

Selbstorganisierte Enzymnetzwerke – ein Weg zu komplexen bioelektrokatalytischen Systemen

Uwe Schröder*

Brennstoffzellen · Elektrochemie · Enzymkatalyse · Hydrogele · Selbstorganisation

Wovon geht die Faszination bioelektrochemischer Brennstoffzellen aus? Sie liegt in einer funktionellen Verknüpfung von Mikrobiologie, Biochemie und Elektrochemie begründet, die es biologischen Systemen wie lebenden Bakterienzellen, ihren isolierten Organellen oder Redoxenzymen ermöglicht, als Elektrokatalysatoren fungieren. Dabei können Reaktionen ausgeführt werden, für die es keine chemischen Katalysatoren gibt. Die bioelektrochemische Energieumwandlung ermöglicht die Nutzung von Abfallstoffen und findet zumeist bei Raumtemperatur und Normaldruck sowie im natürlichen pH-Bereich statt – Eigenschaften, die das inhärente Konzept der Nachhaltigkeit unterstreichen.

Aus der Natur des eingesetzten Biokatalysators leiten sich zwei dominierende Brennstoffzellenklassen ab, nämlich enzymatische und mikrobielle Brennstoffzellen (Abbildung 1).^[1] Mikrobielle Brennstoffzellen nutzen Redoxenzyme in lebenden Mikroorganismen. Hier sind die Enzyme von der Zellmembran umgeben, die als schützende Hülle wirkt und damit eine hohe Lebensdauer ermöglicht, aber zugleich auch als eine Diffusionsbarriere die Reaktionsgeschwindigkeit limitiert. In enzymatischen Brennstoffzellen werden die Enzyme in ihrer isolierten Form direkt im elektrochemischen

System eingesetzt. Ohne die schützende Membranhülle sind sie stärker der Degradation ausgesetzt (geringe Lebensdauer), allerdings ermöglichen das Fehlen der Diffusionsbarriere und der Einsatz hoher Oberflächenkonzentrationen hohe elektrokatalytische Ströme. Der größte Vorzug isolierter Enzyme gegenüber kompletten Zellen, aber auch gegenüber chemischen Elektrokatalysatoren ist ihre Reaktionsspezifität. Durch diese werden unter anderem die in konventionellen Brennstoffzellen üblichen, z.B. auf Crossover beruhenden Nebenreaktionen verhindert. Die Reaktionsspezifität kann selbst die sonst obligatorische physikalische Trennung von Anoden- und Kathodenkammer überflüssig machen, was eine erhebliche technische Vereinfachung ist und den Weg zur Miniaturisierung ebnet.^[2]

Die Spezifität bringt allerdings auch eine schwerwiegende Einschränkung mit sich: Einzelne Redoxenzyme sind nicht in der Lage, mehrstufige Reaktionen wie die vollständige Oxidation eines organischen Substrates auszuführen. Somit können konventionelle, auf ein bestimmtes Zielsubstrat zugeschnittene, Einzelenzym-basierte Elektroden nur einen gewissen Anteil der chemischen Energie eines eingesetzten Substrates nutzbar machen. Beispielsweise kann eine Alkohol-Dehydrogenase-Anode auf nur zwei der bei einer kompletten Oxidation von Methanol freiwerdenden sechs Elektronen zugreifen. Im Fall der Glucose ist die Situation noch ausgeprägter: Bei einer kompletten Oxidation werden 24 Elektronen freigesetzt. In einer Glucose-Oxidase-Biobrennstoffzelle kann Glucose jedoch nur zu Gluconsäure oxidiert werden. Diese Reaktion, eine Zwei-Elektronen-Oxidation, lässt 92 % der verfügbaren Elektronen ungenutzt – eine ernste Einschränkung der energetischen Effizienz enzymatischer Brennstoffzellen.

Die einzige Option für die Überwindung dieser großen Hürde und für die Verbesserung der Energieeffizienz der Enzymbrennstoffzellen ist der Einsatz von Enzymkaskaden, die eine Serie aufeinander folgender Oxidationsschritte katalysieren können. So würde eine Enzymkaskade für die vollständige Oxidation von Methanol beispielsweise aus einer Alkohol-Dehydrogenase (welche die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd katalysiert), einer Aldehyd-Dehydrogenase (die Formaldehyd in Formiat umwandelt) und einer Formiat-Dehydrogenase (für den abschließenden Oxidationsschritt zu CO₂) bestehen. Der einfachste Weg besteht darin, eine entsprechende Enzymmischung auf einer Elektrode aufzutragen (natürlich in Kombination mit potenziell

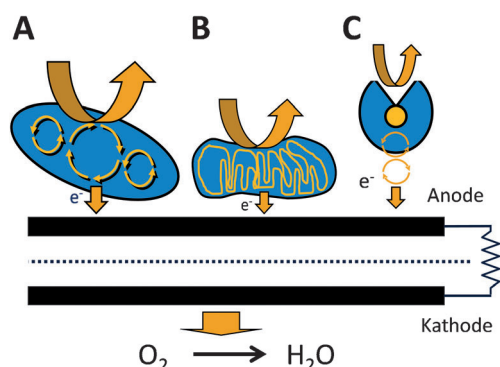


Abbildung 1. Vereinfachtes Prinzip einer biologischen (bioelektrochemischen) Brennstoffzelle auf Basis von A) Mikroorganismen, B) Zellorganellen und C) Redoxenzymen. Nicht maßstabsgerecht.

[*] Prof. Dr. U. Schröder
Technische Universität Braunschweig
Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
E-Mail: uwe.schroeder@tu-braunschweig.de

erforderlichen Cofaktoren und Mediatoren); eine solche Prozedur erhöht die Energieausbeute bereits erheblich.^[3] Bislang ist die Leistungsfähigkeit solcher Elektroden jedoch durch den begrenzenden Transfer der Intermediate zwischen den ungeordnet verteilten Enzymen und durch Diffusionsverluste eingeschränkt. Der Einsatz kompletter Zellorganellen wie Mitochondrien (Abbildung 1B) mag eine Lösung sein,^[4] jedoch wirken hier wiederum die Massentransferlimitation über die Organellmembran, eine begrenzte Gesamtenzymkonzentration sowie eine verschlechterte elektronische Ankopplung der Leistungssteigerung entgegen. Um diese Situation zu verbessern, wurde der Einsatz von Metabolonstrukturen als Anodenkatalysatoren vorgeschlagen.^[5] Innerhalb dieser Metabolone sind Enzyme in einer metabolischen Kette miteinander verbunden, die eine Reihe aufeinander folgender Oxidationsschritte katalysiert. Auf diese Weise können Reaktionsintermediate direkt von einem Enzym zum nächsten übertragen und lange Diffusionswege vermieden werden. Dieses Konzept ist sehr vielversprechend, jedoch bedarf die ähnlich wie bei den Organellen relativ schlechte elektronische Anbindung der Metabolone an die Anode einer Lösung. Weiterhin bedeutet die Präparation der Metabolone aus natürlichen Mitochondrien eine deutliche Einschränkung für ein Maßschneiden von Enzymkombinationen.

Ein neuartiger, sehr eleganter und effizienter Ansatz wurde nun von der Gruppe um Banta vorgeschlagen.^[6] Die Autoren nutzten Methoden des Enzym-Engineerings, um die drei Enzyme Alkohol-Dehydrogenase (ADH), Aldehyd-Dehydrogenase (ALDH) und Formiat-Dehydrogenase (FDH) für eine Selbstorganisation zu modifizieren. Hierzu veränderten sie die Enzyme mit α -Helix-förmigen Leucindomänen,^[7] welche die Enzyme sich bei Vermischung im Reißverschlussprinzip selbständig mit einander verbinden lassen. Das entstehende Hydrogel generiert einen synthetischen metabolischen Reaktionsweg für die vollständige Oxidation von Methanol zu CO_2 (Abbildung 2). Die aufeinander folgenden Reaktionsschritte sind effizient miteinander verbunden, was eine fast lineare Steigerung von Strom- und Leistungsdichte des Systems ausgehend von der einzelnen ADH, über die Kombination ADH-ALDH bis hin zum kompletten ADH-ALDH-FDH-Hydrogel ermöglicht. Dies spricht für eine fast verlustfreie, vollständige Oxidation des eingesetzten Methanols. Die Effizienz der resultierenden Biobatterie ist beeindruckend: Mit einer maximalen Stromdichte von 26 mA cm^{-2} übertrifft sie vorherige Systeme klar.

Trotz dieses großen Fortschritts ist noch immer viel Arbeit zu leisten. So muss die Stabilität der Enzymhydrogele im wässrigen Medium deutlich gesteigert werden, um eine kontinuierliche Substratzufuhr und einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen. Typische Probleme enzymatischer Brennstoffzellen, wie die generell sehr begrenzte Langlebig-

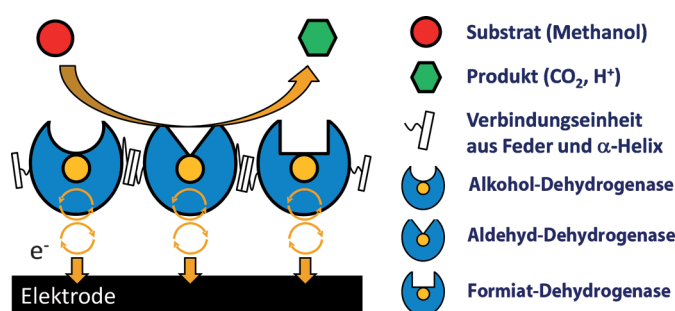


Abbildung 2. Selbstorganisierter metabolischer Weg zur elektrokatalytischen Oxidation von Methanol (nach Lit. [6]).

keit sowie die Abhängigkeit von löslichen Cofaktoren wie NADH, müssen überwunden werden. Die Lebensdauer ist gerade für Enzyme in einer Kaskade ein bedeutender Aspekt, kann doch die Desaktivierung eines einzelnen Enzymes den kompletten Ausfall der Kaskade und damit der Elektrode bedeuten.

Bei jeglicher mehrstufigen bio(elektro)katalytischen Reaktion – besonders bei heterogener Prozessführung – ist der schnelle und direkte Transfer von Reaktionsintermediaten hin zum nächsten Reaktionszentrum und Reaktionsschritt von größter Bedeutung für die Maximierung von Selektivität, Effizienz und Ausbeute. Aus diesem Grund geht die Bedeutung der Arbeit von Banta et al.^[6] – in Kombination mit der Vorarbeit anderer Gruppen (z. B. Lit. [7]) – deutlich über das Gebiet der Biobrennstoffzellen hinaus. Neue Prozesse und Anwendungen, die komplexe, aufeinander folgende bio(elektro)katalytische Reaktionen erfordern, könnten so möglich werden.

Eingegangen am 21. Januar 2013

Online veröffentlicht am 13. Februar 2013

- [1] K. Rabaey, L. Angenent, U. Schröder, J. Keller in *Integrated Environmental Technology* (Hrsg.: P. Lens), IWA Publishing, London, **2010**, S. 450.
- [2] S. Calabrese Barton, J. Gallaway, P. Atanassov, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4867.
- [3] F. Tasca, L. Gorton, M. Kujawa, I. Patel, W. Harreither, C. K. Peterbauer, R. Ludwig, G. Nöll, *Biosens. Bioelectron.* **2010**, *25*, 1710.
- [4] R. Arechederra, S. D. Minteer, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6698.
- [5] M. J. Moehlenbrock, T. K. Toby, A. Waheed, S. D. Minteer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6288.
- [6] Y. H. Kim, E. Campbell, J. Yu, S. D. Minteer, S. Banta, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1437.
- [7] W. A. Petka, J. L. Harden, K. P. McGrath, D. Wirtz, D. A. Tirrell, *Science* **1998**, *281*, 389.