

# Mikrobna gorivna ćelija

---

**Grgurević, Filip**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:719994>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-29**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET**  
**BIOLOŠKI ODSJEK**

**MIKROBNA GORIVNA ČELIJA**  
**MICROBIAL FUEL CELL**  
**SEMINARSKI RAD**

Filip Grgurević

Preddiplomski studij biologije

(Undergraduate Study of Biology)

Mentor: prof. dr. sc. Jasna Hrenović

Zagreb, 2020.

## SADRŽAJ

UVOD.....	3
Usporedba gorivnih ćelija i mikrobnih gorivnih ćelija .....	5
Elektrokemijski aktivni biofilmovi.....	6
Transfer elektrona između biofilma i elektrode.....	7
Anoda .....	8
Anodni materijali .....	8
Interakcija biofilma i anode.....	10
Katodni katalizatori .....	10
Katodni materijali .....	12
Membrana .....	13
Nedostatci membrana.....	13
Tipovi membrana .....	15
Praktična primjena mikrobnih gorivnih ćelija .....	16
Literatura .....	17
Sažetak.....	18
Summary .....	18

## UVOD

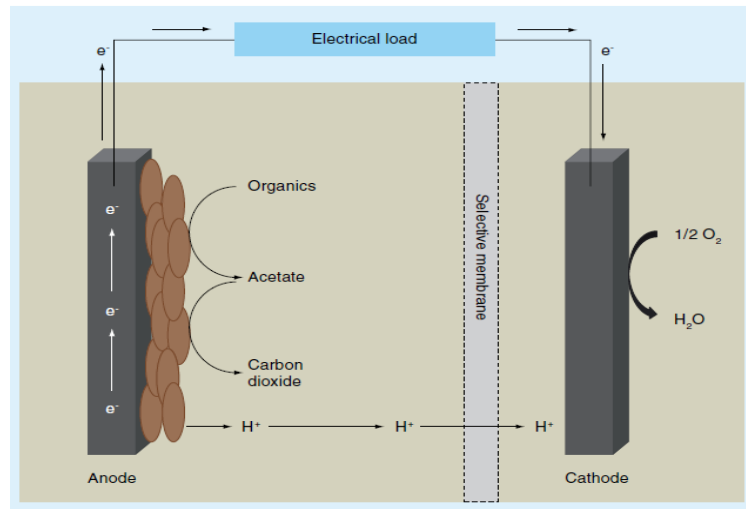
Mikrobne gorivne ćelije (eng. *microbial fuel cell*, MFC) zanimljiva su tehnologija u razvoju koja nudi mogućnost dobivanja energije pročišćavanjem otpadnih voda (Slika 1.). Oba aspekta, dobivanje energije i pročišćavanje otpadnih voda, sve su važnija s obzirom da su potražnja energije, a i zagađenje okoliša sve veći (Gude, 2016).

Mikrobne gorivne ćelije koriste biološku katalitičku redoks aktivnost zajedno s klasičnim abiotskim reakcijama. Zbog korištenja živih organizama u tim reakcijama ovi sustavi su kompleksniji od elektrokemijskih sustava. Glavne razlike mikrobne gorivne ćelije i konvencionalnih elektrokemijskih sustava (primjerice, baterije, gorivne ćelije) su: elektrokatalizator na anodi je biotički, optimalna temperatura je sobna, radi pri neutralnim pH-uvjetima, gorivo je kompleksna biomasa (otpadne vode) i ekološki je prihvatljivo (Santoro i *sur.*, 2017).

Od začetka ideje 1911. godine pa do danas razvilo se shvaćanje mehanizama za transfer elektrona te su se razvila učinkovita biokatalizirajuća sučelja i novi, jeftiniji i izdržljiviji materijali za elektrode. Sve to je rezultiralo jeftinijim i učinkovitijim mikrobnim gorivnim ćelijama (Santoro i *sur.*, 2017).

Međutim, MFC i dalje nije spreman za industrijsku razinu zbog brojnih izazova koji još nisu riješeni. Kao prvo, kad se koriste kompleksne industrijske vode kinetika elektrokemijski aktivnih bakterija ostaje slaba. Također, interakcija bakterija i elektrode nije u potpunosti shvaćena, kao ni privlačenje bakterija prema elektrodama i formacija biofilmova. Jedan od najvećih izazova ove tehnologije reakcija je redukcije kisika zbog svojeg visokog potencijala i slabe kinetike te u većini slučajeva predstavlja ograničavajući faktor za proizvodnju energije (Santoro i *sur.*, 2017).

MFC je pokazao mogućnost da iz nekoliko organskih spojeva, koji dolaze iz gradskih i industrijskih otpadnih voda, proizvodi struju i razgrađuje polutante, čime se otvara mogućnost pročišćavanja vode s pozitivnim energetske budžetom (Gude, 2016).



**Slika 1.** Pojednostavljena shema mikrobne gorivne ćelije (Preuzeto iz Franks i sur., 2010.)

## Usporedba gorivnih ćelija i mikrobnih gorivnih ćelija

Postoje različiti tipovi gorivnih ćelija koji se klasificiraju prema funkciji korištenih elektrolita. Korišteni elektrolit i elektroda uvjetuju optimalnu temperaturu rada gdje se temperature od 60°C do 200°C smatraju niske, a od 600°C do 1000°C visoke. Naravno, svaki tip gorivnih ćelija ima svoje prednosti i mane. Gorivne ćelije koje rade pri visokim temperaturama nemaju potrebu za dragocjenim metalima i višak topline može se iskoristiti, čime se povećava učinkovitost, međutim, potrebna visoka temperatura znači sporo pokretanje. S druge strane, gorivne ćelije bazirane na protonskoj izmjeni mogu raditi pri relativno niskim temperaturama, međutim, za to su im potrebni dragocjeni metali kao katalizatori reakcija (Santoro i *sur.*, 2017).

Ove gorivne ćelije obično imaju jednu ili više mana koje umanjuju isplativost, poput visoke temperature, visokih troškova i veoma kiselog medija. U usporedbi s njima biološke gorivne ćelije rade pri neutralnom pH, sobnim temperaturama i tlaku, za katalizatore mogu koristiti jeftine materijale te im gorivo može biti kompleksni organski otpad (otpadne vode, urin, itd.) (Santoro i *sur.*, 2017).

Biološke gorivne ćelije uređaji su koji pretvaraju kemijsku u električnu energiju preko elektrokemijskih reakcija koje uključuju biokemijske putove. Dije se na enzimatske i mikrobnog gorivne ćelije. U enzimatskim gorivnim ćelijama (EFC) selektivni enzimi obavljaju redoks reakcije i time stvaraju struju, dok u mikrobnim gorivnim ćelijama elektrokemijski aktivni mikrobi degradiraju organske tvari i proizvode elektricitet. Enzimi imaju bolje elektrokemijske katalitičke performanse, ali su manje izdržljivi u usporedbi s mikrobima i imaju kratak životni vijek. Također, enzimi imaju nekoliko prednosti naspram kemijskih katalizatora, poput biokompatibilnosti, veće transformacijske učinkovitosti, više aktivnosti u blagim uvjetima i veću specifičnu selektivnost. Zbog toga se mogu minijaturizirati i koristiti u implantatima ili u nosivim uređajima (Santoro i *sur.*, 2017).

S druge strane, mikrobnog gorivne ćelije koriste žive mikrobe što eliminira potrebu za izolacijom enzima jer mikrobi sami obnavljaju enzime potrebne za reakcije tijekom svog prirodnog životnog ciklusa. Također, to omogućuje odvijanje više reakcija u njihovim prirodnim uvjetima kao dio bakterijskog metabolizma, ali isto tako znači i da MFC ima sporije reakcijsko vrijeme. Suprotno enzimatskim gorivnim ćelijama mikrobnog se zamišlja u konceptu primjene na velikoj skali za čišćenje industrijskih i komunalnih otpadnih voda (Santoro i *sur.*, 2017).

## Elektrokemijski aktivni biofilmovi

Elektrokemijski aktivne biofilme pronalazimo u raznim prirodnim ekosustavima poput tla, sedimenata morske i slatke vode kao i u okolišima bogatim mikrobima poput kanalizacije i industrijske otpadne vode. Biofilmovi u MFC-u se dijele na čiste i mješovite kulture. Teško je uspoređivati različite biofilme i bakterijske vrste kao i razlike između čistih i mješovitih kultura zbog različitog dizajna mikrobnih gorivnih ćelija. Osim toga, drugi dijelovi MFC-a (odabir materijala anode i katode, katodni katalizatori, itd.) mnogo više utječu na performanse od odabira pojedinih vrsta bakterija (Franks i *sur.*, 2010). Čiste kulture mnogo su bolje za istraživanje mehanizama elektrokemijski aktivnih bakterija, međutim, ne mogu se sve bakterije koje su pronađene u elektrokemijski aktivnim biofilmovima izolirati. Za praktičnu primjenu koristit će se mješovite kulture zbog njihove fleksibilnosti, stoga će buduća istraživanja biti usmjerena k razumijevanju interakcija unutar biofilma (Li i *sur.*, 2018).

Biofilm s mješovitom kulturom trebao bi biti sinergijska zajednica gdje svaka vrsta ima određenu ulogu u ciklusu nutrijenata. U dijelu biofilma koji se nalazi na anodi moraju biti elektrogene bakterije s učinkovitim izvanstaničnim transferom elektrona. Bakterije udaljenije od anode (vanjski slojevi biofilma) ne moraju biti elektrogene već mogu pomagati u probavi nutrijenata i obrani. Biofilm pomoću *quorum sensinga* može regrutirati nove vrste. One ponekad odmah daju prednost zajednici, a ponekad se prednost vidi tek kasnije, na primjer kad biofilm dođe u kontakt sa štetnim okolišnim čimbenicima (Li i *sur.*, 2018).

U biofilmovima s mješovitom kulturom moguće je poticati razvoj specifičnih elektrokemijski aktivnih vrsta koristeći dvije glavne strategije: aklimatizacija inokulata i transplantacija uzastopnih generacija elektrokemijski aktivnih filmova (Santoro i *sur.*, 2017).

Aklimatizacijom inokulata potiče se razvoj vrsta već prisutnih u inokulatu. To se može postići dodavanjem esencijalnih nutrijenata, anaerobnim uvjetima, eliminacijom mikrobnih grupa fizičkim (ultrazvuk, temperatura) i kemijskim (antibiotici, fungicidi) metodama i kemijskom modifikacijom inokulata (pH, konduktivnost) (Santoro i *sur.*, 2017).

Transplantacija uzastopnih generacija elektrokemijski aktivnih biofilmova tehnika je kultivacije biofilmova na čvrstim konduktivnim podlogama (elektrode). Mogu se koristiti zajednice prikupljene iz prirodnog staništa ili već kolonizirane na elektrodi. Ovom tehnikom

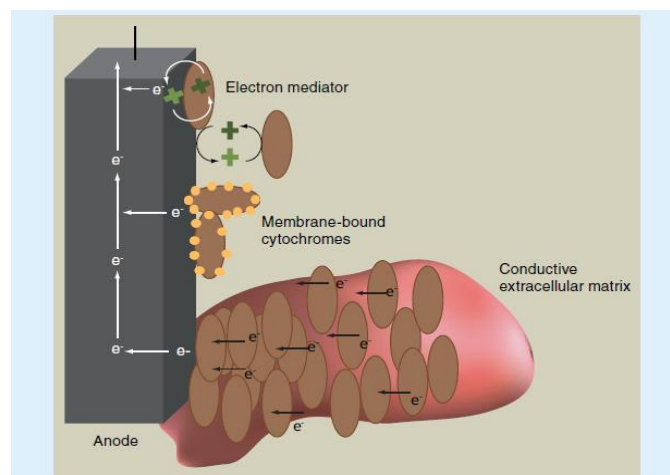
eliminiraju se bakterije koje nisu elektrokemijski aktivne i planktonske bakterije (Santoro i sur., 2017).

Elektrokemijski aktivni mikrobi mogu biti bakterije, arheje ili gljivice. Najčešće se koriste bakterije, a najzastupljeniji rodovi koji se nalaze u biofilmovima MFC-a su *Pseudomonas* i *Geobacter* (Sharma i Kundu, 2010).

## Transfer elektrona između biofilma i elektrode

Transfer elektrona između elektrokemijski aktivnih bakterija u biofilmu i elektrode može biti direktan i indirektan. Indirektan prijenos uključuje medijatore ili oksidaciju na elektrodi nusprodukata bakterijskog metabolizma. Mnoge bakterije mogu proizvesti vlastite redoks medijatore poput piocijanina ili kvinona. Bakterije koje ne mogu proizvoditi vlastite medijatore mogu koristiti medijatore drugih vrsta (Franks i sur., 2010).

Direktni transfer elektrona se događa između vanjske membrane bakterije i anode. Prijenos vrše citokrom c membranski proteini. Čitav mehanizam prijenosa preko citokrom c proteina opisan je u vrste *G. sulfurreducens* u eksperimentima s mutantima za gen koji kodira citokrom c proteine. Također, postoji i mehanizam direktnog prijenosa preko konduktivnih pila. Još uvijek nisu razjašnjeni mehanizmi prijenosa elektrona u biofilmovima mješovitih kultura (Santoro i sur., 2017).



**Slika 2.** Tipovi transfera elektrona između biofilma i anode (Preuzeto iz Franks i sur., 2010.)



## Anoda

### Anodni materijali

Različiti materijali mogu se koristiti kao anodne elektrode uz uvjet da imaju karakteristike koje pomažu uspostavljanju interakcija biofilma i elektrode. Najvažnije su: električna provodljivost, otpornost na koroziju, visoka mehanička snaga, veliki omjer površine i volumena, biokompatibilnost, ekološka prihvatljivost i niska cijena. Dvije glavne skupine materijala koje posjeduju spomenute karakteristike su metalni i karbonski materijali. Komercijalno dostupni karbonski materijali su: karbonska tkanina, karbonska četka, karbonski štap, karbonska mreža, karbonski veo, karbon-papir, karbonski filc, granulirani aktivirani ugljen, granulirani grafit, karbonizirani karton, grafitna ploča i retikulirani staklasti ugljen. Komercijalno dostupni metalni materijali su: pločica nehrđajućeg čelika, mrežica nehrđajućeg čelika, četka za ribanje od nehrđajućeg čelika, srebrna ploča, nikalna ploča, brončana ploča, zlatna ploča i titanijska ploča (Santoro i *sur.*, 2017).

Karbonska tkanina vrlo je čest anodni materijal u mikrobnim gorivnim ćelijama. Zbog velike fleksibilnosti i mehaničke snage od karbonske tkanine mogu se praviti kompleksne 3D strukture. Također ima veliku površinu i visoku poroznost, kao i veliku električnu provodljivost. Glavni nedostatak ovog materijala njegova je visoka cijena (Santoro i *sur.*, 2017).

Karbonska četka ima titanijsku jezgru u koju su upletena karbonska vlakna. Titanijska jezgra ima veliku električnu provodljivost, a karbonska vlakna imaju veliki omjer površine i volumena. Glavni nedostatak ponovno je visoka cijena zbog titanijske jezgre (Santoro i *sur.*, 2017).

Karbonski štapovi zbog male površine ne koriste se kao anode već kao sakupljači struje (Santoro i *sur.*, 2017).

Karbonska mrežica ima nisku cijenu, ali i relativno malu električnu provodljivost, malu poroznost, kao i nisku mehaničku snagu koja dovodi do smanjene izdržljivosti. Ovaj materijal se također može sklapati u 3D strukture (Santoro i *sur.*, 2017).

Karbonski veo ima veliku električnu provodljivost i veliku poroznost, također je vrlo jeftin. Velika poroznost omogućava bakterijama koloniziranje biofilma iznutra. Materijal je jako krhak, ali se može sklapati u snažne i porozne 3D strukture (Santoro i *sur.*, 2017).

Karbon-papir većinom se koristi u laboratorijskim demonstracijama jer je skup i krhak (Santoro i *sur.*, 2017).

Karbonski filc ima veliku poroznost i električnu provodljivost. Velike pore, kao i u karbonskom velu, omogućuju bakterijama kolonizaciju iznutra. Mehanička snaga ovisi o debljini materijala. Cijena je relativno niska. Zbog svih ovih karakteristika karbonski filc često se koristi u mikrobnim gorivnim ćelijama (Santoro i *sur.*, 2017).

Granulirani aktivirani ugljen koristi se u anodama zbog svoje biokompatibilnosti i niske cijene. Međutim, zbog velike poroznosti ima malu električnu provodljivost, stoga se većinom koristi kao materijal za oblaganje, a ne kao zasebna anoda. S obzirom na to da se mora upakirati kako bi se povećala provodljivost, moguće je da dođe do začepjenja u protočnoj mikrobnj gorivnoj ćeliji. Zbog poroznosti sveukupna površina materijala je velika, ali nije sva dostupna za kolonizaciju jer je perforirana u nanoskali. Velika površina pomaže u adsorpciji organskih zagađivača ili teških metala što se može iskoristiti za dodatno pročišćavanje otpadnih voda. Obično se koristi s karbonskim štapom kao sakupljač struje (Santoro i *sur.*, 2017).

Granulirani grafit ima slična svojstva kao i granulirani aktivirani ugljen, ali ima puno manju površinu i veću električnu provodljivost. Također se koristi kao materijal za oblaganje, a ne kao zasebna anoda (Santoro i *sur.*, 2017).

Karbonizirani karton sastavljen je od jednoslojnog valovitog kartona napravljenog od recikliranog papira podvrgnutog toplinskom tretmanu od 1000°C na 1 sat u inertnoj atmosferi. Nakon toga spaja se na rigidnu potporu. Ima veliku električnu provodljivost, poroznost i nisku cijenu (Santoro i *sur.*, 2017).

Grafitna ploča ima veliku električnu provodljivost, ali malu površinu. Također ima visoku mehaničku snagu i nisku cijenu zbog čega se često koristi kao potpora (Santoro i *sur.*, 2017).

Retikulirani staklasti ugljen ima vrlo veliku provodljivost i veliku poroznost čime dopušta biofilmu da prodre kroz cijelu strukturu i kolonizira čitavu elektrodu. Nažalost, materijal je jako krhak i preskup da bi se koristio u mikrobnim gorivnim ćelijama (Santoro i *sur.*, 2017).

Od metalnih materijala koji se koriste, nehrđajući čelik u raznim oblicima (pločica, mreža, četka za ribanje) ima veliku električnu provodljivost, robustan je i jeftin. Osim

nehrđajućeg čelika, mogu se koristiti i bronca, nikal, srebro, zlato i titanij. Međutim, bronca i nikal mogu biti otrovni za mikrobe (Santoro i *sur.*, 2017).

## Interakcija biofilma i anode

Površinska svojstva anode, pogotovo njena kemija i morfologija, imaju glavnu ulogu u interakciji biofilma i elektrode. Postoje tri razine utjecaja: na jednostaničnoj razini, na razini biofilma i na razini cijelog sustava (Santoro i *sur.*, 2017).

Interakcija biofilma i anode na jednostaničnoj razini se može poboljšati promjenom kemijskih svojstava površine kao što su površinski naboj (pozitivan naboj je preferiran), hidrofilitnost ili hidrofobnost (hidrofilitnost se preferira), dodatkom kisikovih i dušikovih funkcionalnih skupina i nepokretnim medijatorima. Može se utjecati i promjenom površinske morfologije. Neki tretmani poput površinskih premazivanja, elektrokemijskih i toplinskih tretmana, u isto vrijeme utječu i na kemijska i na morfološka svojstva. Ovakve modifikacije anode obično daju veću proizvodnju (Santoro i *sur.*, 2017).

Kao što je već ranije spomenuto jednu od glavnih uloga u interakciji biofilma i anode ima površinska morfologija same anode. Tendencija je da se ide prema 3D anodnim materijalima kako bi se povećala površina dostupna bakterijama za kolonizaciju. U teoriji bi povećanje površine trebalo dovesti do povećanja u proizvedenoj struji, međutim, istraživanja su pokazala da nema korelacije između ovih varijabli. Po tome se može zaključiti da sva dostupna površina nije kolonizirana, a mogući razlozi su: potrebno je više vremena za uspostavu biofilma ili je ograničen difuzni transport produkata i reaktanata (Santoro i *sur.*, 2017).

Na razini sustava važno je da se izbjegavaju začepljenja kako bi neometano cirkulirali reaktanti i produkti, što se osigurava dizajnom samog reaktora i čitavog sustava (Santoro i *sur.*, 2017).

## Katodni katalizatori

U mikrobnim gorivnim ćelijama najčešća limitirajuća reakcija je reakcija redukcije kisika. Nju se u neutralnom mediju, kakav nalazimo u MFC-u, može olakšati korištenjem abiotičkih katalizatora. Postoje tri skupine abiotičkih katalizatora: materijali na bazi platine,

metalni materijali bez platine na karbonskoj osnovi i karbonski materijali (Santoro i *sur.*, 2017).

Reakcije redukcije kisika koje uključuju abiotičke katalizatore su temeljito istražene. Mogu pratiti dva puta prijenosa elektrona; kiseli i alkalni. Kiseli put uključuje  $H^+$  ione, ima intermedijer  $H_2O_2$  i finalni produkt  $H_2O$ . U toj reakciji se prenosi sveukupno  $4e^-$ . Alkalni put uključuje  $OH^-$ , intermedijer  $HO_2^- + OH^-$  i završni produkt  $OH^-$ . I u ovoj se reakciji također prenosi sveukupno  $4e^-$ . Mehanizam prijenosa  $4e^-$  je preferiran jer se prenese dupla količina elektrona koristeći pola količine inače potrebnog reaktanta, tj. kisika. Međutim, mikrobne gorivne ćelije rade pri neutralnom pH koji je loš za prijenos elektrona jer ima najmanju koncentraciju  $H^+$  i  $OH^-$  iona, za razliku od tradicionalnih kemijskih ćelija koje rade u kiselim ili alkalnim uvjetima. Također, još uvijek nije sigurno koji točno put prijenosa elektrona mikrobne gorivne ćelije prate (Santoro i *sur.*, 2017). Pronađene su veće koncentracije  $OH^-$  blizu katode što rezultira povišenim lokalnim pH na katodi i time dolazi do smanjenja performansi. Također se pokazalo da se ti gubitci mogu smanjiti korištenjem pufera. Naročito dobrim pokazao se  $NH_4^+$  zbog svojeg pKa i difuznosti (Popat i *sur.*, 2014).

Iako su performanse katalizatora na katodi dobro istražene, manji broj istraživanja je proučavao reakcijske mehanizme prijenosa elektrona. Svaki tip katalizatora olakšava različit put elektrona. Poznato je da platinasti katalizatori u neutralnom mediju olakšavaju direktni mehanizam prijenosa  $4e^-$  s vrlo malo proizvedenih intermedijera, dok karbonski materijali prate mehanizam prijenosa  $2e^-$  s puno više proizvedenih intermedijera (Santoro i *sur.*, 2017).

Mehanizam prijenosa elektrona na katalizatoru od metalnih materijala bez platine na karbonskoj osnovi još nije u potpunosti istražen. Najmanje istraženi su M-N-C katalizatori kojima još nije poznata ni struktura aktivnih mjesta kao ni kemija i geometrija. M u M-N-C označava prijelazni metal (Fe, Mn, Co, Ni, itd.). Smatra se da funkcionalnost dušika i specifični metal na površini upravljaju reakcijom redukcije kisika (Santoro i *sur.*, 2017). U istraživanju funkcije dušika i željeza u Fe-N-C katalizatorima, zaključeno je da je pirolni N odgovoran za prijenos  $2e^-$  koji reduciraju  $O_2$  u  $H_2O_2$ , a piridinski N za redukciju  $2e^-$  od  $H_2O_2$  u  $H_2O$ . Željezo može biti odgovorno: za direktan  $4e^-$  prijenos, za  $2 \times 2e^-$  reakciju (prijenos) na istom mjestu i za  $2e^-$  redukciju od  $H_2O_2$  u  $H_2O$  (Artyushkova i *sur.*, 2015).

S obzirom na to da se katalizatori bazirani na metalnim materijalima bez platine na karbonskoj osnovi sve više koriste u katodama mikrobnih gorivnih ćelija, bit će sve potrebni

buduća istraživanja mehanizama kako bi se mogla poboljšati njihova kinetika (Artyushkova i *sur.*, 2015).

## Katodni materijali

Dakle, postoje tri kategorije abiotičkih katalizatora koji se koriste u katodama mikrobnih gorivnih ćelija: materijali na bazi platine s  $4e^-$  mehanizmom prijenosa elektrona, karbonski materijali s  $2e^-$  mehanizmom i metalni materijali bez platine s kompleksnim mehanizmom transfera elektrona koji može biti  $2e^-$ ,  $2 \times 2e^-$  ili  $4e^-$ . Ovi katalizatori primjenjuju se na katode koje mogu biti od bilo kojeg materijala već spomenutog u poglavlju *Anodni materijali* (Santoro i *sur.*, 2017).

Materijali bazirani na platini dosad su najrasprostranjeniji katalizatori koji se koriste u već razvijenim tehnologijama poput direktne metanol gorivne ćelije. Međutim, ti katalizatori nisu jako isplativi u mikrobnim gorivnim ćelijama zbog velikih troškova i niske proizvedene struje. Također, prisustvo sumpornih aniona, koji se nalaze u otpadnim vodama, jako narušava izdržljivost platine te je poznato trovanje platinom zbog sumpora (Santoro i *sur.*, 2017).

Suprotno njima, karbonski materijali imaju nisku cijenu i stabilne performanse. Većinom se koriste materijali bazirani na grafenu, aktivni ugljen, karbonski nanotubuli, karbonska nanovlakna i jednostavni i modificirani crni ugljen. Od njih najčešće se koristi aktivni ugljen. Različita površinska kemija i poroznost, kao i toplinski tretman mogu utjecati na performanse katalizatora. Slaba provodljivost aktivnog ugljena može se poboljšati dodatkom malog postotka crnog ugljena. Također, korištenje katoda s aktivnim ugljenom dulje od godinu dana rezultiralo je relativnom stabilnosti u proizvodnji što pokazuje izdržljivost materijala u nepovoljnim uvjetima otpadnih voda (Santoro i *sur.*, 2017).

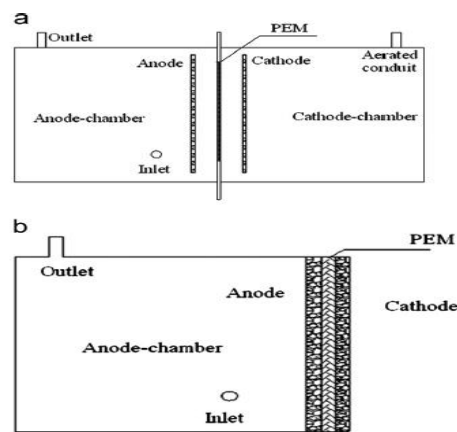
Posljednja kategorija su katalizatori metalnih materijala bez platine na karbonskoj osnovi. Dobivaju se miješanjem metalnih soli i organskih prekursora bogatih u dušiku i ugljiku. U procesu proizvodnje katalizatora koriste se visoke temperature pri kojima se događa piroliza. Morfologija se može oblikovati predloškom od silike. M-N-C katalizatori su zanimljivi jer pokazuju bolje performanse u usporedbi s katalizatorima na bazi platine u teško zagađenim uvjetima mikrobnih gorivnih ćelija, dok su istovremeno dosta jeftiniji. Performanse ovise o korištenom organskom prekursoru i metalu, a istraživanja pokazuju da je željezo najbolje. Posljednjih godina sve se češće koriste M-N-C katalizatori na katodama od

aktivnog ugljena koji su pokazali jako dobre performanse. Također se pokazalo da se gubici u proizvodnji koji nastaju kao posljedica dugotrajnog korištenja mogu umanjiti čišćenjem katode HCl-om što upućuje na to da anorgansko i organsko onečišćenje katode utječe na proizvodnju (Santoro i *sur.*, 2017).

## Membrana

### Nedostatci membrana

Mikrobne gorivne ćelije mogu se sastojati od jedne ili dvije komore (Slika 3.). MFC s dvije komore ima anaerobnu anodnu komoru u kojoj je supstrat i jednu prozračenu katodnu komoru gdje se odvija reakcija redukcije kisika. MFC s jednom komorom ima samo anodnu komoru, a katoda se nalazi izvan u doticaju sa zrakom. Obično se anoda i katoda nalaze svaka na svojoj strani membrane (Chang i *sur.*, 2020).



**Slika 3.** a) MFC s dvije komore, b) MFC s jednom komorom (Preuzeto iz Leong i *sur.*, 2013.)

Membrane imaju nekoliko nedostataka koji dovode do smanjenja performansi: membranski otpor, difuzija kisika, prijelaz supstrata, onečišćenje i razdvajanje pH (Leong i *sur.*, 2013).

Visoki membranski otpor loše utječe na performanse MFC-a jer ometa difuziju protona od anode prema katodi što dovodi do slabe struje. Porozne membrane imaju niski membranski otpor, međutim, one omogućuju difuziju kisika prema anodi i prijelaz supstrata prema katodi što ponovno negativno utječe na proizvodnju. Umjesto njih mogu se koristiti konduktivne membrane koje dopuštaju prijenos iona i u isto vrijeme imaju niski membranski otpor (Leong i *sur.*, 2013).

Difuzija kisika iz katodne komore u anodnu negativno utječe na performanse MFC-a tako što potiče metabolizam aerobnih bakterija i u isto vrijeme je bolji elektron akceptor od anode, stoga joj konkurira. Ovo je najveći problem mikrobnih gorivnih ćelija bez membrane jer u njima kisik slobodno difundira. Zasad ne postoji membranski materijal koji bi u potpunosti zaustavio difuziju kisika, stoga je potrebno što više je smanjiti. Također se može koristiti cistein koji veže kisik i stvara disulfidne dimere čime miče kisik iz sustava (Leong i *sur.*, 2013).

Prijelaz supstrata iz anodne u katodnu komoru uzrokuje stvaranje biofilma aerobnih bakterija na katodi što se zove onečišćenje katode (*biofouling*). Aerobne bakterije oksidiraju supstrat i oslobađaju elektrone koji potiču reakciju redukcije kisika te time u početku poboljšavaju proizvodnju MFC-a. Međutim, tijekom duljeg rada performanse drastično padaju jer se zbog sve većeg biofilma smanjuje difuzija kisika do katode te se smanjuje i broj slobodnih aktivnih mjesta na katodi. Zbog toga se prijelaz supstrata mora izbjegavati (Leong i *sur.*, 2013).

Onečišćenje membrane obično se događa na strani okrenutoj prema anodnoj komori gdje se nalazi supstrat. Razvija se nehomogeni biofilm u kojem aerobne bakterije koriste kisik koji difundira kroz membranu i time stvaraju negativnu koncentraciju kisika u anodnoj komori zbog čega još više kisika difundira preko membrane. Također se sprječava prijelaz iona što povećava membranski otpor i dovodi do razdvajanja pH. Postoje dva načina sprječavanja onečišćenja membrane: antimikrobni i antiadhezijski. Antimikrobni način podrazumijeva biocide poput srebra i bakra koji ubijaju bakterije na membrani, ali postoji rizik curenja biocida u anodnu komoru gdje mogu oštetiti ili u potpunosti uništiti biofilm na anodi. Antiadhezijski način mijenja hidrofilnost ili naboj površine membrane zbog čega se stanice ne mogu uhvatiti za površinu, međutim, ovaj način ne može neutralizirati onečišćenje kad jednom započne. Zbog toga se obično koristi neka kombinacija oba pristupa kako bi se spriječilo onečišćenje membrane (Leong i *sur.*, 2013).

Membrane koje smanjuju difuziju kisika i prijelaz supstrata obično uzrokuju i razdvajanje pH pri čemu anolit postaje sve kiseliji, a katolit sve alkalniji. Kiseliji uvjeti u anodnoj komori potiskuju oksidacijsku aktivnost bakterija i time se stvara još manje protona koji mogu preći u katodnu komoru kako bi nadomjestili protone potrošene u reakciji redukcije kisika. Optimalni pH anolita je oko 7, dok je optimalni pH katolita oko 9 jer reakcija redukcije kisika, koja je jedna od ograničavajućih čimbenika, preferira alkalnije uvjete. Optimalni pH uvjeti se održavaju puferima, najčešće bikarbonatnim i fosfatnim. Preferira se

korištenje amonijevog hidroksida u anolitu jer se nakon prijenosa protona prema katodi pretvara u amonijak (Leong i sur., 2013).

## Tipovi membrana

Struktura i izbor materijala za membranu jako utječu na performanse i cjelokupni trošak MFC-a te je potrebno pronaći materijal s optimalnom kombinacijom visokih performansi i niske cijene. Postoji nekoliko tipova membrana ovisno o materijalima koji se koriste: kation izmjenjivačke membrane, anion izmjenjivačke membrane i porozne membrane (Leong i sur., 2013).

Kation izmjenjivačke membrane (eng. *cation exchange membrane*, CEM) imaju niski membranski otpor i lagano propuštaju protone iz anolita u katolit. Općenito dosad najčešće je korišten materijal za membrane Nafion koji je CEM. Međutim, kation izmjenjivačke membrane također propušta supstrat, ima visoku stopu difuzije kisika i razdvaja se pH, što smanjuje performanse MFC-a. Nafion je dosta skup materijal, stoga se pokušava pronaći zamjena ili poboljšati mu svojstva tako da bude manje sklon onečišćenju te da otežava difuziju kisika i prijelaz supstrata (Leong i sur., 2013).

Anion izmjenjivačke membrane (eng. *anion exchange membrane*, AEM) također olakšavaju prijenos protona, pa se ne nakupljaju protoni u anodnoj komori i time se izbjegava razdvajanje pH. Pokazali su bolje performanse od CEM. Međutim, postoji puno veći prijelaz supstrata što dovodi do onečišćenja katode i smanjenja performansi (Leong i sur., 2013).

Porozne membrane su jeftine i imaju niski membranski otpor, ali propuštaju kisik i supstrat te se vrlo brzo onečiste. Zbog toga nisu pogodne za MFC (Leong i sur., 2013).

Zanimljiva skupina materijala je keramika koja se može koristiti i kao strukturni i kao membranski materijal. Isti principi proizvodnje koji rezultiraju u mnoštvu različitih keramičkih proizvoda, kao na primjer tip gline i kemijska kompozicija, poroznost koja se kontrolira temperaturom paljenja, glaziranje za neprobojnost, debljina i oblik, također se mogu primijeniti na MFC da bi se keramici dale osobine za određenu primjenu uključujući i mikrobnu kolonizaciju (Santoro i sur., 2017).

Postoje još i mikrobne gorivne ćelije bez membrana. Nekorištenjem membrana eliminiraju se mnogi problemi poput membranskog otpora, onečišćenja membrane i visokih troškova. Međutim, bez membrane ništa ne ometa difuziju kisika i prijelaz supstrata što dovodi do onečišćenja katode. MFC bez membrane nije isplativ kod dugotrajnih korištenja jer



mu performanse drastično padnu zbog prijelaza supstrata i difuzije kisika (Leong i *sur.*, 2013).

## Praktična primjena mikrobnog gorivnog ćelije

MFC tehnologija još se od začetka ideje smatra laboratorijskim kuriozitetom što je imalo i pozitivni i negativni učinak na njen razvoj. Pozitivno je to što se koristi kao znanstveni alat za shvaćanje mikrobnih, biokemijskih, elektrokemijskih i površinskih reakcija te kako se na njih može utjecati. Negativno je pak to što se ne smatra ozbiljnom tehnologijom za pročišćavanje otpadnih voda ili kao obnovljiv izvor energije zbog čega dobiva puno manja financijska ulaganja. Unatoč tome sve je više primjera implementacije MFC-a u raznim upotrebama (Santoro i *sur.*, 2017).

Nekoliko je grupa proučavalo pročišćavanje otpadnih voda MFC tehnologijom na industrijskoj razini. Sveučilište u Queenslandu napravilo je pilot projekt pročišćavanja vode iz lokalne pivovare pomoću MFC-a. također je proveden eksperiment u kojem je ekstrahirana energija iz MFC reaktora volumena 100L tako da su se punili i praznili vanjski ultrakondenzatori (Ge i *sur.*, 2015). U dva spomenuta primjera glavni je zadatak bilo pročišćavanje vode i detekcija spojeva, a ne proizvodnja energije.

EcoBot-I bio je prvi robot pogonjen MFC tehnologijom i mogao se kretati prema svjetlu. EcoBot-II je uz fototaksiju mogao slati i podatke o temperaturi. EcoBot-III prvi je primjer samoodrživog robota, mogao se sam napajati tako što je pumpom uzimao organske tvari iz okolne vode i pretvarao ih u struju pomoću mikrobnih gorivnih ćelija. Također je važan jer je dokazao da se MFC-ovi mogu umanjiti i slagati zajedno kako bi se povećala skala korištenja tehnologije (Santoro i *sur.*, 2017).

MFC također se može koristiti za napajanje okolišnih senzora poput meteoroloških bova, bežičnih temperaturnih senzora i drugih konvencionalnih okolišnih senzora. *Bill & Melinda Gates Foundation* razvija *Pee Power* vanjske zahode koji u isto vrijeme pročišćavaju otpadne vode i napajaju led svjetla. Namjeravaju ih koristiti u izbjegličkim kampovima i slamovima gdje su prisutni sanitarni i higijenski problemi kao i nedostatak osvjetljenja i sigurnosti. Ovo su primjeri koji dokazuju da se MFC tehnologija može koristiti na raznim skalama i u raznim primjenama (Santoro i *sur.*, 2017).

## Literatura

- Artyushkova, K., Serov, A., Rojas-Carbonell, S., & Atanassov, P. (2015). Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal-Nitrogen-Carbon Electrocatalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(46), 25917–25928. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07653>
- Chang, H., Zou, Y., Hu, R., Feng, H., Wu, H., Zhong, N., & Hu, J. (2020). Membrane applications for microbial energy conversion: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01032-7>
- Franks, A. E., Malvankar, N., & Nevin, K. P. (2010). Bacterial biofilms: The powerhouse of a microbial fuel cell. *Biofuels*, 1(4), 589–604. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.25>
- Ge, Z., Wu, L., Zhang, F., & He, Z. (2015). Energy extraction from a large-scale microbial fuel cell system treating municipal wastewater. *Journal of Power Sources*, 297, 260–264. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.105>
- Gude, V. G. (2016). Wastewater treatment in microbial fuel cells - An overview. *Journal of Cleaner Production*, 122, 287–307. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.022>
- Leong, J. X., Daud, W. R. W., Ghasemi, M., Liew, K. Ben, & Ismail, M. (2013). Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 575–587. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.052>
- Li, M., Zhou, M., Tian, X., Tan, C., McDaniel, C. T., Hassett, D. J., & Gu, T. (2018). Microbial fuel cell (MFC) power performance improvement through enhanced microbial electrogenicity. *Biotechnology Advances*, 36(4), 1316–1327. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.04.010>
- Popat, S. C., Ki, D., Young, M. N., Rittmann, B. E., & Torres, C. I. (2014). Buffer pKa and Transport Govern the Concentration Overpotential in Electrochemical Oxygen Reduction at Neutral pH. *ChemElectroChem*, 1(11), 1909–1915. <https://doi.org/10.1002/celec.201402058>
- Santoro, C., Arbizzani, C., Erable, B., & Ieropoulos, I. (2017). Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. *Journal of Power Sources*, 356, 225–244. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.109>
- Sharma, V., & Kundu, P. P. (2010). Biocatalysts in microbial fuel cells. *Enzyme and Microbial Technology*, 47(5), 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2010.07.001>

## Sažetak

Sa sve većom potrebom rješavanja dva velika svjetska problema: klimatske promijene i potrošnja fosilnih goriva, mikrobne gorivne ćelije obećavajuća su tehnologija koja može pomoći u obje situacije. MFC-ovi koriste elektrokemijski aktivne mikrobe kako bi preveli kemijsku energiju supstrata u električnu energiju. Na taj način pročišćavaju otpadne vode i proizvode čistu, ekološki prihvatljivu energiju. Industrijalizacija MFC-a još je uvijek nerazvijena zbog male proizvodnje energije i velikih troškova. Buduća istraživanja trebala bi se fokusirati na pronalazak jeftinijih materijala i povećanju učinkovitosti, kao i na detaljnijem shvaćanju točnih procesa koji se događaju na elektrodama.

## Summary

With an increasing need to solve two great world problems; climate change and fossil fuel depletion, microbial fuel cell is a promising technology that can help with both problems. MFC use electrochemically active microbes to turn chemical energy of substrate into electrical energy. This way they are able to purify wastewater and produce clean and ecofriendly energy. Future research should focus on finding cheaper materials and work on bettering the efficiency of MFC as well as further our understanding of processes that happen on electrodes.