

炭载细胞色素 c 电极对 H_2O_2 还原的电催化性能

宋洁¹, 孙冬梅¹, 蔡称心¹, 邢巍², 陆天虹^{1,2}

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 江苏, 南京)

(2. 中国科学院长春应用化学研究所, 130022, 吉林, 长春)

[摘要] 通过平衡吸附法将细胞色素 c(Cyte)沉积到活性炭上制成 Cyte-C 催化剂, 循环伏安的结果表明, 所得到的 Cyte-C 催化剂对 H_2O_2 的电化学还原具有较好的催化活性, 这为生物燃料电池的研制提供了一种较好的生物大分子固定方法和制备 O_2 和 H_2O_2 还原的催化剂的方法。

[关键词] 细胞色素 c, H_2O_2 , 生物燃料电池

[中图分类号] O646, **[文献标识码]** A, **[文章编号]** 1001-4616(2004)02-0058-03

0 引言

生物燃料电池是利用生物催化剂将化学能转变为电能的新型燃料电池^[1]. 与传统的 Pt 等贵金属催化剂相比, 生物催化剂具有以下优点^[2]: (1) 可以在较低的过电位下将甲醇、葡萄糖等燃料完全氧化为 CO_2 且无 CO 产生; (2) 工作条件温和; (3) 可以更新再利用; (4) 拓宽了阳极燃料的选择范围, 如烷烃, 糖类等都可作为燃料; (5) 在常温常压下运行, 降低了电池其它部分的成本. 可以说, 生物燃料电池是一种完全意义的绿色环保电池, 因此越来越被人们所关注.

Cyte 存在于所有含线粒体呼吸链的生物体内, 位于线粒体的内外膜之间的细胞液中. 它是由 82 到 134 个氨基酸残基组成的肽链和一个与之共价相连的血红素基团组成. Cyte 血红素中的铁离子可以在正二价和正三价之间互变, 从而在生物体内起着电子传递的作用^[3]. Cyte-C 催化剂最重要的作用是催化 H_2O_2 和有机过氧化物的还原^[4], 对 O_2 的电催化还原的研究也有报道^[5]. 由于 Cyte 对 O_2 和 H_2O_2 还原的催化作用, 使得人们越来越重视它在生物燃料电池与 H_2O_2 传感器方面的潜在应用^[6].

目前, 被广泛研究的酶或蛋白质的固定化技术主要有吸附法、包埋法、交联法、共价键合法等^[7], 其中许多方法都比较复杂, 干扰因素较多, 重现性较差, 不适合生物燃料电池的电极制备. 为了给生物燃料电池的研制提供一种较好的固定方法, 以提高生物催化剂的载量和改善电极结构, 从而提高催化剂的效率和电池的输出功率. 本文报道了用平衡吸附法^[2]制备 Cyte-C 催化剂, 并研究了固定化的 Cyte 的电化学性能和对 H_2O_2 的电催化行为.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI600 电化学分析仪(美国 CHI 公司), Cyte(相对分子质量 12 384, 美国 Sigma 公司), VulcanXC272 碳(比表面积 $254 \text{ cm}^2/\text{g}$, 粒径 30 nm, 美国 Cabot 公司), Nafion 溶液(质量分数 0.5%, 美国 Aldrich 公司), 其余试剂均为分析纯, 所用溶液均用三次蒸馏水配制.

1.2 电极制备

工作电极基体为玻碳(GC)电极, 使用前依次用 5 μ 金相砂纸、0.3 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光粉抛光, 然后在蒸馏水中超声清洗 5 min 3 次, 并用蒸馏水淋洗干净. 在 5 mL 蒸馏水中加入 4 mg 活性炭粉, 用超声波分散 30 min 后, 加入 2 mg 的 Cyte, 然后室温搅拌 8 h, 离心分离后, 去上层清液, 留沉淀物, 室温真空干燥 2 h, 得到 Cyte-C 催化剂. 将 2 mg 的 Cyte-C 与 80 μL 的 Nafion 溶液混合均匀, 用微量进样器取 4 μL 混合液平铺于预处理过的 GC 电极表面, 室温下待溶剂挥发后, 得到 Cyte-C 修饰的 GC(Cyte-C/GC)电极.

收稿日期: 2003-03-10.

作者简介: 宋洁, 女, 1977-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事电化学的学习和研究, E-mail: sjmw2002@sina.com

通讯联系人: 陆天虹, 1943-, 博士, 南京师范大学化学与环境科学学院研究员, 主要从事电化学的教学和研究, E-mail: tianhonglu@263.net

1.3 电化学测量

电化学测量用 CHI600 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)及常规的三电极体系电化学池进行. 参比电极为饱和甘汞电极(SCE),文中引用的电位都是相对于 SCE 的. 辅助电极为铂丝,工作电极为 Cyt-c/GC 电极,其直径为 3 mm. 循环伏安测量时,电位扫描范围为 $-0.80 \sim 0.30 \text{ V}$. 电解液是 $\text{pH}=6.9$ 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液. 实验前向电解液中通 30 min 高纯 N_2 气,以除去溶液中的 O_2 气,并在实验过程中通 N_2 气加以保护. 实验均在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下进行.

2 结果与讨论

2.1 Cyt-c/GC 电极的电化学行为

图 1 是 Cyt-c/GC 电极在 $\text{pH}=6.9$ 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中在不同扫速下的循环伏安曲线. 当扫速为 100 mV/s 时,在曲线中可观察到 1 对 Cyt-c 的氧化还原峰,它们分别位于 -296 和 -427 mV ,峰电位差, ΔE_p 为 131 mV ,氧化还原峰的峰电流基本相等. 上述的结果表明,吸附的 Cyt-c 发生了准可逆的电化学反应,计算得的氧化还原式电位, E^θ 为 -361 mV .

不同扫速时循环伏安图的测量表明,氧化峰或还原峰峰电流与扫速成线性关系,如图 2 所示,这说明反应是非扩散控制的,也就证明了 Cyt-c 的确已经吸附到活性炭上. 以扫速为 100 mV/s 扫描 20 圈,峰电流基本稳定,如图 3 所示.

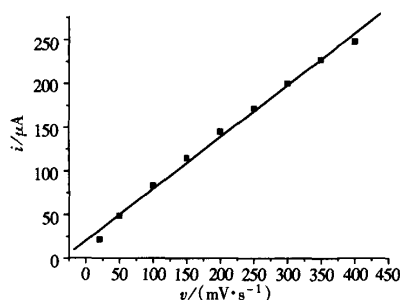


图 2 Cyt-c/GC 电极在 $\text{pH}=6.9$ 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安曲线中氧化峰峰电流与扫速的关系曲线

2.2 Cyt-c/GC 电极对 H_2O_2 的电催化还原

图 4 曲线 a 和 b 分别是 C/GC 和 Cyt-c/GC 电极在含 10 mmol/L H_2O_2 的 $\text{pH}=6.9$ 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安曲线. 在图 4 曲线 a 中,可观察到在 -508 mV 处有 1 个还原峰,其峰电流约为 $-120.0 \mu\text{A}$,表明活性炭对 H_2O_2 还原有一定的电催化能力. 由图 4 曲线 b 可观察到在 -508 mV 处的 1 个明显的还原峰,峰电流约为 $-253 \mu\text{A}$. 与图 4 曲线 a 相比,峰电流增加了 $-133 \mu\text{A}$,峰电流的增加表明吸附在活性炭上的 Cyt-c 对 H_2O_2 的还原有很好的电催化活性. 进一步的实验发现,当 H_2O_2 浓度增加时, H_2O_2 的还原峰电流也相应增加.

综上所述,通过平衡吸附法制备 Cyt-c 催化剂对 H_2O_2 的电化学还原具有较好的催化活性和稳定性. 该方法简单,影响因素少. 因此,本工作为生物燃料电池的研制提供了一种较好的生物大分子的固定方法

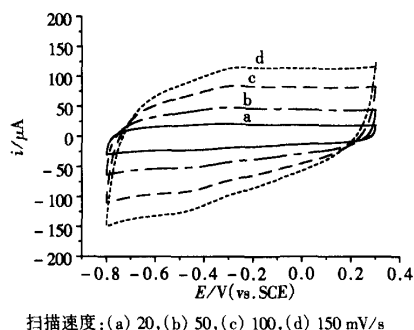


图 1 Cyt-c/GC 电极在 $\text{pH}=6.9$ 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中在不同扫速下的循环伏安曲线

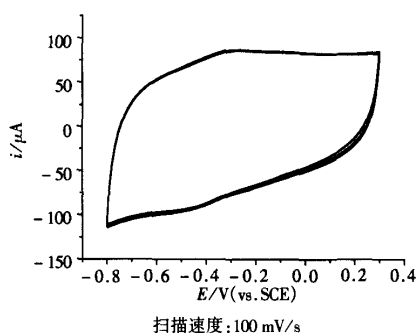


图 3 Cyt-c/GC 电极在 $\text{pH}=6.9$ 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中连续扫描 20 圈的循环伏安曲线

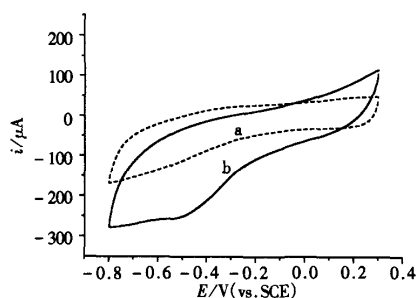


图 4 (a)C/GC 和 (b)Cyt-c/GC 电极在含 10 mmol/L H_2O_2 的 $\text{pH}=6.9$ 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中的循环伏安曲线

和一种具有潜在应用价值的阴极催化剂。

[参考文献]

- [1] 贾鸿飞, 谢阳, 王宇新. 生物燃料电池[J]. 电池, 2004, 30(2): 86—89.
- [2] 李旭光, 高颖, 冯玉英, 等. 负载微过氧化物酶 - 11 电极对 O_2 和 H_2O_2 还原的电催化性能[J]. 应用化学, 2002, 19(3): 285—289.
- [3] 曲晓刚, 乔专虹, 陆天虹, 等. 细胞色素 c 的电化学行为研究[J]. 分析化学, 1994, 22(12): 1267—1272.
- [4] Frieder W, Scheller, Ulla Wollenberger, *et al.* Vadim Fridman Bioelectrocatalysis by redox enzymes at modified electrodes[J]. *Reviews in Molecular Biotechnology*, 2002, (82): 411—424.
- [5] 陈小乐, 胡乃非, 曾泳淮. 细胞色素 c 在 EastmanAQ 聚离子薄膜电极上的直接电化学[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2002, 38(4): 515—520.
- [6] Abass A K Hart, J P Cowell D. Development of an amperometric sulfite biosensor based on sulfite oxidase with cytochrome c, as electron acceptor, and a screen-printed transducer[J]. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 2000, 62(2): 148—153.
- [7] 钱军民, 李旭祥. 固定化技术在生物传感器中的应用[J]. 传感器技术, 2001, 20(7): 6—10.

Electrocatalytic Activity of Electrode Modified with Cytochrome c Adsorbed on Active Carbon for H_2O_2 Reduction

Song Jie¹, Sun Dongmei¹, Cai Chengxin¹, Xing Wei¹, Lu Tianhong^{1,2}

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)

(2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 130022, Changchun, China)

Abstract: The cytochrome c-active carbon (Cytc-C) catalyst was prepared using the balance adsorption method to deposit Cytc on C. The cyclic voltammetric results indicated that the Cytc-C catalyst obtained shows the good electrocatalytic activity for the reduction of H_2O_2 . It provides a kind of immobilization method of biomacromolecules and a preparation method of catalysts for O_2 and H_2O_2 .

Key words: cytochrome c, H_2O_2 , biofuel cell

[责任编辑: 孙德泉]

(上接第 57 页)

Research on a Nonlinear Optical Material 1-(4-bromophenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one

Wu Di, Zhao Bo, Zhou Zhihua

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)

Abstract: 1-(4-bromophenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one (BPDDO) is synthesized and its second order nonlinear optical (NLO) properties are studied both experimentally by measuring its powder SHG and UV-vis reflect spectrum, and theoretically by computing its first hyperpolarizability. The experiment result shows that BPDDO has a fairly good SHG and transparency, which is in accordance with the theoretical study that it is the relatively big conjugated system that contributes to the large β value and it is the carbonyl that breaks the large range of charge delocation and thus improves the transparency.

Key words: 1-(4-bromophenyl)-5-phenylpenta-2,4-dien-1-one, nonlinear optical material, hyperpolarizability, transparency

[责任编辑: 孙德泉]