ETH zürich

ETH Library

Switchable Electrode Assemblies Employing Nano-Bio Hybrid Structures in Cascaded Enzymatic Fuel Cells

Doctoral Thesis

Author(s):
Herkendell, Katharina

Publication date:
2018

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-b-000269604

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

DISS. ETH NO. 24998

SWITCHABLE ELECTRODE ASSEMBLIES EMPLOYING NANO-BIO HYBRID STRUCTURES IN CASCADED ENZYMATIC FUEL CELLS

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

KATHARINA HERKENDELL

Dipl.-Ing., Karlsruher Institut für Technologie

born on 02.07.1987
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Andreas Stemmer, examiner
Prof. Dr. Marco Frasconi, co-examiner

2018

Abstract

Enzymatic biofuel cells may become more accessible for applications powering portable or implantable electronic devices by extending the range and conversion efficiency of the fuels and oxidizers used. One of the major challenges of enzyme-modified electrodes is their susceptibility to time-dependent degradation of the active biocatalysts, which typically leads to limited operational lifetimes.

Within this thesis, we introduce concepts and methodologies that promote enzymatic biofuel cells as alternative power sources. These concepts are exemplified and validated through a series of saccharide/oxygen-based enzymatic biofuel cells.

To broaden the spectrum of usable biofuels and operational conditions, we describe integrated assemblies consisting of multi-substrate electrodes composed of enzymatic cascades immobilized to mesoporous carbon nanoparticle supports. In this design, entrapped electron relay molecules facilitate the electrical communication between the linked redox enzymes and the conductive carbon supports, thus efficiently mediating the oxidation of multiple fuels and reduction of oxidizers for the generation of electrical power. By using a cascade consisting of the enzymes invertase, mutarotase, glucose oxidase and fructose dehydrogenase, and by employing tetrathiafulvalen mediator units, we are able to effectively oxidize, separately and simultaneously, the fuels glucose, fructose and sucrose. A cathode consisting of the enzymes catalase and bilirubin oxidase, employing the mediator 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid), is successfully shown to operate in environments of varied oxygen availability.

Whereas bilirubin oxidase reduces oxygen to water under aerobic conditions, catalase catalyzes the disproportionation reaction of hydrogen peroxide to water and oxygen, allowing hydrogen peroxide to act as an internal source of oxygen under anaerobic operation conditions. A combined assembly of these cascaded electrode architectures yields a non-compartmentalized biofuel cell based on mediated electron transfer bioelectrocatalysis, operating with multiple fuels and oxidizer resources. This cell can be repeatedly switched between aerobic and anaerobic operating conditions without any significant decrease in discharge performance.

To overcome limitations imposed by the time-dependent degradation of the biological components in enzymatic biofuel cells, we propose a magnetically assisted methodology to reenergize the cells. In this case, carbon coated magnetic nanoparticles are modified with fructose dehydrogenase or bilirubin oxidase. These can be channeled towards and away from designated current collectors by externally applied magnetic field gradients. The magneto-assisted loading of the current collectors results in direct electron transfer currents. Similarly, by applying appropriate magnetic field gradients, bioelectrocatalysis can be switched ON and OFF to generate power on demand, and the active components of the cell can be exchanged entirely to regenerate power. By repeatedly refreshing the particles at a deep stage of the discharge, the biofuel cell operation is considerably extended beyond a single full discharge. Taken individually and even more so when combined together, these concepts open new possibilities to exploit a broad range of fuels and oxidizers, and to harvest electrical energy from alternative biomass resources.

Zusammenfassung

Enzymatische Brennstoffzellen können für Anwendung in der Energieversorgung von tragbaren oder implantierbaren elektronischen Geräten zugänglicher gemacht werden, indem der Anwendungsbereich und die Umwandlungseffizienz der verwendeten Brennstoffe und Oxidationsmittel erweitert wird. Eine der größten Herausforderungen für enzymmodifizierte Elektroden ist ihre Empfindlichkeit gegenüber zeitbedingtem Abbau der aktiven Biokatalysatoren, was zu einer begrenzten Betriebsdauer führt.

In Rahmen dieser Arbeit stellen wir Konzepte und Methoden vor, die darauf abzielen, enzymatische Biobrennstoffzellen als alternative Energiequellen zu fördern. Diese Konzepte werden durch eine Reihe von Saccharid/Sauerstoff-basierten enzymatischen Biobrennstoffzellen veranschaulicht und validiert. Um das Spektrum verwendbarer Biokraftstoffe und möglicher Betriebsbedingungen zu erweitern, beschreiben wir die Zusammensetzung integrierter Multi-Substrat-Elektroden, die aus auf mesoporösen Kohlenstoffnanopartikeln immobilisierten enzymatischen Kaskaden bestehen. In diesem Design dienen eingeschlossene Mediatormoleküle zur elektrischen Kommunikation zwischen den immobilisierten Redoxenzymen und den leitfähigen Kohlenstoffträgern, wodurch die Oxidation von mehreren Brennstoffen und die Reduktion von Oxidationsmitteln für die Erzeugung von elektrischer Energie ermöglicht werden. Mit Hilfe einer Kaskade bestehend aus den Enzymen Invertase, Mutarotase, Glucose Oxidase und Fructose Dehydrogenase und unter Verwendung von Tetrathiafulvalen als Mediatormolekül können wir die Treibstoffe Glucose, Fructose und Saccharose getrennt

und gleichzeitig effektiv oxidieren. Es wird erfolgreich gezeigt, dass eine aus den Enzymen Katalase und Bilirubinoxidase bestehende Kathode unter Verwendung des Mediators 2,2′-Azino-di-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure) in Milieus mit variierender Sauerstoffverfügbarkeit arbeitet. Während Bilirubinoxidase unter aeroben Bedingungen Sauerstoff zu Wasser reduziert, katalysiert Katalase die Disproportionierungsreaktion von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff, wodurch Wasserstoffperoxid als eine interne Sauerstoffquelle unter anaeroben Bedingungen dienen kann. Eine kombinierte Anordnung dieser kaskadierten Elektrodenarchitekturen ergibt eine membranlose Biobrennstoffzelle basierend auf mediiertem Elektronentransfer, die mit mehreren Brennstoffen und Oxidationsmittelressourcen arbeitet. Diese Brennstoffzelle kann wiederholt zwischen aeroben und anaeroben Betriebsbedingungen umgeschaltet werden, ohne dass die Leistung signifikant abnimmt.
Um die Einschränkungen durch den zeitbedingten Abbau der biologischen Komponenten in enzymatischen Biobrennstoffzellen zu überwinden, schlagen wir eine magnetisch unterstützte Methode vor um die Brennstoffzellen zu revitalisieren. In diesem Fall werden kohlenstoffbeschichtete magnetische Nanopartikel mit Fructose Dehydrogenase oder Bilirubin Oxidase modifiziert. Diese können durch extern angelegte Magnetfeldgradienten zu Stromabnehmern hin und von diesen weg geführt werden. Die magnetisch unterstützte Beladung der Stromkollektoren führt zu direkten Elektronentransferströmen durch die besagten Enzyme. In ähnlicher Weise kann durch Anlegen geeigneter Magnetfeldgradienten die Bioelektrokatalyse ein- und ausgeschaltet werden, um bei Bedarf Leistung abzurufen, oder die aktiven Komponenten der Zelle können vollständig ausgetauscht werden, um die Leistung zu regenerieren. Durch wiederholtes

Auffrischen der Partikel in einem tiefen Stadium der Entladung wird die Betriebsdauer der Biobrennstoffzelle beträchtlich über eine einzelne vollständige Entladung hinaus verlängert. Für sich und vor allem in Kombination eröffnen diese Konzepte neue Möglichkeiten um eine breite Palette an Brennstoffen und Oxidationsmitteln zu nutzen und elektrische Energie aus alternativen Biomassequellen zu gewinnen.