

УДК: 57(091)

DOI: 10.25629/НС.2024.03.07

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОБНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Протасов В.Н.¹, Суботялов М.А.^{1,2}

¹Новосибирский государственный педагогический университет

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

Аннотация

В статье представлена история развития технологии микробных топливных элементов (МТЭ). Целью настоящего обзора является анализ развития микробных топливных элементов, начиная с начала XX века и заканчивая современным периодом. Представлены результаты о процессе становления и развития технологии микробных топливных элементов. Сфера альтернативной энергетики стала активно развиваться в настоящее время. Предпосылкой для этого послужили заявления многих исследователей о скорейшем исчерпывании таких природных ресурсов как нефть, уголь и природный газ, которые сейчас активно используются для получения электрической энергии путём их сжигания. Технология микробных топливных элементов является одним из направлений альтернативной энергетики, изучение и совершенствование которой является очень актуальным в настоящее время. В работе рассматривается историко-научный аспект развития технологии микробных топливных элементов, показан прогресс в конструировании микробных топливных элементов, выделены основные этапы развития данного направления. В наши дни исследования в данной области продолжаются.

Ключевые слова

всеобщая история, история науки, история техники, микробные топливные элементы, электрическая энергия, бактерии, биоэлектричество

Введение

Микробным топливным элементом (МТЭ) является биотехнологическое устройство, способное производить электрический ток, используя жизнедеятельность микроорганизмов [3]. Первые прототипы современных МТЭ появились в 2007 году и использовали бактериальные культуры для очистки сточных вод пивоваренного производства, однако изучение возможностей применения данной технологии началось в начале XX века.

Предпосылками создания микробных топливных элементов можно назвать работы выдающихся ученых Л. Гальвани и А. Вольта, которые своими опытами достоверно установили факт существования в живом теле электрических явлений. По мнению Н. В. Зеленецкого и соавторов [2], нет физиологического процесса в живом организме, который в той или иной форме не был бы связан с биоэлектрическими явлениями. Все процессы в живом организме подчинены именно возникновению и распределению в органах и тканях электрических токов разной силы. То же касается и микроскопических организмов – бактерий, одноклеточных водорослей, простейших и дрожжей. Последние и послужили инструментом для получения электричества в МТЭ на начальных этапах развития данной технологии.

Этапы развития

Как уже говорилось выше, впервые работы по исследованию электричества, полученного при помощи микроорганизмов, были проведены в начале XX века. Первым из значимых трудов в этой области стала работа английского учёного из британского микологического общества Майкла Крессе Поттера «Электрические эффекты, сопровождающие разложение органических соединений» [13]. Поттер в своей работе пишет, что использовал в качестве микроорганизмов обычные пекарские дрожжи (*Saccharomyces cerevisice*) и некоторые виды бактерий, которые выращивались на питательных средах. Химическое действие их жизненных процессов послужило основой для выработки электрической энергии способом, параллельным производству электромагнитного излучения с помощью обычного гальванического элемента. Устройство, созданное Поттером, представляло из себя стеклянную банку, содержащую пористый цилиндр. Одну и ту же питательную жидкость – раствор глюкозы – помещали в стеклянную банку и в пористый цилиндр, и вводилось два платиновых электрода, один в жидкость в банке, а другой в пористый цилиндр. Культуры микроорганизмов, при введении либо в жидкость в банке (внешняя жидкость), либо в пористый цилиндр (внутренняя жидкость), при подходящих условиях вызывали химическое действие, и устройство представляло собой специфический тип гальванического элемента (рисунок 1).



Рисунок 1 – Схема строения гальванического элемента, созданного Поттером

По мере того, как организмы начинали свою активность, и начиналась ферментация, регистрировалось постепенно возрастающее напряжение, причем повышение напряжения определялось концентрацией раствора глюкозы, температурой и количеством добавленных дрожжей (рисунок 2).

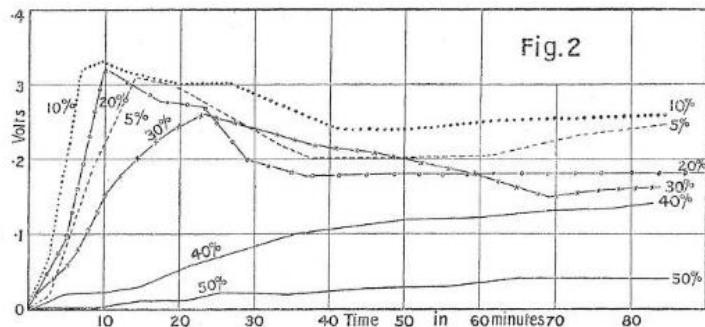


Рисунок 2 – Зависимость величины напряжения от концентрации глюкозы

Также Поттером было исследовано влияние на генерацию разности потенциалов количества дрожжей в субстрате, которое показало нелинейность роста напряжения и содержания дрожжей. Более того, слишком большое содержание этих микроорганизмов приводило к затуханию их электрогенной активности.

При отсоединении дрожжево-глюкозной ячейки и замене ее стандартной ячейкой по колебаниям гальванометра всегда обнаруживалось, что раствор глюкозы с дрожжами действует как цинк обычного гальванического элемента, ток в ячейке переходит от дрожжево-глюкозного раствора к раствору глюкозы. Таким образом впервые была зарегистрирована электрогенная активность микроорганизмов, и по мнению того же Поттера, технология получения биоэлектричества оказалась очень перспективным направлением исследований. Однако, данная работа осталась почти без внимания у других исследователей, и была забыта на некоторое время.

Следующий шаг в изучении электрогенетической активности микроорганизмов был сделан в 1931 г. Барнеттом Коэном [7] – американским бактериологом, родившийся в Российской империи. Коэн, экспериментируя с топливными элементами, соединил между собой множество маленьких (10 мл) бактериальных топливных элементов, которые генерировали в общей сложности биоэлектричество с силой тока 2 мА и напряжением 35 В, в то время как один элемент способен на генерацию напряжения около 0,5 В. Однако установка была настолько сложной, что не являлась практичным источником энергии. В то же время она послужила отправной основой, которая показала возможность комбинирования МТЭ для получения более высоких значений напряжения или силы тока.

Также Коэн обратил внимание, что низкая емкость отдельного микробного топливного элемента объясняется тем фактом, что в любой момент он плохо сбалансирован по отношению к электроактивным продуктам окисления-восстановления. Эта ситуация, по мнению Коэна, может быть решена лишь частично путем увеличения концентрации органических ингредиентов в среде и предотвращения доступа воздуха, а также путем введения в среду неорганических или органических веществ типа ферроцианида калия или бензохинона. По сути, Коэн в своей работе впервые показал возможность применения специальных молекул-переносчиков электрического заряда – «медиаторов», но механизм этого явления остался неясен.

Серьезные исследования в области микробных топливных элементов начались в середине 20 века. В 1960–70 годах появились первые работы, посвященные процессам, лежащим в основе генерации электричества бактериями.

Первой весомой работой в это время стал труд американского учёного Милтона Аллена: «Электродные процессы в органической химии» [5], посвящённая процессам окисления и восстановления органических веществ в электролизёрах при разных условиях. Аллен проводил опыты с органическими веществами, показывая возможность их использования в качестве электролитов. Помимо этого, им также были приведены технологические решения для установок, которые в последующие года были использованы при создании микробных топливных элементов нового типа, например, использование ионоселективных мембран.

Помимо Аллена к развитию технологии микробных топливных элементов приложили руку ряд ученых [8], которые использовали водород, полученный в результате ферментации глюкозы из *Clostridium butyricum*, в качестве реагента на аноде водородно-воздушного топливного элемента. Хотя их топливный элемент и работал, он, к сожалению, оказался ненадежным из-за нестабильного характера образования водорода микроорганизмами [8]. Над этой работой стали работать японские учёные [10], которые в 1976 г. привели ряд решений для стабилизации образования водорода, а уже через год те же исследователи представили новую конструкцию микробного топливного элемента [11].

Но, как и с Поттером, их работы были в значительной степени забыты до конца 1980-х годов. Именно тогда Питер Беннетт и его коллеги [6] из Колледжа Королевы Елизаветы (ныне Королевский колледж) в Лондоне вдохнули новую жизнь в эту тему, исследовав, спроектировав и создав второе поколение микробных топливных элементов (рисунок 3).

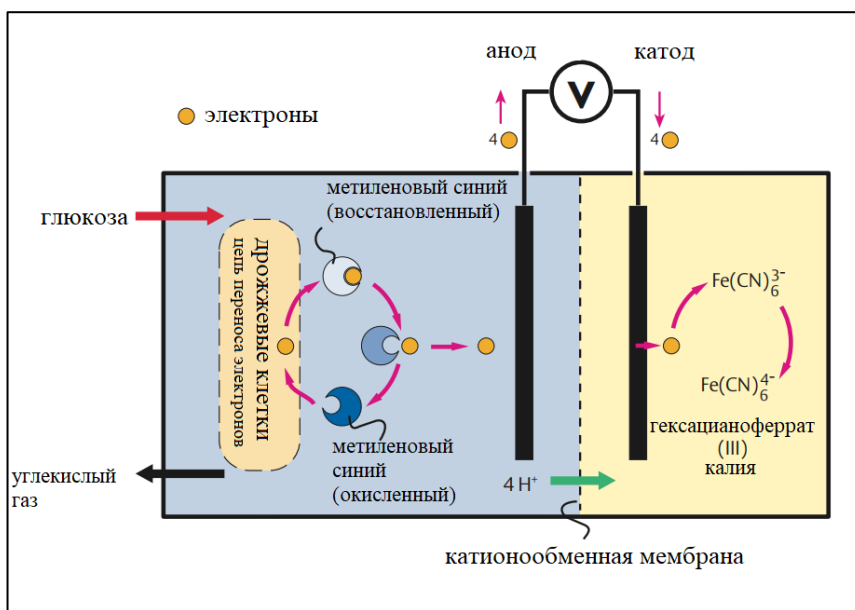


Рисунок 3 – Схема работы микробного топливного элемента, разработанного Беннеттом

Как видно из рисунка, в данном МТЭ учёные прибегли к применению переносчиков (таких как метиленовый синий). Это, несомненно, повысило эффективность топливных элементов, но вырабатываемый ток оставался небольшим. Причина этого заключалась в том, что передача электронов к электродам была неэффективной, и микроорганизмы лишь частично окисляли потребляемое ими органическое «топливо». Но, несмотря на вышеописанные проблемы, достижения команды Беннетта показали научному сообществу, что микробные топливные элементы могут быть полезной технологией. Беннетт с коллегами считал, что данная технология позволит бедным странам Африки решить проблему дефицита электроэнергии, однако использование МТЭ в странах третьего мира все еще находится на экспериментальной стадии из-за сложностей, связанных с упрощением конструкции настолько, чтобы позволить бедным сельским фермерам создавать их. В основном дороговизна изготовления и эксплуатации этих топливных элементов заключается в использовании недешёвых «медиаторов» для улавливания электронов из микроорганизмов.

Исследуя проблему передачи электронов из цепи переноса электронов к аноду, в 1990-х годах, Б. Х. Ким, исследователь из Корейского института науки и технологий [12], обнаружила, что определенные виды бактерий электрохимически активны и не требуют использования молекулы-медиатора для переноса электронов к электродам. Анаэробно выращенные клетки *Fe(III)*-восстанавливающей бактерии *Shewanella putrefaciens* штамма IR-1 были электрохимически активны с восстановительным потенциалом около 0,15 В. Бактерия росла не ферментативно на лактате, а в анодном отделении трехэлектродной электрохимической ячейки, используя лактат в качестве донора электронов, а электрод – в качестве акцептора электронов. Этим свойством обладало большое количество изолятов бактерий, восстанавливающих *Fe(III)*. Это первое наблюдение прямой электрохимической реакции в интактной бактериальной клетке, которая, как полагалось, возможна благодаря носителям электронов, расположенным на поверхности клетки бактерии, участвующим в восстановлении природного нерастворимого в воде акцептора электронов. Бактерий, которые способны осуществлять внеклеточный транспорт электронов, стали называть электрогенными. Таким образом, родился новый тип микробных топливных элементов, которые устранили использование дорогостоящих и иногда токсичных медиаторов.

Начало XXI в. для развития технологии микробных топливных элементов стало важной вехой в понимании механизмов передачи электронов от клетки бактерий на электрод ячейки. Так было вновь показано, что в анаэробных условиях электроны могут переноситься от цитоплазматической мембраны на электрод с помощью низкомолекулярных соединений, способных к обратимым реакциям окисления и восстановления [1]. Такие вещества были названы «шаттлы». Вскоре было обнаружено, что некоторые бактерии могут самостоятельно синтезировать молекулы-шаттлы в процессе своего метаболизма [14]. В 2005 г. учёными был открыт новый способ передачи электронов у *Geobacter sulfurreducens* – через электропроводные пилы, получившие название нанопроволок [15]. Уже в следующем году такой же механизм открыт и у другой бактерии, использующейся в МТЭ – *Shewanella oniedensis* [9].

Все эти работы позволили начать внедрение технологии уже в 2007 г., когда Университет Квинсленда, Австралия, завершил разработку прототипа МТЭ в сотрудничестве с Foster's Brewing. Прототип был призван преобразовывать сточные воды пивоварни в углекислый газ, чистую воду и электричество, которое частично использовалось для нужд самой пивоварни. В последующие годы аналогичные установки стали применяться и в других пивоварнях разных стран.

Отдельно стоит отметить модификацию микробного топливного элемента, которая впервые была создана в Нидерландах в 2008 г. [16]. Эта установка отличается от обычного МТЭ наличием растения, корни которого помещены в анодную камеру. Генерация биоэлектричества в такой установке возможна за счёт развития в прикорневой зоне растения – ризосфере – бактериального сообщества. Такая установка получила название растительно-микробный топливный элемент (РМТЭ) (рисунок 4).

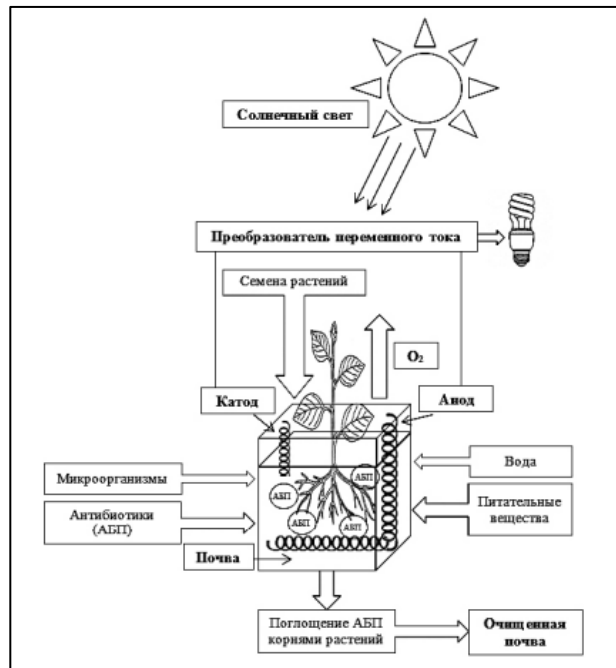


Рисунок 4 – Схема растительно-микробного топливного элемента [4]

В таком топливном элементе происходит взаимодействие бактерий и клеток корня растений, которые обогащают прикорневую зону органикой. Та, в свою очередь, активно окисляется бактериями, и таким образом решается проблема постоянного добавления извне питательной среды для обеспечения жизнедеятельности электрогенных бактерий в РМТЭ.

Второе десятилетие XXI в. характеризуется активным поиском новых субстратов, электрогенных бактерий и способов модернизации и оптимизации установок МТЭ и РМТЭ с целью масштабирования и, как следствие, удешевлением производства биоэлектричества. За эти годы произошло улучшение эффективности топливных элементов; разработаны новые типы микробных топливных элементов, обладающие более высокой стабильностью и способностью сохранять производительность на долгое время, а также расширены области применения данной технологии – не только генерация электроэнергии, но и очистка сточных вод предприятий. Над развитием технологии МТЭ работают и по сей день учёные из России, США, Австралии и Европы для обеспечения экологической и энергетической безопасности как своих стран, так и мира в целом.

Заключение

Рассмотрен историко-научный аспект развития технологии микробных топливных элементов, показана технологическая эволюция установок для получения биоэлектричества. На основе вышеописанного можно выделить несколько этапов развития данной технологии:

1. Этап: 1911–1930 гг. XX в. Исследования и разработки базовых принципов работы микробных топливных элементов.
2. Этап: 1960–1970 гг. Развитие технологии МТЭ благодаря созданию бактериальных культур.
3. Этап: 1980–2000 гг. Изучение механизмов генерации электрического тока, и активное создание новых типов МТЭ с устойчивыми характеристиками.
4. Этап: 2000 гг. – настоящее время. Совершенствование и удешевление производства МТЭ, начало внедрения технологии на производства.

Библиография

1. Дебабов В.Г. Микробный электросинтез // Биотехнология. 2017. Т. 33, № 3. С. 9–28.
2. Зеленевский Н.В., Васильев А.П., Логинова Л.К. Анатомия и физиология животных: учебник для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования. М.: Академия ИЦ, 2009. 230 с.
3. Мелконян К.К., Лазукин А.А. Электрогенез почвенного микробного топливного элемента при стимуляции внесением глюкозы // Молодой ученый. 2021. № 33(375). С. 81–84.
4. Тимофеева С.С., Стом Д.И., Ашаропова Д.О. Растительно-микробные топливные элементы: современное состояние и перспективы использования // XXI век. Техносферная безопасность. 2023. Т. 8, № 3(31). С. 307–323.
5. Электродные процессы в органической химии: научное издание / М. Аллен; пер. В.И. Данилкин; ред.: В.П. Машовцев, З.Н. Тимофеева. Л.: Гостеххимиздат, 1961. 180 с.
6. Bennetto H.P., Stirling J.L., Tanaka K., Vega C.A. Anodic reactions in microbial fuel cells // Biotechnology and Bioengineering. 1983. No 25(2). P. 559–568.
7. Cohen B. The Bacterial Culture as an Electrical Half-Cell // Journal of Bacteriology. 1931. Vol. 21, No 1. P. 18–19. [Электронный ресурс] URL: <https://jb.asm.org/content/21/1/18>.
8. Del Duca M.G., Friscoe J.M., Zurilla R.W. Developments in Industrial Microbiology // American Institute of Biological Sciences. 1963, No 4. P. 81–84.
9. Gorby Y.A., Yanina S., Mc Lean J.S. [et al.]. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oniedensis* strain MR-1 and other microorganisms // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2006. Vol. 103, No 30. P. 11358–11363.
10. Karube I., Matasunga T., Suzuki S., Tsuru S. Continuous hydrogen production by immobilized whole cells of *Clostridium butyricum* // Biochimica et Biophysica Acta. 1976. Vol. 24, No 2. P. 338–343.
11. Karube I., Matsunaga T., Tsuru S., Suzuki S. Biochemical cells utilizing immobilized cells of *Clostridium butyricum* // Biotechnology and Bioengineering. 1977, Vol. 19, No 11. P. 1727–1733.

12. Kim B.H. [et al.]. Direct electrode reaction of Fe (III)-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens* // *Journal of Microbiology and Biotechnology*. 1999. Vol. 9, No 2. P. 127–131.
13. Potter M.C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds // *Proceedings of the Royal Society of London. B. Biological Science*. 1911. Vol. 84. P. 260–276.
14. Rabaey K., Boon N., Höfte M., Verstraete W. Microbial phenazine production enhance electron transfer in biofuel cells // *Environmental Science & Technology*. 2005. Vol. 39, No 9. P. 3401–3408.
15. Requera G., Mc Carthy K.D., Mehta T. [et al.] Extra cellular electron transfer via microbial nanowires // *Nature*. 2005. No 435. P. 1098–1101.
16. Strik D.P., Hamelers H.V.M., Snel J.F., Buisman C.J. Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell // *International Journal of Energy Research*. 2008. Vol. 32, No 9. P. 870–876.

HISTORY OF THE DEVELOPMENT OF MICROBIAL FUEL CELL TECHNOLOGY

Protasov V.N.¹, Subotyalov M.A.^{1,2}

¹Novosibirsk State Pedagogical University

²Novosibirsk State University

Abstract

The article presents the history of the development of microbial fuel cell (MFC) technology. The purpose of this review is to analyze the development of microbial fuel cells, from the beginning of the 20th century to the modern period. Results on the process of formation and development of microbial fuel cell technology are presented. The field of alternative energy has begun to develop actively at present. The prerequisite for this was the statements of many researchers about the rapid depletion of natural resources such as oil, coal and natural gas, which are now actively used to generate electrical energy by burning them. Microbial fuel cell technology is one of the areas of alternative energy. Its study and improvement are very relevant at present. The paper examines the historical and scientific aspect of the development of microbial fuel cell technology, shows progress in the constructing of microbial fuel cells, and highlights the main stages in the development of this area. Research in this area continues today.

Key words

general history, history of science, history of technology, microbial fuel cells, electrical energy, bacteria, bioelectricity