(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112236891 B
(45)授权公告日 2024.10.08

(21)申请号 201980038313.7
(22)申请日 2019.05.31
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112236891 A
(43)申请公布日 2021.01.15
(30)优先权数据
18/55014 2018.06.08 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.12.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2019/054544 2019.05.31
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/234573 FR 2019.12.12
(73)专利权人 法国国家科研中心
地址 法国巴黎
专利权人 阿尔卑斯-格勒诺布尔大学
里昂中央理工学院
里昂第一大学
(72)发明人 艾伦·勒高夫 扬尼格·内德雷克
卡罗琳·阿布鲁 塞吉·科斯尼尔
迈克尔·荷辛格
(74)专利代理机构 北京艺识代律师事务所
16184
专利代理师 陶梅
(51)Int.Cl.
H01M 8/1025(2006.01)
H01M 8/16(2006.01)
H01M 8/04082(2006.01)
H01M 8/0284(2006.01)
(56)对比文件
CN 101151764 A,2008.03.26
CN 102171880 A,2011.08.31
审查员 郑娇

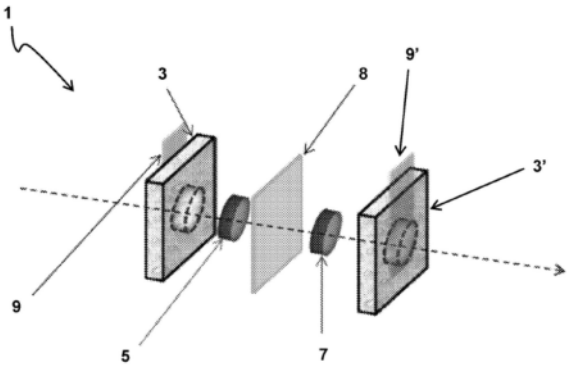
权利要求书1页 说明书13页 附图8页

(54)发明名称

具有燃料贮存器的生物电池

(57)摘要

本发明涉及一种生物电池(1),其具有意图与液体介质接触并且与包括氧化剂的流体介质接触的生物燃料贮存器。所述生物电池包括第一电化学电池,所述第一电化学电池包括:阳极(5),其包括能够催化所述生物燃料的氧化的第一酶;阴极(7),其包括能够催化氧化剂的还原的第二酶;以及安置于所述阳极(5)与所述阴极(7)之间的分隔性多孔膜(3),所述膜为电绝缘的并且对所述液体介质可渗透。所述生物电池(1)的特征在于其包括用于存储所述生物燃料(3)并且用于将所述液体介质提供到所述阳极(5)的生物燃料存储构件,所述构件包括与所述阳极(5)接触的亲水性多孔材料,并且所述构件具有500到900g/m^{2}的面密度。



CN 112236891 B

1.一种生物电池(1,10,20),其具有生物燃料贮存器,所述生物电池包括第一电化学电池,所述第一电化学电池包括:

-由固体团块制成的阳极(5,15,25,35,45,55),该固体团块包括与能够催化所述生物燃料的氧化的第一酶混合的导电材料;以及

-由固体团块制成的阴极(7,17,27,37,47,57),该固体团块包括与能够催化氧化剂的还原的第二酶混合的导电材料,以及

-安置于所述阳极(5,15,25,35,45,55)与所述阴极(7,17,27,37,47,57)之间的分隔性多孔膜(8),所述膜为电绝缘的并且对液体介质可渗透,所述液体介质包括生物燃料,

-所述生物电池还包括用于将所述生物电池与电接收器电接通的电接通构件(9,9',19,19',29,29',29″,39,39'),所述电接通构件允许电流从所述阴极(7,17,27,37,47,57)流到所述阳极(5,15,25,35,45,55);

所述生物电池(1,10,20)特征在于其包括用于存储所述生物燃料并且用于将液体介质提供到所述阳极(5,15,25,35,45和55)的生物燃料存储构件(3,3',13,23),所述构件包括与所述阳极(5,15,25,35,45和55)接触的亲水性多孔材料,并且所述构件具有500到900 g/m^2的面密度。

2. 根据权利要求1所述的生物电池(1,10,20),其中所述生物燃料存储构件(3,3',13,23)的厚度为1 cm到0.1 mm。

3.根据权利要求1或2所述的生物电池(1,10,20),其中所述亲水性多孔材料为基于纤维素的材料。

4.根据权利要求1或2所述的生物电池(1,10,20),其中用于存储生物燃料并且提供液体的所述生物燃料存储构件也是所述分隔性多孔膜,并且该膜是电绝缘的且对所述液体介质可渗透。

5.根据权利要求1或2所述的生物电池(1,10,20),其中用于接通装置的所述电接通构件包括热解石墨制成的突片。

6.根据权利要求1或2所述的生物电池(1,10,20),其中所述阳极(5,15,25,35,45和55)呈片的形式。

7.根据权利要求1或2所述的生物电池(1,10,20),其中所述阳极固持于框架中,所述框架是所述用于存储所述生物燃料并且使所述液体介质可用的生物燃料存储构件(3,3',13和23),或所述框架是电绝缘材料。

8.根据权利要求7所述的生物电池(1,10,20),其中所述电绝缘材料是PTFE。

9.根据权利要求1或2所述的生物电池(1,10,20),其中所述生物电池包括外部覆层,所述外部覆层包括被定位和设定尺寸以使得液体能够通达所述阳极和/或气体能够通达所述阴极的开口。

10.根据权利要求9所述的生物电池(1,10,20),其中所述外部覆层为柔性并绝缘的。

11.根据权利要求1或2所述的生物电池(1,10,20),还包括水性液体介质。

12.根据权利要求11所述的生物电池(1,10,20),其中所述水性液体介质包括生物燃料。

13.一种根据权利要求1到12中任一项所述的生物电池的用途,其用于产生电流。

具有燃料贮存器的生物电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种酶燃料电池或生物电池,涉及其用于检测或氧化如葡萄糖的生物燃料的用途,涉及包括其的套组以及并入所述生物电池的电气或电子装置。本发明还涉及制造这种生物电池的方法以及包括至少两个根据本发明的生物电池的组合件。

背景技术

[0002] 燃料电池技术是基于将化学能转换成电能。如葡萄糖的有机分子为许多活生物体的最重要能量来源之一,并且可以视为安全、易处理和可消耗的,并且因此可生物降解的生物燃料。

[0003] 生物燃料酶电池(也称为生物电池)使用酶从如氧气、甲醇、葡萄糖或淀粉的生物学基底产生能量或电力。生物电池在酶化合物存在下转化生物燃料,从而产生电力。通过葡萄糖氧化(GBFC)而起作用的最熟知的生物电池为使用并入其中并且具有反应的催化功能的酶通过阳极处的氧化来转化葡萄糖以产生电力的此类电池。阴极的功能通常为还原氧气,并且可以包含或可以不包含催化这个反应的酶。

[0004] 酶为贵金属催化剂的有前景的替代物,因为其大部分在中性pH和室温下工作并且提供极少或无毒性,而其它金属基催化剂则没有这种情况。因此,此类生物燃料生物电池可以非常容易地回收并且呈现作为电流产生器的生态替代物,尤其用于一次性装置。

[0005] 本发明更确切地说涉及“纽扣”型生物电池的制造,也就是说,大小较小并且能够提供等同于金属基钮扣电池的电力,并且其可以任选地被丢弃而没有环境风险。如今,纽扣电池和碱性电池并非如此。这种绿色技术可以为与每天使用的基于锌、锂或锰电池的回收相关的问题提供原始解决方案。在不存在金属的情况下,根据本发明的装置还描述一种对于金属检测器来说不可见的便携式能量源。

[0006] 替代或另外地,根据本发明的装置旨在使得在其它常规能量源(风、太阳能等)不可用时产生用于特定需要的电能。实际上,酶具有使得在复合介质中产生电力的独特选择性,其可以允许使用液体并且尤其各种生物学流体:糖(葡萄糖)、糖浆饮品、生理流体(动物的唾液、血液、尿液)或植物来源(果汁)等)作为活化剂和/或燃料。在这种情形下,术语“燃料”和“生物燃料”可互换。

[0007] 在这些方面,在能够将此类生物燃料电池投入商业应用中之前,必须克服重要的挑战。

[0008] 确切地说,其应该优选地大小较小(面积为1cm^{2}到5cm^2),或甚至极小(面积为小于0.5cm^2),并且被设计成能够替换一次性装置中频繁使用的“纽扣”型电池。其应该宜易于回收,并且优选地便宜。

[0009] 因此,本发明尤其旨在解决提供生物燃料电池的问题,尤其使得其在一次性装置中使用的设计,所述一次性装置事便宜的(钮扣电池类)或被设计用于一次性使用,优选较小大小,并且宜使得燃料和氧化剂最优化进入电化学电池,以产生最大量的能量。另外,有利的是,这种生物燃料电池可以用于若干生物燃料生物电池或电化学电池的组合件中,以

产生可持续并且再生的能量。

[0010] 因此,一般来说,本发明旨在解决生物电池的容易并且低成本制造,以及其集成到或多或少复杂的电路中的问题,其中产生的电流密度足够高以运作所述装置。有利的是,所输送的电压足够可靠地运作装置。

发明内容

[0011] 根据一个实施例,本发明包括具有生物燃料贮存器的生物电池,所述生物电池意图与液体介质接触,所述液体介质任选地包括生物燃料,并且所述生物电池意图与包括氧化剂的流体介质接触,所述生物电池包括第一电化学电池,所述第一电化学电池包括:

[0012] -由固体团块制成的阳极,该固体团块包括与能够催化生物燃料氧化的第一酶混合的导电材料;以及

[0013] -由固体团块组成的阴极,该固体团块包括与能够催化氧化剂的还原的第二酶混合的导电材料,以及

[0014] -安置于阳极与阴极之间的分隔性多孔膜,其为电绝缘的并且对所述液体介质可渗透。

[0015] 所述生物电池还包括用于讲所述生物电池电接收器电接通的电接通构件,所述电接通构件允许电流在阳极与阴极之间流动。生物电池的特征在于其包括用于存储生物燃料并且将液体介质提供到阳极的生物燃料存储构件,所述构件包括与所述阳极接触的亲水性多孔材料,并且所述构件具有500g/m^2到900g/m^2的面密度。

[0016] 因此,存储构件可以充当用于生物燃料和/或含有其的液体的贮存器。优选地,存储构件具有可以在650g/m^2到750g/m^2范围内的面密度(或克重)以便具有足够的吸收剂。有利的是,其面密度为703g/m^2,任选地±20%。其可以尤其选自以下值组成的组:655、660、665、670、675、680、685、690、695、696、697、698、699、700、701、702、703、704、705、707、708、709、710、711、712、713、714、715、720、725、730、735、740、745、750、755和760g/m^2因此,存储介质是非常多孔的材料。

[0017] 存储构件可以是多孔垫,垫的形式,或者用英文“垫”的形式。构成存储构件的材料优选地为电绝缘体。这种材料可以包含纺织纤维或无纺纤维(毛毡)或由纺织纤维或无纺纤维(毛毡)制成。这些纤维优选地为天然和/或可生物降解的纤维,例如其可为包括纤维素以及尤其棉织品或主要由纤维素以及尤其棉织品组成,或另外基于纤维素以及尤其棉织品的材料。其也可以是天然聚合物(纤维素、棉织品、海绵、壳聚糖等)或合成的(聚丙烯酸泡沫、聚乙烯醇等)。表述“基于X”可以解释为是指由大于90质量%,优选大于95%,甚至大于98%相对于组分X的总质量组成的材料。因此,存储构件可以有利地包括或基本上由一张纸,优选吸墨纸类型,例如超厚吸墨纸构成。还优选的是,这种垫和/或纸张不具有添加剂。可以根据2012年11月的标准NF EN ISO 536测量克重。

[0018] 存储构件的厚度宜尽可能小,以允许小型化使用。然而,对于其它用途,这个厚度可以更大,并且具有相同数量级的一厘米或半厘米。这个厚度可以因此为1cm到0.1mm,优选地8mm到2mm,且更确切地说,约2.6mm,任选地±20%。其可以尤其选择为选自以下组成的组的厚度:1;1.5;1.6;1.7;1.8;1.9;2;2.1;2.2;2.3;2.4;2.6;2.7;2.8;2.9;3;3.1;3.2;3.3;3.4;3.5;3.6;3.7;3.8;3.9和4mm。

[0019] 有利的是,存储构件为一张吸墨纸,其厚度为2.6mm±0.2mm。其孔隙率必须允许良好的含有燃料的液体(例如水、尿液、糖浆饮品、血液等)的吸收,并且尤其是糖。根据本发明的优选变型,其必须足够刚性以用于生物阳极或生物阴极的嵌入或维持。

[0020] 有利的是,存储构件具有液体过滤时间,其可以在100s/ml到140s/ml、优选地110s/ml到130s/ml的范围内,并且宜约120s/100ml,任选地±20%;根据Herzberg方法(具有100mm的水柱)测量。

[0021] 根据本发明的生物电池中所包含的电化学电池包括阳极和阴极。这些电极呈固体团块形式,其在其基底处包括优选地多孔导电材料和至少一种待催化的半反应的酶。这种多孔材料可以为任何可回收多孔导电材料,如碳毡、微孔碳、碳纳米管、活性碳、碳黑、导电聚合物等。在实例中,基于单壁或更有利的多壁碳纳米管(MWCNT)或基于碳黑的片提供与极佳导电性相关的极佳孔隙率。"碳纳米管"意指至少一个尺寸小于1500nm的碳纳米管。优选地,碳纳米管的表示为L/直径的长度(L)/直径比在100与5000之间。优选地,碳纳米管的长度大约为1.5μm并且例如直径大约为10nm。

[0022] 在本申请的本发明的示例性实施例中,归因于这种化合物的高可用性和其对环境的极少影响,所选择的生物燃料为葡萄糖。然而,根据本发明的生物电池的结构可以适应除葡萄糖以外的基底,只要相关的酶化合物也是适合的。

[0023] 葡萄糖/O_2酶生物电池的理论反应平衡如下:

[0024] 阳极:葡萄糖→葡萄糖酸内酯+$2H^+$+$2e^-$

[0025] 阴极:O_2+$4H^+$+$4e^-$→$2H_2O$

[0026] 生物电池:2葡萄糖+O_2→2葡萄糖酸内酯+$2H_2O$

[0027] 因此,根据本发明的优选方面,在阳极处使用的酶系统可以包括至少一种葡萄糖氧化酶。葡萄糖氧化酶(GOx)为EC 1.1.3.4类型的氧化还原酶(2018年4月分类),其催化葡萄糖,更确切地说,β-D-葡萄糖(或右旋糖)氧化成过氧化氢和D-葡萄糖酸-δ-内酯,其接着水解成葡糖酸。葡萄糖氧化酶与β-D-吡喃葡萄糖(葡萄糖的半缩醛形式)特异性结合并且对I'α-D-葡萄糖不起作用。然而,其能够对其对映形式的葡萄糖起作用,因为在溶液葡萄糖中主要呈其环状形式(在pH 7处:36.4%α-D-葡萄糖和63.6%β-D-葡萄糖,0.5%呈线性形式)。另外,β形式的氧化和消耗使α-D-葡萄糖/β-D-葡萄糖平衡朝向这种形式偏移。术语GOx扩展到天然蛋白质和其衍生物,突变体和/或功能等同物。这个术语尤其扩展到在结构和/或酶活性上没有实质性差异的蛋白质。

[0028] 葡萄糖氧化酶包含并且需要辅因子以实现催化。这种辅因子为黄素腺嘌呤二核苷酸(Flavin Adenine Dinucleotide;FAD),其是电池中的主要氧化还原组分。FAD充当初始电子受体,其被还原成$FADH_2$,其将通过分子氧(O_2,其比FAD更具还原性)再氧化成FAD(再生)。最后,将O_2还原成过氧化氢(H_2O_2)。辅因子包含于市售GOx酶中并且术语GOx和FAD-GOX等同。

[0029] 最广泛使用的葡萄糖氧化酶是从黑曲霉(Aspergillus niger)提取的葡萄糖氧化酶。然而,可以使用来自其它来源的GOx,例如,物种青霉属(Penicillium)或土曲霉属(Aspergilius terreus)的某些菌株。

[0030] 来自黑曲霉的葡萄糖氧化酶为由各自具有80kDa的分子量的2个相等子单元构成(通过凝胶过滤)的二聚体。每个子单元含有黄素腺嘌呤二核苷酸和铁原子。这种糖蛋白含

有大约16％中性糖和2％氨基糖。其还含有3个半胱氨酸残基和8个N-糖基化的潜在位点。

[0031] GOx的比活性优选地大于或等于100,000单位/g固体(不添加O_2)。一个单位定义为在35℃下在pH 5.1下每分钟1.0微摩尔β-D-葡萄糖到D-葡萄糖酸内酯和H_2O_2的氧化能力。(Km＝33-110mM;25℃;pH 5.5-5.6)。

[0032] 就GOx的使用涉及过氧化氢的产生来说,可以将过氧化氢酶添加到酶系统中。

[0033] 过氧化氢酶是催化以下反应的四聚酶:$2H_2O_2 \rightarrow O_2+2H_2O$。每个子单元含有与原血红素Ⅸ型基团结合的铁。每个子单元是等同的并且包括大约500个氨基酸的多肽链。每个子单元的分子量通常为60kDa(凝胶过滤)。过氧化氢酶可以与NADP和NADP强结合,并且血红素基团接着彼此相隔13.7 Å定位。其可与其它氢化烷基过氧化物(如过氧化甲基或过氧化乙基)反应。过氧化氢酶的活性通常在4到8.5的pH范围内恒定。其比活性优选地大于2000单位/mg,尤其大于3000单位/mg,例如大约5000单位/mg蛋白质。一个单位定义为在25℃下在pH 7.0下每分钟分解1.0微摩尔过氧化氢(H_2O_2)的能力,H_2O_2浓度优选地介于10.3毫摩尔到9.2毫摩尔。术语过氧化氢酶扩展到天然蛋白质和其衍生物、突变体和/或功能等同物。这个术语尤其扩展到在结构和/或酶活性上没有实质性差异的蛋白质。所使用的过氧化氢酶优选地为牛来源的。

[0034] 还可能使用其它酶转化葡萄糖,并且尤其至少一种脱氢酶。实际上,在由这种酶催化的反应期间并不产生过氧化氢,这是有利的。脱氢酶还与FAD组合起作用(参见上文)。尤其优选的脱氢酶为黄素腺嘌呤二核苷酸-葡萄糖脱氢酶(FAD-GDH)(EC 1.1.5.9)。术语FAD-GDH扩展到天然蛋白质和其衍生物、突变体和/或功能等同物。这个术语尤其扩展到在结构和/或酶活性上没有实质性差异的蛋白质。因此,为了产生根据本发明的生物电池的电化学电池的阳极,可以使用与辅因子组合的具有与数据库(例如SWISS PROT)中所示的一或多个GDH序列具有至少75％、优选95％并且甚至更优选99％一致性的氨基酸序列的GDH酶蛋白质。曲霉菌种(aspergillus sp.)的FAD-GDH是尤其优选和有效的,但也可以使用来自(Glomerella cingulata)(GcGDH)的其它FAD-GDH或在甲醇酵母(Pichia pastoris)(rGcGDH)中表达的重组形式。用于示例性实施例中的FAD-GDH是来自曲霉菌种的FAD-GDH(SEKISUIDIAGNOSTICS,马萨诸塞州列克星敦,目录编号GLDE-70-1192),其具有以下特征:

[0035] 外观:冻干的黄色粉末。

[0036] 活性:37℃下>900U/mg粉末。

[0037] 溶解度:易溶于水,浓度为:10mg/mL。

[0038] 单位活性:将在37℃下每分钟一微摩尔葡萄糖转化的酶的量。

[0039] 分子量(凝胶过滤)130kDa。

[0040] 分子量(SDS Page):指示糖基化蛋白的扩散97kDa条带。

[0041] 等电点:4.4。

[0042] K_m值:5.10^{-2}M(D-葡萄糖)。

[0043] 多孔导电材料还可以包括充当氧化还原介体的芳香族分子,如1,4-萘醌,以改良电子交换。还可以考虑选自由以下形成的组的其它分子:9,10-啡啉、1,10-啡啉-5,6-二酮、9,10-蒽醌、菲、1,10-啡啉、5-甲基-1,10-啡啉、芘、1-氨基芘、芘-1丁酸和这些中的两种或更多种的混合物。在包括FAD-GDH或GOx的酶系统的情况下,证明使用此类化合物是尤其有利的。

[0044] 生物燃料电池的氧化剂可以有利地是分子氧,并且尤其是空气中所含的氧气。

[0045] 当氧化剂为分子氧O_2时,可以在阴极处使用的酶系统可以有利地包括胆红素氧化酶(BOD)。BOD为催化以下反应的氧化还原酶(EC分类1.3.3.5,CAS编号80619-01-8;2018年4月):

[0046] 2胆红素+O(2)<=>2胆绿素+2H(2)O。

[0047] 最广泛使用的胆红素氧化酶是疣孢漆斑菌(Myrothecium verrucaria)提取的胆红素氧化酶。然而,可以考虑使用来自其它来源的BOD。BOD的活性宜大于15单位/mg蛋白质,优选地大于50单位/mg,例如约65单位/mg蛋白质。一个单位定义为在37℃下在pH 8.4下每分钟氧化1.0微摩尔胆红素的能力。术语BOD天然蛋白质和其衍生物、突变体和/或功能等同物。这个术语尤其扩展到在结构和/或酶活性上没有实质性差异的蛋白质。

[0048] 原卟啉IX(CAS编号553-12-8;2018年4月)是具有卟啉系单元的化合物,其粗化学式为$C_{34}H_{34}N_4O_4$。其用于功能化多孔导电材料,并且尤其纳米管,并允许如BOD的酶的更好定向。因此,其宜包含于构成阴极的材料中。

[0049] 组合多孔导电材料于至少一种酶和/或一种酶系统的固体团块优选地呈通过压缩要素的混合物有利地获得的块状或片(例如,圆形)的形式。团块可以通过压缩容易地获得并且采用任何期望的特定形状。确切地说,根据本发明的生物阳极和/或生物阴极可以采取较小(直径为1cm到2cm)或甚至极小(直径小于0.5cm)的片(例如圆形或多边形)的形式。此类片的厚度可以在3.5mm到0.2mm之间变化,例如0.25mm。因此,根据本发明的生物电池可以具有不同形状和较小大小。确切地说,其可以占据仅小于或等于$2cm^3$、优选地小于或等于$1cm^3$或甚至小于或等于$0.75cm^3$的体积。其可以尤其被设计成能够替换“纽扣型”电池。

[0050] 根据本发明的尤其优选的方面,阳极因此包括GOx酶,优选地与过氧化氢酶或FAD-GDH酶组合。在这种情况下,生物燃料因此为葡萄糖。在两种情况下,生物阳极还包括葡萄糖氧化介体,例如1,4-萘醌化合物。优选地,生物阴极包括还原氧气的酶,并且更确切地说为BOD,其宜与原卟啉IX组合。术语生物阴极和生物阳极是指在其结构中存在生物材料,例如酶。在本发明的生物燃料电池的情形下,其将以等同于阴极和阳极的方式使用。

[0051] 根据本发明的装置包括安置于阳极与阴极之间的分隔性多孔膜,其为电绝缘的并且对液体介质可渗透。这个膜允许尤其离子物质在阳极与阴极之间通过。

[0052] 根据本发明的特定变型,这个膜可以是薄片(小于200μm厚)纸,其具有低面密度(例如小于或等于$150g/m^2$)。确切地说,此类膜具有厚度小于150μm、优选地小于100μm、优选地小于75μm的纸,其宜为可生物降解的。当用于存储生物燃料并且将液体介质提供到阳极的构件围绕并且支撑生物阳极和/或阳极片,以及任选地一或多个生物电池的生物阴极时,这个选择是尤其优选的。

[0053] 根据本发明的另一个优选的变型,电绝缘的并且对液体介质可渗透的分隔性多孔膜也是用于存储生物燃料并使液体可用的构件。有利的是,这个存储构件为如上文所描述的。

[0054] 根据本发明的生物电池还包括通常并入导电材料的电接通构件。这些构件可以呈层、突片或线的形式。此类层、突片或线宜具有低厚度、高热导率和/或电导率,并且可以包括或(基本上)由高度定向的石墨制成。因此,有可能使用热解石墨(热解石墨薄片)的薄片或突片。其厚度可以选择为10μm到500μm、优选地17μm到300μm,并且宜在40μm到100μm范围

内。其可以选自10、17、25、40、50、70和100μm的厚度组成的组。其热导率(在薄片的纵向平面中)可以为500W/(mK)到2000W/(mK)、优选地700W/(mK)到1950W/(mK),并且宜为900W/(mK)到1350W/(mK)。其可以选自以下热导率值组成的组:700、1000、1300、1350、1600、1850和1950W/(mK)。这个层还可以具有超过5,000S/cm、优选地大于或等于8,000S/cm,例如约10,000S/cm的电导率。然而,其可以具有更高的电导率,例如约20,000S/cm,尤其如果层的厚度小于40μm。这个层还可以具有耐热性,例如对大于200℃,宜大于300℃,例如约400℃的温度的耐热性。

[0055] 根据本发明的装置宜包括外部覆层,所述外部覆层可以是保护层或膜,其部分覆盖装置的一或多个电化学电池。所述外部覆层优选地为柔性的、粘合性的、无毒的、化学稳定的、电绝缘的、对辐射不敏感和/或具有宽工作温度范围(例如,从-150℃到200℃,或甚至约260℃的温度)。这个覆层或外部保护膜可以包括或(基本上)由浸渍有相对惰性材料(如,PTFE(聚四氟乙烯)类型的全氟化聚合材料或基于硅酮的材料)的玻璃纤维织物制成。PTFE可以是来自Du Pont de Nemours的Teflon®、来自本旭硝子(Asahi Glass)的Fluon®、来自泰良(Dyneon)的Hostaflon®。膜或覆层优选地浸渍有相对于膜的总重量大于50重量%、宜50重量%到70重量%、优选地57重量%到64重量%的所述材料。其厚度可以是十分之一毫米或甚至百分之一毫米。举例来说,其可以选自0.03mm到0.50mm、优选地0.05mm到0.30mm并且优选地0.06mm到0.14mm的范围,例如为0.07mm(NF EN ISO 2286-2016年12月3日)。根据本发明的优选方面,覆层或保护膜包括粘合层,优选地为耐水性的,使得其粘合到根据本发明的生物电池的一或多个电化学电池的外表面。根据一个特定的方面,这个膜可以直接附着到阳极和/或阴极的一个表面,或直接附着到电路构件的一部分。根据另一个优选方面,优选柔性和绝缘性的这个外部覆层包括被定位和设定尺寸的一或多个以使得液体能够通达阳极和/或气体能够通达阴极的开口。这个开口可以在覆层中预先切割:例如,其可以呈与生物阴极相对定位的一系列小圆形开口的形式。另外或替代地,这个开口可以由以下事实形成:覆层并不完全包围包括一或多个电化学电池和存储构件的生物电池,但留下使得进入这些要素的开口。因此,对于大体上平面形状的装置,开口可以留在装置的边缘上。

[0056] 根据本发明的有利方面,当生物阳极和/或生物阴极(其可以呈片或纽扣的形式)保持在框架中时,所述框架为用于存储生物燃料的所述构件并且使液体介质可用,或者框架是即电绝缘材料,如PTFE。

[0057] 因此,根据第一实施例,阳极插入到存储构件中,所述存储构件可以例如是如上文所描述的吸收性材料的薄片。这个存储构件因此还将充当框架和/或支撑件,并将生物阳极和可能的生物阴极维持在适当位置,并且通常与后者直接接触将保持其与液体介质和其中所含有的生物燃料接触。根据本发明的这个变型,装置可以包括本申请中所描述的类型的若干电化学电池,所述电化学电池串联连接。因此,此类装置由电化学电池堆叠组成,电池的数目通常不大于十。举例来说,可以堆叠三个或四个单独的电池。

[0058] 根据上文所描述的另一个实施例,存储构件也是生物电池的膜。在这种情况下,阳极(和可能的阴极)可以插入到由绝缘材料(例如,PTFE(聚四氟乙烯))构成的框架或卡具中。这个框架优选地具有被设定大小以接纳一或多个生物电极并且使得有可能容纳和/或定位电极(阳极或阴极)的开口。实际上,根据本发明的这个变异体,框架可以含有可以为阳极或阴极类型的若干电极。框架经尺寸设定以使得当两个框架彼此相对地放置时,有可能

将阳极和阴极彼此相对地放置并且因此产生若干电化学电池。接着宜定位开关构件以串联连接这些电化学电池。

[0059] 本发明的目标还为制造如本申请中所描述的生物电池的方法。这个方法包括使用所描述的外部覆层薄片,并且包括将用于接通的构件、至少一个面向所述开关构件的电极(生物阳极或生物阴极)、存储构件和可能的膜定位于外部覆层的内部面(优选粘合性的)上的步骤。外部覆层薄片经尺寸设定以使得一旦生物电池的元件定位与粘合表面上,在这些元件的外围周围就存在自由表面。这个自由表面经定位并且被设定大小以使得这些元件接合在一起并构成生物电池。

[0060] 根据本发明的方法的变型,开关构件首先定位在覆层的内部面上,并且接着将框架(或模板)叠置。其次,将构成根据本发明的阳极或阴极的呈粉末或糊状物形式的混合物定位于框架的开口内部,并且将这个组合件就地进行压缩,以获得构成阳极或阴极的固体团块。一旦存储构件定位于这些层之间,就可以重复这个步骤以形成缺失的电极(阴极或阳极)并且组装两个覆层,以形成根据本发明的生物电池。这两个部分宜通过在外部覆层的内部部分上存在的粘合剂而接合。

[0061] 本发明还涉及如在本申请中所描述并且还包括水性液体的生物电池,所述液体任选地包括生物燃料。实际上,生物燃料可能已经以干燥和/或固体和/或不溶解形式存在于装置中,和/或能够迁移到酶位点。举例来说,其可以并入到燃料存储构件中或定位在燃料存储构件附近。当添加水(纯净或不纯净)时,因此存在的生物燃料(例如糖)溶解于介质中,其使得发生电化学交换。替代或另外地,所添加的液体包括生物燃料。这可以是例如生理液体,如血液、尿液或唾液或酒精或葡萄糖饮品。

[0062] 本发明的一个目标还为一种用于获得生物电池的方法,所述方法包括将如本申请中所描述的根据本发明的生物电池放置于存在的液体中,优选地水性液体,任选地包括如葡萄糖、淀粉或乙醇的生物燃料。

[0063] 本发明的另一目标为一种设备,其包括根据本发明的生物电池和电接收器(也就是说,使用(接收)电流的设备),所述生物电池电连接到所述电接收器。此类设备可以是测试,尤其测试生物流体:例如怀孕测试或血糖测试。替代或另外地,根据本发明的生物电池(和/或装置)可以并入到具有电子显示器和/或发光的电子装置中。更一般来说,根据本发明的装置为使用金属衍生物与纽扣型电池一起工作的类型。根据本发明的此类设备可以有利地为一次性的和/或可生物降解的。

[0064] 本发明的另一个主题为一种用于制造如本申请中所描述的生物电池的套组,并且其包括如本申请中所描述的生物电池,相关的使用说明书和可能的包括如上所描述的水性液体的容器。

[0065] 本发明的另一目标为如上文所描述的厚吸墨纸的用途,其用于制造生物电池或制造用于获得生物电池,优选地根据本发明的生物电池的装置。优选地,吸墨或吸水纸为2.6mm±0.2mm厚。

[0066] 本发明的另一目标为根据本发明的生物电池的用途,其用于产生电流。

附图说明

[0067] 图1为如实例1中所描述的根据本发明的装置的部分分解视图。

[0068] 图2表示使用实例1的装置和5mM葡萄糖溶液产生的根据实例1的GOx/BOD生物电池的极化和功率曲线。

[0069] 图3表示由根据图1的装置和由5mM葡萄糖溶液产生的根据实例1的FAD-GDH/BOD生物电池的极化和功率曲线。

[0070] 图4表示根据实例2的实施例的GOx/BOD生物电池的极化和功率曲线,燃料为5mM葡萄糖溶液。

[0071] 图5表示根据实例2的实施例的GOx/BOD生物电池的极化和功率曲线,燃料为150mM葡萄糖溶液。

[0072] 图6表示根据实例3在Vulcan®碳上产生的FAD-GDH/BOD生物电池的极化和功率曲线,燃料为150mM葡萄糖溶液。

[0073] 图7表示根据实例1在MWCNT上产生的FAD-GDH/BOD生物电池的极化和功率曲线,燃料为150mM葡萄糖溶液。

[0074] 图8展示对于实例3的生物电池,通过以μW.h为单位的6kΩ的连续放电相对于时间(分钟)的能量产生以及浸没于5mM和150mM的葡萄糖中的垫的总葡萄糖消耗。

[0075] 图9展示对于实例3(碳黑)的生物电池和实例1MWCNT上的FAD-GDH/BOD的生物电池,通过以μW.h为单位的6kΩ的连续放电相对于时间(分钟)的能量产生以及浸没于150mM葡萄糖中的垫的总葡萄糖消耗。

[0076] 图10包含实例4中所示的生物电池10的结构的部分分解视图以及其正视图,并且左边为截面视图。

[0077] 图11包含实例5中所示的生物电池20的结构的部分分解视图以及其正视图,并且左边为截面视图。

[0078] 图12表示对于150mM葡萄糖溶液,根据实例4的生物电池在t＝0、t＝7天和t＝1个月处的极化和功率曲线。

[0079] 图13展示对于实例4的生物电池,通过以μW.h为单位的6kΩ的连续放电相对于时间(分钟)的能量产生以及150mM葡萄糖溶液的总葡萄糖消耗。

[0080] 图14表示对于150mM葡萄糖溶液,实例5和图11中所描述的生物电池的极化和功率曲线。

[0081] 图15表示对于150mM葡萄糖溶液,实例6中所描述的生物电池的极化和功率曲线。

具体实施方式

[0082] 试剂:

[0083] 来自黑曲霉的VII型葡萄糖氧化酶(GOx)(2018年4月:EC编号:1.1.3.4,CAS编号:9001-37-0,分子量:160kDa(凝胶过滤)>100,000单位/g)是来自西格玛奥德里奇公司(company Sigma-Aldrich)(产品代码G2133)。

[0084] 来自牛肝脏的过氧化氢酶(2018年4月:EC编号:1.11.1.6,CAS编号:9001-05-2,分子量250kDa,2000单位/mg到5000单位/mg)也是来自科罗拉多州的西格玛奥德里奇公司(产品代码C1345)。

[0085] 来自疣孢漆斑菌的胆红素氧化酶(BOD)(2018年4月,EC编号1.3.3.5,CAS编号:80619-01-8,15-65单位/mg)是获自西格玛阿尔德里奇(产品代码B0390)。

[0086] 95％纯原卟啉IX也是来自科罗拉多州的西格玛奥德里奇(产品代码P8293)。

[0087] 曲霉菌种的黄素腺嘌呤二核苷酸依赖性葡萄糖脱氢酶(FAD-GDH,11580单位/mg固体(一个单位活性:37℃下每分钟转化一微摩尔葡萄糖(β-右旋糖)的酶的量))(2018年4月:EC编号1.1.5.9)是来自积水公司(company SEKISUI)。

[0088] 多壁碳纳米管(MWCNT)是购自Nanocyl公司(纯度>95％,直径为10nm,长度为1.5μm)。

[0089] VULCAN®品牌的碳黑XC72R是购自卡巴特公司(CABOT corporation)。

[0090] 集流微孔气体扩散(GDL)层是购自Paxitech。其由呈碳毡形式的碳纤维的窄网状物组成,并且厚度为210μm、直通电阻率为8mΩcm^{2}以及70秒的对空气的通过渗透性。

[0091] 用作垫的多孔纸是购自VWR参考732-0604的超厚吸墨纸(707级)。这是100％棉吸墨纸,不含添加剂,并且用超纯水制得。其纹理是光滑并且规则的,并且其结构是均匀的。对于2.6mm的厚度,其面密度为703g/m^2。其给定技术特征为120秒/100ml(具有100mm的水柱)的过滤时间(根据Herzberg)以及根据Klemm测试(毛细管渗透率)96秒内上升75mm。

[0092] 所使用的140μm厚纤维素薄片为由西格玛阿尔德里奇(ref WHA10334885)发布的Whatman类型(用于技术用途的定性滤纸,0903级)。

[0093] 保护膜为浸渍有70μm厚的PTFE(TISOFLON 3AD;ISOFLON公司)并且具有61重量％的PTFE浸渍率的织物或玻璃膜的粘合薄片。这个膜的粘合表面覆盖有保护性PTFE(Teflon™)薄片。这个膜覆盖有保护性铁氟龙薄片,所述保护性铁氟龙薄片可以充当根据本发明的生物阳极和/或生物-阴极片的固持框架或模板。

[0094] 酶存储于-20℃下。蒸馏水是通过使用Millipore Ultrapure™系统将水纯化到电阻率为15MΩ×m来获得。高纯度氧气和氩来自MESSER公司。在使用前,将葡萄糖溶液转化成β-D-葡萄糖整夜。所有其它试剂(包含1,4-萘醌)来自西格玛奥德里奇公司。

[0095] 对于生物电池的电化学特征,阳极定义为工作电极,而阴极连接为参比电极。所有实验都是在pH 7下在Mcllvaine或磷酸盐缓冲液中用5mmol L^{-1}(接近某些体液的浓度)或150mmol L^{-1}的葡萄糖溶液进行。将溶液滴到贮存器的边缘上,至少在未完全覆盖有绝缘覆层的一个边缘上。将生物电池连接到运行EC-lab10.39软件的Biologie®VMP3多通道恒电位仪。在放电30秒之后记录极化和功率曲线。所有实验都在室温(大约20℃)下进行。

[0096] 下文例示的生物阴极和生物阳极为成形为压缩盘的固体。

[0097] 实例1(将片插入多孔薄片中)

[0098] 对于生物阴极,在DMF(二甲基甲酰胺)存在下将碳纳米管(MWCNT)与原卟啉IX混合,接着在80℃下加热大约12小时。原卟啉IX促进酶蛋白质相对于纳米管的定向。将如此功能化的纳米管冲洗并且用蒸馏水过滤数次。在15mg BOD和100μl蒸馏水存在下,研磨用原卟啉IX功能化的35mg MWCNT。

[0099] 对于生物阳极,用100μL蒸馏水研磨35mg MWCNT、15mg GOx、10mg来自牛肝脏的过氧化氢酶和5mg 1,4-萘醌。对于基于FAD-GDH的另一个生物阳极,用100μL蒸馏水研磨35mg功能化MWCNT、15mg FAD-GDH和5mg 1,4-萘醌。

[0100] 接着使用液压机将每一均质浆料分别压缩于电接触GDL突片上,以获得直径为1cm并且厚度为2mm的片。在这种情况下,这个9或9'GDL突片既充当集电器,又充当用于压缩碳糊状物的支撑件。

[0101] 对应于阳极和阴极片的尺寸和形状的孔,在2.6mm厚和大小为25mm×25mm的垫中制得那些尺寸和形状的孔。每一垫或“垫”将充当片的框架。接着组装生物电池装置:所产生的片/突片关联件中的每一个从其后部定位于垫的开口内部,以便将GDL突片定位于外部上并且相对于其相应垫突出。由此形成生物阳极和生物阴极。充当电绝缘体的Whatman纤维素的薄片放置于生物阳极与生物阴极之间。这个组合件形成电化学电池的基础。图1为此类装置的半分解视图。将包括GOx或FAD-GDH的酶片或生物阳极5定位于燃料箱3中,GDL突片9从后部突出。对称地,包括BOD的酶片或生物阴极7定位于3’垫中,9’GDL突片也从其后部突出。电绝缘8的多孔薄片放置在生物阳极5和生物阴极7与其相应框架3和3’之间。

[0102] 这个装置接着由覆盖两个电极的背面的玻璃织物和PTFE 70μm厚(未图示)的粘合性保护膜包封。突出GDL突片部分基本上覆盖有这种保护膜。另外,在保护膜中制成的直径为2mm的4个孔定位于生物阴极的背面处,并且允许氧气从装置内部的空气扩散并将其提供到生物阴极7。

[0103] 图2和3表示GOx Biopiies(图2)和FAD-GDH(图3)的极化和功率曲线。在FAD-GDH(0.38mW)的情况下所获得的功率大于在GOx(0.27mW)的情况下所获得的功率。这是由于FAD-GDH比GOx更具活性并且其并不产生H_2O_2作为副产物的事实。实际上,H_2O_2可以增加电池的不稳定性并且抑制BOD酶在阴极处的活性。

[0104] 实例2:堆叠

[0105] 图3和图4中示意性地展示具有FAD-GOX/BOD生物阴极/阳极的3个电池的堆叠(GDL突片未示出)。这种堆叠通过仅留下突出以便闭合电路的外部突片而产生。一旦电池并置,就用由玻璃纤维和PTFE织物制成的粘合膜以与实例1的装置相同的方式覆盖堆叠。

[0106] 这个实例展示堆叠这些电池的简易性,从单个电池的0.27mW和0.62V的fem到具有浸没于5mM葡萄糖溶液中的垫的3个电池的堆叠的0.82mW和1.7V的fem(图4)。浓葡萄糖溶液(150mM)使得获得2.2mW的高功率(图5)。图4和5展示这两种不同葡萄糖浓度对所获得的性能的影响。

[0107] 实例3:使用碳黑支撑件的FAD-GDH/BOD生物电池

[0108] 为了克服在获取商业样品或怀疑其毒性方面可能与碳纳米管有关的问题,MWCNT已被已经用于许多商业产品中的碳黑代替。

[0109] 使用与实例1相同的方法获得酶片,但用碳黑(Vulcan®)代替MWCNT。接着还使用实例1的方法产生1电池生物电池。图6表示当放置于150mM葡萄糖溶液存在下时,所获得的Vulcan®碳上的这个FAD-GDH生物电池的极化和功率曲线。

[0110] 图7表示当与相同浓度(150mM)的葡萄糖溶液一起引入时,实例1的MWCNT上的FAD-GDH生物电池的极化和功率曲线。对于再装入的150mM葡萄糖(大约0.5mL),由基于MWCNT和Vulcan碳(碳黑)的电池输送的功率分别为1.3mW和1.2mW。这两种材料提供类似的功率,并且因此可以取决于制造这些电池所必需的技术和环境约束而使用这两种材料。

[0111] 图8展示对于实例3(碳黑)的生物电池,以μW.h为单位的6kΩ的连续放电下相对于时间(分钟)的能量产生以及浸没于5mM和150mM的葡萄糖中的垫的总葡萄糖消耗。图9展示对于实例3(碳黑)的生物电池和实例1MWCNT上的FAD-GDH/BOD的生物电池,以μWh为单位的6kΩ的连续放电下相对于时间(分钟)的能量产生以及浸没于150mM葡萄糖中的垫的总葡萄糖消耗。

[0112] 获得基于MWCNT的电池的最佳性能,其使得在连续放电之后有可能产生400μWh,其消耗了150mM的所有可用葡萄糖。

[0113] 实例4:单贮存器生物电池

[0114] 图10包括根据这个特定实例的生物电池10的结构的图。

[0115] 对于生物阴极,在3.75mg BOD和25μl蒸馏水存在下,研磨用如实例1中所描述的原卟啉IX功能化的8.75mg MWCNT。对于生物阳极,用25μL蒸馏水研磨8.75mg MWCNT、3.75mg GOx、2.5mg来自牛肝脏的过氧化氢酶和1.25mg 1,4-萘醌。

[0116] 每一片15和17就地形成于框架上,所述框架包括厚度为0.25mm并且穿透有直径为1cm的圆孔的PTFE薄片12或12'。这个模板放置于由玻璃纤维的粘合薄片和厚度为70μm的PTFE 11或11'组成的支撑件上。GDL突片19或19'相对于PTFE薄片12或12'的圆孔定位于圆孔与粘合薄片11或11'之间。在分解视图中未展示这个薄片11和11'。足够量的生物阳极或生物阴极的每个均质糊状物(每个片约12mg的量使得有可能填充模板)定位于孔中并且通过按压机直接压缩于支撑件上。这使得有可能获得直径为1cm并且厚度为0.25mm的片。就地形成的支撑件上的这些片接着可以用作生物阳极和生物阴极。

[0117] 生物阴极的粘合薄片11'穿透有直径为2mm的4个孔14以允许氧气从空气扩散到生物阴极。尽管在图10的分解视图中未展示粘合性覆盖薄片11或11',但在其中指示孔所在的位置。充当框架的PTFE薄片12或12'的尺寸为大约20mm×20mm。充当保护的外支撑薄片11和11'具有更大尺寸,并且使得通过其面对的粘合表面的接触来固定或接合装置的元件。其粘合面是面对面的,其可以彼此接合并且将生物电池固定在其侧面的一些上。这个变体的实例为图10中所框的照片的主体。可以看到穿透有孔14并且从右侧和左侧横向延伸以覆盖并且粘附到彼此重叠的薄片11的对称部分的柔性外部薄片11'。一枚10欧分硬币允许观察到所获得的生物电池的大小。

[0118] 接着将与充当框架的与PTFE薄片具有基本上相同大小的厚吸墨薄片13(如前述实例中所使用)放置在阳极片15与阴极片17之间。GDL突片19和19'充当集电器和用于片15或17的支撑件。

[0119] GDL突片19因此被定位成面向阳极片15,并且GDL突片19′也被定位成面向阴极片17。这两个突片19和19'从其相应的支撑件12和12'突出。其定位于PTFE薄片12或12'与外部支撑薄片11或11'之间。这些突片19和19'充当集电器和用于与其相关联的垫的支撑件,并且使得有可能将装置连接到电接收器。在生物电池10的正视图中,突片19和19'从根据本发明的装置的相对侧突出,而在分解视图中,这些突片19和19'展示从相同侧突出。这两种布置都是可能的。

[0120] 不管根据本发明的生物电池的最终特定形状如何,其包括允许基于葡萄糖的燃料接触垫13的通道。此处,通过使用注射器注射葡萄糖溶液来添加葡萄糖溶液。

[0121] 图12展示无论是在一周或1个月后测量,生物电池保持其性能。图13确认通过测试生物电池的放电,无论是在一周或一月之后开始,其还保持其性能的100%。这验证了生物电池在其制造后至少1个月为装置供电而无性能损失的能力。

[0122] 实例5串联片生物电池

[0123] 图11包括根据这个特定实例的生物电池20的结构的图。

[0124] 所使用的阳极和阴极片与实例4的装置所用的那些片为相同类型。

[0125] 将四个片,两个阳极片25和35以及两个阴极片27和37放置在玻璃纤维和PTFE 31的第一粘合薄片的粘合表面上,并且放置在尺寸为35mm×35mm的PTFE薄片32的四个圆形开口中。这些薄片具有与实例4中所描述的那些薄片相同的材料和厚度。四个片以四边形图案定位,并且每一阳极片25和35彼此对角地布置,阴极片27和37同样如此。

[0126] PTFE薄片32'中的另一组四个片布置在纤维和PTFE 31'的第二薄片上。在第二薄片32'上,4个片以对称布置交替:两个阳极片45和55,以及两个阴极电池47和57各自彼此对角。

[0127] 电化学电池通过使用定位在粘合外部薄片31与PTFE薄片32之间的GDL突片29、29'和29″和定位在外部粘合薄片31与PTFE薄片32'之间的突片39和39'而串联设置。应注意,在图11的分解视图中,通过透明的方式看到突片在PTFE薄片32上的位置:突片实际上定位在所展示的框架的面之后。这样做是为了能够了解突片的相应定位。在相关的截面视图中更好地解释其相对位置。在PTFE薄片32'上,水平地定位在片45与57之间的突片39使得有可能将由阳极45和阴极27组成的电化学电池连接到由阳极35和阴极57组成的电化学电池。同样地,竖直地定位于片35与37之间的突片29″使得有可能将由阳极35和阴极57组成的电池连接到由阳极片55和阴极片37组成的电池。水平地定位于片55与47之间的突片39'使有可能将由阳极片55和阴极片37组成的电池连接到由阳极片25和阴极片47组成的电池。分别与阴极片27和阳极片25接触的突片29和29'在相反方向上突出到电路外部,并且使得装置连接到电接收器(未图示)。

[0128] 如在实例4中,通过在预先形成于薄片32或32'中的10mm直径的圆孔中添加一定量的糊状物来就地压缩而形成片。突片29、29'、29″、39和39'预先定位在充当支撑件的玻璃纤维和PTFE 31和31″的薄片与PTFE薄片32和32'之间。

[0129] 在4个生物阴极27、37、47和57(和对应GDL突片的部分)中的每一个的背面处,在玻璃纤维和PTFE支撑薄片31和31'上制得一组直径为2mm的4个孔24,并且使得氧气从空气扩散到生物阴极。尽管开口形成于薄片31和31'中,未在部分分解视图中未示出,但这些系列的开口24的位置还在生物电池20的部分分解视图上指示。

[0130] 将3mm厚并且与PTFE薄片32和32'基本上相同大小或略微更小的贮存器或垫插入两张携载PTFE薄片31和31',片27、35、37、25和45、57、55、47,以及携载突片29、29'和29″的薄片之间。这个垫23与片27、35、37、25、45、57、55和47的一侧直接接触。这个垫是由与先前在实例4中所描述的相同类型的厚吸墨纸制成。

[0131] 充当保护和支撑件的外部覆层薄片31和31'的尺寸大于PTFE薄片,并且因此突出这些薄片32和32'。因此,这些薄片31和31'使得有可能通过与其相对的粘合表面接触来固定或接合生物电池的元件。其粘合面是相对的,其可以彼此接合并且将生物电池固定在其侧面的一些上。这个变体的实例是图11的正视图的主体。可以看到穿透有一系列孔14的柔性外部薄片31',所述柔性外部薄片的边缘向右和向左横向延伸以覆盖并且通过彼此重叠而粘附到薄片31的对称部分。

[0132] 薄片32和32'面对面放置,使得放置在第一薄片32上的每一阳极片25、35与放置在另一PTFE薄片32上的阴极块47和57相对。同样地,放置在第一PTFE薄片32上的每个阳极片27、37与放置在另一PTFE薄片32'上的阴极片45和55相对。接着将由与PTFE薄片32和32'相同大小的厚吸水薄片制成的贮存器23放置在其之间。接着通过使外部覆层薄片31和31'彼

此接触来获得生物电池30。

[0133] 实例6:先前实例的串联片生物电池与单个片的比较

[0134] 产生根据本发明的生物电池40以将实例5中所描述的串联装置的效率与仅包括材料量相等的一对片而非4个串联安装的片的相同类型的生物电池进行比较。产生包括除了其直径以外,在所有方面与实例5相同的一对圆形生物阳极和生物阴极片的生物电池。片的直径为20mm。

[0135] 图14展示20mm片生物电池的极化和功率曲线。图式展示如果把片的大小增加两倍,那么获得大约乘以二的功率。图15展示实例5中所描述的生物电池的极化和功率曲线。其展示如果两个生物电池串联地放置于同一装置中,那么emf和电池功率增加两倍。

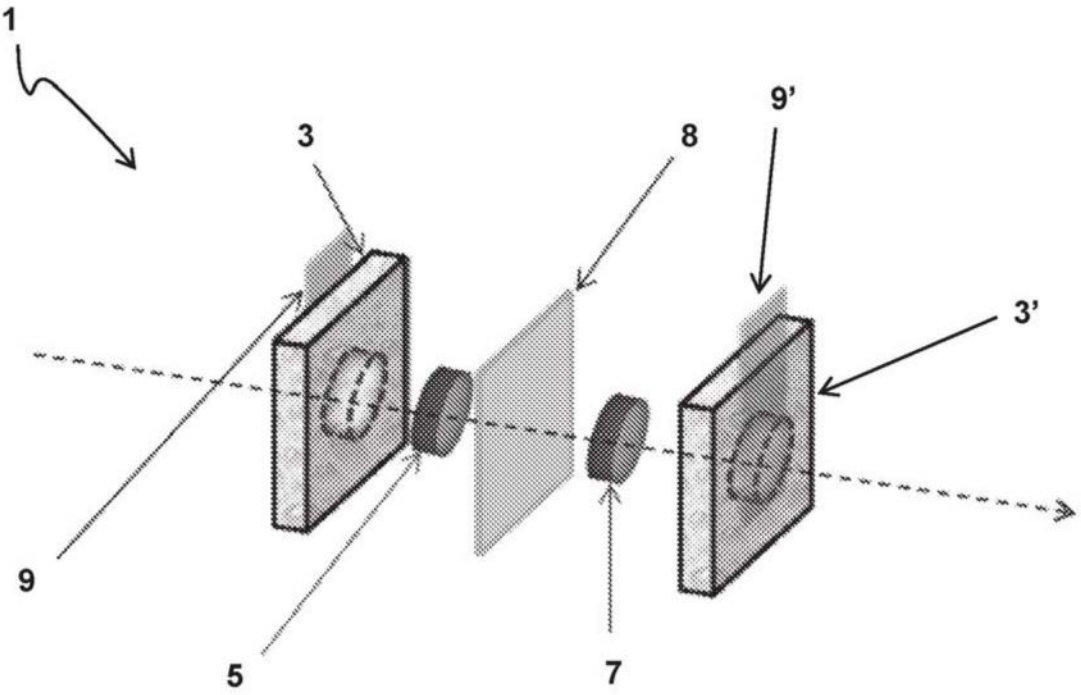


图1

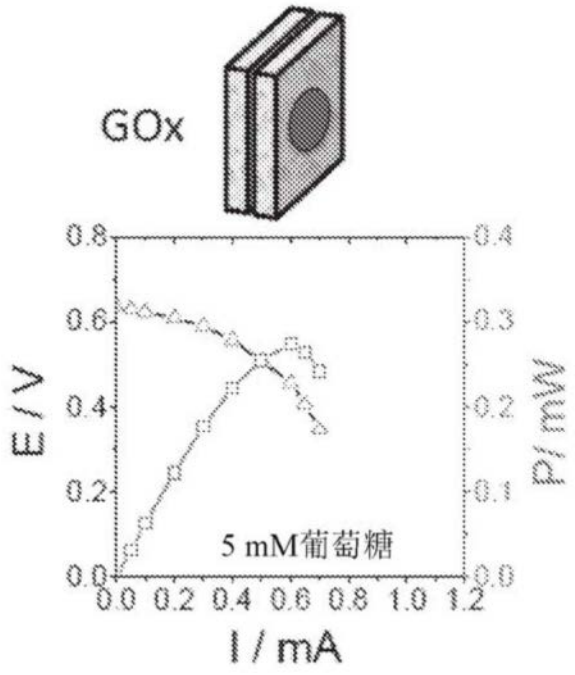


图2

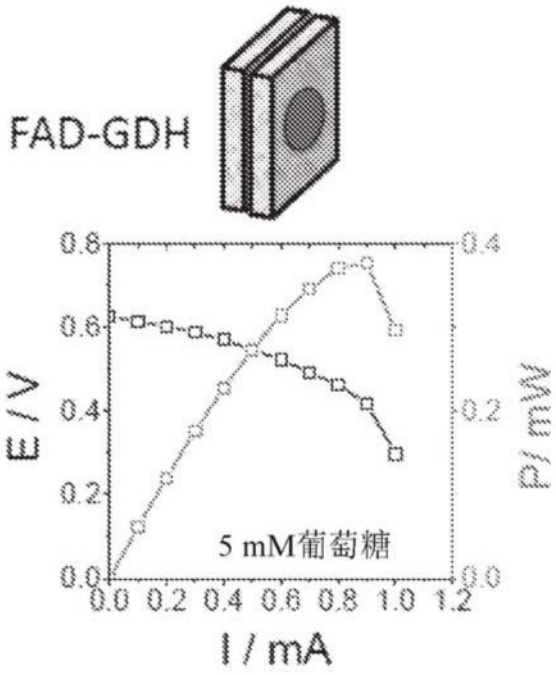

FAD-GDH
E / V
μA / mA
I / mA
5 mM葡萄糖
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2

图3

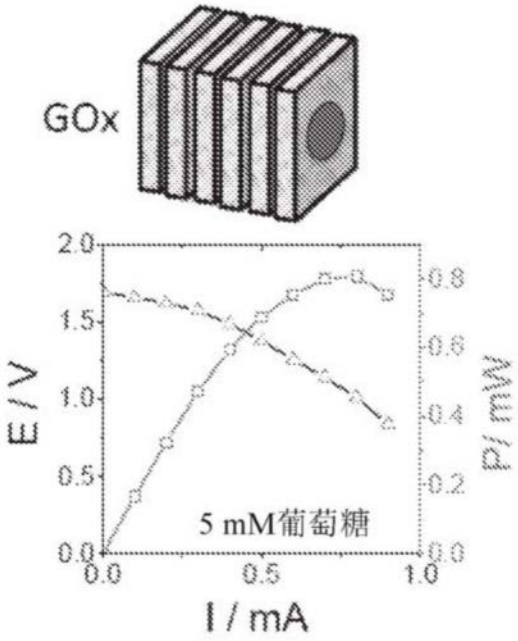

GOx
E / V
μA / mA
I / mA
5 mM葡萄糖
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
0.2
0.4
0.6
0.8

图4

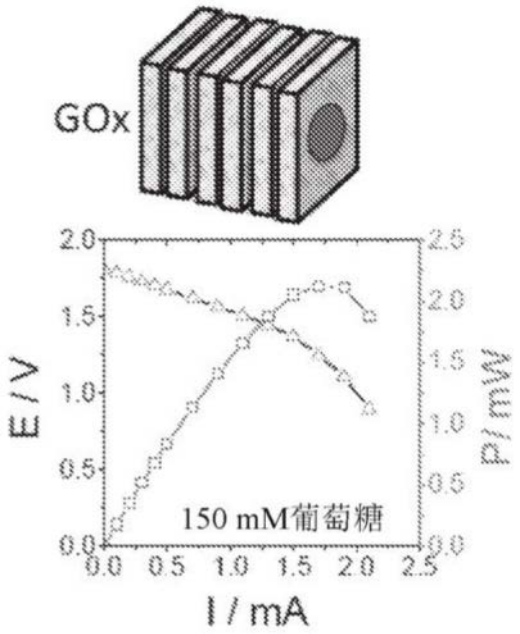


图5

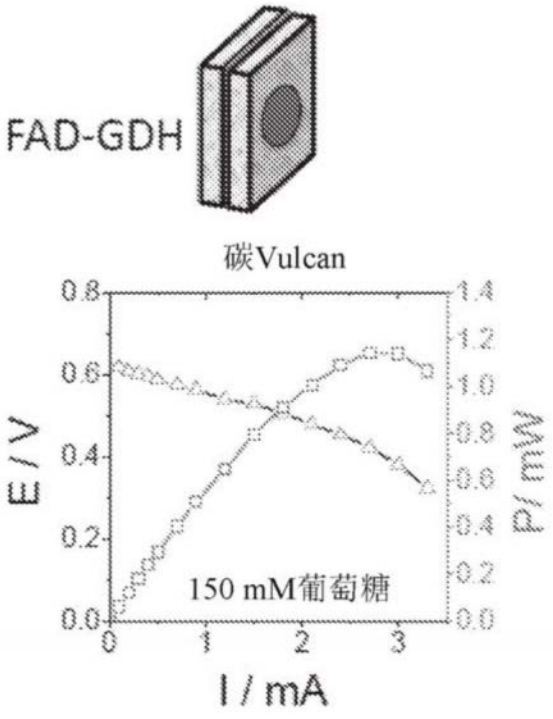


图6

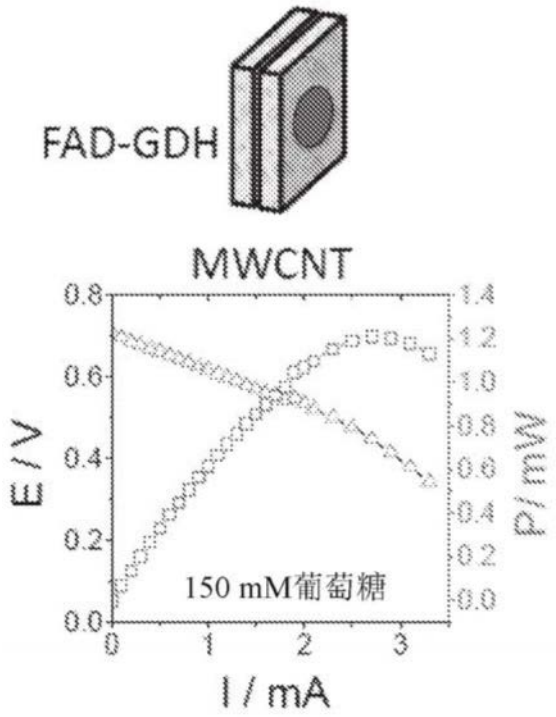

FAD-GDH
MWCNT
E / V
P / mW
I / mA
150 mM葡萄糖
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
0
1
2
3
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0

图7

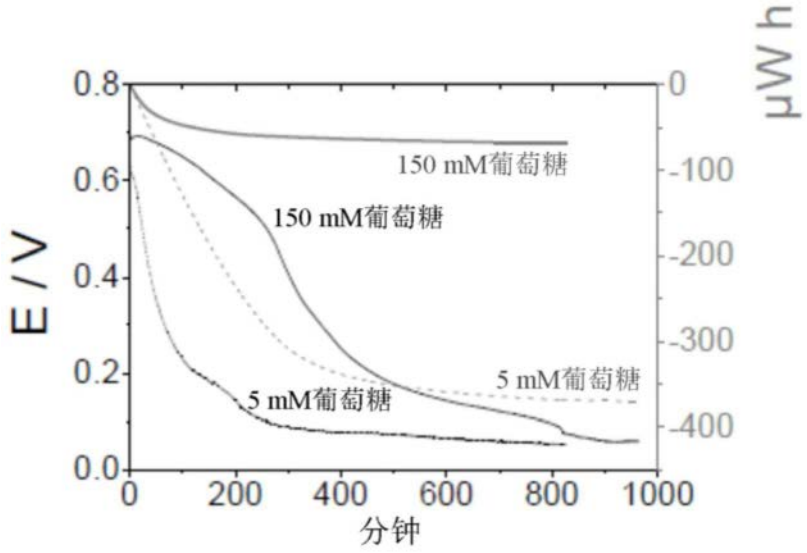

E / V
μW h
分钟
150 mM葡萄糖
150 mM葡萄糖
5 mM葡萄糖
5 mM葡萄糖
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
0
200
400
600
800
1000
0
-100
-200
-300
-400

图8

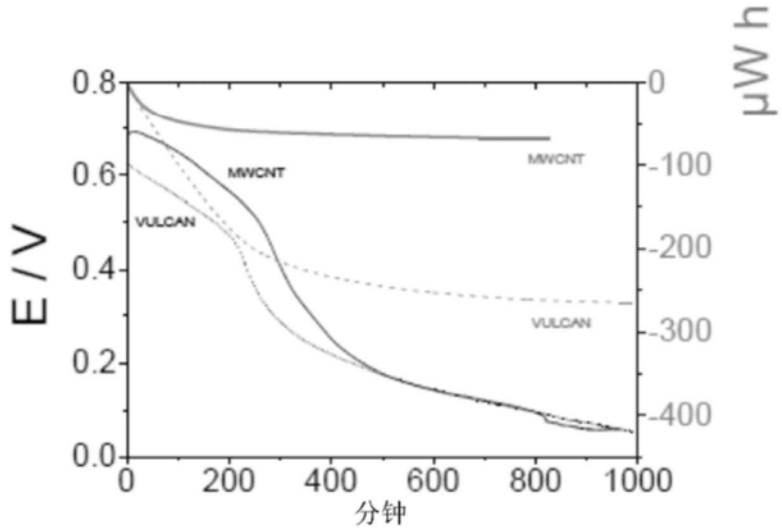

E / V
μW h
MWCNT
VULCAN
MWCNT
VULCAN
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
-100
-200
-300
-400
0
200
400
600
800
1000
分钟

图9

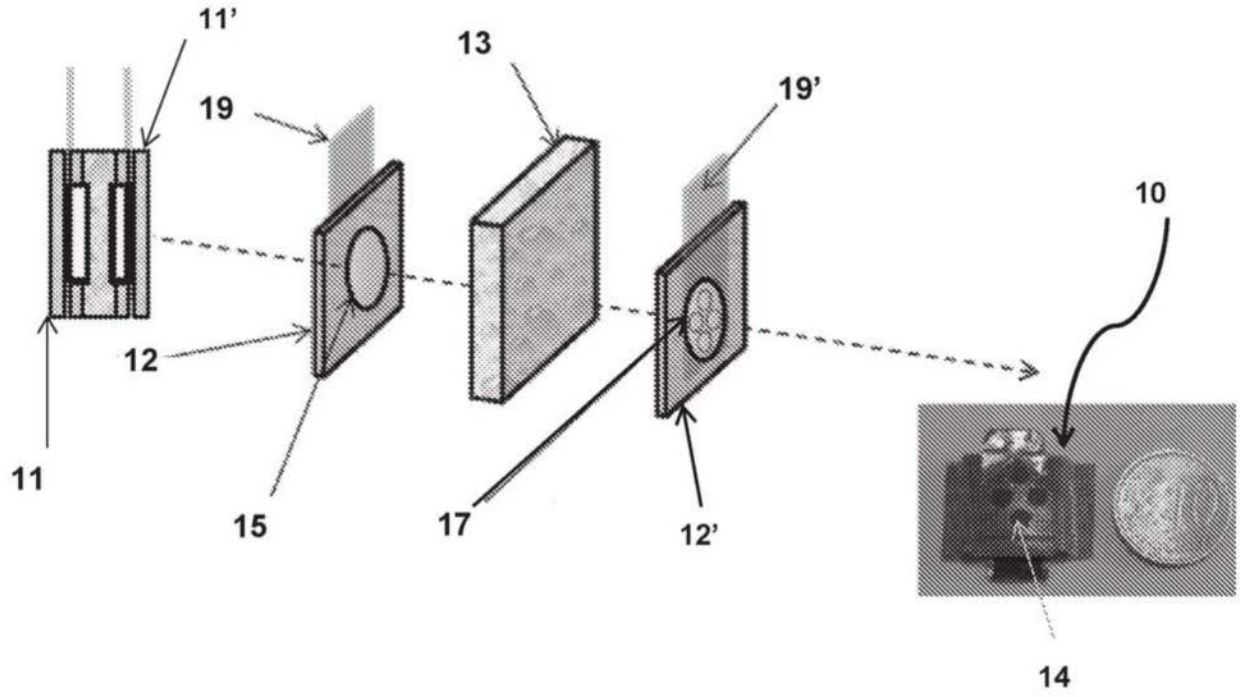

11'
19
13
19'
10
12
11
15
17
12'
14

图10

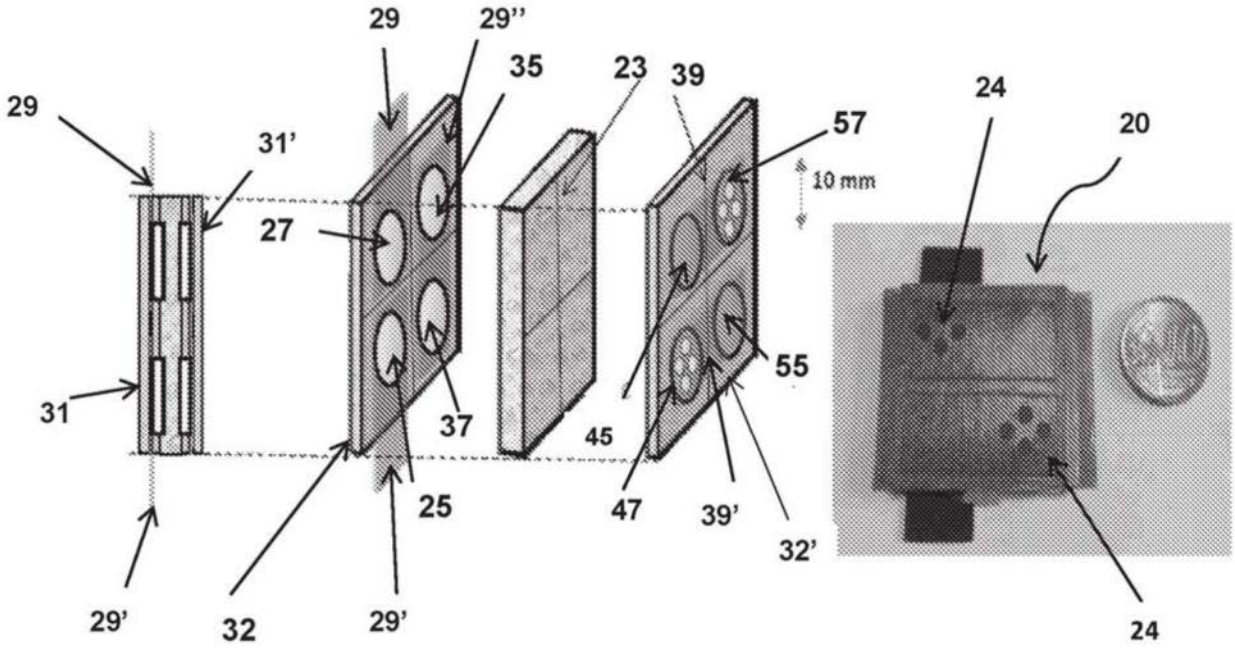

29
29''
35
23
39
57
24
20
29
31'
27
10 mm
31
37
45
55
25
47
39'
32'
29'
32
29'
24

图11

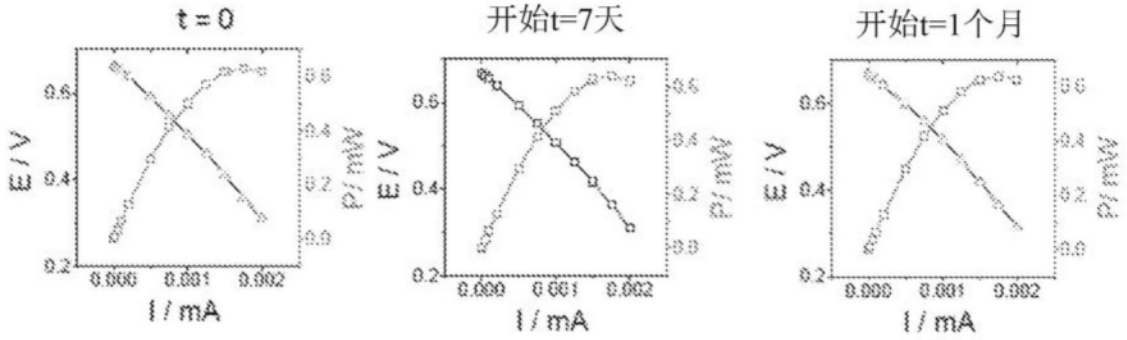

t = 0
开始t=7天
开始t=1个月
E / V
P / mW
I / mA
0.2
0.4
0.6
0.000
0.001
0.002
0.0
0.2
0.4
0.6

图12

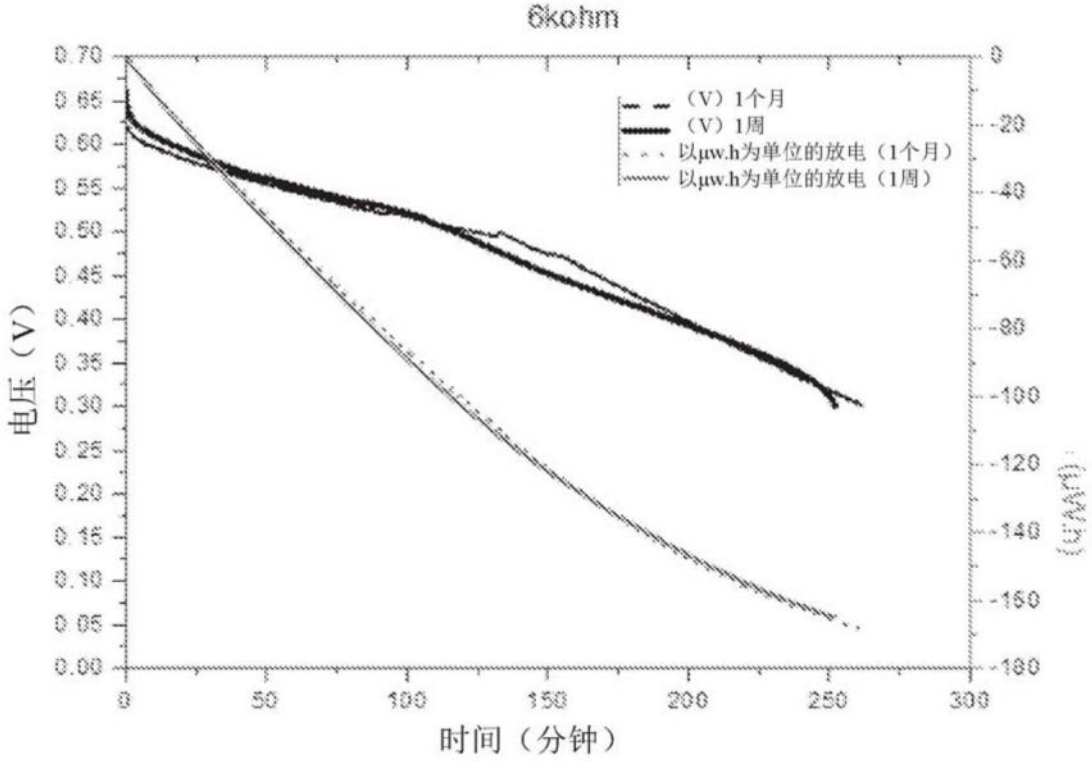

6kohm
（V）1个月
（V）1周
以μw.h为单位的放电（1个月）
以μw.h为单位的放电（1周）
电压（V）
时间（分钟）
(μWh)

图13

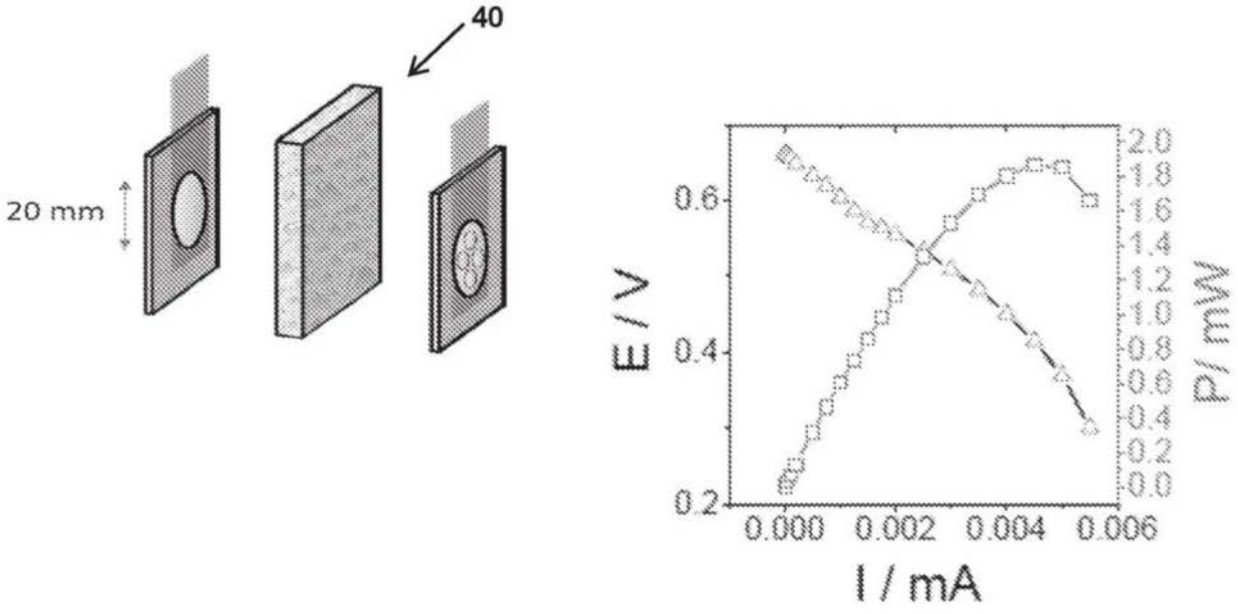

40
20 mm
E / V
I / mA
P / mW

图14

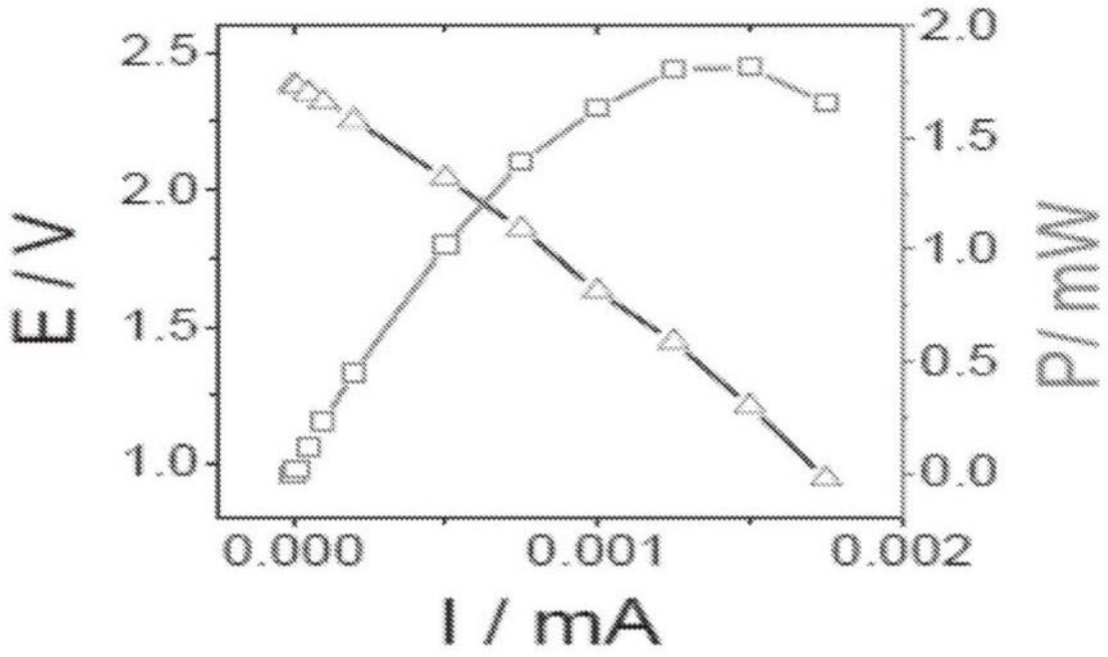


图15