

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОДІВ РОСЛИННО-МІКРОБНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Симоненко Т.П., Зубченко Л.С.

КПІ ім. Ігоря Сікорського, symonenko.tetiana@iik.kpi.ua

Вступ. Серед глобальних проблем на порядку денному залишається криза енергетичної системи, яка практично повністю залежить від обмежених і непоновлюваних викопних палив. Існуючі технології отримання енергії з альтернативних джерел недосконалі і часто пов'язані з процесами трансформації екосистем і генеруванням специфічних відходів, які важко утилізувати. То ж, актуальним є пошук рішень, які б не мали цих недоліків [1].

В рослинно-мікробних паливних елементах (РМПЕ) відбувається перетворення сонячної енергії в електричну із залученням процесів фотосинтезу і взаємодії рослин з ґрунтовими мікроорганізмами прикореневої зони. РМПЕ є біоелектрохімічною системою, побудованою на основі хімічного паливного елемента, в якій як каталізatori окисно-відновних реакцій на електродах виступають електроактивні бактерії. Рослини в РМПЕ постачають органічні речовини для окиснення на анаеробному аноді, з'єднаному із зовнішнім електричним колом з аеробним катодом, на якому відбувається відновлення кисню. Енергію руху електронів між електродами РМПЕ можна використати для живлення різних споживачів.

Поширення РМПЕ обмежується низькою потужністю та високою питомою вартістю електричного струму. Вихідна потужність РМПЕ залежить від швидкості електродних напівреакцій, яку визначають технологічні параметри електродів [1, 2].

Метою роботи було проаналізувати існуючі наукові напрацювання щодо матеріалів і дизайну електродів в РМПЕ та визначити найбільш доцільні рішення для поточного використання і подальших досліджень.

Матеріали та методи. Порівняльний аналіз літературних джерел, присвячених огляду і дослідженню ефективності матеріалів електродів РМПЕ.

Результати та обговорення. Робота РМПЕ основана на здатності ряду видів бактерій до позаклітинного транспорту електронів через спеціалізовані білкові структури на поверхні клітин або за допомогою розчинних речовин-переносників ендogenousного й екзогенного походження. Так звані екзоелектрогенні бактерії в анаеробних умовах переносять електрони, вивільнені в ході розкладу органічних речовин, на позаклітинний твердотільний акцептор, яким в РМПЕ є розміщений у ґрунті анод. Взаємодія екзоелектрогенів з анодом є обов'язковою для функціонування РМПЕ [1, 3].

Також існують електротрофні бактерії, які здатні забирати електрони від позаклітинного твердотільного донора для синтетичних потреб клітини. Електротрофи розвиваються на поверхні катода в однокамерних РМПЕ, де катод розміщується в аеробній зоні ґрунту, або в двокамерних РМПЕ, де катод розміщується у відокремленій від анода камері за допомогою катіонпроникного сепаратора зі штучним культивуванням електротрофів, як правило, у рідкій культурі [4].

Описані групи бактерій взаємодіють з електродами у вигляді електроактивних біоплівки – мікробного угруповання у вигляді тривимірної структури зі скупчень бактеріальних клітин, оточених шаром екзополісахаридів. Утворення біоплівки дає змогу концентрувати клітини і поживні речовини із зовнішнього середовища. Але щільна і товста біоплівка діє як бар'єр для постачання свіжих субстратів до бактерій внутрішніх шарів або для взаємодії електроактивних бактерій зовнішніх шарів з поверхнею електрода, що загалом знижує продуктивність РМПЕ [3, 5].

Враховуючи особливості організації і життєдіяльності електроактивних бактерій, а також практичні аспекти РМПЕ як технології для отримання електричної енергії, до матеріалів для біоанодів і біокатодів висувають такі вимоги: 1) біосумісність, 2) висока електропровідність, 3) велика шорсткість і пористість для збільшення площі контакту електроактивних бактерій з електродами, 4) стійкість до біохімічних і фізико-хімічних впливів для тривалої роботи у ґрунті, 5) висока доступність і низька вартість [1, 4-6].

Матеріали біоанодів і біокатодів, які відповідають даним вимогам і широко використовуються в РМПЕ, можна розділити на такі групи: 1) металічні; 2) вуглецеві, отримані з вуглеводневих або синтетичних похідних; 3) вуглецеві, отримані з біомаси [5, 6].

Проведені дослідження з використанням різноманітних металів для біоелектродів в РМПЕ, включаючи мідь, цинк і титан. Проте єдиним металічним матеріалом, який повністю відповідає вимогам біосумісності, хімічної інертності та доступності, є нержавіюча сталь, яку використовують у вигляді сіток з розміром комірок порядку 1-0,1 мм [7, 8]. Нержавіюча сталь має найвищу провідність серед усіх зазначених груп електродних матеріалів – від 2-х разів вище, ніж у вуглецевих волокон, від 25-ти разів вище, ніж у графіту, і у близько 2,5 тис. разів вище, ніж у біовугілля [7, 9, 10]. Висока провідність нержавіючої сталі сприяє підвищенню продуктивності РМПЕ щонайменше в два рази (до 100 мВт/м²), ніж у разі використання вуглецевих матеріалів в подібних умовах, незважаючи на значно нижчу питому площу поверхні – для 1 м² сталеві сітки поверхня у близько 10 тис. разів менша, ніж для 1 м² вуглецевої тканини або графітової повсті [6, 7]. Площинна сітчаста будова з відносно великим розміром отворів, імовірно, сприяє інтенсивнішому масообміну між біоплівкою і ґрунтовим середовищем, що позитивно впливає на продуктивність РМПЕ [7]. Проте головною тенденцією розвитку технології залишається збільшення площі поверхні і кількості активних сайтів для ефективної взаємодії бактерій з електродами зі збереженням компактності установки. Ці задачі вирішуються використанням об'ємних електродів та/або можливістю модифікації поверхні каталізаторами, що важко реалізувати у випадку сіток з нержавіючої сталі, але можливо досягти з впровадженням вуглецевих матеріалів [5, 6]. В цьому разі сітка з нержавіючої сталі практично завжди використовується як колектор струму від об'ємних вуглецевих електродів [11].

В РМПЕ застосовується широкий набір вуглецевих матеріалів, які умовно можна поділити на: 1) отримані з вуглеводнів або синтетичних волокон і 2) отримані шляхом карбонізації біомаси. Розробки у сфері РМПЕ почалися лише

15 років тому, отже досі багато досліджень присвячено перевірці життєдіяльності цих систем. Як вуглецеві електроди використовують комерційно доступні, переважно, синтетичні матеріали, серед яких найпопулярнішими є графітована повсть, вуглецева тканина, графітові стрижні і пластини, вуглецеві волокна для збірки у формі щіток [1, 2]. Головним недоліком цих матеріалів є висока вартість – мінімум, в 2 рази вища, ніж для нержавіючої сталі, – яка обумовлена хімічно інтенсивним і енерговитратним процесом виготовлення (найчастіше шляхом карбонізації волокон поліакрилонітрилу за температур 800-1500 °С) і робить отримання струму в РМПЕ економічно недоцільним і екологічно невиправданим [5, 6, 12].

Альтернативою вважаються вуглецеві матеріали, отримані з біомаси (рослинних відходів, мулу стічних вод, хітину, шовкових коконів та ін.) в процесі піролізу – безкисневої обробки за температур 300-900 °С. В результаті піролізу отримують монолітну пористу структуру зі збереженням морфології вихідної сировини. Однозначною перевагою таких електродів є нижча вартість через використання дешевої сировини, простішого і менш енергоємного процесу її обробки. Варіації в типі біомаси, способах її попередньої підготовки і температурного режиму піролізу дають змогу отримати матеріали із заданими параметрами, наприклад, з оптимальним для інтенсивного масообміну в товщі електрода розміром пор [5, 6]. Унікальним для вуглецевих електродів з біомаси є природна присутність гетероатомів макро- і мікроелементів як каталітичних центрів окисно-відновних реакцій, вміст яких також можна регулювати підбором сировини і параметрів її обробки. Проте через менший загальний вміст вуглецю провідність піролізного залишку на 2-3 порядки менша, ніж у карбонізованих синтетичних волокон, хоча в цьому разі продуктивність РМПЕ падає приблизно у 3-6 разів і становить ~ 10 мВт/м² [12]. Іншим недоліком отримання вуглецевих матеріалів з біомаси є відсутність універсальної технології обробки. Дещо легшим підходом є використання біомаси з розвиненою поверхнею, як каркасу для нанесення тонкого шару високопровідних вуглецевих нанотрубок, вуглецевого або графенового порошку, проте ефективність роботи таких електродів в РМПЕ не досліджено [5].

Повітряні катоди РМПЕ двокамерної конструкції без культивування електротрофних бактерій мають відмінну від біоанодів і біокатодів шарувату будову: шар каталізатора на підкладці з вуглецевої тканини або повсті з гідрофобним газодифузійним шаром політетрафторетилену з боку повітря. Каталізатор щільно прилягає до протонпроникної мембрани з боку анодної камери РМПЕ. Конструкція і матеріали для таких катодів відносно фіксовані, а дослідження спрямовані на оптимізацію кінетики реакції відновлення кисню шляхом пошуку ефективних і доступних каталізаторів [1, 5]. Відмежованість катоду від ґрунтової біоти дає змогу використовувати широкий ряд металічних і синтетичних каталізаторів без вимоги їх біосумісності, але є потреба в розробці дешевих і безпечних для довкілля альтернатив. Зокрема перспективними є каталізатори у вигляді порошку карбонізованої біомаси з природними або додатково введеними гетероатомами. Активність таких каталізаторів подібна або перевищує активність платинових каталізаторів в двокамерних мікробних

паливних елементах з повітряним катодом, що буде справджуватися і для РМПЕ подібної конструкції [5]. Проте найвища потужність таких систем поки перевищує найвищу потужність однокамерних установок лише в близько 2 рази ($\sim 200 \text{ мВт/м}^2$), що не виправдовує витрат на катіонпроникну мембрану і складний катод [12].

Висновки. За результатом аналізу запропонованих матеріалів електродів в РМПЕ можна підсумувати, що наразі найбільш доцільним матеріалом з точки зору доступності і відповідності технологічним вимогам є сітки з нержавіючої сталі для реалізації у однокамерних і двокамерних РМПЕ з біокатодом. Перспективним є дослідження в РМПЕ електродів, отриманих з біомаси, зокрема створення композитів з високо карбонізованих продуктів її піролізу на біокаркасі з розвиненою поверхнею. Варто приділяти увагу порівняльному аналізу обох груп матеріалів із визначенням їх внеску у вартість одиниці потужності, як основного показника життєздатності технології.

Список використаної літератури:

1. Chiranjeevi P., Yeruva D., Kumar A., et al. Plant-Microbial Fuel Cell Technology. *Microbial Electrochemical Technology*. 2018. P. 549–564.
2. Maddalwar S., Nayak K., Kumar M., Singh L. Plant microbial fuel cell: Opportunities, challenges, and prospects. *Bioresource Technology*. 2021. No341.
3. Yan X., Lee H., Li N., Wang X.. The micro-niche of exoelectrogens influences bioelectricity generation in bioelectrochemical systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. No 134.
3. Wetsler K., Sudirjo E., Buisman C., Strik D. Electricity generation by a plant microbial fuel cell with an integrated oxygen reducing biocathode. *Applied Energy* 2015; 137:151–157.
4. Yang W., Chen S. Biomass-Derived Carbon for Electrode Fabrication in Microbial Fuel Cells: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020; 59:6391–6404.
5. Yakoob A., Ibrahim M., Rodríguez-Couto S. Development and modification of materials to build cost-effective anodes for microbial fuel cells (MFCs): An overview. *Biochemical Engineering Journal*. 2020. No164.
6. Pamintuan K., Sanchez K. Power generation in a plant-microbial fuel cell assembly with graphite and stainless steel electrodes growing *Vigna Radiata*. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. No 703.
7. Widharyanti I., Hendrawan M., Christwardana M. Membraneless Plant Microbial Fuel Cell using Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) for Green Energy Generation and Biomass Production. *International Journal of Renewable Energy Development*,. 2020; 10:71–78.
8. Angelidis N., Wei C., Irving P. The electrical resistance response of continuous carbon fibre composite laminates to mechanical strain. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004; 10:1135–1147.
9. Gabhi R., Kirk D., Jia C. Preliminary investigation of electrical conductivity of monolithic biochar. *Carbon*. 2017; 116: 435–442.
10. Khudzari J., Garipey Y., Kurian J., et al. Effects of biochar anodes in rice plant microbial fuel cells on the production of bioelectricity, biomass, and methane. *Biochemical Engineering Journal*. 2019; 141:190–199.
11. Bezzola G. Integration of a microbial fuel cell into a green wall for greywater treatment. *Wädenswil: Zürcher Hochschule für angewandte Wissenschaften*. 2022. 40 p.