katalizatorów metalicznych (np. Pt) są wykorzystywane biokatalizatory w postaci mikroorganizmów lub enzymów, zaś paliwem jest biopaliwo (np. etanol, glukoza, kwas mrówkowy, czy kwas mlekowy). Dzięki zastosowaniu biokatalizatorów bioogniwa paliwowe, w porównaniu do ogniw paliwowych, mogą działać w łagodniejszych zbliżonych do otoczenia warunkach: w roztworach obojętnych, w temperaturze pokojowej i pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym (1-4).

Tak jak każde ogniwo elektrochemiczne bioogniwo paliwowe zbudowane jest z dwóch elektrod (katody i anody) wykonanych z dobrze przewodzącego materiału elektrodowego (np. węgla), umieszczonych w dwóch oddzielnych komorach, zwykle oddzielonych membraną, wypełnionych elektrolitem (zwykle buforem o pH obojętnym lub zbliżonym do obojętnego). Biokatalizator może być unieruchomiony na elektrodzie lub występować w postaci rozpuszczonej w roztworze elektrolitu. W przypadku bioogniw z enzymami unieruchomionymi na elektrodach, czyli układów bioelektrokatalitycznych charakteryzujących się wysoką selektywnością wobec reagentów, nie ma bezwzględnej potrzeby stosowania membran oddzielających

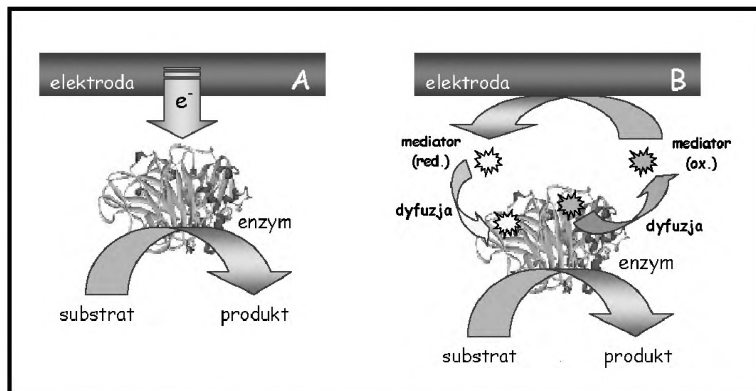


Rys. 1. Schemat bioogniwa paliwowego (glukozowo-tlenowego).

przestrzeń katodową od anodowej, co znacznie upraszcza konstrukcję bioogniw i pozwala na ich miniaturyzację.

Na anodzie następuje utlenianie paliwa, którym najczęściej jest glukoza lub etanol, a następnie uzyskane w procesie utlenienia elektrony są odprowadzone obwodem zewnętrznym do katody, na której zachodzi redukcja tlenu (rys. 1). W ten sposób energia reakcji chemicznej może być zamieniona w energię elektryczną, tzn. elektrony uwolnione w reakcji redoks mogą być wykorzystywane w postaci prądu elektrycznego.

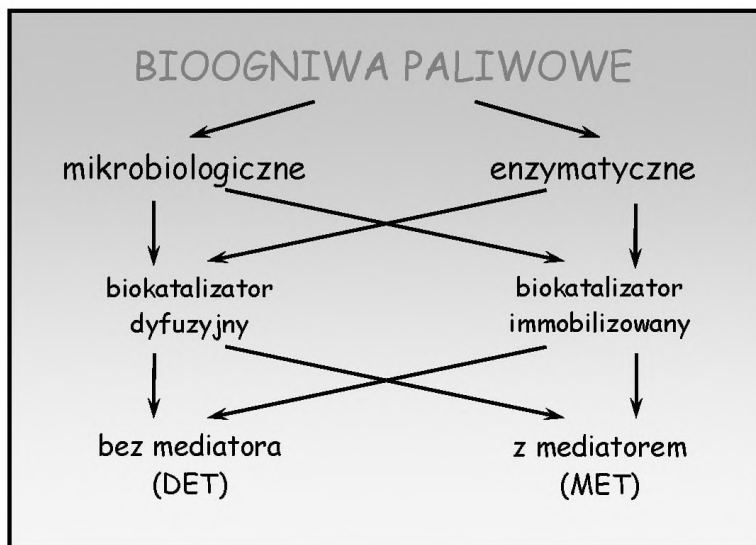
Przeniesienie elektronu między katalizatorem a podłożem elektrodowym w układzie biologicznym może odbywać się według dwóch mechanizmów: bezpośredniego (DET, ang. *direct electron transfer*) lub z udziałem mediatora (MET, ang. *mediated electron transfer*) (rys. 2) (1,2). Ponieważ centrum aktywne biokatalizatora występuje w otoczce proteinowej (lub jest dodatkowo otoczone błoną komórkową) posiadającej właściwości izolujące i utrudniające kontakt z elektrodą, dlatego też zapewnienie dobrego przewodnictwa w układzie jest jednym z najistotniejszych problemów przy projektowaniu bioogniw paliwowych. Niektóre enzymy i mikroorganizmy zdolne są do bezpośredniego przeniesienia elektronu (rys. 2A), ale w znacznej części układów, aby umożliwić dobre przewodnictwo ładunku stosuje się dodatkowo związki redoks (mediatory). Ponieważ rolą mediatora jest pośredniczenie w przekazaniu elektronu, a jego zadaniem jest szybkie przekazanie elektronu między centrum aktywnym biokatalizatora i podłożem elektrodowym (rys. 2B), dlatego też powinien on szybko i odwracalnie ulegać procesom utlenienia i redukcji oraz charakteryzować się znaczną trwałością fizykochemiczną. Mediatorzy podobnie jak biokatali-



Rys. 2. Mechanizmy przeniesienia ładunku w układach biologicznych: A) bezpośrednie przeniesienie elektronu (DET, ang. *direct elektron transfer*), B) przeniesienie elektronu z udziałem mediatora (MET, ang. *mediated elektron transfer*).

zatory mogą występować w postaci „dyfuzyjnej” (rozpuszczonej w roztworze elektrolitu) lub być unieruchomione na powierzchni elektrody.

Bioogniwa paliwowe w zależności od tego czy enzym (biokatalizator) występuje w żywych organizmach (np. w bakteriach) czy w postaci wyizolowanej, dzielimy na mikrobiologiczne i enzymatyczne. Następnym kryterium podziału, zarówno mikrobiologicznych jak i enzymatycznych bioogniw paliwowych, jest to czy biokatalizator jest unieruchomiony na elektrodzie czy występuje w postaci „dyfuzyjnej” w roztworze elektrolitu. Dodatkowo, ze względu na mechanizm przeniesienia ładunku, bioogniwa dzielimy na ogniwa bez mediatora (DET) i z mediatorem (MET) – rysunek 3 (2).



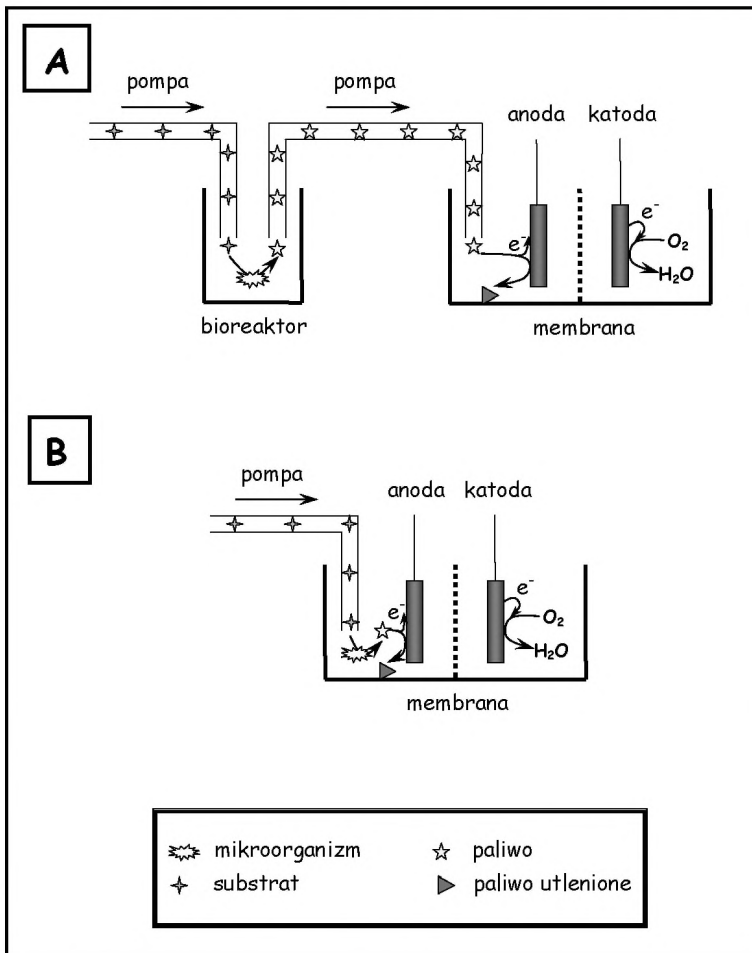
Rys. 3. Podział bioogniw paliwowych.

W pracy tej pragniemy jedynie zasygnalizować najważniejsze zagadnienia związane z mikrobiologicznymi ogniwami, a przede wszystkim skoncentrujemy się na omówieniu enzymatycznych bioogniw paliwowych.

3. Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe (MFC, ang. *Microbial Fuel Cells*)

Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe mogą działać w oparciu na dwóch zasadach. Mikroorganizmy mogą być wykorzystane jako „producenci” biopaliwa lub same mogą brać udział w reakcjach zachodzących na elektrodach (2,3).

W mikrobiologicznych ogniwach do produkcji paliwa, wykorzystuje się bakterie, które w wyniku biochemicznych przemian (szeregu enzymatycznych reakcji) wytwa-



Rys. 4. Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe: A) bioreaktor odseparowany od konwencjonalnego ogniwa paliwowego, B) bioreaktor zintegrowany z anodą.

rzają wodór z węglowodanów w warunkach beztlenowych (*Escherichia coli*, *Clostridium butyricum*, *Enterobacter aerogenes*, *Clostridium acetobutylicum*). Wytwarzane paliwo jest produktem beztlenowego rozkładu związków organicznych (fermentacji).

Proces biochemiczny (produkcji paliwa) może zachodzić w oddzielnym bioreaktorze lub bezpośrednio w anodowym przedziale bioogniwa (rys. 4). W przypadku, gdy bioreaktor stanowi oddzielną część układu, paliwo transportowane jest do elektrochemicznej części, którą może być np. klasyczne wodorowo-tlenowe ogniwo paliwowe. Jeśli proces biochemiczny zachodzi bezpośrednio w ogniwie to istnieje konieczność dostosowania jego warunków pracy do potrzeb układu biologicznego, tzn. warunków zapewniających prawidłowe funkcjonowanie bakterii.

Wykorzystanie mikroorganizmów bezpośrednio w reakcjach elektrodowych wymaga bardzo często użycia mediatorów, które „przechwytyją” elektrony z łańcucha reakcji biochemicznej i przenoszą je na elektrodę. Zastosowanie mikroorganizmów (a nie wyizolowanych enzymów) sprawia, że w porównaniu z enzymatycznymi, mikrobiologiczne ogniwa charakteryzują się dużą trwałością, ale ze względu na powolny transport masy poprzez błony komórkowe mikroorganizmów uzyskiwane z nich gęstości mocy są bardzo niskie.

4. Enzymatyczne ogniwa paliwowe (ang. *Enzymatic Biofuel Cells*)

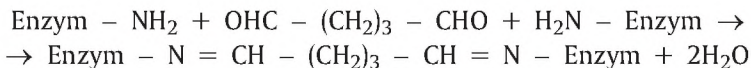
Pierwsze enzymatyczne bioogniwo paliwowe zostało zaproponowane w 1964 r. przez Yahiro, w którym jako katalizator anodowy zastosowano enzym oksydazę glukozy (biokatalizator), a jako paliwo glukozę. Od tego czasu nastąpił znaczny rozwój w tej dziedzinie, ale nadal do rozwiązania pozostają problemy związane ze stosunkowo niską gęstością uzyskiwanej mocy (w porównaniu do konwencjonalnych ogniw paliwowych) oraz ograniczoną trwałością uwarunkowaną krótkim czasem życia enzymu. Obserwowany w ostatnich latach duży postęp w zakresie bioogniw paliwowych wynika w dużym stopniu z doświadczeń wyniesionych z prac nad biocujnikami. Szczególnie chodzi tutaj o metody unieruchamiania oraz zrozumienie mechanizmu przeniesienia elektronu w układach bioelektrokatalitycznych. Zapewnienie dobrego przewodnictwa w układzie (poprzez dobór odpowiednich mediatorów) oraz trwałe umiejscowienie (unieruchomienie) enzymu na powierzchni elektrody z zachowaniem jego aktywności są jednymi z najważniejszych zagadnień praktycznych. Mechanizm bezpośredniego przeniesienia elektronu między centrum aktywnym enzymu, a powierzchnią elektrody został zaobserwowany tylko w przypadku niektórych enzymów takich jak np. cytochrom c, lakaza, oksydaza bilirubiny, hydrogenazy oraz wybrane peroksydazy. Przeniesienie elektronu jest uwarunkowane odległością centrum aktywnego enzymu od powierzchni elektrody i właśnie ta odległość jest często etapem limitującym szybkość zachodzącej reakcji. W wielu przypadkach bezpośrednie przeniesienie elektronu uniemożliwia część białkowa enzymu. Zastosowanie mediatora wprowadza kolejny (dodatkowy)

etap w łańcuchu zachodzących reakcji, jednakże w rezultacie znacznie zwiększa się wydajność bioogniwa.

5. Metody unieruchamiania enzymów

Metody unieruchamiania (immobilizacji) można podzielić na dwa rodzaje: fizyczne i chemiczne (4,5). W przypadku bioogniwiw paliwowych najczęściej stosowane są metody fizyczne. Należą do nich adsorpcja enzymów na porowatych nośnikach węglowych oraz pułapkowanie w matrycach polimerowych lub żelowych.

Chemiczne metody immobilizacji polegają na wytworzeniu wiązania kowalencyjnego między enzymem a nośnikiem lub między cząsteczkami enzymu. Popularną metodą chemiczną jest agregacja (sieciowanie poprzeczne, ang. *cross-linking*), która polega na łączeniu cząsteczek białka enzymatycznego ze sobą za pomocą reagenta dwufunkcyjnego w duże nierozpuszczalne agregaty. Przykładem takiego dwufunkcyjnego związku jest aldehyd glutarowy; a proces sieciowania enzymu zachodzi według reakcji:

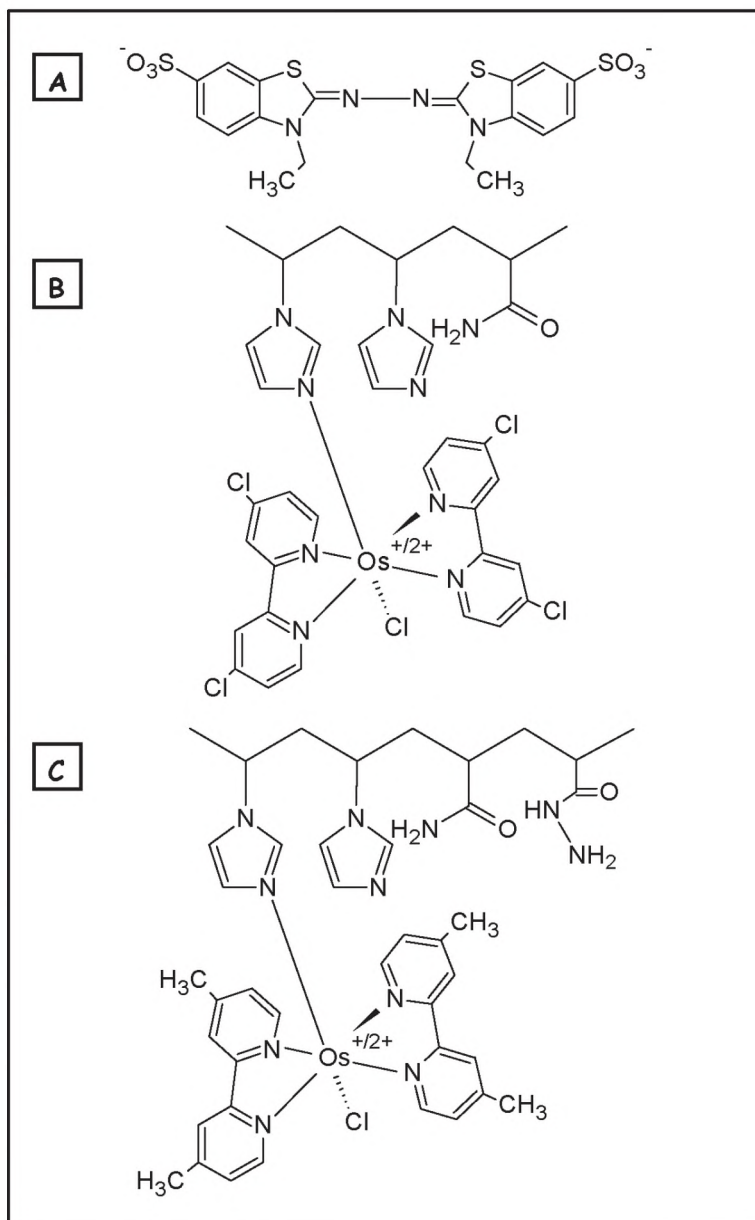


Oprócz fizycznych i chemicznych metod stosuje się także często techniki kombinowane (będące połączeniem tych dwóch metod), które polegają np. najpierw na fizycznej adsorpcji enzymu na nośniku, a następnie na sieciowaniu zaadsorbowanego białka. Unieruchamiane enzymy zachowują swoją zdolność katalityczną, ale zmieniają się optymalne warunki ich działania (pH, temperatura), a ponadto często maleje aktywność. Jednak są one bardziej odporne na działanie inhibitorów, degradację (denaturację) termiczną, a co najważniejsze, wydłuża się czas ich życia co ma podstawowe znaczenie dla pracy bioogniwiw.

Bardzo obiecujące są układy, w których na powierzchni elektrody zostaje unieruchomiony zarówno enzym jak i mediator.

6. Przykłady enzymatycznych bioogniwiw paliwowych

Najczęściej stosowanymi biokatalizatorami reakcji utleniania w bioogniwiwie paliwowym są oksydaza glukozy, dehydrogenaza glukozy (jeśli paliwem jest glukoza) oraz dehydrogenaza alkoholowa (dla paliwa etanolowego). Enzymy te (a w szczególności oksydaza glukozy) zostały już wcześniej dobrze poznane w związku z intensywnymi pracami nad odpowiednimi bioczuJNIKAMI. Zagadnieniem nadrzędnym w technologii bioogniwiw paliwowych, jak się wydaje, jest opracowanie efektywnego i trwałego biokatalizatora do redukcji tlenu. Enzymami wykorzystywanymi do elek-



Rys. 5. Przykłady związków stosowanych jako mediatory w enzymatycznych bioogniwach paliwowych: A) katodowy mediator – ABTS, B) katodowy mediator – polimer redoks osmu, C) anodowy mediator – polimer redoks osmu.

trokatalitycznej redukcji tlenu są lakaza i oksydaza bilirubiny (BOD) należące do grupy miedzioprotein zawierających cztery centra miedziowe (centrum aktywne). Zarówno lakaza jak i BOD efektywnie katalizują czteroelektronową redukcję tlenu do

wody i są zdolne do bezpośredniej wymiany elektronu z podłożem elektrodowym (DET, ang. *direct electron transfer*), jednak bardzo często, aby dodatkowo poprawić ich efektywność stosuje się mediatory. W literaturze jako katodowy mediator procesu redukcji tlenu z wykorzystaniem lakazy i oksydazy bilirubiny proponowany jest ABTS – kwas 2,2-azobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonowy) (rys. 5A) (1). ABTS należy do grupy mediatorów dyfuzyjnych i zastosowanie go w tego typu układach wymaga dodatkowo wprowadzenia membrany zatrzymującej mediator w przestrzeni przykatodowej, co może być czynnikiem ograniczającym w zastosowaniach praktycznych.

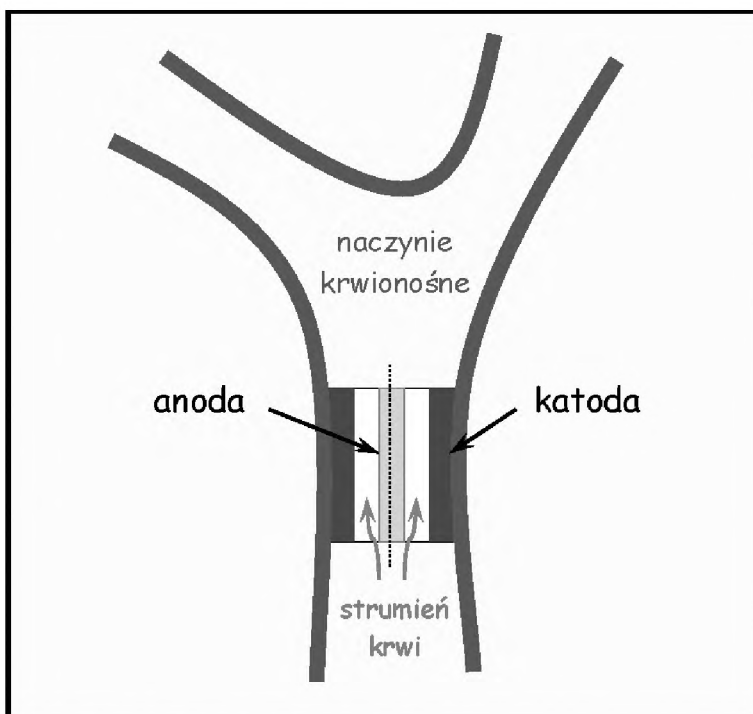
Przykładem układu, który zasługuje na uwagę jest bioogniwo skonstruowane przez Katza i wsp., w którym po raz pierwszy udało się unieruchomić na powierzchni elektrod (zarówno katody jak i anody) enzym i mediator, w związku z czym została wyeliminowana potrzeba zastosowania membrany oddzielającej część katodową bioogniwa od anodowej (3,6). Jako mediator reakcji katodowej został zastosowany cytochrom c unieruchomiony na elektrodzie poprzez wytworzenie wiązania kowalencyjnego z terminalną grupą monowarstwy tiolowej otrzymanej metodą samoorganizacji na elektrodzie złotej. Należy tutaj nadmienić, że alkanotiole bardzo dobrze (silnie i trwale) adsorbują się na złocie dzięki silnym oddziaływaniom grupy tiolowej –SH z jego powierzchnią. Biokatalizator, oksydaza cytochromowa przyłączył się do otrzymanej warstwy na skutek oddziaływań i powinowactwa do cytochromu c, a następnie został usieciowany za pomocą aldehydu glutarowego. Anoda została skonstruowana na podobnej zasadzie jak katoda. Jako mediator zastosowano chinon pirolochinoliny (PQQ), a jako biokatalizator oksydazę glukozy.

Najciekawszym, jak dotąd i najbardziej spektakularnym rozwiązaniem, jak się wydaje, są miniaturowe enzymatyczne bioogniwa paliwowe zaproponowane przez grupę Adama Hellera (7-9). Autorzy zastosowali jako elektrody włókna węglowe o średnicy około 7 μm i długości 2 cm z odpowiednio umiejscowionymi mediatorami i enzymami. W układach tych mediatorami były kompleksy osmu (charakteryzujące się dużą trwałością, znaczną stałą szybkości przeniesienia elektronu i zdolnością do ulegania odwracalnym i szybkim reakcjom redoks) połączone z łańcuchem polimerowym (np. poliwinylpirydynowym, poliakryloamidowym lub poliwinylimidazolowym). Odpowiednio dobrane kompleksy osmu mogą być dobrymi mediatorami zarówno reakcji katodowej jak i anodowej (odpowiednio rys. 5B i 5C). W zależności od rodzaju ligandów otaczających osm charakteryzują się one różnymi potencjałami utleniania i redukcji. Włókna węglowe były modyfikowane poprzez nanoszenie na ich powierzchnie odpowiednich mieszanin złożonych z polimeru redoks, dwufunkcyjnego związku sieciującego oraz enzymu (lakkazy lub oksydazy bilirubiny w przypadku katody; oksydazy glukozy w przypadku anody). Stopniowe odparowywanie rozpuszczalnika stwarzało korzystne warunki do przebiegu procesu sieciowania (powstawanie wiązań między enzymami, jak również z łańcuchami polimerowymi) co w konsekwencji prowadziło do wytworzenia na elektrodzie dobrze przylegającej warstwy. Matryca polimerowa pozwalała przede wszystkim na immo-

bilizację enzymu, jak również zapewniała kontakt elektryczny biokatalizatora z podłożem (ang. *wired enzymes*). Otrzymane bioogniwo paliwowe pracowało ok. 1 tygodnia w buforze fizjologicznym o $\text{pH} = 7,4$ w temp. 37°C . Ponadto wykonane zostały badania, w których zaproponowane bioogniwo zostało umieszczone w materiale biologicznym (winogronie), które było naturalnym źródłem paliwa (glukoza, tlen) (9). W tych warunkach bioogniwo pracowało przez jeden dzień.

7. Potencjalne zastosowania enzymatycznych bioogniw paliwowych

Ze względu na niewielkie gęstości uzyskiwanych prądów i ograniczoną trwałość bioogniwa paliwowe nie są na razie rozważane jako praktyczne źródła energii o dostatecznie dużej mocy aby mogły być zastosowane do generowania energii elektrycznej na szeroką skalę. Natomiast, jak się wydaje, bioogniwa paliwowe będą mogły znaleźć zastosowanie do zasilania małych przenośnych urządzeń. W ostatnim czasie szczególnie rozważa się możliwość wykorzystania enzymatycznych bioogniw paliwowych w medycynie jako urządzeń dostarczających prąd do czujników umiejscawianych na krótki czas w organizmach żywych (np. miejscowo monito-

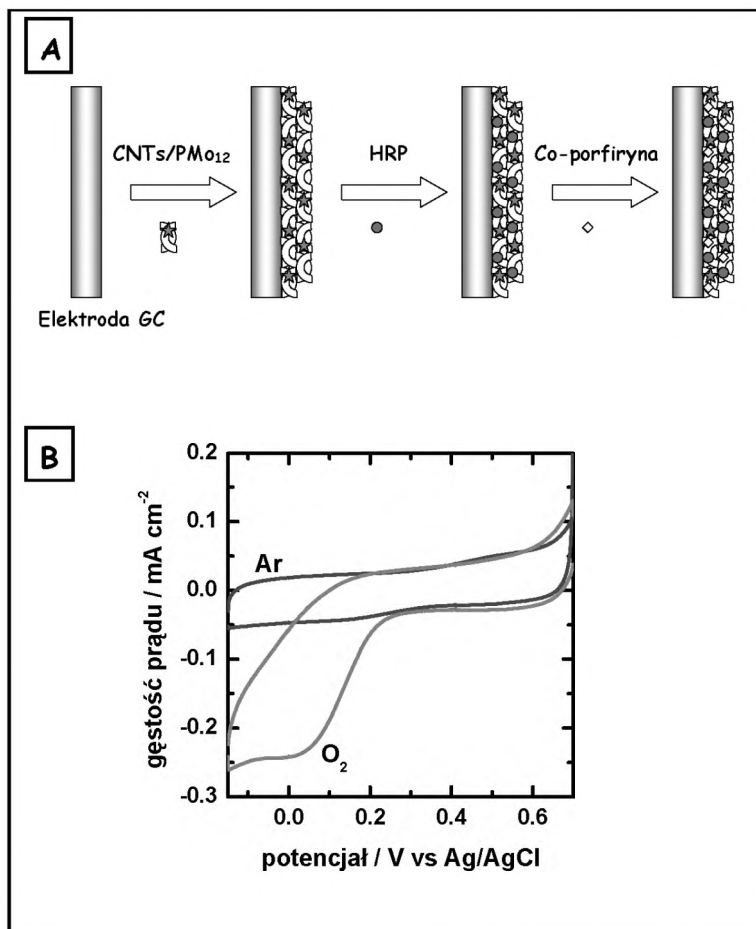


Rys. 6. Przykład zastosowania bioogniwa paliwowego.

rujących stężenie glukozy we krwi u diabetyków bądź określających temperaturę poszczególnych organów w celu wykrycia miejsc zapalnych) (8). Urządzenie takie mogłoby działać przynajmniej przez kilka tygodni. Bardzo dużą zaletą enzymatycznych bioogniw paliwowych jest możliwość wykorzystania jako paliw substancji naturalnie występujących w organizmach (glukozy i tlenu), w związku z tym wszczepiane ogniwo może składać się jedynie z dwóch odpowiednio zmodyfikowanych włókien węglowych (np. według pomysłu Adama Hellera). Ponadto stosunkowo niewielki rozmiar urządzenia może mieć również istotne znaczenie w tego typu zastosowaniach. Jednakże problemem w realizacji tych planów pozostaje wciąż katoda, która wykazuje pewną niestabilność (w czasie) w środowisku fizjologicznym. Można spodziewać się dalszych intensywnych badań i ulepszeń w tej dziedzinie.

8. Projektowanie przyszłych badań

W prowadzonych przez nas pracach zaproponowaliśmy wykorzystanie nanostruktur węglowych (szczególnie nanorurek) w celu przygotowania bioelektrokatalitycznych układów do redukcji tlenu, mogących stanowić katodę bioogniwa paliwowego. Nanorurki węglowe (CNT, ang. *Carbon Nanotubes*), w szczególności wielościenne, ze względu na swoje bardzo dobre właściwości mechaniczne, trwałość fizykochemiczną i dobre przewodnictwo elektronowe są obiecującymi materiałami o potencjalnym zastosowaniu do konstrukcji układów bioelektronicznych (10). Wprowadzenie nanorurek węglowych do warstw bioelektrokatalitycznych powinno przyczynić się do szybszego przeniesienia elektronu (transportu ładunku) pomiędzy elektrodą a centrum aktywnym enzymu, a ich zastosowanie może wspomóc działanie lub nawet wyeliminować potrzebę użycia mediatora (11). W naszych badaniach nanorurki węglowe były modyfikowane wielocentrowymi związkami nieorganicznymi (np. polioksometalanami). Polioksometalany (szczególnie heteropolianiony fosfododekamolibdenowe – $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) ulegają silnej, spontanicznej i nieodwracalnej adsorpcji na materiałach węglowych, dzięki czemu możliwa jest modyfikacja nanorurek takimi polizwiązkami. Poza tym nanorurki węglowe mają tendencję do aglomeracji i tworzenia dużych klastrów, co wpływa negatywnie na ich właściwości fizykochemiczne; natomiast poddane działaniu heteropolianionów przyjmują powierzchniowy ładunek ujemny, ulegają dyspersji (odpychanie elektrostatyczne) i tworzą stabilną i homogeniczną zawiesinę (12). Jako katalizator redukcji tlenu zaproponowaliśmy warstwę kompozytową (hybrydową), wykorzystującą nanorurki węglowe osadzone razem z elektrokatalitycznym systemem dwufunkcyjnym złożonym z protoporfiryny kobaltowej oraz enzymu, peroksydazy chrzanowej (13) (rys. 7A). W tym przypadku porfiryne kobaltowa jest katalizatorem inicjującym reakcję redukcji tlenu, w której produktem pośrednim byłby H_2O_2 . Powstający nadtlenek wodoru powodowałby szybką degradację układu, ale dzięki obecności enzymu (peroksydazy chrzanowej) jest on dalej redukowany do wody. Proces redukcji tlenu



Rys. 7. A) Schemat przygotowania dwufunkcyjnej kompozytowej (hybrydowej) warstwy biokatalitycznej, B) redukcja tlenu na dwufunkcyjnej warstwie biokatalitycznej w buforze cytrynianowym z KCl (pH = 6).

na warstwie kompozytowej opisuje krzywa prądowo-napięciowa (woltamogram) na rysunku 7B. Zaproponowany dwufunkcyjny katalizator, jak się wydaje, jest obiecującym układem do redukcji tlenu w środowisku obojętnym. Dalsze badania prowadzone w naszym laboratorium będą zmierzały do optymalizacji zaproponowanego układu oraz do lepszej charakterystyki zarówno samej warstwy jak i skonstruowania bioogniwa paliwowego z anodą glukozową. W naszym i innych ośrodkach podejmuje się też próby opracowania nowych bardziej efektywnych metod immobilizacji enzymów (np. lakazy) reaktywnych wobec tlenu z wykorzystaniem np. matryc żelowych (14) oraz faz kubicznych (15).

Przeprowadzone badania były finansowane z funduszy Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu PBZ 18-KBN098/T09/2003 i grantu promotorskiego N204 094 31/2145.

Literatura

1. Barton S. C., Gallaway J., Atanassov P., (2004), *Chem. Rev.*, 104, 4867-4886.
2. Bullen R. A., Arnot T. C., Lakeman J. B., Walsh F. C., (2006), *Biosens. Bioelectron.*, 21, 2015-2045.
3. Katz E., Shipway A. N., Willner I., (2003), *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Eds. Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H. A., 1, 355-381, John Wiley & Sons, Londyn.
4. Kim J., Jia H., Wang P., (2006), *Biotech. Adv.*, 24, 296-308.
5. Koncki R., Głąb S., (1991), *Chem. Anal.- Warsaw*, 36, 423-446.
6. Katz E., Willner I., Kotlyar A. B., (1999), *J. Electroanal.Chem.*, 479, 64-68.
7. Heller A., (2004), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 209-216.
8. Heller A., (2006), *Anal. Bioanal. Chem.*, 385, 469-473.
9. Mano N., Mao F., Heller A., (2003), *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6588-6594.
10. Wang J., (2005), *Analyst*, 130, 421-426.
11. Gooding J. J., Wibowo R., Liu J., Yang W., Losic D., Orbons S., Mearns F. J., Shapter J. G., Hibbert D. B., (2003), *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 9006-9007.
12. Kulesza P. J., Skunik M., Baranowska B., Miecznikowski K., Chojak M., Karnicka K., Frąckowiak E., Béguin F., Kuhn A., Delville M., Starobrzyńska B., Ernst A., (2006), *Electrochim. Acta*, 51, 2373-2379.
13. Kulesza P. J., Marassi R., Karnicka K., Włodarczyk R., Miecznikowski K., Skunik M., Kowalewska B., Chojak M., Baranowska B., Kolary-Żurowska A., Ginalska G., *Rev. Adv. Mater. Sci.* (w druku).
14. Nogala W., Rozniecka E., Zawisza I., Rogalski J., Opałło M., (2006), *Electrochem. Commun.*, 8, 1850-1854.
15. Nazaruk E., Michota A., Bukowska J., Shleev S., Gorton L., Bilewicz R., (2006), *J. Biol. Inorg. Chem.*, (w druku).