

**О. І. Білий¹, О. В. Іщенко², В. Е. Діюк², Л. Д. Кістерська³,
О. Б. Логінова³, В. М. Ткач³**

¹Львівський національний університет ім. Івана Франка,
м. Львів, Україна

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, Україна

³Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
м. Київ, Україна

**pol@ism.kiev.ua*

Модифікування наночастинками металів вуглецевої тканини для мікробних паливних комірок

*Проведено електронно-мікроскопічне дослідження стану (розподілення за розмірами та елементний склад) наночастинок на основі Fe і Fe–Co на поверхні вуглецевого волокна, нанесених з колоїдних розчинів, хімічним осадженням і безпосереднім диспергуванням у плазмі. Досліджено роботу модифікованих наночастинок металів вуглецевих волокон як анодів у лабораторній двокамерній мікробно-анодній комірці паливного елемента на основі бактерій *Desulfuromonas acetoxidans*. Доведено доцільність практичного використання в анодах мікробних паливних комірок наночастинок Fe.*

Ключові слова: наночастинок Fe і Fe–Co, модифіковані вуглецеві волокна, мікробна паливна комірка.

ВСТУП

Мікробна паливна комірка (МПК) є пристроєм, який перетворює хімічну енергію в електричну за допомогою каталітичної реакції мікроорганізмів [1–10]. Цей екологічно чистий процес дозволяє здійснювати утилізацію харчових і сільськогосподарських рослинних відходів для отримання чистої електроенергії (або водню) і води. В даний час МПК використовують для виробництва електроенергії і одночасного очищення стічних вод, виробництва водню для паливних елементів, опріснення морської води, забезпечення стійких джерел енергії. Для роботи МПК може бути використано практично будь-яку органічну речовину, здатну до біологічного розкладання, зокрема кислоти, вуглеводи, білки, спирти і навіть відносно стійкі матеріали, такі як целюлоза. МПК “виробляють” електрику без виділення діоксиду вуглецю та інших забруднювачів атмосфери, що відбувається при спалюванні викопних видів палива, при цьому характеризуються значно більш високою ефективністю перетворення енергії (теоретично їх енергоефективність вища за 50 %), ніж стандартні двигуни внутрішнього згорання, коефіцієнт корисної дії яких обмежений згідно циклу Карно. Наприклад, одержання водню у паливному елементі у 8 разів більш продуктивно, ніж за звичайними технологіями виробництва водню [7].

Використання мікроорганізмів для виробництва електроенергії дозволяє реалізувати безперервний процес – бактерії самі себе відтворюють, тому продовжують “виробляти” електрику доки існує джерело їх живлення. Певним недоліком МПК є те, що вони можуть діяти тільки в м’яких умовах – при температурі 20–40 °С, а також при значеннях рН середовища близьких до 7. Ключові фактори для оптимального “виробництва” електрики за допомогою МПК – температура, відбір штамів мікроорганізмів, щільність клітин, концентрація субстрату і метаболітів, добре вивчені. На даний час вчені працюють над тим, щоб оптимізувати типи і комбінації бактерій і шляхи перенесення електрона в МПК.

Для того, щоб використовувати колонії бактерій для генерації електрики, потрібно зрозуміти, як бактерії транспортують електрони в зовнішнє середовище. На даний час достовірно описано механізм внутрішньоклітинного транспорту електронів через клітинну оболонку у зовнішнє середовище для двох типів залізо-дихаючих анаеробних бактерійних клітин *Shewanella oneidensis* та *Geobacter sulfurreducens*, який відбувається через білкові комплекси цитохроми MtrF, що сформовані на зовнішній стороні бактерійної мембрани і містять гем – сполуку протопорфірину з двовалентним залізом [11, 12]. Виходячи з отриманих даних, можна очікувати, що роботу МПК можна оптимізувати підбором електродів шляхом нанесення на них електропровідних плівок на основі заліза. Ось чому в біологічній сфері зростає інтерес до наночастинок металів.

Наночастинки здатні взаємодіяти з мікроорганізмами навіть при дуже низьких концентраціях. З одного боку, наночастинки Ag, Cu, Au виявляють антимікробну активність при близькому контакті з мікроорганізмами, з іншого боку, деякі мікроорганізми можуть використовувати здатність наночастинок більш ефективно передавати електрони акцепторам, особливо в анаеробному середовищі. Так, в [13] інкапсульовані наночастинки Pd, Ag, Fe і Cu було тестовано у процесі виробництва біоводню за допомогою *Clostridium butyricum*. Наночастинки Fe показали збільшення виходу біоводню на 113 % зі збереженням метаболічного шляху.

Підвищити ефективність роботи мікробних паливних комірок можна також шляхом вдосконалення електродних матеріалів, зокрема анода, за яким електрони через зовнішнє коло надходять у джерело навантаження. Традиційно для анода широко використовують такі матеріали, як гранули графіту, вуглецевий папір, вуглецева тканина і т. д. Застосування вуглецевих електродів для мікробних паливних комірок обумовлено їх дешевизною і можливістю використовувати в різних поживних середовищах для мікроорганізмів різного походження. Склад текстильних вуглецевих волокон є біосумісним із мікроорганізмами, що повинно сприяти ефективному транспортуванню і внутрішній колонізації вуглецевого волокна різноманітною мікрофлорою з утворенням біоплівки бактерій. Поєднання високої провідності анодів із вуглецевого волокна з їх модифікуванням наночастинками металів, які беруть участь в процесах дихання анаеробних бактерій, повинно збільшити кількість додаткових електронів у зовнішньому електричному колі і підвищити ефективність роботи комірки. Тому створення нових електродних матеріалів для біоенергетики на основі об’ємних модифікованих вуглецевих структур, що дозволяють здійснювати утилізацію харчових і сільськогосподарських рослинних відходів для отримання чистої електроенергії та води, є актуальним завданням.

Мета роботи – оцінити ефективність нових електродних матеріалів для генерації електричного струму на основі біоплівки бактерій *Desulfuromonas acetoxidans*, наявних на вуглецевих тканинах, модифікованих наночастинками металів.

Для виконання поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- розробити методи нанесення наночастинок металів на поверхню вуглецевого волокна;
- дослідити модифіковану наночастинами поверхню вуглецевого волокна методами растрової електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу;
- оцінити ефективність роботи електродних матеріалів у лабораторній мікробній паливній комірі.

ОБ'ЄКТИ Й МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У даній роботі як електродний матеріал використовували вуглецеву текстуровану тканину виробництва Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України [14], для модифікування було обрано залізо та кобальт.

Вихідне вуглецеве волокно (ВВ) має питому поверхню $0,001 \text{ м}^2/\text{г}$. На жаль, суттєво збільшити питому поверхню вуглецевої тканини не вдалось – в результаті термічної обробки в аргоні при температурі $500 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год одержано волокно з питомою поверхнею лише $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Малі значення питомої поверхні вуглецевої тканини ускладнили процес нанесення наночастинок, тому було запропоновано, поряд з нанесенням наночастинок заліза адсорбцією з колоїдного розчину, також наносити їх методами хімічного осадження та безпосереднього диспергування у плазмовому потоці.

Формування наночастинок Fe–Co на поверхні ВВ методом хімічного осадження включало такі стадії:

- на зразки вуглецевого волокна, яке пройшло стадію термічної обробки в аргоні, наносили розчини нітратів заліза й кобальту в кількості, що відповідає 5, 10 і 15 %*, у перерахунку на метали, співвідношення Fe:Co у розчинах нітратів складало 85:15;

- зразки з нанесеними нітратами заліза й кобальту – ВВ-5(FeCo)NO_3 , ВВ-10(FeCo)NO_3 і ВВ-15(FeCo)NO_3 , висушували при $100\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$ на повітрі протягом 6 год;

- далі зразки відновлювали в газовій суміші $\text{H}_2\text{--Ag}$ при $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

В результаті було одержано зразки ВВ-5FeCo , ВВ-10FeCo і ВВ-15FeCo .

Зразки ВВ з наночастинами заліза отримували диспергуванням у плазмовому потоці (ВВ-Fe ДПП) й адсорбцією з колоїдного розчину за допомогою розробленого в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України комбінованого “микро-сухого” методу диспергування металевго катоду локалізованим тліючим розрядом у вакуумі [15]. Метод дозволяє наносити наночастинки електропровідних матеріалів на тверді поверхні різної фізико-хімічної природи або в єдиному технологічному циклі цим же потоком імплантувати їх у обрану основу (рідину) і виробляти висококонцентровані (1000 мг/л і вище) колоїдні розчини металів.

Візуалізація, підрахунок кількості й визначення розміру наночастинок заліза в виготовлених колоїдних розчинах проводили методом аналізу траєкторій наночастинок на приладі Malvern NanoSight NS300 (“МАЛВЕРН Instruments”, Великобританія), якій було обладнано лазером з довжиною хви-

* Тут і далі склад речовин наведено в % (за масою).

лі 405 нм. За даними аналізу, середній розмір наночастинок у колоїдному розчині складав 70 нм з широким розподілом за розмірами в діапазоні від ~ 50 до 500 нм. Слід зауважити, що концентрацію частинок в меншому діапазоні, виміряну цим методом, достовірно оцінити неможливо. Для зразків, які мають більш низькі властивості розсіювання (тьмяні частинки), межа виявлення складає ~ 30–50 нм. Більші частинки розсіюють набагато більше світла, тому шаблон може маскувати сигнал від більш дрібних наночастинок.

Розподіл і розміри частинок металів на поверхні вуглецевого волокна вивчали методами растрової електронної мікроскопії і рентгеноспектрального мікроаналізу з програмно-цифровою обробкою зображення за допомогою растрового електронного мікроскопу Zeiss EVO 50 XVP (“Carl Zeiss”, Німеччина) з роздільною здатністю до 2 нм і можливістю роботи при низькому вакуумі. Мікроскоп укомплектовано енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA Pente FETx3 для елементного аналізу з похибкою ~ 0,1 % і системою HKL Channel 5 (“OXFORD Instruments Analytical”, Великобританія) для дифракції електронів з локальної ділянки більше 10 нм.

Об'єктом дослідження були штами сірковідновлювальних бактерій *Desulfuromonas acetoxidans* IMB B-7384, що було виділено з озера у Яворівському районі (Львівська область, Україна). Штами очищали на кафедрі мікробіології Львівського національного університету ім. Івана Франка. *Desulfuromonas acetoxidans* є паличкоподібними, грамнегативними бактеріями, які живуть переважно у морських відкладеннях, хоча здатні вижити і в умовах прісної води. Цей вид є строгим анаеробом, який для отримання енергії використовує різні донори електронів, такі як ацетат-іони, етанол, пропанол і бутанол. Сірка є кінцевим акцептором електронів і відновлюється бактеріями роду *Desulfuromonas* до гідроген сульфіду. *Desulfuromonas acetoxidans* – це перший описаний морський мікроорганізм, який застосовується для окиснення органічних сполук за участі Fe (III) або Mn (IV) [16].

Для роботи було використано двокамерну мікробну паливну комірку на основі бактерій *Desulfuromonas acetoxidans*, яку описано в [17]. Як аноліт використовували суспензію *Desulfuromonas acetoxidans* IMB B-7384 з вихідною біомасою 0,40–0,45 г/л. Аноліт, як акцептор електронів анаеробного енергетичного метаболізму, містив натрій лимоннокислий без фумарату. Католітом був 0,1 %-ний розчин KMnO_4 . Анодна й катодна камери, об'єм яких становив 0,3 л, були розділені мембраною (Millipore, розмір пор – 0,20 мкм) діаметром 1,5 см. Для створення зовнішнього опору навантаження до електродів приєднували резистор, опір якого становив 2,4 кОм.

РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження модифікованих вуглецевих волокон

Вихідне вуглецеве волокно є тканим матеріалом з діаметром окремих ниток ~ 6 мкм. РЕМ-зображення вихідного вуглецевого волокна після обробки в аргоні при температурі 500 °С протягом 2 год при різних збільшеннях наведено на рис. 1. Елементний аналіз великих (3–25 мкм²) ділянок поверхні показав, що дане ВВ містить в основному вуглець (93–95 %), кисень (4–6 %) і невеликі домішки кремнію (до 2 %). Якщо прийняти, що кремній у волокні представлений у вигляді SiO_2 , то кількість кисню, що знаходиться у вигляді функціональних груп, складає 2–3 %. Це дозволяє віднести вихідний матеріал до неокиснених вуглецевих волокон.

РЕМ-зображення вуглецевого волокна з наночастинками заліза, нанесеними диспергуванням у плазмовому потоці (зразок ВВ–Fe ДПП), наведено на

рис. 2. На поверхні ВВ–Fe ДПП зафіксовано частинки, які мають розмір від 20–30 нм до 0,5–0,6 мкм. Частинки переважно мають сферичну або напівсферичну форму. Імовірними механізмами формування крупних частинок мікрометрового діапазону може бути осадження заліза на сферичних утвореннях розмірами 200 нм, які знайдено на вихідному волокні, або агрегація самих наночастинок заліза. Результати елементного аналізу вказують на рівномірне нанесення заліза на поверхню волокна. Його вміст змінюється лише в 1,5 рази і мало залежить від області аналізу й розміру обраної частинки. Великі частинки заліза містять до 7 % кремнію, в той час як поверхня, вкрита залізом, містить лише 1 % кремнію. Вміст кисню складає 6–8 %, що є близьким до вмісту кисню на найбільш окиснених ділянках ВВ. Порівняння вмісту Si, Fe із вмістом O свідчить про практично повне окиснення заліза до Fe_2O_3 . Криві розподілення C, O, Fe і Si вказують, що вміст цих чотирьох елементів узгоджено змінюється вздовж обраної лінії на поверхні волокна. Отже, використаний метод нанесення є дуже вдалим для одержання суцільного покриття поверхні волокна наночастинками оксиду заліза або їхніми агрегатами.

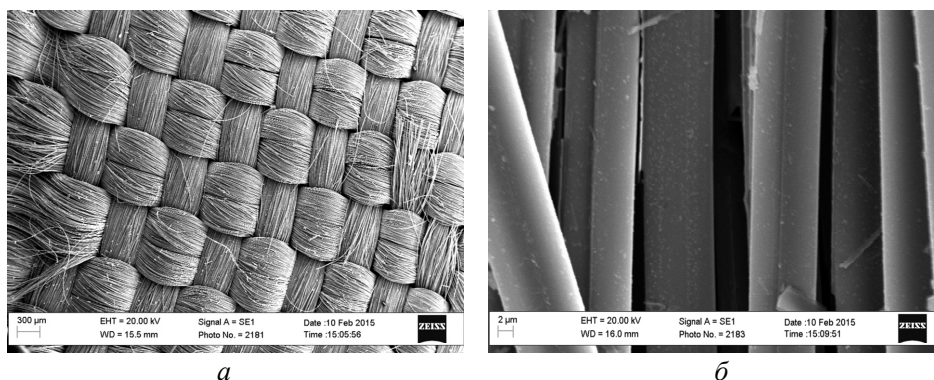


Рис. 1. РЕМ-зображення вихідного вуглецевого волокна при різному збільшенні: тканий матеріал (а), окремі нитки (б).

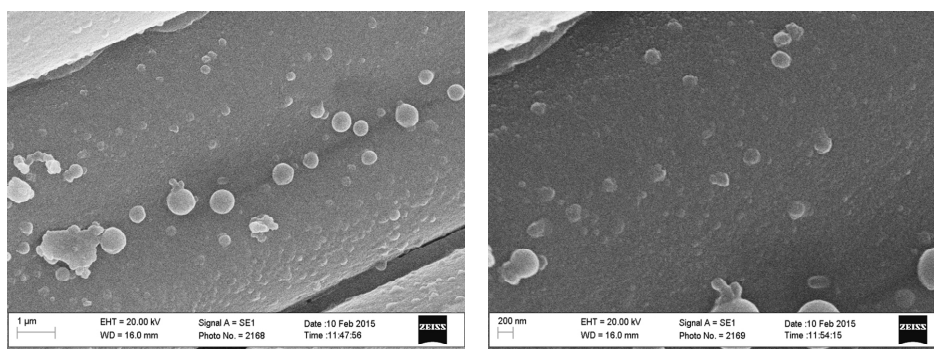


Рис. 2. РЕМ-зображення поверхні ВВ–Fe ДПП при різному збільшенні.

Морфологію поверхні ВВ з нанесеними нітратами Fe і Co (зразки ВВ–5($FeCo$) NO_3 , ВВ–10($FeCo$) NO_3 і ВВ–15($FeCo$) NO_3) наведено на рис. 3. На поверхні ВВ шляхом нанесення нітратів заліза й кобальту утворюється доволі рівномірне покриття (див. рис. 3, а). Вміст заліза на різних ділянках поверхні ВВ за даними елементного аналізу змінюється в межах 1,6–2,6 %. При нанесенні утворюються частинки переважно неправильної форми, сферичні утво-

рення належать вихідному ВВ. Частинки є дрібними, розмір найменших складає 10–40 нм, однак вони схильні до утворення агрегатів, які мають розмір 100–400 нм. Нанесення такої невеликої кількості нітратів заліза й кобальту не призводить до суттєвого окиснення поверхні ВВ, вміст кисню у вигляді функціональних груп складає 2–4 %, що відповідає вихідному ВВ.

На поверхні ВВ–10(FeCo)NO₃ утворюються два типи частинок (див. рис. 3, б). Як і у випадку ВВ–5(FeCo)NO₃, на поверхні цього зразку формуються частинки неправильної форми розміром від 100 нм до 1 мкм. Дані елементного аналізу вказують на невелике (~ 2 % Fe і ~ 0,1 % Co), але достатньо рівномірне нанесення заліза й кобальту на поверхню ВВ. Визначене співвідношення Fe:Co є значно більшим за вихідне. До другого типу відносяться великі пластинчасті частинки довжиною 3–10 мкм і товщиною 1–1,5 мкм, які формуються між окремими нитками волокна. Їхній елементний аналіз вказує на значний гідроліз нітратів Fe і Co, співвідношення оксиди:нітрати складає близько 85:15.

На поверхні ВВ–15(FeCo)NO₃ утворюється суцільний шар нанесеної маси, який повністю покриває поверхню вихідного вуглецевого волокна (див. рис. 3, в). В деяких місцях нанесена маса утворює великі частинки довжиною до 20–30 мкм. Таким чином, для ВВ–15(FeCo)NO₃ переважна частина Fe і Co знаходиться у вигляді оксидів і утворює великі пластинчасті частинки довжиною 3–10 мкм. Лише невелика (до 25 %) частина нанесених Fe й Co знаходяться у вигляді наночастинок, рівномірно нанесених на поверхню ВВ.

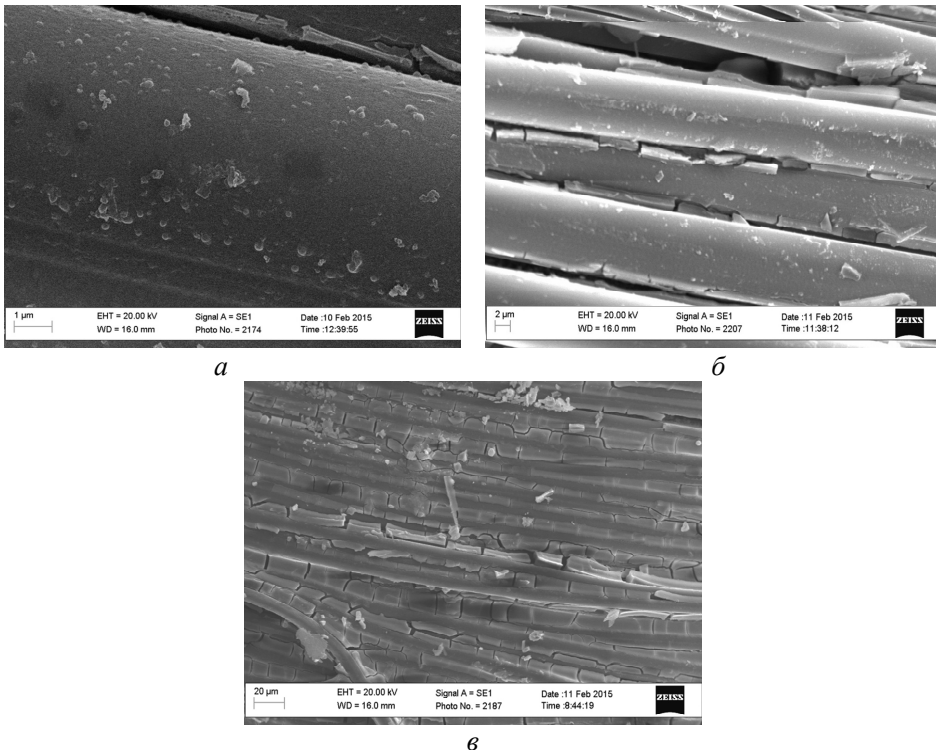


Рис. 3. РЕМ-зображення поверхні ВВ–5(FeCo)NO₃ (а), ВВ–10(FeCo)NO₃ (б), ВВ–15(FeCo)NO₃ (в).

Морфологія поверхні вуглецевого волокна з нанесеними Fe і Co після відновлення у водні (зразки ВВ–5FeCo, ВВ–10FeCo і ВВ–15FeCo) наведено на

рис. 4. Незважаючи на часткову агрегацію частинок нанесеної маси при відновленні воднем, для зразка ВВ–5FeCo зберігається доволі рівномірний розподіл Fe і Co на поверхні (див. рис. 4, *a*). На поверхні ВВ знайдено пластинчасті наночастинки Fe і Co (розміром меншим за 100 нм) і великі агрегати неправильної форми розміром 1–2 мкм. Враховуючи значний загальний вміст кисню, на поверхні ВВ присутні оксиди Fe і Co, причому визначений вміст Co є меншим від вихідного в 1,5–2,5 рази. Концентраційні профілі Fe і Co практично співпадають між собою і дещо відрізняються від профілю розподілення кисню. Це підтверджує утворення наночастинок, що складаються з сплаву Fe–Co та/або з суміші оксидів Fe та Co.

На поверхні ВВ–10FeCo і ВВ–15FeCo знайдено два типи металовмісних частинок (див. рис. 4, *б*, *в*). Найменші з них належать до наночастинок, які рівномірно розподілені на поверхні ВВ, що забезпечує середній вміст Fe і Co в межах 2–4 % (зразок ВВ–10FeCo) і 4–9 % (зразок ВВ–15FeCo). Дані елементного аналізу вказують, що ці наночастинки складаються з суміші металічних Fe і Co та їх оксидів. Другий тип частинок – це великі агрегати розміром від 2–8 до десятків мікрометрів, що складаються з великої кількості кристалів нанометрового розміру. Дані агрегати містять до 60–70 % Fe і Co та порівняно мало (~ 1,5–3 %) кисню, що дозволяє віднести їх до металічних частинок, які вкриті оксидною плівкою. У великих пластинчастих частинках після відновлення (див. рис. 4, *б*) можна виділити два шари: нижній (“підкладка”) – на вигляд суцільний шар, що складається з металів (76 % Fe і 6 % Co) і містить невелику кількість кисню (2,6 %), і верхній рихлий шар (“шуба”), який містить дещо менше металів (66 % Fe і 6 % Co) і більше (3,7 %) кисню. Очевидно, що обидва ці шари складаються з металів, покритих оксидною плівкою.

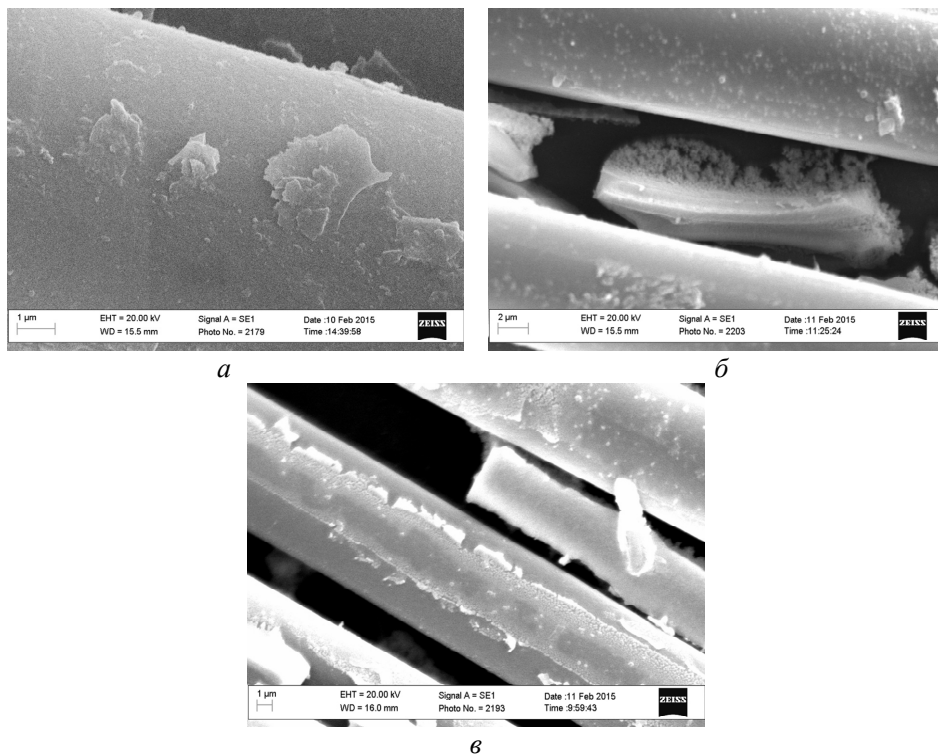


Рис. 4. РЕМ-зображення поверхні ВВ–5FeCo (*a*), ВВ–10FeCo (*б*), ВВ–15FeCo (*в*).

РЕМ-зображення вуглецевого волокна з наночастинками Fe, нанесеними адсорбцією з колоїдного розчину, наведено на рис. 5. Малі значення питомої поверхні вуглецевої тканини ускладнили процес нанесення наночастинок, на поверхні волокна були знайдені тільки поодинокі сильно агреговані частинки заліза з лінійними розмірами 10–50 мкм. Вміст кисню в цих частинках не перевищує 3–4 %, що вказує на відновлений стан металів і утворення незначної оксидної поверхневої плівки. Таким чином, даний метод нанесення наночастинок себе не виправдав.

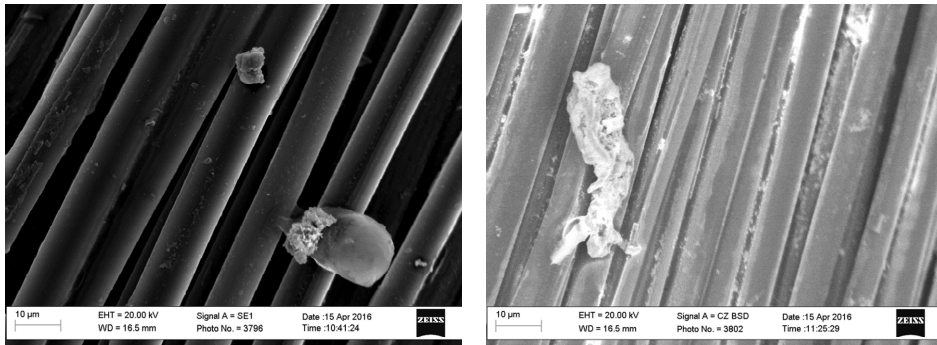


Рис. 5. РЕМ-зображення вуглецевого волокна з наночастинками Fe різної форми, нанесеними адсорбцією з колоїдного розчину.

Дослідження роботи паливних елементів на основі модифікованих вуглецевих волокон

Для з'ясування ефективності використання модифікованих ВВ як анодних матеріалів проводили дослідження зміни потужності генерації електричної енергії клітинами *Desulfuromonas acetoxidans* з часом у двокамерній мікробній комірці. Для цих експериментів анодні елементи виготовляли у вигляді смужки розмірами 16,5×4,5 см, поверхню якої термічно обробляли в атмосфері аргону й хімічно модифікували наночастинками Fe та Co за описаною вище технологією. Протягом місяця вимірювали вольт-амперну характеристику МПК, яка дозволила визначити залежність різниці потенціалів на електродах від кількості діб роботи комірки при струмі, що задавали зовнішнім опором навантаження. З отриманих даних визначали залежність питомої потужності генерації електричної енергії паливної комірки з одиниці площі аноду від кількості діб роботи комірки. У всіх експериментах підтримували однакові умови вимірювань, які визначались конструктивними й мікробіологічними параметрами комірки: об'єм катодної і анодної камери, тип і площа аноду та катоду, тип протон-зарядної мембрани, вміст аноліту і католіту. Вимірювання проводили протягом тривалого часу: кожний робочий день тижня з перервами у вихідні дні. При цьому незначно змінювали температурні режими вимірювань, що вносило системну похибку у результати вимірів, яка, на думку авторів, не спотворила отриманих залежностей.

На рис. 6 наведено порівняльні характеристики роботи паливної комірки протягом місяця з різними анодами на основі бактерій *Desulfuromonas acetoxidans*. Як бачимо на рис. 6, найкращий результат показала робота паливної комірки з анодом на основі зразка ВВ–Fe ДПП (див. рис. 6, крива 2). У даному випадку генерована потужність протягом місяця досліджень коливалась у межах від $147 \cdot 10^{-4}$ до $135 \cdot 10^{-4}$ Вт/м² (28 днів) і почала спадати у кінці місяця. Для порівняння, у зразку з анодом із ВВ спостерігали монотонний ріст

енергії до 50 % від початкового значення. Максимум становив $147 \cdot 10^{-4}$ Вт/м² на 24-й день роботи комірки і далі спостерігали монотонний її спад (див. рис. 6, крива 1).

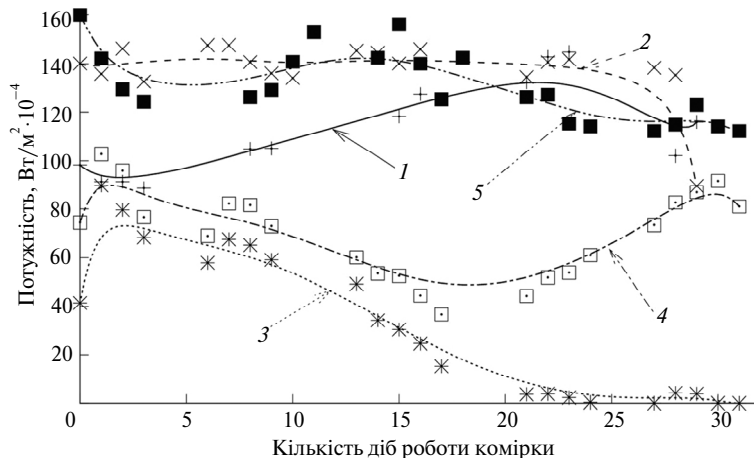


Рис. 6. Вольт-амперні характеристики роботи паливної комірки на основі бактерій *Desulfuromonas acetoxidans* з анодами на основі зразків: вихідного ВВ (1), ВВ-Fe ДПП (2), ВВ-5FeCo (3), ВВ-10FeCo (4), ВВ-15FeCo (5).

У випадку анодів на основі зразків ВВ-5FeCo, ВВ-10FeCo і ВВ-15FeCo спостерігали зовсім іншу картину. Для анодів з меншим вмістом металів (ВВ-5FeCo і ВВ-10FeCo) вольт-амперні характеристики комірки були нижчі, ніж така залежність для комірки з анодом із ВВ (див. рис. 6, криві 3 і 4). Для аноду ВВ-15FeCo спостерігали максимальну генерацію енергії, однак характер залежності вольт-амперної кривої суттєво мінявся (див. рис. 6, крива 5). Спостерігали коливальну залежність з максимумом при $160,0 \cdot 10^{-4}$ Вт/м² і мінімумом при $125 \cdot 10^{-4}$ Вт/м². Для зразків даного типу з меншою концентрацією заліза спостерігали подібну поведінку вольт-амперних залежностей комірок, однак їх максимуми були значно нижчими.

З отриманих залежностей випливає, що вольт-амперні характеристики комірок суттєво різняться від типу використаних у них анодів. Найбільші значення потужності комірки одержано при використанні як анодів зразків ВВ-Fe ДПП і ВВ-15FeCo, що характеризуються значним (10–15 %) вмістом заліза. Таким чином, ефективна і тривала робота досліджених анодів обумовлена поєднанням двох факторів: високої електропровідності вуглецевого волокна й наявності нанесених залізовмісних наночастинок і їхніх агрегатів, необхідних для життєдіяльності *Desulfuromonas acetoxidans*.

Автори висловлюють подяку співробітникам Л. Р. Вишнякову (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України) за надання зразків вуглецевої тканини, а також В. П. Садохіну (Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України) за виготовлення вуглецевої тканини з наночастинок заліза, що наносили з плазмового потоку.

Electron-microscopic study of the state (size distribution and the elemental composition) of nanoparticles based on Fe and Fe-Co on the surface of the carbon fiber (CF) deposited from colloidal solution, by the chemical deposition and direct dispersion in plasma. The work of the carbon fiber modified by nanoparticles of metals of carbon fibers as anodes in the laboratory two-chamber microbial-anodic cell of the fuel element based on the bacterium

Desulfuromonas acetoxidans was studied. The expediency of the practical use in anodes of microbial fuel cells of nanoparticles Fe was proved.

Keywords: nanoparticles Fe and Fe–Co, modified carbon fibers, microbial fuel cell.

Проведено електронно-микроскопічне дослідження стану (розподілення по розмірам і елементний склад) наночастиць Fe і Fe–Co на поверхні вуглеродного волокна, нанесених із колоїдних розчинів, хімічним осадженням і непрямою диспергуванням в плазмі. Досліджена робота модифікованих наночастицями металів вуглеродних волокон в якості анодів в лабораторній двухамірній мікробно-анодній ячейці паливного елемента на основі бактерій *Desulfuromonas acetoxidans*. Доказана цілесобразність практичного використання в анодах мікробних паливних ячеек наночастиць Fe.

Ключевые слова: наночастицы Fe и Fe–Co, модифицированные углеродные волокна, микробная топливная ячейка.

1. Potter M. C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds // Royal Society (Formerly Proc. Royal Society) B (Biol. Sci.). – 1911. – **84**. – P. 260–276.
2. Cohen B. The Bacterial culture as an electrical half-cell // J. Bacteriology. – 1931. – **21**. – P. 18–19.
3. DelDuca M. G., Friscoe J. M., Zurilla R. W. Developments in industrial microbiology // Am. Inst. Biol. Sci. – 1963. – **4**. – P. 81–84.
4. Karube I., Matasunga T., Suzuki S., Tsuru S. Continuous hydrogen production by immobilized whole cells of *Clostridium butyricum* // Biochem. Biophys. Acta. – 1976. – **24**, N 2. – P. 338–343.
5. Karube I., Matasunga T., Tsuru S., Suzuki S. Biochemical cells utilizing immobilized cells of *Clostridium butyricum* // Biotechnol. Bioeng. – 1977. – **19**. – P. 1727–1733.
6. Allen R. M., Bennetto H. P. Microbial fuel cells: Electricity production from carbohydrates // Appl. Biochem. Biotechnol. – 1993. – **39–40**. – P. 27–40.
7. Yue P. L., Lowther K. Enzymatic Oxidation of C1 compounds in a biochemical fuel cell // Chem. Eng. J. – 1986. – **33**. – B69–B77.
8. Pant D., Singh A., Van Bogaert G., Gallego Y. A., Diels L., Vanbroekhoven K. An introduction to the life cycle assessment (LCA) of bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy and product generation: Relevance and key aspects // Renew. Sust. Energy Rev. – 2011. – **15**, N 2. – P. 1305–1313.
9. Pranab K. Barua, Deka D. Electricity generation from biowaste based microbial fuel cells // Int. J. Energy, Inform. Commun. – 2010. – **1**, N 1. – P. 77–92.
10. Mercer J. Microbial fuel cells: generating power from waste // Rev. Eng. Everyday Life. – 2015. – **XVI**, Issue II. – <http://illumina.usc.edu/printer/134/microbial-fuel-cells-generating-power-from-waste/>
11. Salgueiro C. A., Dantas J. M. Multiheme Cytochromes. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2016. – P. 1–39.
12. Clarke T. A., Edwards M. J., Gates A. J., Hall A., White G. F., Bradley J., Reardon C. L., Shi L., Beliaev A. S., Marshall M. J., Wang Z., Watmough N. J., Fredrickson J. K., Zachara J. M., Butt J. N., Richardson D. J. Structure of a bacterial cell surface decaheme electron conduit // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2011. – **108**, N 23. – P. 9384–9389.
13. Beckers L., Hilgsmann S., Lambert S. D., Heinrichs B., Thonart P. Improving effect of metal and oxide nanoparticles encapsulated in porous silica on fermentative biohydrogen production by *Clostridium butyricum* // Bioresour. Technol. – 2013. – **133**. – P. 109–117.
14. Пат. 2224057 Россия, МПК D01F 9/00. Углеродная текстурированная нить и способ ее получения / Л. Р. Вишняков, М. Е. Казаков, А. Н. Тонковид. – Опубл. 27.03.08.
15. Новіков М. В., Кістерська Л. Д., Садохін В. В., Перевертайло В. М. Екологічно чиста технологія плазмового диспергування електропровідних матеріалів з одностадійним циклом виготовлення суспензій наночастинок у широкому спектрі рідких основ // Порошк. металургія. – 2012. – № 1/2. – С. 34–45.
16. Roden E. R., Lovley D. R. Dissimilatory Fe (III) reduction by the marine microorganism *Desulfuromonas acetoxidans* // Appl. Environ. Microbiol. – 1993. – **59**, N 3. – P. 734–742.
17. Vasyliva O. M., Bilyy O. I., Ferensovych Ya. P., Hnatusha S. O. Electric current generation by sulfur-reducing bacteria in microbial-anode fuel cell // Proc. of SPIE Reliability of Photo-voltaic Cells, Modules, Components, and Systems / Eds. Neelkanth G. Dhere, John H. Wohl-gemuth. – 2012. – **8472**, art. 84720Z1-7.

Надійшла 06.01.17