

Сравнительная характеристика работы биотопливного элемента с различными матрицами для иммобилизации

Агапова Вероника Вячеславовна

Кафедра Биотехнологии, естественнонаучный институт, ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, Тула, Россия

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в области научной деятельности проект № FEWG-2021-0013 (Биокаталитические платформы на основе клеток микроорганизмов, субклеточных структур и ферментов в сочетании с наноматериалами).

Аннотация

Биоэнергетика – научное направление в сфере альтернативной энергетики, оно занимается получением энергии на основе живой природы. Благодаря таким устройствам, как биотопливные элементы вырабатывается электрическая энергия за счёт биохимических катализаторов в процессе окисления органических и некоторых неорганических веществ. Интенсивный рост численности населения и увеличение производственных предприятий привели к значительному накоплению локальных антропогенных отходов, в том числе и органических, большую часть которых можно использовать как источник энергии. Целью данной работы является исследование токопроводящих матриц БТЭ для повышения его энергетических характеристик, а именно выходной мощности. Для этого использовали метод потенциометрии, в процессе которого определяли генерируемый потенциал, подбирали внешнее сопротивление и исходя из полученных данных рассчитывали мощность биотопливного элемента. Было установлено, что максимальная производительность достигается для макета БТЭ на основе матрицы хитозана. Выходная мощность данного макета на 50% выше, чем с иммобилизованным биокатализатором в белковую плёнку БСА. Это объясняется тем, что биоматериал в матрице из геля хитозана распределяется более равномерно и со временем не вымывается.

Ключевые слова: микробный биотопливный элемент, мембранная фракция, бактериальные лакказы, хитозан, бычий сывороточный альбумин, выходная мощность, токопроводящие матрицы, иммобилизация, многостенные углеродные нанотрубки.

1. Введение

На протяжении десятилетий технология топливных элементов открывала широкие возможности для преобразования химического топлива в электричество и создала предпосылки для возобновляемых элементов питания электронного оборудования [1].

Биологические топливные элементы (БТЭ) – это устройства, способные непосредственно преобразовывать химическую энергию в электрическую

посредством электрохимических реакций с участием биологических катализаторов [2].

Изобретение БТЭ относится к областям биотехнологии, альтернативной энергетики, а также экологии. БТЭ могут быть использованы для создания маломощных необслуживаемых источников постоянного тока, используемых для автономного питания потребителей электрической энергии – различных датчиков и сенсоров, светодиодного освещения, охранных систем и др.

В связи с глобальным загрязнением планеты, исследователи пытаются усовершенствовать конструкции БТЭ для обеспечения максимальной производительности. Например, в исследовании [3] было изучено производство электроэнергии из белков и богатых белком сточных вод. Для этого авторы использовали макет однокамерного микробного топливного элемента (МТЭ). Ранее в научной группе [4] были разработаны макеты БТЭ на основе бактерий рода *Gluconobacter*, который в том числе успешно использовался в качестве сенсоров для биохимического потребления кислорода (БПК).

Исходя из опыта предыдущих исследований в данной работе, было проведено сравнение производительности двух макетов МТЭ, где использовались различные матрицы для иммобилизации. В дальнейшем при усовершенствовании одного из макетов БТЭ, возможно его использование на различных очистных предприятиях.

Для формирования графитового биоанода использовали мембранную фракцию бактерий *Gluconobacter oxydans*. Бактерии обладают уникальной ферментной системой, в их мембране находятся пирролохинолинхинон (PQQ)-зависимые дегидрогеназы, поэтому выделялась их мембранная фракция. В качестве биокатализатора для катода были выбраны индивидуальные ферменты лакказы бактерий *Catenuloplanes japonicus*. Благодаря им увеличивается скорость переноса электронов в биотопливном элементе, что повышает его энергетические характеристики, т.е. производительность.

Для графитового биоанода, в одном случае, использовалась токопроводящая матрица из геля хитозана, в которую была иммобилизована мембранная фракция, в другом биокатализатор включали в белковую плёнку бычьего сывороточного альбумина (БСА). На биокатоде закрепляли бактериальные лакказы с помощью БСА.

Целью работы является сравнение матриц для иммобилизации биокатализатора на основе хитозана и БСА с использованием мембранной фракции бактерий *Gluconobacter oxydans* на аноде и лакказы бактерий *Catenuloplanes japonicus* на катоде. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Провести иммобилизацию биокатализатора на анод с использованием геля хитозана или белковой плёнки БСА;
2. Выполнить модификацию катода и закрепить бактериальную лакказу на поверхности графитового электрода с помощью БСА;
3. Изучить два макета МТЭ и провести сравнительную оценку энергетических характеристик.

2. Методы и методологии

2.1. Биотопливный элемент

Биотопливные элементы, как было сказано выше, это такие системы, которые могут вырабатывать электрическую энергию при помощи различных биокатализаторов.

Существуют два типа БТЭ – это ферментные топливные элементы (ФТЭ) и микробные топливные элементы (МТЭ). Их делят в зависимости от типа используемых катализаторов. ФТЭ являются наиболее энергетически выгодными, но их недостатком является уязвимость к воздействию внешних факторов и необходимость в присутствии коферментов. При небольшой эффективности используют МТЭ. В таком элементе микроорганизмы не требуют дополнительного ввода коферментов, а также они лучше защищены от мешающих или ингибирующих веществ.

В данной работе используется МТЭ, схема работы которого приведена на рисунке 1.

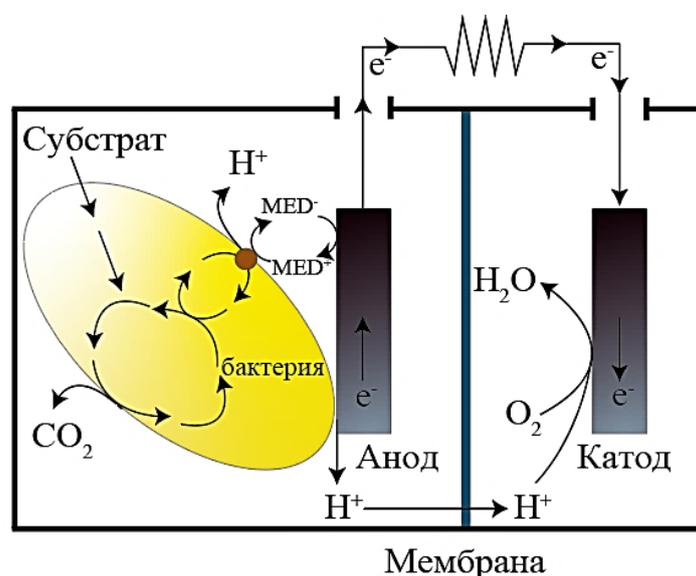
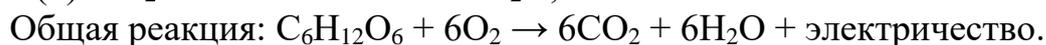
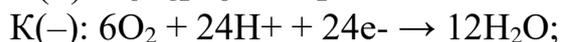


Рис. 1. Схема работы микробного топливного элемента

Как любой другой топливный элемент, БТЭ содержит два электрода, анод и катод, которые находятся в анодном и катодном пространствах соответственно. Между собой их разделяет протонселективная мембрана, через которую проходят протоны водорода. Во время электрохимической реакции биокатализатор окисляет субстрат, в результате чего вырабатываются протоны, электроны и другие метаболиты в качестве конечных продуктов. Электроны собираются на аноде и через внешнюю нагрузку поступают на катод. Схема завершается движением компенсирующего заряда через электролит в виде положительных ионов, протонов, где они взаимодействуют с электроном, кислородом и образуют воду, тем самым замыкая цепь. Поток электронов через внешнюю нагрузку генерирует электрический ток [2].

Типичным органическим топливом, используемым в экспериментальных установках ввиду энергетической выгоды и доступности для многих видов бактерий, является глюкоза:



Получение электроэнергии из глюкозы становится одной из эволюционных целей технологии топливных элементов. В субстратах, которые рационально использовать в БТЭ, такие как сточные воды или отходы различных производств, глюкозы практически нет, тогда показатели БТЭ будут отличаться от экспериментальных данных. Большинство альтернативных топливных элементов работают на водороде и метаноле [5].

2.2. Производительность биотопливного элемента

При функционировании БТЭ на аноде происходит генерация электрического потенциала. Потенциал, генерируемый системой за один цикл работы, может использоваться для сравнения производительности электродов одного типа в полностью одинаковых условиях на начальных стадиях исследований.

Непосредственное влияние на производительность БТЭ оказывают следующие факторы: внутреннее сопротивление, скорость переноса электронов, концентрация субстрата, способ иммобилизации биокатализатора и т.д.

Разность потенциала анода и катода называется напряжением – работой электрического тока по перемещению единичного электрического заряда. Единицей измерения напряжения выражается в вольтах (В). Чем больше напряжение, тем сильнее действие электрического поля на частицы, и тем больше сила тока в цепи.

Силу тока снижает повышение сопротивления в системе – величины, характеризующей способность проводника препятствовать прохождению электрического тока. Сопротивление измеряется в омах (Ом).

Генерируемый потенциал, силу тока и сопротивление связывает уравнение 1:

$$E = I \cdot R, \quad (1)$$

где E – потенциал в ячейке, I – сила тока, R – сопротивление.

Единицей измерения силы тока является ампер (А).

Работу биотопливного элемента в целом характеризует мощность, измеряемая в ваттах (Вт) (формула 2):

$$P = I \cdot E, \quad (2)$$

где P – мощность.

Ток, генерируемый макетом БТЭ, слишком мал для измерения с помощью амперметра, поэтому он рассчитывается по величине генерируемого потенциала ($E_{\text{БТЭ}}$) – измеренного падения потенциала на резисторе (внешнем сопротивлении $R_{\text{внеш}}$) (формула 3):

$$I = \frac{E_{\text{БТЭ}}}{R_{\text{внеш}}} \quad (3)$$

Мощность рассчитывается по формуле 4 или 5:

$$P = \frac{E_{\text{БТЭ}}^2}{R_{\text{внеш}}}, \quad (4)$$

$$P = I^2 \cdot R_{\text{внеш}}. \quad (5)$$

Максимальная мощность БТЭ (формула 7, 8) определяется через электродвижущую силу для замкнутой цепи (формула 6):

$$E_{\text{ЭДС}} = I \cdot (R_{\text{внутр}} + R_{\text{внеш}}), \quad (6)$$

$$P_{\text{max}} = \frac{E_{\text{ЭДС}}^2}{(R_{\text{внутр}} + R_{\text{внеш}})} \cdot \frac{R_{\text{внеш}}}{(R_{\text{внутр}} + R_{\text{внеш}})} = \frac{E_{\text{ЭДС}}^2 \cdot R_{\text{внеш}}}{(R_{\text{внутр}} + R_{\text{внеш}})^2}, \quad (7)$$

где P_{max} – максимальная мощность, $E_{\text{ЭДС}}$ – электродвижущая сила, $R_{\text{внутр}}$ – внутреннее сопротивление системы.

Значение мощности будет максимально при $R_{\text{внутр}} = R_{\text{внеш}}$, т.е.:

$$P_{\text{max}} = \frac{E_{\text{ЭДС}}^2}{4R_{\text{внутр}}}. \quad (8)$$

Таким образом, для получения максимальной мощности БТЭ необходимо снижение внутреннего сопротивления системы и приложение равного ему внешнего сопротивления [6].

2.3. Способы передачи электронов

В биотопливной ячейке перенос электронов играет очень важную роль. Из-за сложной структуры биокатализатора перенос электронов, образующихся в месте реакции, к аноду является непростой задачей. Прямой перенос электронов требует специальных биокатализаторов и условий. Большинству БТЭ требуется вторичное топливо, которое действует как посредник для переноса электронов [7]. Процесс переноса электронов от биокатализатора к аноду в биотопливном элементе можно разделить на два типа (рис. 2).

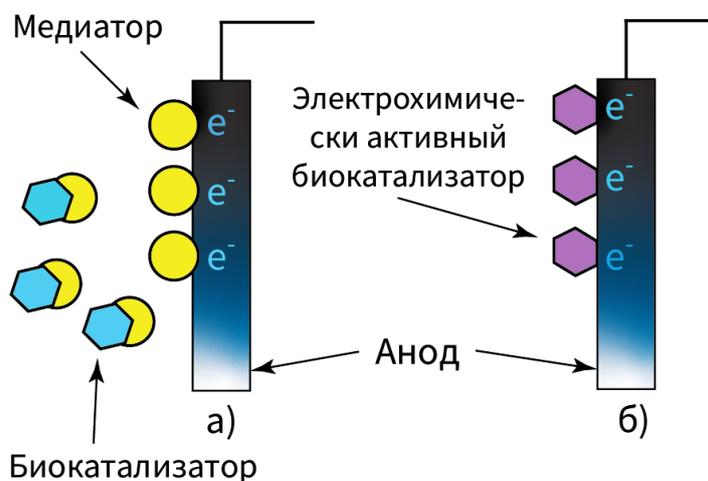


Рис. 2. Схематическое изображение переноса электронов: а) медиаторный перенос электронов; б) прямой перенос электронов [8]

1. Медиаторный перенос электронов (рис.2 а):

Иногда биокатализаторы не имеют электрохимически активных белков на своей поверхности, и поэтому для переноса электронов от биокатализатора к аноду требуются посредники, а именно медиаторы [9].

Его работа заключается в следующем: медиатор пересекает клеточную мембрану, захватывает электроны из цепи переноса электронов и восстанавливается. Восстановленный медиатор переносит электроны к аноду и окисляется на поверхности анода. После освобождения электронов, медиатор возвращается в свое первоначальное окисленное состояние, чтобы снова начать процесс.

Для повышения эффективности переноса электронов в данной работе использовали экзогенный медиатор 2,6 – дихлорфенолиндофенол (рис. 3).

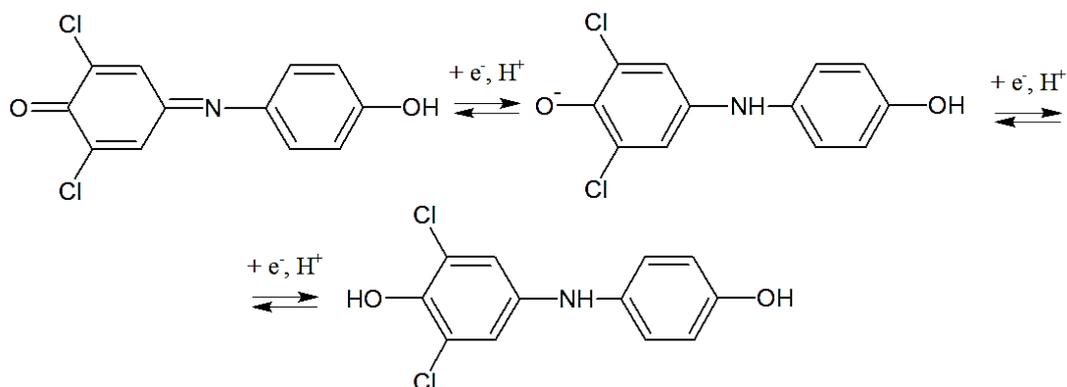


Рис. 3. Схема восстановления 2,6-ДХФИФ

Выбор подходящего посредника для БТЭ очень важен, и перед использованием любого медиатора следует проверить его свойства. Медиаторы должны быть стабильны в окисленной и восстановленной форме, обладать хорошей активностью, не разлагаться, не быть токсичными и т.д. Чаще всего при добавлении их отдельно в анодное и катодное пространство энергетические характеристики БТЭ улучшаются [10].

2. Прямой перенос электронов (рис.2 б):

Прямой перенос электронов осуществляется при непосредственном контакте электрохимически активного биокатализатора с электродом. Такие биокатализаторы могут сами переносить электроны на электрод без помощи медиаторов [11].

Ферменты, при прямом переносе электронов, имеют относительно открытый активный сайт. Из тысяч биокатализаторов лишь немногие способны переносить электроны непосредственно на анод. Кроме того, достигнуть прямого переноса электронов очень сложно, так как эти биокатализаторы очень чувствительны к рН, температуре, концентрации электролитов и т.д. Несмотря на эти недостатки, они привлекли исследователей благодаря ряду преимуществ перед медиаторным переносом. Из-за разности потенциалов между медиатором и активным участком происходит некоторая потеря напряжения, а также конфигурация МТЭ на основе прямого переноса электронов проще [12], [8]. В качестве такого биокатализатора использовали бактериальную лакказу.

2.4. Углеродные нанотрубки

Развитие БТЭ связано с поиском и исследованием свойств новых материалов для создания электродов, которые должны обладать высокими удельными характеристиками, электропроводностью, биосовместимостью [13]. Одними из перспективных материалов для создания электродов являются волокнистые углеродные материалы, которые включают в себя углеродные нанотрубки и нановолокна [14].

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это искусственно созданные в лабораторных условиях одно- или многостенные полые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, получаемые из атомов углерода.

В нанотрубках каждый атом углерода связан sp^2 -гибридизацией, т.е. более прочной связью, чем, например, связи sp^3 -гибридизации в алмазе, поэтому УНТ обладают исключительными механическими, электрическими, оптическими, физическими, термическими свойствами [15].

Углеродные нанотрубки в основном делятся на две группы: одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) (рис. 4). Несмотря на очевидную общность, ОУНТ и МУНТ существенно отличаются друг от друга по физическим свойствам из-за их структурных различий.

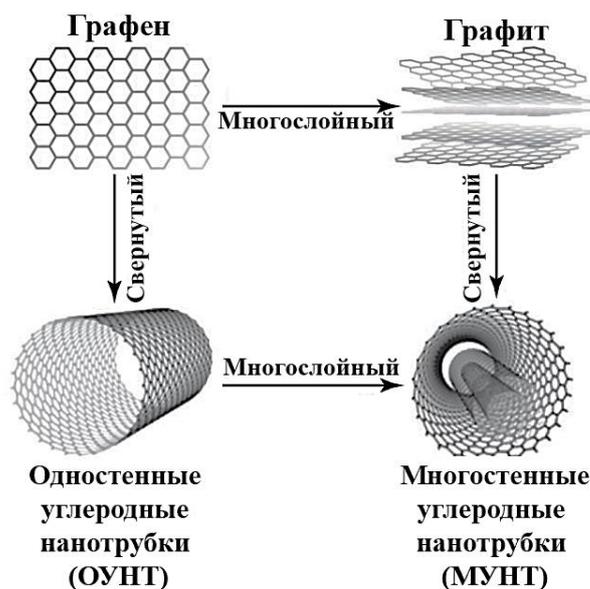


Рис. 4. Схема структуры углеродных нанотрубок [16]

Наноматериалы на основе проводящих материалов в значительной степени повышают энергетические характеристики БТЭ. Благодаря их использованию химический состав анода, катода может быть легко изменен для повышения выходной мощности биотопливного элемента [14].

2.5. Схема проведения исследования

Ячейка микробного топливного элемента представляла собой две взаимосвязанных кюветы, объём анодного отделения был равен объёму катодного и составлял 3 мл. Электроды помещали в анодное пространство с иммобилизованным биокатализатором, в качестве которого выступала мембранная фракция бактерий *Glucanobacter oxydans*, и добавляли медиатор 2,6-дихлорфенолиндофенол. В катодное пространство помещали электрод, модифицированный МУНТ-СООН с лакказой бактерий *Catenuloplanes japonicus* закреплённой белковой плёнкой БСА.

В качестве рабочего раствора в анодном отделении использовали 30 мМ натрий-фосфатный буфер с $pH = 6,0$, а в катодном 20 мМ ацетатный буфер с $pH = 5,0$. В качестве субстрата биоокисления использовали глюкозу.

Биоанод для первого макета БТЭ формировали следующим образом: графитовый электрод диаметром $d = 8$ мм помещали в раствор с многостенными углеродными нанотрубками, которые разбавляли в 5 мл деионизированной воды в количестве 10 мг и диспергировали на УЗ-дегидрататоре в течение 15 минут.

Затем окунали электрод в раствор, выдерживали 10 сек и ставили в печь на 1 час при 100°C, для удаления воды и лучшему связыванию УНТ с поверхностью электрода. Такую процедуру проводили 4 раза. После чего остужали электрод и наносили 60 мкл мембранной фракции бактерий *G. oxydans* на поверхность графитового электрода, высота нанесения 1 см, помещали в холодильник на 20 минут и ждали высыхания. В это время готовили матрицу, для этого взвешивали 1 мг хитозана и растворяли в 100 мкл 1% уксусной кислоты, перемешивали в течении 3 минут, затем добавляли 20 мкл углеродных нанотрубок, снова перемешивали в течении 1-2 минуты. Для сшивания реагентов добавляли 15 мкл бифункционального глутарового альдегида, перемешивали 30 секунд и наносили на биоанод, высота нанесения 1 см. Полученный электрод ставили в холодильник на 18 часов для высыхания (рис. 5).

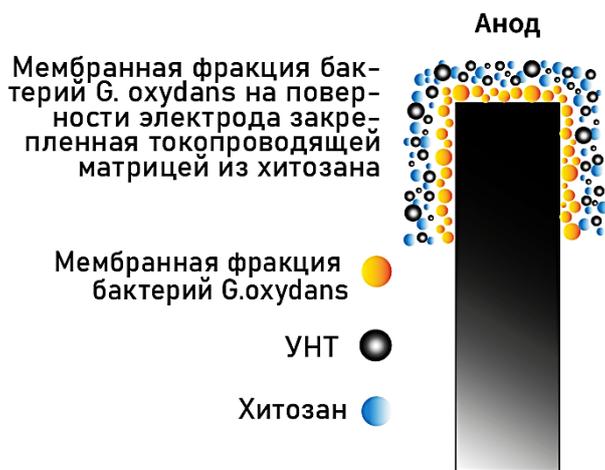


Рис. 5. Схема сборки биоанода для первого макета БТЭ

Биоанод для второго макета БТЭ был аналогичным, но вместо геля хитозана использовали белковую плёнку БСА: для такой матрицы брали 35 мг БСА и разбавляли в 50 мкл фосфатного буфера (рН = 6,0), перемешивали в течение 3 минут, затем проводили ту же процедуру, но количество глутарового альдегида было равно 7,5 мкл (рис. 6).

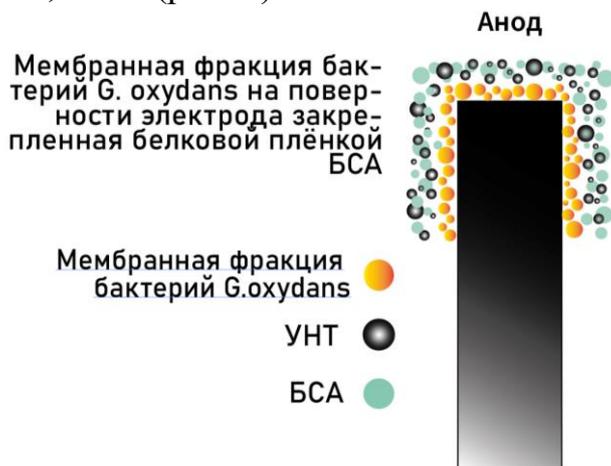


Рис. 6. Схема сборки биоанода для второго макета БТЭ

Биокатод для двух макетов БТЭ был сформирован следующим образом: графитовый электрод диаметром $d = 3$ мм помещали в раствор с многостенными углеродными нанотрубками и ставили в печь (такую процедуру проводили 4

раза). После чего остужали электрод и помещали его в лакказы бактерий *S. japonicus* на 18-20 часов (хранили в холодильнике). На полученный электрод наносили плёнку из БСА, которую готовили аналогично. Давали высохнуть в холодильнике в течении 15-20 минут (рис. 7).

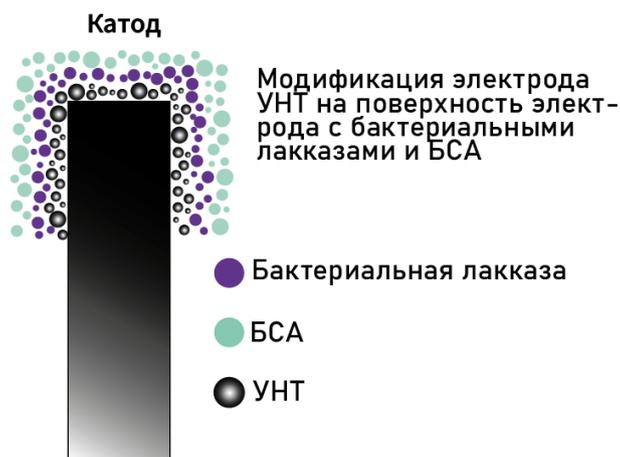


Рис. 7. Схема сборки биокатода для макетов БТЭ

Для сравнения работы БТЭ, проводили измерения, используя сборки разработанных биоанодов и биокатода. В результате получали график зависимости генерируемого потенциала от времени представленный на рис. 8.

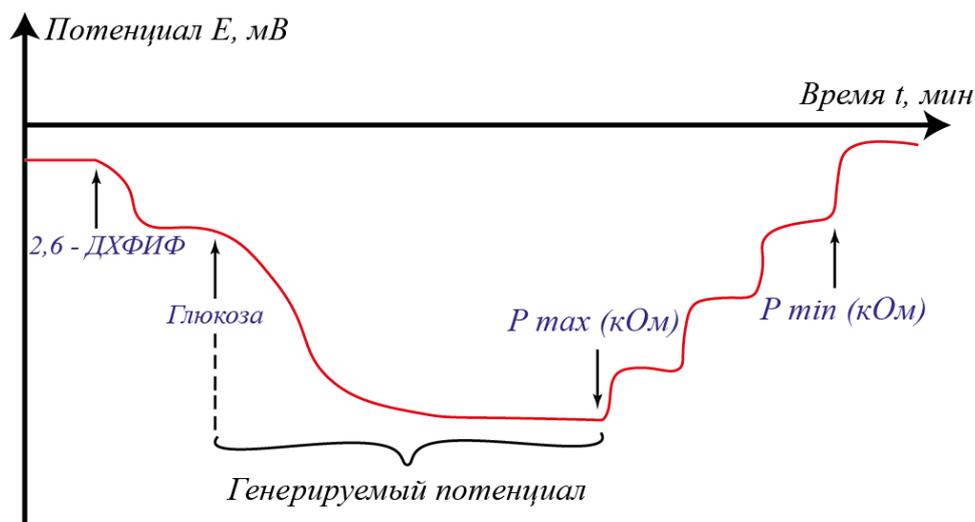


Рис. 8. График зависимости генерируемого потенциала от времени

Для оценки энергетических параметров моделей БТЭ в анодную ячейку добавляли раствор медиатора 2,6-ДХФИФ, концентрация в ячейке 140 мкмоль/л, после чего ожидали стационар. Далее в анодное пространство добавляли раствор глюкозы, концентрация в ячейке 10 ммоль/л. После установления стационарного состояния генерируемого потенциала подключали внешнее сопротивление, начиная с $R = 47$ кОм заканчивая $R = 3$ кОм. Фиксировали полученные результаты.

3. Результаты

При использовании биоанода с иммобилизованной мембранной фракцией закреплённой матрицей хитозана были получены следующие результаты:

генерируемый потенциал составил 330 ± 17 мВ, максимальная мощность $20 \pm 1 (*10^{-4})$ Вт была достигнута при внешнем сопротивлении 10 кОм (рис. 9).

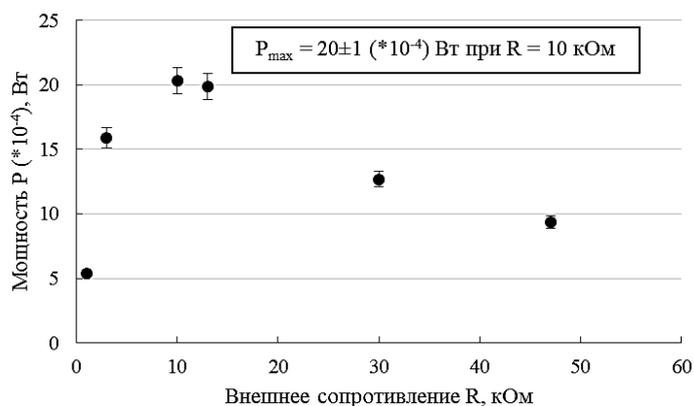


Рис. 9. График зависимости мощности от внешнего сопротивления с мембранной фракцией бактерий *G. oxydans* закреплённой плёнкой хитозана
Статистическая обработка данных представлена в таблице 1.

Таблица 1

Статистика для макета БТЭ с мембранной фракцией бактерий *G. oxydans* закреплённой плёнкой хитозана

№	Потенциал E, мВ	Стандартное отклонение S, мВ	Доверительный интервал $x_{cp} \pm \Delta x$, мВ	Выходная мощность P (*10 ⁻⁴), Вт	Внешнее сопротивление R, кОм
1	327,36	6,83	330 ± 17	20±1	10
2	335,47				
3	321,89				

Для сравнения при использовании макета биотопливного элемента с нанесением на биоанод мембранной фракции бактерий *G. oxydans* закреплённой белковой плёнкой из бычьего сывороточного альбумина генерируемый потенциал составил 102 ± 7 мВ, максимальная мощность $13 \pm 1 (*10^{-4})$ Вт была достигнута при внешнем сопротивлении 13 кОм (рис. 10).

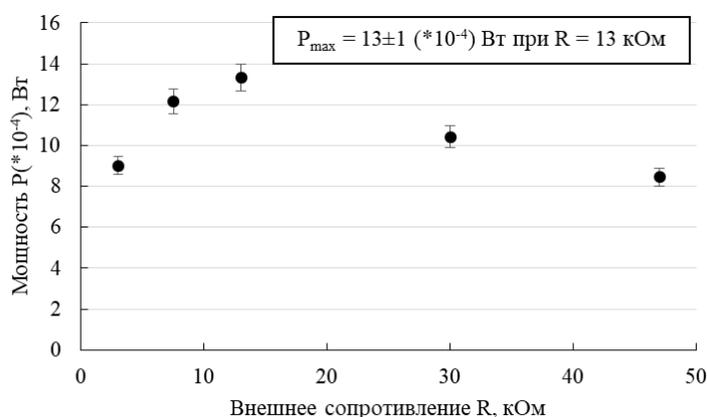


Рис. 10. График зависимости мощности от внешнего сопротивления с мембранной фракцией бактерий *G. oxydans* закреплённой белковой плёнкой БСА

Статистическая обработка данных представлена в таблице 2.

Таблица 2

Статистика для макета БТЭ с мембранной фракцией бактерий *G. oxydans* закреплённой белковой плёнкой БСА

№	Потенциал E, мВ	Стандартное отклонение S, мВ	Доверительный интервал $x_{cp} \pm \Delta x$, мВ	Выходная мощность P (*10 ⁻⁴), Вт	Внешнее сопротивление R, кОм
1	101,05	3,12	102±7	13±1	13
2	99,34				
3	105,39				

При сравнении полученных данных видно, что результаты работы первого макета БТЭ значительно отличаются от второго. Генерируемый потенциал с матрицей из геля хитозана в 3 раза выше, также повышается выходная мощность макета на 50%, чем с белковой плёнкой из БСА.

4. Обсуждение

Таким образом, при иммобилизации мембранной фракции бактерий *G. oxydans* в матрицу на основе хитозана, энергетические характеристики модели БТЭ значительно выше, чем при иммобилизации биокатализатора в матрицу на основе БСА (табл. 3).

Таблица 3

Сравнительная характеристика макетов БТЭ при использовании различных матриц для иммобилизации биоматериала

	Генерируемый потенциал E, мВ	Выходная мощность P(*10 ⁻⁴), Вт	Внешнее сопротивление R, кОм
Иммобилизованная мембранная фракцией в матрицу на основе хитозана	330±17	20±1	10
Иммобилизованная мембранная фракция в белковую плёнку БСА	102±7	13±1	13

Сравнивая значения между собой видно, что генерируемый потенциал макета БТЭ с мембранной фракцией бактерий *G. oxydans* на основе матрицы геля хитозана выше в 3 раза, чем с иммобилизованным биокатализатором в белковую плёнку БСА. Выходная мощность такого макета БТЭ также выше на 50%.

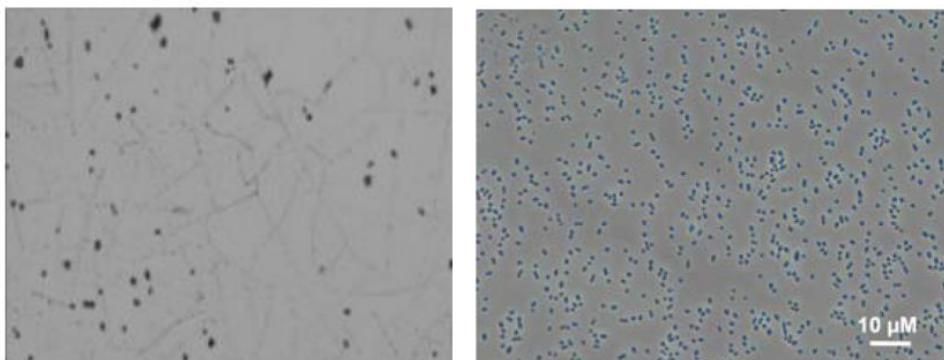


Рис. 11. Микрофотографии биокатализатора в белковой плёнке БСА (слева) [17] и хитозане (справа) [18]

По литературным данным известно, что в хитозане биокатализатор на основе бактерий *G. oxydans* расположен по всей матрице равномерно и это состояние со временем не изменяется, что позволяет увеличить долговременную стабильность. Можно полагать, что матрица на основе хитозана больше подходит для закрепления мембранной фракции бактерий *G. oxydans*, в отличие от матрицы на основе плёнки БСА. При иммобилизации биоматериала в белковую плёнку большое количество мембранной фракции не закрепляется на поверхности биоанода и со временем вымывается, что приводит к снижению производительности БТЭ [17], [18] (рис. 11).

Полученные результаты могут послужить данными для разработки макетов биотопливных элементов для применения на очистных сооружениях различных биотехнологических производств.

5. Заключение

Одним из важных направлений при разработке БТЭ является выбор биокатализатора. В биотопливном элементе используются различные культуры бактерий. Наиболее перспективными являются уксуснокислые бактерии *Gluconobacter oxydans*. В их мембране локализованы основные ферменты клеточного метаболизма, что облегчает доступ субстрата к активным центрам фермента и их взаимодействие с медиаторами переноса электронов. Использование мембранной фракции бактерий *Gluconobacter oxydans* качестве биокатализатора для анода является альтернативой выделению и применению индивидуальных ферментов, т.к. позволяет сохранить широкую субстратную специфичность с одновременным увеличением активности биокатализатора.

В качестве катода использовали модифицированный электрод МУНТ-СООН с лакказой бактерий *Catenuloplanes japonicus*. Лакказы – ферменты, способные осуществлять одноэлектронное окисление широкого спектра субстратов [19]. Их применение улучшает работу БТЭ, за счёт углеродных наноматериалов. Они способны взаимодействовать с активным центром лакказ и обеспечивать прямой перенос электронов. Данное свойство применяется для создания биокатодов на основе лакказ и УНТ.

Существует большое разнообразие углеродных нанотрубок для использования их в БТЭ. Благодаря их свойствам может быть повышена выходная мощность биотопливного элемента. Также, для увеличения

производительности БТЭ используются специальные экзогенные медиаторы электронного транспорта. В работе использовались медиаторы 2,6 – дихлорфенолиндофенол в анодном пространстве.

Перспективным направлением в БТЭ является использование различных методов иммобилизации. Один из наиболее часто используемых методов иммобилизации – адсорбция. Её применение позволяет защищать биоматериал от повреждающего действия среды, обеспечивает активный перенос электронов к аноду. Однако, для уменьшения степени десорбции биоматериала с поверхности электрода, в работе дополнительно использовались матрица на основе хитозана сшитый бифункциональным глутаровым альдегидом и белковую плёнку из бычьего сывороточного альбумина (БСА).

В работе проведена сравнительная оценка работы двух макетов БТЭ, в первом случае наносили суспензию мембранной фракции бактерий *Glucanobacter oxydans* на электрод и сверху покрывали хитозановой плёнкой, в другом случае закрепляли белковой плёнкой из БСА. В результате при использовании матрицы хитозана энергетические характеристики были лучше: генерируемый потенциал и выходная мощность в разы выше, чем при иммобилизации биокатализатора в БСА. Распределение мембранной фракции в белковой плёнке неравномерно и при таком закреплении биоматериал быстро вымывается с поверхности электрода.

Благодарности

Выражаю благодарность за финансовую поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в области научной деятельности проект № FEWG-2021-0013 (Биокаталитические платформы на основе клеток микроорганизмов, субклеточных структур и ферментов в сочетании с наноматериалами). Выражаю признательность научному руководителю за помощь в исследовании, а также за предоставленные бактериальные лакказы Пущинскому Государственному Естественно-научному институту.

Литература

1. Yu C. M., Yen M. J., Chen L. C. A bioanode based on MWCNT/protein-assisted co-immobilization of glucose oxidase and 2,5-dihydroxybenzaldehyde for glucose fuel cells // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2010. – Т. 25. – №. 11. – P. 2515-2521.
2. Bullen R. A. et al. Biofuel cells and their development // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2006. – Т. 21. – №. 11. – P. 2015-2045.
3. Heilmann J., Logan B. E. Production of electricity from proteins using a microbial fuel cell // *Water Environment Research*. – 2006. – Т. 78. – №. 5. – P. 531-537.
4. Алфёров С. В. и др. Биотопливный элемент на основе бактерий рода *Glucanobacter* как сенсор для экспресс-анализа биохимического потребления

кислорода // Прикладная биохимия и микробиология. – 2018. – Т. 54. – №. 6. – С. 637-643.

5. Kerzenmacher S. et al. Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells // Journal of Power Sources. – 2008. – Т. 182. – №. 1. – P. 1-17.

6. Das D., Cell M. F. A Bioelectrochemical System that Converts Waste to Watts // New Delhi: Capital Publishing Company. – 2018. – P. 506.

7. Alferov S.V., Minaicheva P.R., Arlyapov V.A., Asulyan L.D., Ponamoreva O.N., Reshetilov A.N. Bioanode for a microbial fuel cell based on *Gluconobacter oxydans* immobilized into a polymer matrix // Appl Biochem Microbiol. – 2014. – 50. – P. 637-643.

8. Mishra A., Bhatt R., Bajpai J., Bajpai A.K. Nanomaterials based biofuel cells: A review // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – 46. – P. 19085-19105.

9. Rahimnejad M., Adhami A., Darvari S., Zirepour A. Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: a review // Alexandria Engineering Journal. – 2015. – 54. – P. 745-746.

10. Palmore G.T., Bertschy H., Bergens S.H., Whitesides G.M. A methanol/dioxygen biofuel cell that uses NAD⁺-dependent dehydrogenases as catalysts: application of an electroenzymatic method to regenerate nicotinamide adenine dinucleotide at low overpotentials. // Journal Electroanal Chem. – 1998. – 443. – P.155-161.

11. Rabbaey K., Verstraete W. Microbial fuel cells: biotechnology for energy generation. // Trends Biotechnol. – 2005. – 23. – P. 291-298.

12. Flimban S.G., Ismail I.M., Kim T. Overview of recent advancements in the microbial fuel cell from fundamentals to applications: design, major elements, and scalability. // Energies. – 2019. – 12. – P. 33-90.

13. Лебедева М. В., Яштулов Н. А. Топливные элементы – характеристика, физико-химические параметры, применение. – 2020. – С. 38.

14. Плеханова Ю. В., Тарасов С. Е., Решетиллов А. Н. Изучение электрохимических свойств углеродных волокнистых наноматериалов для создания микробных топливных элементов // IV Пушчинская школа конференция «Биохимия, физиология и биосферная роль микроорганизмов». – 2017. – С. 86.

15. Negri V. et al. Carbon nanotubes in biomedicine // Surface-modified Nanobiomaterials for Electrochemical and Biomedicine Applications. – 2020. – P. 177-217.

16. Filchakova M., Saik V. Single-walled carbon nanotubes: structure, properties, applications, and health and safety. – 2021. – [Electronic resource]. – URL: <https://tuball.com/ru/articles/single-walled-carbon-nanotubes>

17. Журбина Н. Н. и др. Исследование структурных и биологических особенностей 3D композитов на основе углеродных нанотрубок в матрице бычьего сывороточного альбумина // Микроэлектроника и информатика-2017. – 2017. – С. 40-47.

18. Plekhanova Y. et al. Effects of polymer matrices and carbon nanotubes on the generation of electric energy in a microbial fuel cell // Membranes. – 2018. – Т. 8. – №. 4. – P. 99.

19. Mate D. M., Alcalde M. Laccase: a multi-purpose biocatalyst at the forefront of biotechnology //Microbial biotechnology. – 2017. – T. 10. – №. 6. – P. 1457-1467.