

НОВЫЕ РАДИОЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ И ЭЛЕМЕНТЫ

УДК 620.92

АВТОНОМНАЯ СИСТЕМА СБОРА И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2023 г. В. В. Колесов^а, А. В. Смирнов^{а, *}, М. М. Серебров^а,
В. В. Кашин^а, Ю. В. Плеханова^б, А. Н. Решетилов^б

^а Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
ул. Моховая 11, корп. 7, Москва, 125009 Российская Федерация

^б Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина РАН,
Пушкинский научный центр биологических исследований РАН,
просп. Науки, 3, Пушкино Московской обл., 142290 Российская Федерация

*E-mail: andre-smirnov-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.03.2022 г.

После доработки 02.03.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Продемонстрирована работоспособность макета системы микроэнергетики – накопителя энергии “биотопливный элемент (БТЭ)–конвертер-конденсатор”, позволяющего преобразовывать низковольтное входное напряжение от нестабильного источника энергии до стандартного рабочего напряжения, используемого в радиоаппаратуре. При последовательном включении двух биотопливных ячеек напряжение суммировалось и составляло ~500 мВ, а выходной накопительный конденсатор в 100 мкФ за 13 мин заряжался до рабочего напряжения 3.1 В при холодном пуске конвертора. Показано, что процесс накопления энергии существенно зависит от емкости конечного накопителя и от характера потребления энергии. Разработанная схема может использоваться для других нестабильных источников энергии.

DOI: 10.31857/S0033849423020109, EDN: LCSQOW

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Отсутствие малогабаритных энергоемких автономных источников питания является серьезным препятствием при реализации многих проектов в микроэлектронике и робототехнике. Например, при разработке микроэлектронных терминальных устройств для создания телекоммуникационной сенсорной самонастраивающейся сети (так называемой “умной пыли”) камнем преткновения являются массогабариты и ресурс источника питания [1].

Новое качество в энергетических технологиях заключается в использовании так называемой “микроэнергетики” – раздела энергетики, связанной с производством энергии при помощи компактных микро- и маломощных источников различной природы. С появлением микроэлектронных устройств с потребляемой мощностью несколько микроватт стало возможным эффективно использовать избыточную энергию технологических и природных процессов, распределенную в окружающем пространстве. Источниками такой избыточной энергии в окружающей среде могут быть свет, тепло, биохимические реакции, механическая вибрация, а также излучае-

мые радиосигналы или любой другой источник, энергия которого может быть преобразована в электрическую и накапливаться в аккумуляторах и суперконденсаторах (ионисторах). Эти источники энергии могут быть использованы для организации автономного электропитания в мобильных электронных гаджетах, стационарных энергетических системах и в устройствах, для работы которых требуется приложение импульсной мощности [2–5].

Для этой цели могут быть использованы различные преобразователи, например, термоэлектрический генератор для преобразования градиента температур [6], пьезоэлектрический элемент для преобразования вибраций [7], фотогальванический элемент для преобразования солнечного или искусственного света [8], широкополосные выпрямляющие антенны (ректенны) при детектировании фонового электромагнитного излучения [9, 10], биотопливные элементы [11]. Даже перепад влажности может быть преобразован в электрическую энергию [12]. Эти, так называемые “бесплатные” источники энергии могут быть использованы для организации автономного электропитания микромощного электронного оборудования и компонентов.

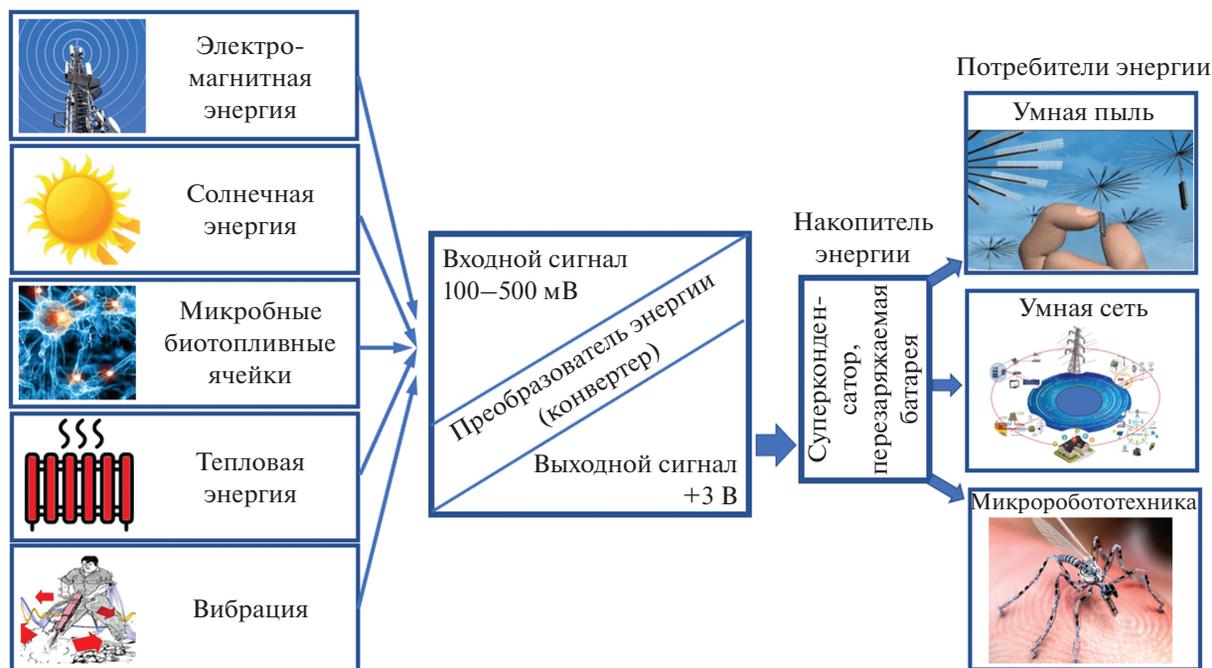


Рис. 1. Схематическое изображение системы микроэнергетики с различными нестабильными источниками энергии.

Для успешного конструирования полностью автономных систем беспроводных датчиков требуются энергосберегающие микроконтроллеры и преобразователи, потребляющие минимальную электрическую энергию, получаемую из мало-мощных окружающих источников [13, 14].

В системе микроэнергетики ключевыми элементами являются:

- источник – преобразователь избыточной фоновой энергии в электрическую;
- DC-DC-конвертор, преобразующий низковольтное напряжения от источника до стандартного уровня, используемого в микроэлектронике;
- накопительное устройство для накопления энергии и передачи ее потребителю.

Типовая конфигурация системы микроэнергетики с накоплением энергии на основе различных нестабильных источников энергии представлена на рис. 1. В конверторах такого типа используется технология накачки заряда или зарядовые насосы (charge pump). Данная технология основана на методе летающего конденсатора, когда заряд поочередно переносится от входного конденсатора к системе других конденсаторов, включенных последовательно, с помощью системы электронных переключателей [15].

Зарядовые насосы эффективно используются при нестабильном малом входном напряжении и микроомной нагрузке. Такая ситуация типична для систем микроэнергетики, когда основную часть времени нагрузка находится в спящем режиме.

Цель данной работы – создание и исследование прототипа системы микроэнергетики – сбор, преобразование и накопление энергии, на основе биотопливного элемента, использующего ферментативные биохимические реакции бактерий, DC-DC-конвертера и емкостного накопителя.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Разработка и создание электронного преобразователя энергии

Основой разрабатываемого DC-DC-конвертора служит микросхема bq25504 (Texas Instruments). Микросхема представляет собой эффективный повышающий конвертор напряжения для работы с микро- и милливаттными источниками энергии. В этом устройстве реализован высокоэффективный повышающий преобразователь с зарядным насосом. Повышающий преобразователь микросхемы начинает работать при входной мощности порядка микроватта. После запуска повышающий преобразователь/зарядное устройство может эффективно извлекать энергию из низковольтных источников.

Конвертор имеет малый ток покоя с типовым значением 330 нА и достаточно высокий КПД, превышающий 80%. Низкое напряжение “холодного запуска” (330 мВ) позволяет конвертору включаться при низком уровне сигнала от разных низковольтных устройств. Эффективно используя низковольтное входное напряжение, конвертор обеспечивает питанием собственную работу,

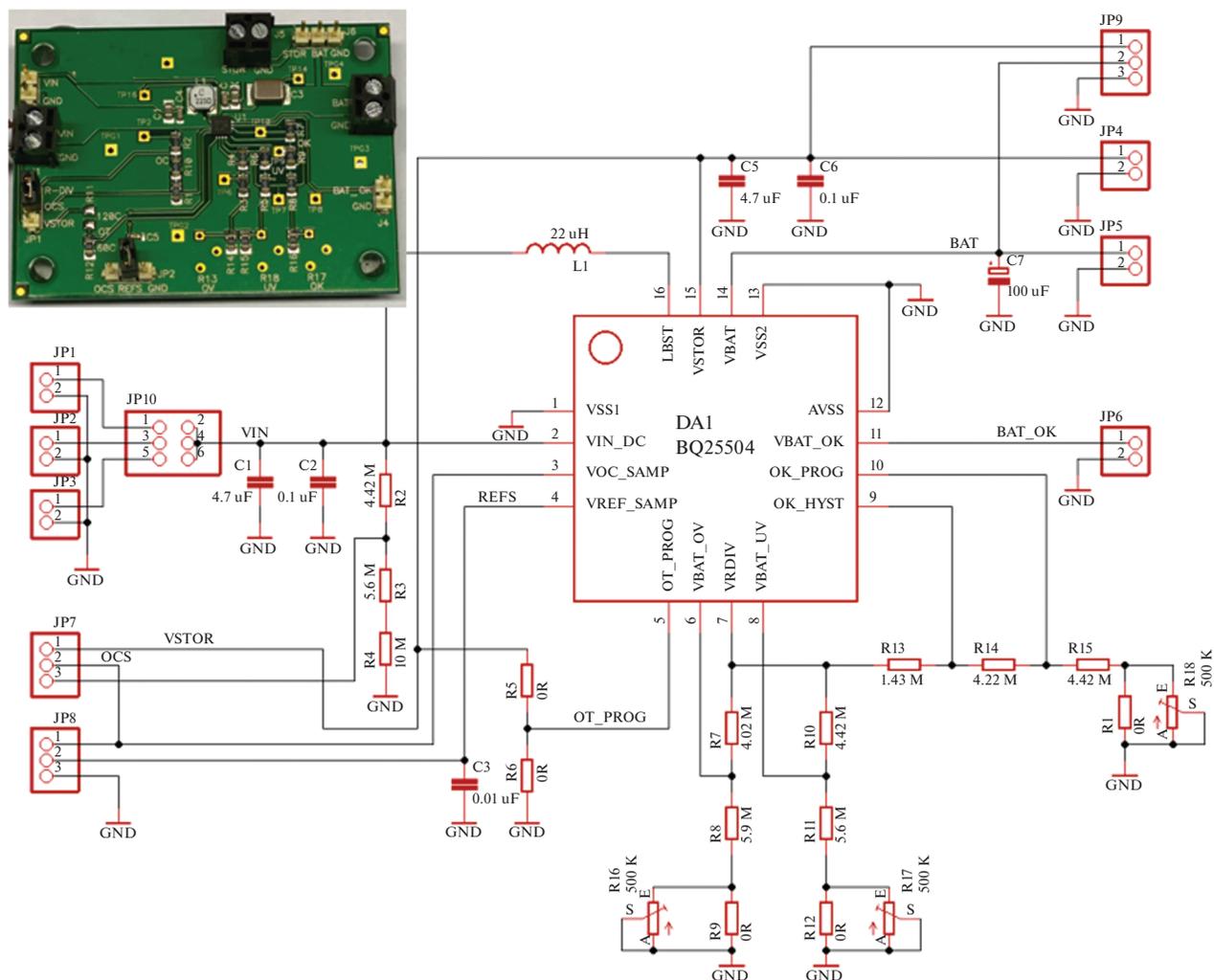


Рис. 2. Принципиальная электрическая схема DC-DC-конвертора и фото экспериментальной макетной платы конвертора на базе микросхемы bq25504; размер макетной платы 40 × 50 мм.

преобразует и повышает входное напряжение до уровня 3 В и может после запуска накапливать извлеченную энергию в элементах различных типов, включая аккумуляторы и ионисторы при входном напряжении 130 мВ. Программируемые настройки позволяют использовать микросхему преобразователя с разнообразными источниками и накопителями энергии, такими как аккумуляторы различных типов и ионисторы.

Для устойчивой работы с потребляющими устройствами системам микроэнергетики с преобразованием энергии обычно требуется какой-либо элемент хранения и накопления энергии. Наиболее целесообразно накапливать энергию непосредственно в емкостных и электрохимических заряжаемых элементах (малогабаритных аккумуляторах). В настоящее время активно разрабатываются гибридные накопительные устройства, в которых используются суперконденсаторы с электрохимическими фарадеевскими процессами [16]. Накопи-

тельный элемент должен иметь способность накапливать большое количество энергии, а затем быстро разряжаться, обеспечивая необходимую пиковую мощность.

Для реализации системы микроэнергетики была разработана макетная плата DC-DC-конвертора на базе микросхемы bq25504. Принципиальная электрическая схема макетной платы показана на рис. 2.

2.2. Разработка и создание биотопливного источника энергии

Системы или топливные элементы, в которых используется биологический материал, окисляющий неорганические и органические материалы, и производится генерация электрического потенциала, называются биотопливными элементами (БТЭ) [17].

В микробной клетке энергия окисления органических субстратов превращается в два компонента – электрическую часть, обеспечивающую мембранные потенциалы, и химическую, в форме аденозинтрифосфата (АТФ). По сути, БТЭ представляет модель клетки, имитирующей генерацию электрического потенциала. Электроды могут быть замкнуты нагрузочным сопротивлением, измеряя на котором напряжение и ток можно получить данные об электрической мощности БТЭ.

В классическом микробном БТЭ анодное и катодное отделения разделены протон-проницаемой мембраной. Микробные клетки окисляют субстрат в анодном отделении и выделяют электроны, переносимые на анод, а протоны – в окружающий раствор. Катодное отделение насыщается воздухом, из которого используется кислород, восстанавливаемый до воды электронами, поступившими на катод. Выделяемую электрическую мощность БТЭ (P) определяют по формуле $P = IV$, где I – ток, протекающий через внешнюю нагрузку, V – напряжение на ней. Теоретически напряжение V определяется разностью формальных потенциалов окислителя $E_{\text{окис}}$ и окисляемого субстрата $E_{\text{суб}}$, т.е. $V = E_{\text{окис}} - E_{\text{о.суб}} - \mu$. При этом существуют необратимые потери μ , снижающие реальное значение действующего потенциала. Потери обусловлены омическим сопротивлением электролита, наличием концентрационного градиента электролита, кинетическими ограничениями реакций переноса электронов на электрод, внутренним сопротивлением БТЭ. Формальный потенциал E определяется в терминах изменения свободной энергии Гиббса ΔG , связанной с реакцией окисления/восстановления вещества $E = -\Delta G/nF$, где n – число переносимых электронов, F – константа Фарадея [18].

Важнейшей задачей является улучшение параметров БТЭ, в частности, повышение энергоотдачи. Этот вопрос связан с конструкцией электродов, их типом, материалом и видом топлива. Разработке новых типов электродов придается достаточно большое значение. Задача состоит в поиске условий максимальной энергоотдачи одиночного БТЭ за счет нахождения оптимальных условий переноса заряда. При нахождении оптимальных условий следует увеличивать удельную поверхность электродов, доступную для иммобилизации биоматериала, а также тестировать используемый биоматериал для создания электродов с наименьшим внутренним сопротивлением.

Электроды для БТЭ должны обладать целым рядом уникальных свойств. Они должны обеспечивать хорошую электропроводность, химическую стойкость, биосовместимость, высокую удельную поверхность, а также возможность технологической обработки, включая армирование и введение в композитные материалы. Достаточно перспективными в этом отношении являются нанокремниевые

графеноподобные материалы, например, терморасширенный графит (ТРГ) [19–23].

При производстве ТРГ окисляется исходный кристаллический графит. Окисление сводится к внедрению молекул интеркалята (ионы серной или азотной кислоты) в присутствии окислителя (перекись водорода, перманганат калия и др.) между слоями кристаллической решетки графита. Затем окисленный графит подвергается очень специфической термообработке – высокоскоростному нагреву со скоростью 400...600°C/с. Благодаря чрезвычайно высокой скорости нагрева происходит резкое выделение газообразных продуктов разложения внедренных интеркалятов из кристаллической решетки графита. В результате межслойное расстояние в графите резко увеличивается и происходит резкое увеличение удельной поверхности и пористости графита [24].

Технологии терморасширения интеркалированных графитовых частиц и получение высокопористых электропроводящих материалов с хорошо развитой поверхностью относятся к нанотехнологическим процессам.

Таким образом, ТРГ является материалом, обладающим хорошей электрической проводимостью, высокой удельной площадью поверхности, до 2000 м²/г, биосовместимостью, химической устойчивостью в агрессивных средах и может долгое время находиться в технической эксплуатации [24]. Эти качества позволяют обеспечить при иммобилизации на поверхности электрода из ТРГ высокую поверхностную концентрацию бактерий или их мембранных фракций. ТРГ дает также возможность формировать электроды различной формы простой методикой прессования.

В конструкции разработанного БТЭ был реализован вариант биоанода на основе ТРГ с иммобилизованными интактными клетками *Glucobacter oxydans*. Микробные клетки осадились на углеродный биоанод непосредственно из раствора, в качестве дополнительной фиксирующей матрицы использовался хитозан [25].

На рис. 3 представлены изображения поверхности электродов из ТРГ до и после иммобилизации бактериальных клеток, полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа (СЭМ). Клетки бактерий адсорбируются на поверхности ТРГ с достаточно высокой плотностью и представляют собой фактически монослой.

2.3. Установка исследования конвертерного накопления энергии с БТЭ

Измерительная ячейка представляла собой два последовательно включенных БТЭ с напряжением холостого хода для каждого ~250 мВ. При последовательном включении напряжение суммировалось и составляло ~500 мВ. Объем анодного отделения был равен объему катодного и составлял 5 мл. В ка-

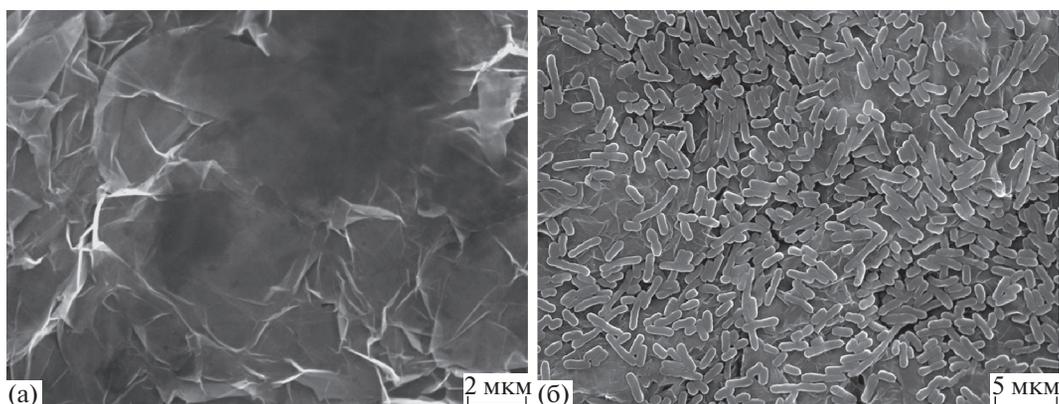


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности электрода из ТРГ до (а) и после (б) иммобилизации клеток *G. oxydans*.

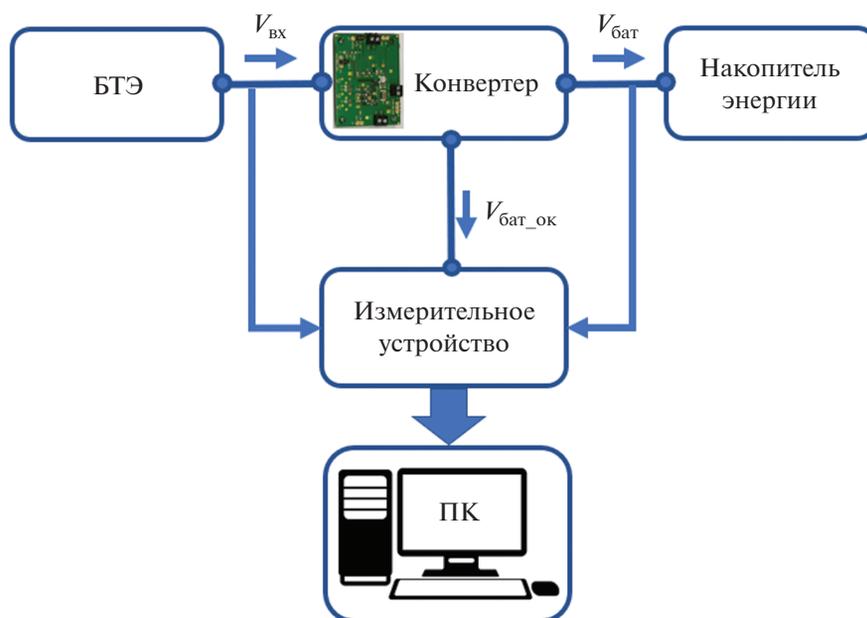


Рис. 4. Блок-схема устройства сбора, преобразования и хранения энергии, включающего: БТЭ, DC-DC-конвертер, накопитель энергии, измерительное устройство, ПК – персональный компьютер, оснащенный платой сбора данных; $V_{\text{бат}}$ – напряжение батареи; $V_{\text{вх}}$ – входное напряжение с БТЭ; $V_{\text{бат_ок}}$ – программируемый диапазон напряжения для порогового напряжения, указывающего на то, что батарея в порядке.

честве электродов анода и катода использовали биоаноды на основе ТРГ. Электролитическая связь анодной и катодной кювет одиночного БТЭ осуществлялась через нафионовую протон-проницаемую мембрану.

Иммобилизация мембранных фракций микроорганизмов осуществлялась путем включения их в гель хитозана, нанесенный на поверхность электрода. В качестве базового раствора использовали 25 мМ калий-натрий фосфатный буфер, рН 6,0, с добавлением 50 мМ хлорида натрия.

В качестве субстрата для окисления использовали глюкозу и этиловый спирт. Для фиксации электрических потенциалов в процессе биохимических реакций во внешнюю цепь включали гальванопотенциостат (IPСMicro, “Кронас”, Россия).

Регистрацию циклических вольт-амперных характеристик (ЦВА) проводили при скорости развертки 3 мВ/с.

Комплекс накопителя энергии был представлен платой DC-DC-конвертора, к которому подключали: источник нестабильной энергии в виде двух включенных последовательно микробных БТЭ, конденсатор в качестве накопителя энергии и измерительное устройство, сопряженное с персональным компьютером (ПК), оснащенным программой для регистрации данных (рис. 4). Измерительное устройство имело высокое входное сопротивление для того, чтобы исключить шунтирующее влияние на режим накопления конвертером. Режим накопления энергии тестировали на накопительных конденсаторах с различной

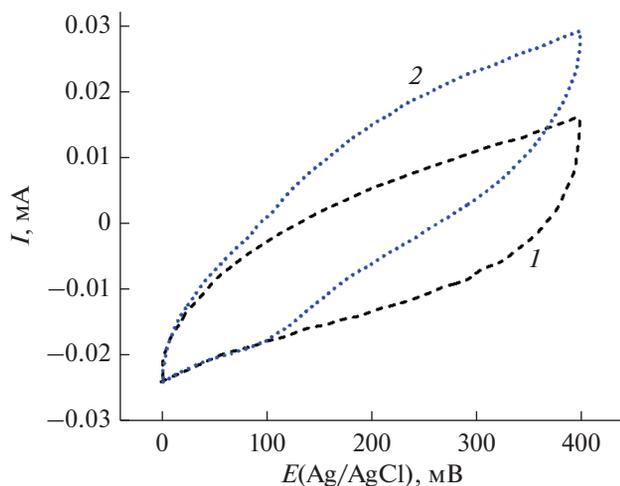


Рис. 5. ЦВА, записанные для ТРГ-электрода с иммобилизованными целыми клетками *G. oxydans* в 30 мМ калий-натрий-фосфатном буферном растворе при рН 6.0 (кривая 1) и в присутствии ДХФИФ (8 мкМ) и этанола (10 мМ) (кривая 2).

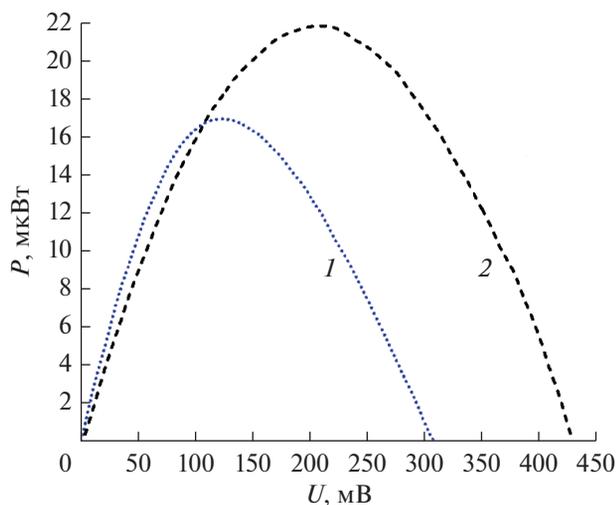


Рис. 6. Мощностные характеристики для одиночного (кривая 1) и двух последовательно включенных БТЭ (кривая 2).

емкостью. Запуск комплекса происходил при достижении значения входного напряжения 330 мВ. После старта значение входного напряжения может снижаться ниже стартового значения напряжения. Предельное минимальное значение входного напряжения составляло порядка 100 мВ, обеспечивая повышение выходного напряжения до 3.1 В.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для уверенного старта комплекса использовались два БТЭ, включенные последовательно.

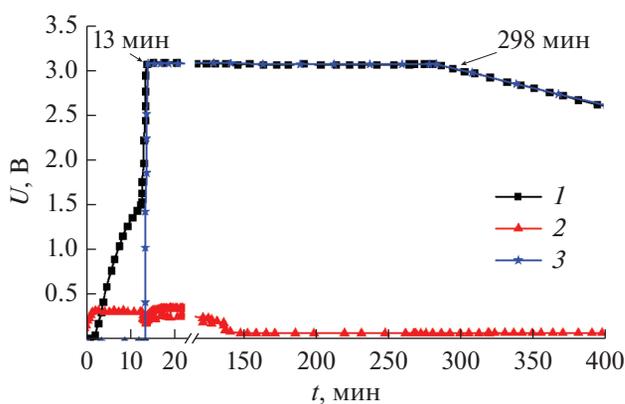


Рис. 7. Циклограмма накопления электрической энергии на емкости 100 мкФ в различных контрольных точках DC-DC-конвертора: $V_{\text{бат}}$ (1), $V_{\text{вых}}$ (2), $V_{\text{бат_ок}}$ (3).

Для исследования электрохимических процессов на биоаноде был использован метод циклической вольтамперометрии.

Зависимость силы тока от напряжения для одиночного и двух БТЭ, включенных последовательно, показаны на рис. 5. Видно, что последовательное включение позволяет суммировать напряжение источников, что обеспечивает условие стартового напряжения конвертера $U_{\text{старт}} \geq 330$ мВ. Видно, что биоэлектрокаталитический ферментативный механизм окисления этанола бактериальной флорой дает значительное увеличение анодного тока по сравнению с контрольным состоянием.

Мощностные характеристики для одиночного и последовательно включенных БТЭ приведены на рис. 6. Как видим, последовательное включение БТЭ приводит к росту мощности, обусловленному ростом генерируемого напряжения.

Циклограмма выходных параметров накопителя при накопительной емкости 100 мкФ показана на рис. 7. Из рисунка видно, что выходной накопительный конденсатор в 100 мкФ за время порядка 13 мин заряжался до рабочего напряжения 3.1 В. При этом время хранения заряда до начала саморазряда за счет внутренних утечек составляло ~5 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрирована работоспособность макета комплекса накопителя энергии “БТЭ—конвертер—конденсатор”, позволяющего преобразовывать низковольтное входное напряжение от нестабильного источника энергии до стандартного рабочего напряжения, используемого в радиоаппаратуре. Показано, что процесс накопления энергии существенно зависит от емкости конечного накопителя и от характера по-

требления энергии. Разработанная схема может использоваться для других нестабильных источников энергии.

В настоящее время маломощные и долгоживущие источники электрического питания требуются целому классу устройств в телекоммуникационной и биомедицинской сфере. Традиционные химические источники обладают высокой мощностью, но при этом срок службы не превышает 5 лет.

Высокоэффективные, маломощные системы сбора энергии из окружающей среды, совмещенные с “умным” зарядным устройством, значительно расширяют возможности прикладных разработок в различных областях науки, техники и медицины. Применение автономных системах микроэнергетики на основе сбора энергии из окружающей среды для питания микромощных электронных устройств устраняет необходимость в проводах и батареях питания, создавая возможности для существования цифровой экосистемы Интернета вещей.

Таким образом, создание новых восполняемых источников питания на основе систем с накоплением и аккумуляцией энергии в различных буферных устройствах является перспективной задачей, решение которой позволит создать новые продукты высокотехнологической отрасли экономики.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН и Института биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина РАН (тема № 0191-2019-0018) при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации и Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-1587.2022.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iliev N., Paprotny I.* // IEEE Sensors J. 2015. V. 15. № 10. P. 5971. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2015.2450742>
2. *De Souza R., Casisi M., Micheli D., Reini M.* // Energies. 2021. V. 14. № 17. P. 5338. <https://doi.org/10.3390/en14175338>
3. *Mitcheson P.D., Yeatman E.M., Rao G.K. et al.* // Proc. IEEE. 2008. V. 96. P. 1457. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2008.927494>
4. *Roy S., Tiang J.J., Roslee M.B. et al.* // Sensors. 2022. № 22. P. 424. <https://doi.org/10.3390/s22020424>
5. *Mosch M., Fischerauer G., Hoffmann D.* // Sensors. 2020. № 20. P. 2519. <https://doi.org/10.3390/s20092519>
6. *Paulraj I., Liang T.-F., Yang T.-S. et al.* // ACS Appl. Materials & Interfaces. 2021. V. 13. № 36. P. 42977. <https://doi.org/10.1021/acsmi.1c13968>
7. *Wang X.D.* // Nano Energy. 2012. V. 1. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.09.001>
8. *Sivasubramanian R., Vaithilingam C.A., Indra S.S. et al.* // Mater. Today Energy. 2021. V. 20. P. 100772. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100772>
9. *Vullers R.J.M., van Schaijk R., Doms I. et al.* // Solid-State Electronics. 2009. V. 53. № 7. P. 684. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2008.12.011>
10. *Смирнов А.В., Горбачев И.А., Горбунова А.В. и др.* // Радиотехника. Наносистемы. Информационные технологии. 2020. Т.12. № 3. С. 313. <https://doi.org/10.17725/rensit.2020.12.313>
11. *Bullen R.A., Arnot T.C., Lakeman J.B., Walsh F.C.* // Biosensors and Bioelectronics. 2006. V. 21. № 15. P. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.01.030>
12. *Zheng S., Tang J., Lv D. et al.* // Adv. Mater. 2022. V. 34. № 4. P. 2106410. <https://doi.org/10.1002/adma.202106410>
13. *Armstrong T.* // Electronics World. 2010. V. 116. № 1894. P. 26.
14. *Wang H., Jasim A., Chen X.* // Appl. Energy. 2018. V. 212. P. 1083. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.12.125>
15. *Бабенко В.П., Бутюков В.К.* // РЭ. 2021. Т. 66. № 9. С. 907. <https://doi.org/10.31857/S0033849421090023>
16. *Вольфкович Ю.М.* // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 4. С. 197. <https://doi.org/10.31857/S0424857021040101>
17. *Решетиллов А.Н.* // Прикладная биохимия и микробиология. 2015. Т. 51. № 2. С. 268. <https://doi.org/10.7868/S055510991502018X>
18. *Willner I., Yan Y.-M., Willner B., Tel-Vered R.* // Fuel Cells. 2009. V. 9. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1002/fuce.200800115>
19. *Reshetilov A.N., Plekhanova Y.V., Tarasov S.E. et al.* // Appl. Biochemistry Microbiology. 2017. V. 53. № 1. P. 123. <https://doi.org/10.1134/S0003683817010161>
20. *Hanxun Qiu, Xuebin Han, Feilong Qiu et al.* // Appl. Surface Sci. 2016. V. 376. P. 261. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.018>
21. *Cheng L., Li X.-J., Li J. et al.* // New Carbon Mater. 2020. V. 36. № 6. P. 684. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(20\)60522-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60522-4)
22. *Wang Y.-H., Qiu H.-X., Wang Z. et al.* // New Carbon Mater. 2015. V. 30. № 3. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.045>
23. *Reshetilov A.N., Kitova A.E., Tarasov S.E. et al.* // Radiotekhnika, Nanosistemy, Informacionnye Tehnologii. 2020. V. 12. № 4. P. 471. <https://doi.org/10.17725/rensit.2020.12.471>
24. *Gorshenev V.N., Bibikov S.B., Novikov Yu.N.* // Rus. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. № 4. P. 603.
25. *Plekhanova Yu., Tarasov S., Kolesov V. et al.* // Membranes. 2018. V. 8. № 4. P. 99. <https://doi.org/10.3390/membranes8040099>