

## 固酶氮掺杂碳纳米复合物基燃料电池性能

库里松·哈衣尔别克 赵淑贤 杨 阳 曾 涵\*

(新疆师范大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830054)

## Performance of Nitrogen-Doped Carbon Nanocomposite with Entrapped Enzyme-Based Fuel Cell

**HAYIERBIEK Kulisong ZHAO Shu-Xian YANG Yang ZENG Han\***

(Chemistry and Chemical Engineering Academy, Xinjiang Normal University, Urumuqi 830054, P. R. China)

\*Corresponding author. Email: zenghan1289@163.com; Tel: +86-991-4332279.

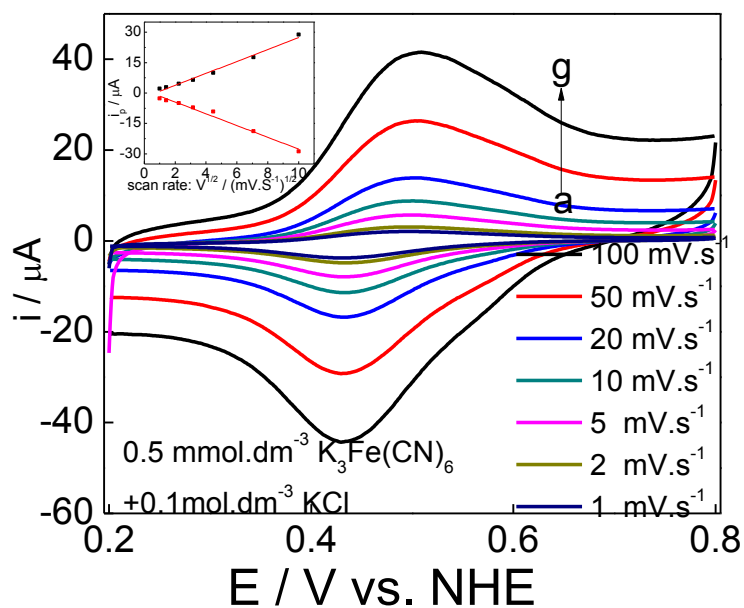


图 S1 NDMPC-CMCH 纳米复合物修饰玻碳电极活性表面积的估算

Fig.S1 Estimation of active surface area of NDMPC-CMCH nano-composite modified glassy carbon electrode

根据公式  $i_p = 0.4463nFAC(nFVD/RT)^{1/2}$ , 公式中  $n$  为电活性物种得失电子数,  $A$  即为电极的活性表面积, 而  $F$  为法拉第常数,  $V$  为电位扫描速率,  $R$  为气体常数,  $T$  为热力学温度,  $C$  为电活性物种表观浓度,  $D$  为电活性物种  $K_3Fe(CN)_6$  的表观扩散系数, 为  $7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 因此根据峰电流与电位扫描速率的平方根关系曲线的斜率就可以估算出电极的活性表面积为  $0.50 \text{ cm}^2$ .

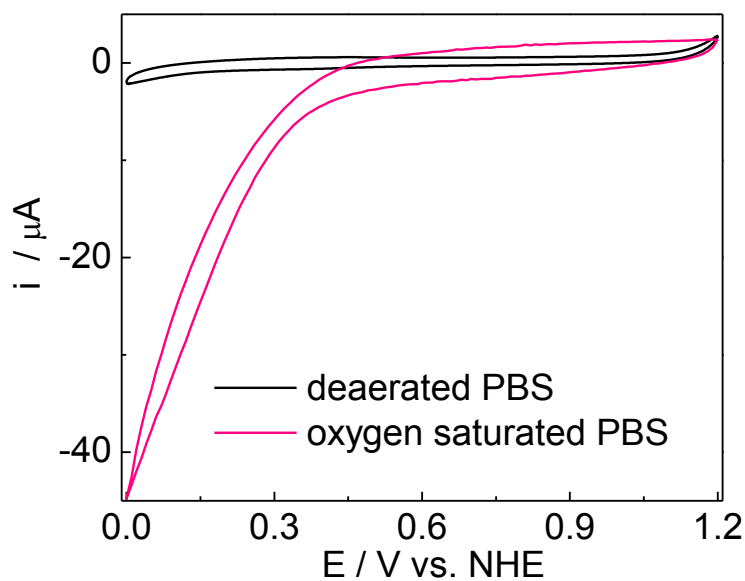


图 S2 循环伏安法表征 NDMPC-CMCH/GC 电极催化氧还原性能

Fig.S2 Catalytic effect on oxygen reduction reaction of NDMPC-CMCH/GC characterized by cyclic voltammetry

从图 S2 可以看出该电极的氧还原起始电位在 0.3 V 左右. 当电位低于 0.3 V 时随着电位负移阴极还原电流急剧增加.

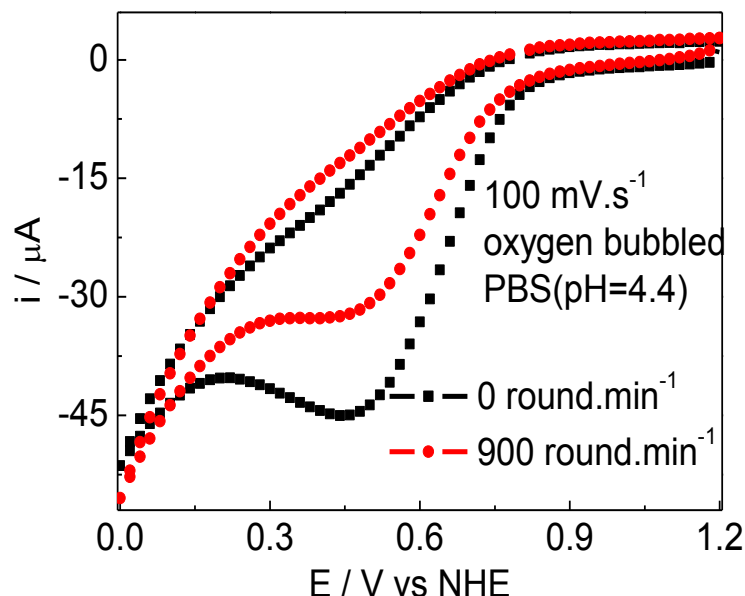


图 S3 循环伏安法表征 Lac/CTS-NDMPC/GC 催化氧还原性能的力学稳定性

Fig.S3 Mechanical stability in catalytic function on ORR of Lac/CTS-NDMPC/GC characterized by cyclic voltammetry

从图 S3 可以看出: 当电极转速提高时氧还原电流明显降低. 将电极从电解池取出后可观察到电极表面修饰膜的破损; 向与破损电极接触的电解液中滴入 100 mL  $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  ABTS 的 PBS 缓冲液并静置 1 min 后, 溶液显现浅绿色, 这个事实表明部分电极表面固载的漆酶分子已从电极表面 CTS-NDMPC 纳米复合物修饰膜泄露到溶液中, 意味着电极表面的复合物修饰膜对液流造成的剪切力的耐受性较差, 这与文献<sup>33</sup>报道的氧化还原聚合物水凝胶在高转速下的催化氧还原行为相类似.

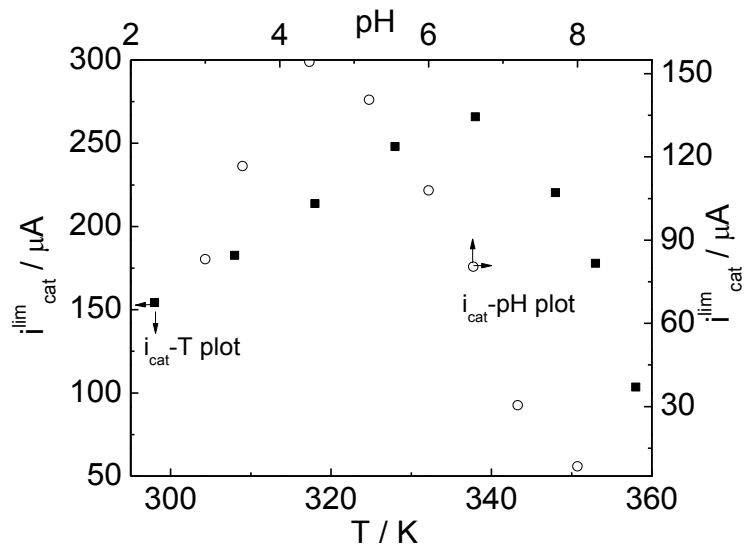


图 S4 Lac/CMCH-NDMPC/GC 催化氧还原性能的热稳定性和 pH 耐受性  
 Fig.S4 Thermal stability and pH endurance in catalytic function for ORR of  
 Lac/CMCH-NDMPC/GC

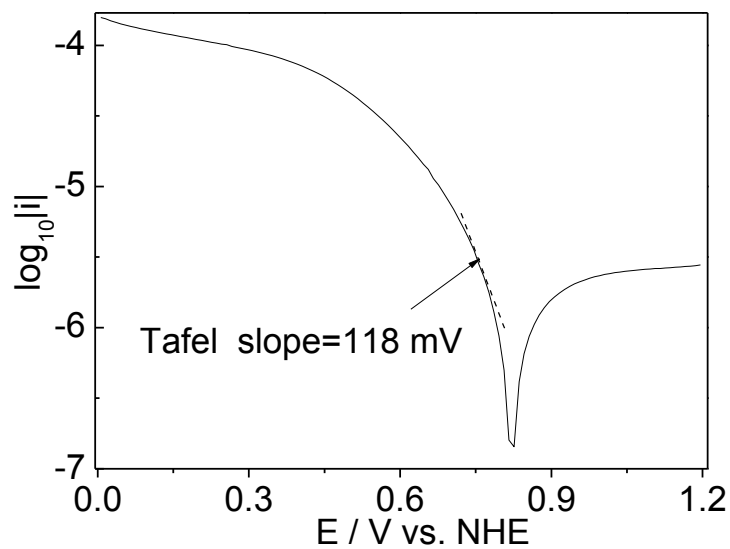


图 S5 Lac/CMCH-NDMPC/GC 在氧气饱和的 PBS(pH=4.4)中的 Tafel 曲线  
 Fig.S5 Tafel plot of Lac/CMCH-NDMPC/GC in oxygen-bubbled PBS(pH=4.4)  
 at a scan rate of  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  when electrode is stationary

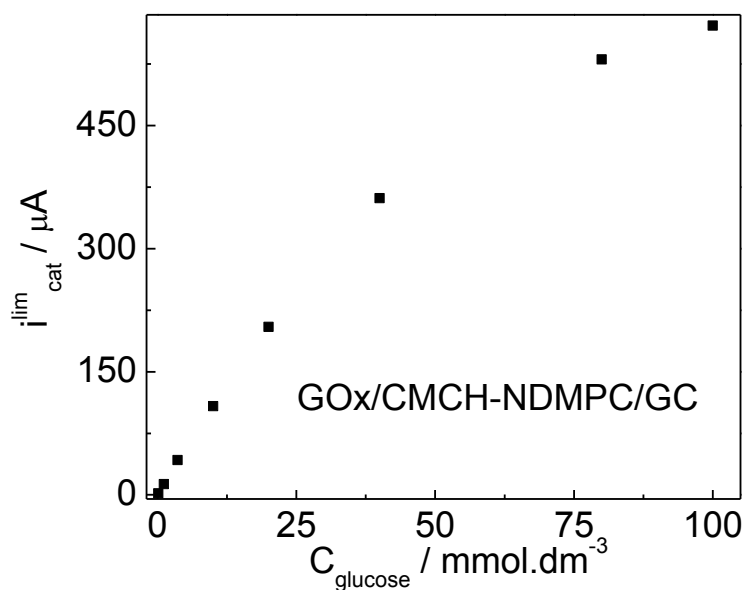


图 S6 GOx/CMCH-NDMPC/GC 在  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  无氧 PBS(pH=6.0,  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  FMCA) 中  $0.6 \text{ V}$  处极限催化电流-葡萄糖浓度关系曲线

Fig.S6 Relationship between limited catalytic current of GOx/CMCH-NDMPC/GC in  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  deaerated PBS (pH=6.0,  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  FMCA) at  $0.6 \text{ V}$  and glucose concentration

根据公式  $1/i=(K_M/i_s)\times(1/C_s)+(1/i_s)$ , 公式中  $i$  即为  $600 \text{ mV}$  处极限催化电流, 而  $C_s$  为底物葡萄糖浓度,  $i_s$  系稳态催化电流,  $K_M$  为米氏常数. 由 Lineweaver-Burk 双倒数曲线拟合结果可知  $i_s$  为  $1.5 \text{ mA}$ , 而  $K_M$  为  $128.4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . 文献<sup>36</sup>报道的壳聚糖-碳纳米管复合物固定 GOx 电极对葡萄糖的  $K_M$  为  $8.2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 这一结果表明此电极对葡萄糖并不具有较高的亲和力, 这也许可以归因于纳米复合物内部的孔穴已经被吸附的氧分子占据, 从而阻挡了纳米复合物诱陷的 GOx 分子与底物葡萄糖分子的接触以及后续的化学反应, 另外, 文献<sup>36</sup>指出氧气的存在会促使葡萄糖氧化过程中产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 从而促进  $\text{FMCA}^+$  的还原, 因此会降低 GOx 催化葡萄糖氧化的效率.

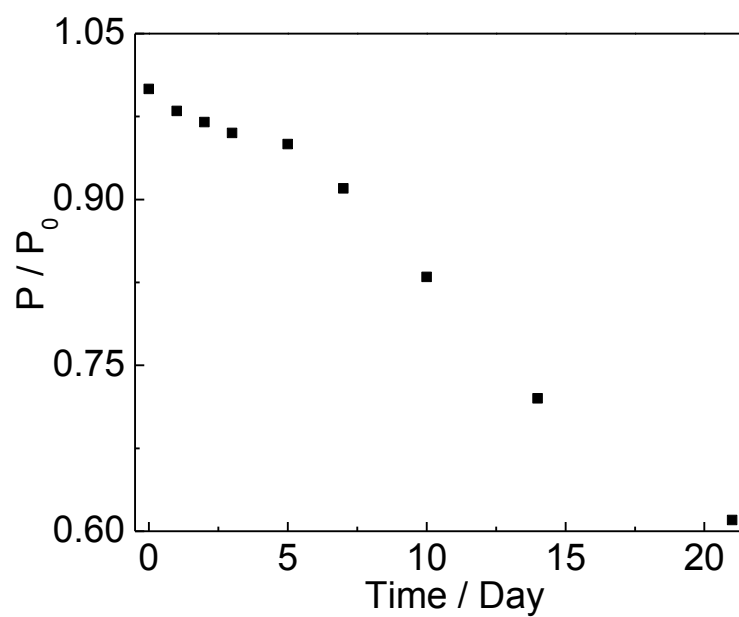


图 S7 CMCH-NDMPC 固酶基葡萄糖/O<sub>2</sub> 生物燃料电池的长期使用性

**Fig.S7 Long-term reliability of CMCH-NDMPC with entrapped enzyme based glucose/O<sub>2</sub> biofuel cell**

$P_0$ : initial maximum power density