



Sild, mis ühendab uurimistööd tänapäeva füüsikas
ja ettevõtlust nanotehnoloogias

Kvantfüüsika

*Tillukeste asjade füüsika, millel on hiiglaslikud
rakendusvõimalused*

2. osa

KVANTOMADUSED JA TEHNOLOOGIA

XII õppemoodul:

Mikrobioloogiline kütuselement

TÖLGE:



Quantum Spin-Offi rahastab Euroopa Liit LLP Comenius programmi kaudu
(540059-LLP-1-2013-1-BE-COMENIUS-CMP).

Renaat Frans, Hans Bekaert, Laura Tamassia, Erica Andreotti

Kontakt: renaat.frans@khlim.be

See teave kajastab ainult teksti autori seisukohti ning Euroopa Komisjon ei ole vastutav selle
informatsiooni kasutamise eest

XII ÕPPEMOODUL: MIKROBIOLOOGILINE KÜTUSELEMENT

Sissejuhatus	5
1. Mikrobioloogilise kütuselemendi tööpõhimõtte ja rakendused.....	5
1.a Mikrobioloogilise kütuselemendi potentsiaalsed rakendused.....	6
2. Rakuhingamine.....	7
3. Elektrokeemia ja bioelektrokeemia	8
3.a Redoksreaktsioonid	8
3.b Elektrokeemia	9
3.c Bioelektrokeemia	10
4. Nanostruktuursed materjalid mikrobioloogilise kütuselemendi jaoks.....	11
4.a Lühidalt nanostruktuursetest materjalidest.....	11
4.b Nanokomposiitsed materjalid mikrobioloogilise kütuselemendi jaoks.....	12
5. Mikrobioloogilise kütuselemendi efektiivsus.....	13
6. Mikrobioloogiline kütuselement (peaaegu) koduste vahenditega.....	15
XII õppemooduli mõisted.....	16

Autorile viitamine-mitteäriline eesmärk-jagamine samadel tingimustel 4.0 rahvusvaheline (CC BY-NC-SA 4.0)



Kasutamine järgmistel tingimustel:

- Autorile viitamine — te peate [kohaselt viitama](#), litsentsi lingi andma ning [näitama ära võimalikud tehtud muudatused](#). Seda võib teha mõistlikul viisil, kuid mitte selliselt, mis võib tekitada väärarusaama, et litsentsiandja tõstab teid või teie poolt teose kasutamist esile.
- Mitteäriline eesmärk — Te ei või materjali kasutada [ärilistel eesmärkidel](#).

Te võite:

- jagada — materjali iga meediumi vahendusel ja igas formaadis kopeerida ja levitada
 - kohandada — materjali segada, muuta ja täiendada
- Litsentsiandja ei saa teile seda keelata, senikaua kui järgite litsentsi tingimusi.

Peate sellele tööle viitama järgmiselt:

Tamm, T. (2015) Projekti Quantum SpinOff õppemoodul: mikrobioloogiline kütuselement. Tartu Ülikooli tehnoloogiainstituut

Sissejuhatus 2. osasse: Kvantomadused ja tehnoloogia

Õppemoodulite 2. osas uurime kvantfüüsika rakendamist tehnoloogias. Kasutame esimeses viies õppemoodulis omandatud teadmisi, mõistmaks paljudes tehnoloogilistes uuendustes kasutatavate materjalide kvantomadusi.

Ka 2. osa moodulites käsitleme kõrvuti klassikalise füüsika ja kvantfüüsika mõisteid, et näha, kuidas toimus areng klassikalisest füüsikast kvantfüüsika ja sellega kaasaskäivate tehnoloogiliste edusammudeni. Nagu 1. osas, on ka 2. osa õppemoodulite lõpus toodud harjutuse vormis kokkuvõtte peamistest klassikalise füüsika ja kvantfüüsika mõistetest.

Järgnevalt tutvustame iga õppemooduli sisu, et enne õppemoodulitega töö alustamist anda õpitavast parem ülevaade ja saada selgust, kust alustame ja kuhu välja tahame jõuda.

VI õppemoodul: Fotoefektist digitaalse pildini

Digikaamera tööpõhimõtet uurides saame teada, et digitaalne pilt on võimalik tänu sellisele nähtusele nagu fotoefekt. Kõigepealt käsitleme fotoefekti klassikalise füüsika abil ning seejärel pöördume kvantfüüsika poole. Uurime ka mõningaid tehnoloogilisi rakendusi, mille toimimine põhineb fotoefektil.

VII õppemoodul: Pooljuhid

Selles õppemoodulis alustame elektronide energiatasemetest aatomis ja uurime, mis juhtub, kui palju aatomeid kokku panna. Avastame, et elementide omadused perioodilisustabelis on tingitud nii nende kvantomadustest kui elektrijuhtivusest. Seejärel tutvume tehnoloogiliste rakendustega, mis on tekkinud tänu materjalide vastavate omaduste mõistmisele.

VIII õppemoodul: Tunnelerumine ja STM

VIII õppemoodul tutvustab tunnelerumist ehk tunneliefekti – veel üht kvantfüüsika nähtust. Näeme, et mikroskoopilised kehad ja valgus suudavad läbida energiabarjääri hoolimata sellest, et neil ei jätku selleks piisavalt energiat. Siiski saavad nad seda teha tänu oma dualistlikule (lainelisele-osakeselisele) loomusele. Avastame ka, et tunneliefektil on mitmeid huvitavaid ja kasulikke rakendusi, nagu näiteks väikmälu ja skaneeriv tunnel-elektronmikroskoopia.

IX õppemoodul: Spinn ja selle rakendused

Ainel on palju defineerimata omadusi, mis kehal lihtsalt on – näiteks mass. Me ei tea tegelikult, mis mass on, aga me teame, kuidas see end ilmutab. See aitab meil tutvustada üht aine kvantomadust – spinni. Klassikalises füüsikas spinnile vastet ei leidu. Saame aga uurida, kuidas spinniga kehad käituvad, et seda paremini mõista ja kasutada tehnoloogilistes rakendustes, nagu näiteks magnetresonantstomograafias (MRT, ingl k *MRI*) ja spintroonikas.

X õppemoodul: Aatomjõumikroskoopia (AFM)

Selles õppemoodulis jätkatakse VIII õppemooduli teemat ja tutvustatakse veel üht tunneliefekti rakendust – aatomjõumikroskoopiat (AFM).

XI õppemoodul: Kvantmehaanikast nanoosakeste ja nende rakendusteni

See õppemoodul viib meid nanoosakeste ja nende omaduste maailma. Nanoosakesed on kvantmehaanilised süsteemid, mis koosnevad paljudest aatomitest või molekulidest – nad erinevad seniõpitatud lihtsatest kvantmehaanilistest süsteemidest. Paljusid nanoosakeste omadusi saab kasutada nanotehnoloogilistes rakendustes ja nad on praegu väga tugevalt teaduse huviobjektid.

XII õppemoodul: Mikrobioloogiline kütuselement

Selle õppemooduli teemas kohtub kvantmehaanika bioloogia ja keemiaga. Tutvume selle teemaga lähemalt, uurides mikrobioloogilise kütuselemendi töö põhimõtet.

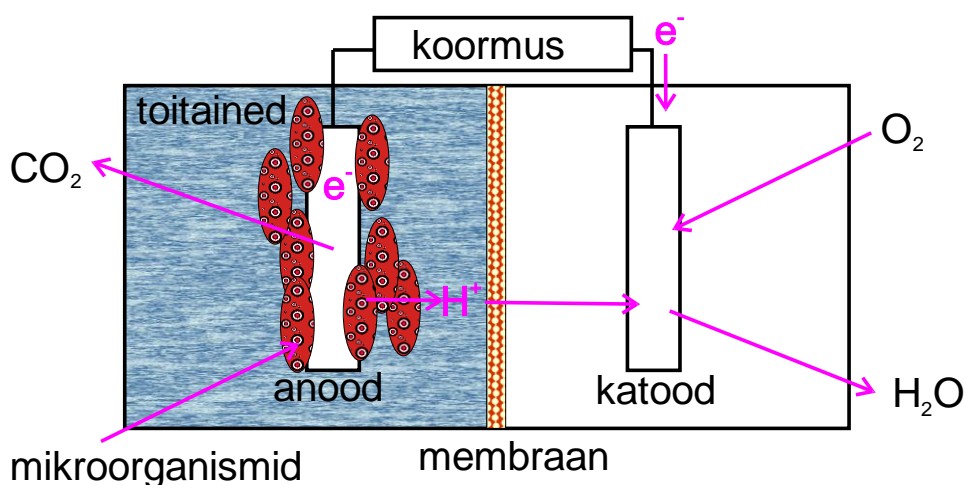
Sissejuhatus

Käesoleva mooduli eesmärk on tutvustada erinevate valdkondade põhialuseid, mis on kasulikud mikrobioloogiliste kütuselementide tööpõhimõtte mõistmiseks ning mille tundmine võimaldab ka ise sisuliselt koduste vahenditega mikrobioloogilist kütuselementi konstrueerida. Lisaks n-ö õpikuteadmistele räägitakse ka teaduse värsketest saavutustest teemaga seotud valdkondades. Laiemas plaanis võiks käesolev materjal aidata äratada noortes huvi loodusteaduste, inseneria ja asjade toimimisest arusaamise ning ise tegemise vastu üldisemalt, sest sageli kaugeks ja vähe huvipakkuvateks jäävate nähtuste mõistmine aitab siin viia reaalse seadme konstrueerimiseni. Kuivõrd mikrobioloogiline kütuselement baseerub paljude valdkondadega seotud nähtustel, siis koosneb ka käesolev moodul mitmest omavahel seotud, aga samas iseseisvast osast.

Kõigepealt tutvustame mikrobioloogilise kütuselemendi üldist tööpõhimõtet ning seejärel vaatame, millest oleneb selle töö efektiivsus. Selleks peame uurima erinevate valdkondade põhialuseid – esimeses taustateadmiste osas räägitakse rakkudes toimuvatest protsessidest, keskendudes raku hingamisele ja ainevahetusele. Edasi vaatleme orgaaniliste materjalide energiasisaldust ning nendest energia saamist. Tutvume elektrokeemiliste protsessidega, sealhulgas nendega, mis toimuvad eluslooduses. Lõpuks vaatleme, millised materjalid sobivad mikrobioloogilise kütuselemendi konstrueerimiseks ja mida uut on teadus viimasel ajal selles vallas saavutanud.

1. Mikrobioloogilise kütuselemendi tööpõhimõtte ja rakendused

Mikrobioloogilise kütuselemendi (MKE) tööpõhimõtte kõige üldisemalt on see, et mikroorganismide poolt tekitatud elektronid püütakse seadmes kinni, saades nii kütuselemendist (elektri)energiat. Mikroorganismid saavad energiat mitmesuguste oksüdatsiooni ja redutseerimise protsesside läbiviimise abil, mille käigus muundatakse ainete keemiline energia (osaliselt) elektrienergiaks. Oksüdeerides orgaanilisi aineid, eraldavad mikroorganismid elektrone. Looduslikes tingimustes tarbitakse vabanenud elektronid teistes protsessides. MKE idee seisneb aga selles, et need elektronid püütakse elektrodile (anood), kust nad liiguvad välisesse vooluringi, võimaldades nende energiat kasutada elektriseadme jõustamiseks. Seejärel liiguvad elektronid vastaselektrodile (katood), kus toimub mingi redutseerimisprotsess (tüüpiliselt õhuhapniku redutseerimine). Lisaks elektronidele peavad ühelt elektrodilt teisele pääsema ka prootonid, mis oksüdeerimisel tekivad ja redutseerimisel ära kasutatakse. Tüüpiliselt juhitakse prootonid vastaselektrodile läbi prootonjuhtiva membraani.



Joonis 1. MKE põhimõtteskeem

Analoogiliselt paljudele tänapäeva teadusele huvipakkuvatele nähtustele avastati mikroorganismide elektritootmise võime tükk aega tagasi – juba 1911. a õnnestus M. Potteril *E. Coli* elektrit tekitama panna. Siiski möödus palju aastaid, enne kui MKE toimimise põhimõttest hakati tõeliselt aru saama ja sellesuunaline teadus muutus sihipärasemaks. H. P. Bennetto tööd 1980ndate alguses aitasid olulisel määral kaasa MKE muutumisele omapärasest uurimisobjektist tõeliselt praktilist huvi pakkuvaks seadmeks.

1.a Mikrobioloogilise kütuselemendi potentsiaalsed rakendused

MKEdest räägitakse sageli kui olulisest tuleviku alternatiivsest energiaallikast – selleni on aga veel pikk tee minna ja hulk arendustööd teha. Seni saab reaalselt rääkida erinevatest niširakendustest. Mõningad realistlikumad kasutusvaldkonnad võiksid olla järgmised:

1) heitvee puhastamine. Mikroorganismide eeliseks on nende kahetine funktsioon – lisaks energia tootmisele puhastavad nad ka vett. Eriti suurt kasu oodatakse nendelt põllumajanduse või toiduainetööstuse heitvee puhul: see sisaldab palju orgaanilist materjali. MKE-de funktsioon oleks siin peamiselt tasakaalustada energiamahukat heitveepuhastust;

2) allvee- või kaugseire energiavarustus. Tänu elektroonika arengule nõuavad kaasaegsed seadmed üha vähem energiat. Mitmesugused autonoomsed sensorid, mis jälgivad näiteks keskkonna seisundit, asuvad tihti raskesti ligipääsetavates paikades ja nendes patareide vahetamine on äärmiselt tülikas. MKE-de võime kasutada kohalikku orgaanilist materjali kütusena sobiks sellises rakenduses suurepäraselt, sest madala võimsuse kompenseerib võimalus energiat akudesse või superkondensaatorisse salvestada ja vastavalt vajadusele kasutada. Mõningad MKE-l põhinevad sensorisüsteemid on pidevalt käigus püsinud enam kui viis aastat, mis on enamiku alternatiividega võrreldes hea saavutus;

3) metaani või vesiniku tootmine. Kui katoodiruumis on samuti anaeroobsed tingimused, siis saavutatava klemmpinge mõningase languse arvelt on võimalik katoodil toota olenevalt tingimustest kas metaani või vesinikku, mida saab koguda ja kasutada kütusena. Niisugust mitmfunktsioonilist süsteemi nimetatakse ka mikrobioloogiliseks reaktoriks;

4) autonoomsed robotid. MKE kasutamine autonoomse roboti energiaallikana on sageli uurimise all olnud. Vast üheks kõige kaugemale arendatud süsteemiks on EcoBot seeria, mille III generatsioon (vt joonist 2) valmis 2010. aastal. Praegu on arendamise IV generatsioon. Roboti energiavarustuse eest hoolitses 48 MKE-st koostatud patareid. Robot oli muuhulgas võimeline ise endale toitu leidma. Praegu on arendamisel IV generatsioon. *Autonoomsete robotite projektide üksikasjadega võib tutvuda Bristol Robotics Laboratory kodulehe vahendusel (koduleht on ingliskeelne):*

<http://www.brl.ac.uk/researchthemes/bioenergysustainable/ecobotprojectoverview.aspx>.

Pikemalt on MKE mahtude tõstmise aspektidest võimalik lugeda ülevaateartiklist (inglise keeles): <http://link.springer.com/article/10.1007/s00253-009-2378-9> (B.E. Logan. *Scaling*



Joonis 2. EcoBot III MKEdel põhinev autonoomne robot (allikas: Wikipedia)

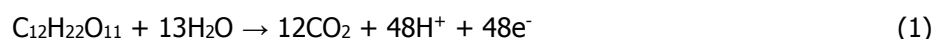
up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems. Applied Microbiology and Biotechnology 85(6), 2009, 1665-71).

2. Rakuhingamine

Mikroobid nagu kõik teisedki elusorganismid vajavad oma kasvuks, arenguks, aga ka lihtsalt eksisteerimiseks energiat. Lisaks eluks sobivale keskkonnale ja toitainetele on energia saamiseks vajalik ka elektronide aktseptor, mis oksüdeerimisprotsessides vabanevad elektronid vastu võtaks. Taimede ja loomade hingamise aluseks on hapnik, mis on mitmeetapilise elektronide ülekande ahela viimane – vastuvõttev – lüli, ehk siis hapniku redutseerumine on protsess, milles organismile liigsed elektronid lõpuks ära kulutatakse. Bakterite energiasüsteem on sellest tunduvalt paindlikum: nii võivad erinevad bakterid kasutada elektroni aktseptorina väävlit ja mitmeid selle ühendeid, erinevaid lämmastikuühendeid ning mõningatel juhtudel isegi metallide kõrgema oksüdatsiooniastmega ühendeid. Niisugune kohastumisvõime lubab bakteritel asustada keskkondi (sealhulgas anaeroobseid), milles kõrgemad organismid pole suutelised eksisteerima. Veelgi enam, paljud bakterid on suutelised kohanema ka ebastabiilsete või muutuvate tingimustega ja kasutama igaks olukorraks optimaalseid protsesse. Siiski on aeroobne (hapnikul põhinev) metabolism mitmeid kordi efektiivsem, mistõttu eelistavad ka bakterid võimalusel kasutada energia saamiseks aeroobseid protsesse.

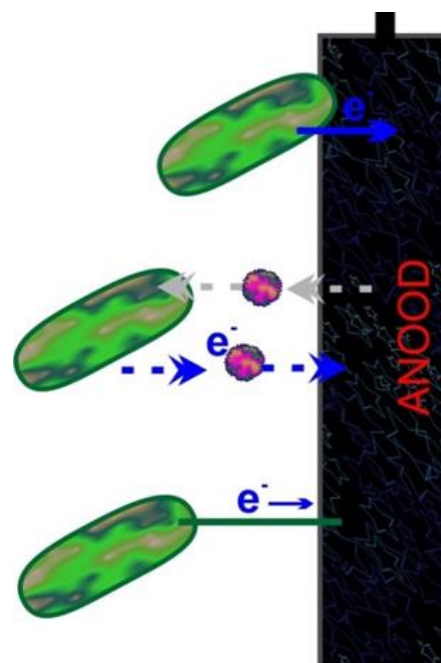
Juhul kui keskkonnas ei leidu üldse sobivaid elektroniaktseptoreid, siis mõningad bakterid (aga ka näiteks pärmseened) suudavad energia saamiseks kasutada veelgi vähemefektiivset alternatiivi – käärimist. Käärimise korral leitakse lõplik elektroni aktseptor raku sees. Nii näiteks saavad piimhappebakterid energiat (piima)suhkru käärimisest – selle protsessi saaduseks on piimhape. Igapäevaelus kohtame seda nähtust nii soovitud kui soovimatult piima hapendades.

Rakuhingamiseks nimetatakse omavahel seotud komplekti metaboolseid reaktsioone ja protsesse, mis toimuvad raku sees. Nende protsesside tulemusena muundatakse toitainete biokeemiline energia energiaks, mis talletatakse adenosiintrifosfaadis (ATP) ning lisaks vabanevad tekkinud jääkidest. Üldiselt on rakuhingamine eksotermiline ehk siis selle käigus vabaneb osa energiat soojusena. Anaeroobset rakuhingamist, kus energia saadakse suhkrust, kirjeldab reaktsioonivõrrand (1).



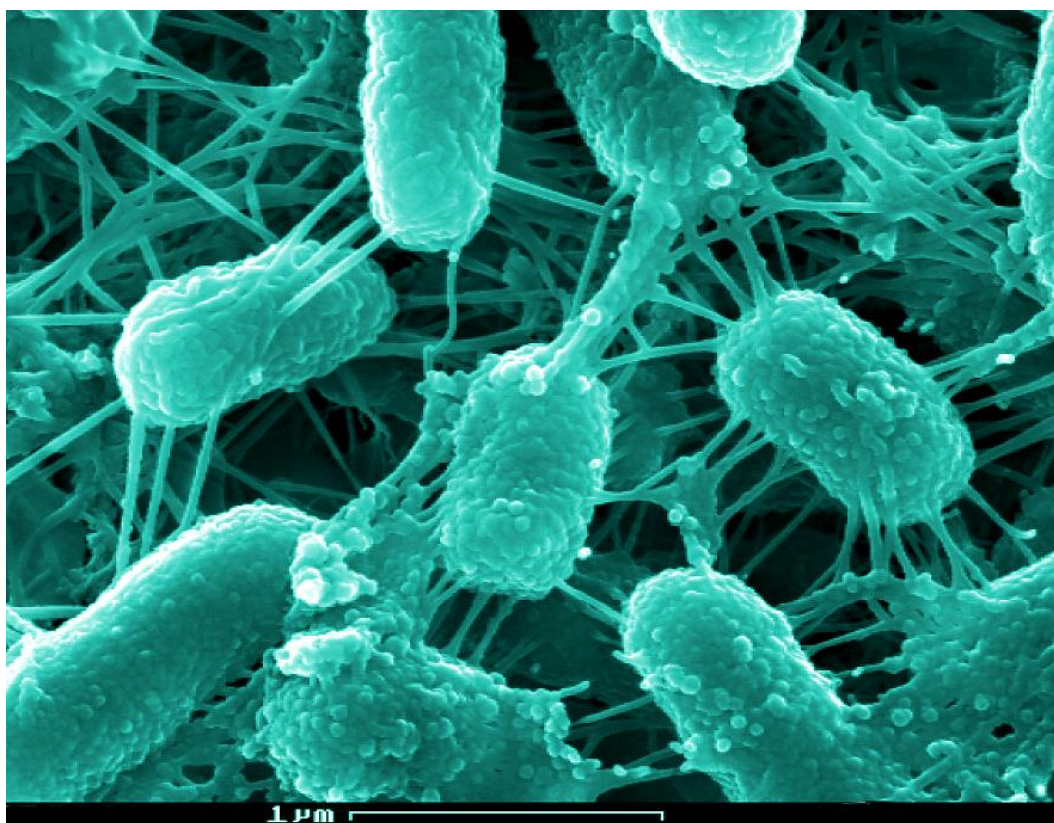
Võrrandist (1) on ilmekalt näha, et lisaks elektronidele tekib reaktsiooni käigus suur hulk prootoneid ehk vesinikioone, millest tuleb samuti vabaneda, sest muidu muutuks keskkond organismis liiga happeliseks (ehk pH liiga madalaks).

MKE puhul on elektrienergia saamiseks bakteritele loodud niisugused tingimused, kus sobivate elektroni aktseptorite leidumine neid ümbritsevas (lahuse) keskkonnas on äärmiselt piiratud. Et siiski kasutada energia saamiseks hingamise, mitte tunduvalt vähemefektiivse käärimise teed, kasutavad bakterid rakuvälist elektroni aktseptorit – tahket elektroodi (anoodi). Prootonid peavad aga jõudma katoodile, kus nad neutraliseeritakse. Elektroodi kasutamine aktseptorina võimaldab bakteritel elektroodi (anoodi) ümbrus koloniseerida ja leida antud keskkonnale kõige sobivam elektroni ülekande viis. Elektroni anoodile transportimiseks on bakterid välja töötanud erinevaid strateegiaid (vt joonist 3).



Joonis 3. Bakterite erinevad elektroni anoodile transportimise meetodid: otsene (ülal), mediaatoriga (keskel), nanojuhtmega (all).

Üks võimalus on kasutada mediaatorit, mis transpordib elektroni läbi rakumembraani. Mediaatorit lisatakse ka elektrokeemiliselt inaktiivsete bakterite kasutamiseks MKE-s. Paraku on niisugused kunstlikult süsteemi lisatud mediaatorid reeglina hinnalt kallid ning lisaks toksilised, mistõttu peetakse perspektiivikamateks mediaatorita MKE-sid, mis põhinevad elektrokeemiliselt aktiivsetel bakteritel. Ühe võimaliku strateegiana elektrone ära anda on mõningad elektrokeemiliselt aktiivsed bakterid (näiteks MKE-des levinud perekondade *Geobacter* ja *Shewanella* esindajad) suutelised kasvatama nanojuhtmeid, mille kaudu elektrone edasi antakse. Niisugused bakteriaalsed nanojuhtmed (vt joonist 4) võivad elektroni transportida otse elektrodile, aga ka naaberbakterile, kes siis elektroni edasi saadab. Mõnes mõttes veelgi põnevam lahendus on mõningate bakterite võime eritada või kasutada süsteemis leiduvaid spetsiaalsete omadustega molekule transpordi-süstikutena, millega elektrone aktseptori suunas teele lähetada.



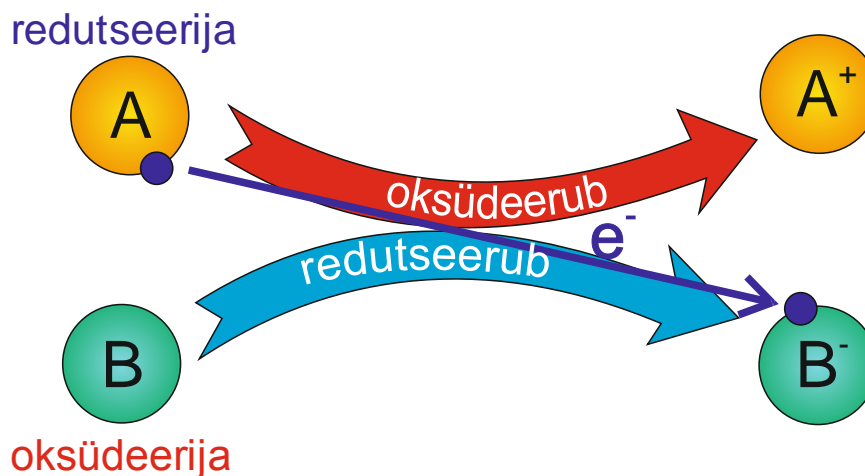
Joonis 4. Baktereid ühendavad nanojuhtmed (kohandatud SEM mikrograaf BlueTechBlogist – <http://bluetechblog.com/2010/06/15/make-electricity-not-sludge/>)

3. Elektrokeemia ja bioelektrokeemia

3.a Redoksreaktsioonid

Enne kui tutvuda elektrokeemiaga, on ehk kasulik meelde tuletada redutseerimis-oksüdeerimisreaktsioone (ehk **redoksreaktsioone**) üldisemalt. On ju elektrokeemilised reaktsioonid üks redoksreaktsioonide alamliik. Redoksreaktsioonid on protsessid, mille käigus toimub elektroni liikumine ühelt osakeselt (molekul või ioon) teisele (molekulile või ioonile). Redutseerimine ja oksüdeerimine käivad alati koos: kui üks osake (redutseerija) loovutab elektroni (oksüdeerub), siis peab mingi teine osake (oksüdeerija) selle ka vastu võtma (redutseeruma). Skemaatiliselt võib neid üleminekuid ja nendega seotud mõisteid esitada nii nagu joonisel 5. Redoksreaktsioonid on väga

levinud reakstioonitüüp – alati kui mõni lihtaine muutub liitaineks või liitaine lihtaineks, on meil tegemist redoksreakstiooniga. Liitainete vahel toimuvate reakstioonide puhul on redoksreakstiooni tunnuseks mõne elemendi oksüdatsiooniastme muutumine reakstiooni käigus.



Joonis 5. Mõisted redoksreakstioonide kirjeldamiseks. Redutseerija on aine, mis loovutab elektroni, seejuures ise oksüdeerudes. Elektroni võtab vastu oksüdeerija, seejuures redutseerudes.

3.b Elektrokeemia

Elektrokeemia tegeleb **elektrokeemiliste reakstioonidega** – need on redoksreakstioonid, mis toimuvad ainult välise elektrivoolu toimel (elektrolüüs) või, vastupidi, iseeneslikud reakstioonid, mille kulgemise käigus elektrivool tekib (elektrokeemiline element). Elektrokeemiliste reakstioonide eripäraks on ka see, et oksüdeerumine ja redutseerumine ei toimu samas punktis – pigem on need lahutatud elektrolüüdi (iooniline elektrijuht) poolt, elektronid aga liiguvad läbi välise vooluringi. Üldiselt kulgevad elektrokeemilised reakstioonid elektrodidel, mis on enamasti metallist või mõnest pooljuhtmaterjalist.

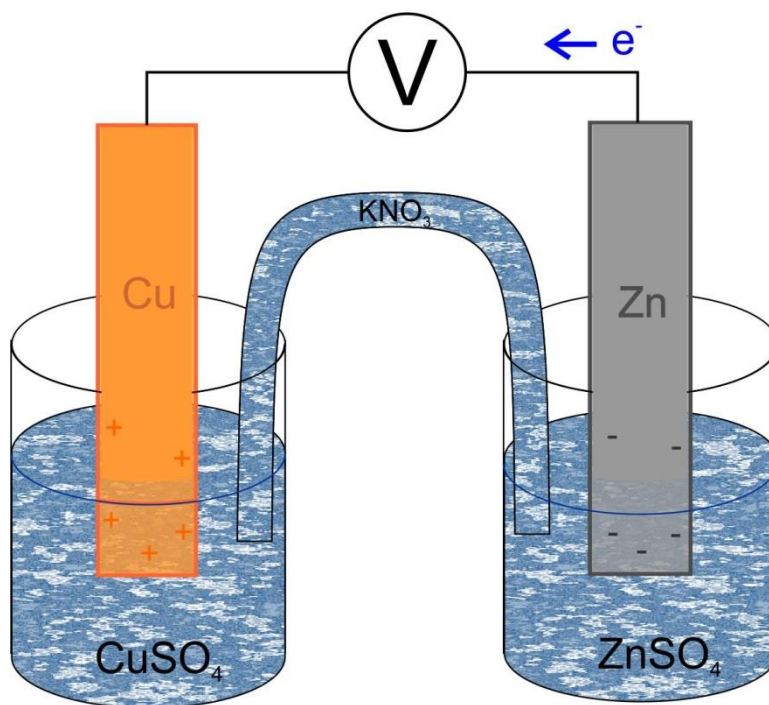
Kui tükike metalli (näiteks elektrood) sukeldada sama metalli soola lahusesse, siis püstitub metalli ja lahuse piirpinnal potentsiaalide erinevus. Öeldakse, et elektrood omandab lahuse suhtes teatud potentsiaali – **elektroodipotentsiaali**. Väheaktiivne metall (näiteks vask) omandab lahuse suhtes positiivse potentsiaali, sest vase ionid sadenevad teatud määral elektrodile. Vastavas reakstioonivõrrandis (2) on keemiline tasakaal nihutatud paremale (saaduste tekke suunas).



Aktiivse metalli korral (näiteks tsink) on olukord vastupidine: eelistatud protsess on metalli lahustumine, elektrood omandab lahuse suhtes negatiivse potentsiaali. Reakstioonivõrrandis (3) on tasakaal nihutatud vasakule (lähteainete tekkimise suunas).



Püstitava potentsiaali suurus sõltub seega metalli iseloomust, aga lisaks veel lahuse kontsentratsioonist ja ka temperatuurist. Kumbki protsess ei saa üksinda kuigi kaua kulgeda, sest ühel juhul (Cu) tekib elektrodil elektronide puudus, teisel juhul (Zn) aga elektronide ülejääk. Kui aga need kaks metallitükki vooluringi ühendada ja ka lahuste vahel ioonjuhtivus tekitada – soolasilla või membraani abil –, siis oleme konstrueerinud keemilise vooluallika (vt joonist 6). Elektronid saavad liikuda ühelt elektrodilt (anood) teisele (katood) ja elektrodiprotsessid saavad kulgeda seni, kuni reageerivaid aineid jätkub.



Joonis 6. Elektrokeemiline (Danielli - Jacobi) element, kus summaarne redoksreaktsioon $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ toimub ruumiliselt lahutatuna eraldi elektroodidel, elektronid liiguvad aga välise vooluringi kaudu anoodilt (Zn) katoodile (Cu).

3.c Bioelektrokeemia

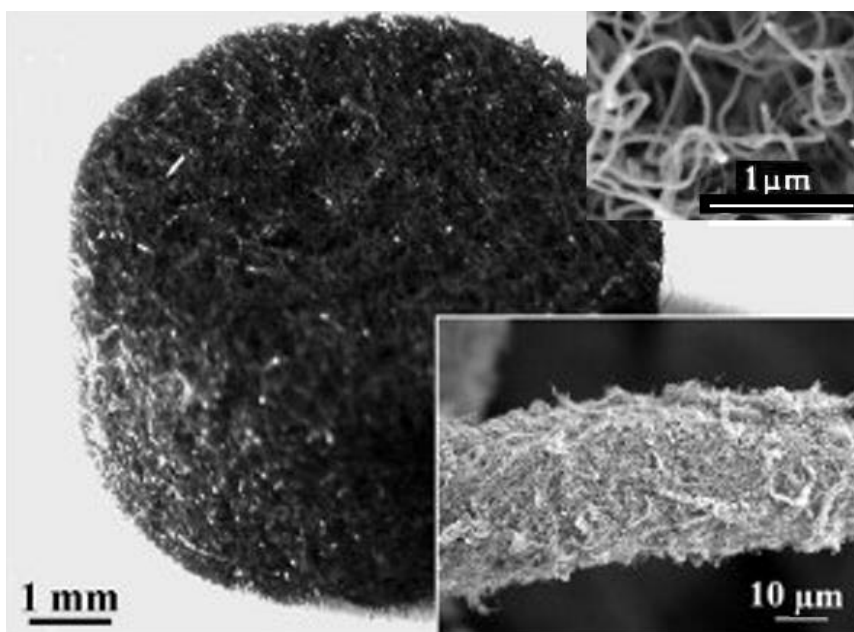
Nii elektrokeemia kui bioelektrokeemia juured ulatuvad kuulsate A. Volta ja L. Galvani eksperimentideni 18. sajandil. **Bioelektrokeemiaks** nimetatakse bioloogiliste elektroni ülekandeprotsesside uurimist ja rakendamist. Tänapäeval on bioelektrokeemia laiemalt levinud, olles seotud nii meditsiini, füsioloogia kui ka biokeemiliste reaktoritega, mille alla kuuluvad ka MKE-d. MKE-d pole kaugeltki ainus valdkond, kus elektrokeemia ja (raku)bioloogia kattuvad. Uuritakse näiteks võimalusi kasutada bioloogilisi materjale elektroonikas, andmete salvestamiseks, biosensorite konstrueerimiseks, bioonikas ja mujal. Samuti areneb kiiresti bioloogilise elektrosünteesi valdkond, kus mikroorganismide kaasabil sünteesitakse uusi aineid.

Kui soovid rohkem tutvuda bioelektrokeemia võimaliku rakendatavuse teemadel, siis on järgnev artikkel mõeldud lugemiseks just Sulle: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/13640321> (Deepak Pant, Anoop Singh, Gilbert Van Bogaert, Yolanda Alvarez Gallego, Ludo Diels, Karolien Vanbroekhoven. *An introduction to the life cycle assessment (LCA) of bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy and product generation: Relevance and key aspects*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15 (2), 2011, 1305–1313.

4. Nanostruktuursed materjalid mikrobioloogilise kütuselemendi jaoks

4.a Lühidalt nanostruktuursetest materjalidest

Pikka aega peeti MKE-sid ebaperspektiivikaiks, sest nende tootlikkus ja efektiivsus olid madalad – seda eriti võrreldes teiste kütuselementidega –, samas nõudis nende konstruktsioon võrdlemisi kulukate materjalide kasutamist. Klassikalise MKE hinnast moodustab üle poole katoodi materjal (peamiselt plaatina vms hapniku redutseerimise katalüsaator), ülejäänud osast moodustab omakorda enam kui poole membraani materjali hind. Viimasel ajal on aga toimunud märgatavaid arenguid – üheks olulisemaks on odavamate nanokomposiitsete, sageli nanostruktuursel süsinikul (vt joonist 7) põhinevate materjalide kasutuselevõtt elektrodide valmistamiseks. Niisugustel elektroodidel on parem juhtivus, hea vastupidavus, suur eripind ning sageli ka kasulikud katalüütilised omadused. See on MKE konstruktsiooni jaoks väga oluline, sest just elektrodide materjalil on MKE efektiivsuse määramisel kõige olulisem roll. Anoodi materjalist sõltub bakterite kinnitumine ja elektroni ülekande ning kokkuvõttes toiteainete oksüdeerimise kiirus, mis omakorda määrab kogu MKE võimsuse. Katoodi puhul on samuti olulised nii elektroodi eripind kui ka selle katalüütilised omadused hapniku redutseerimise reaktsiooni kiirendamiseks.



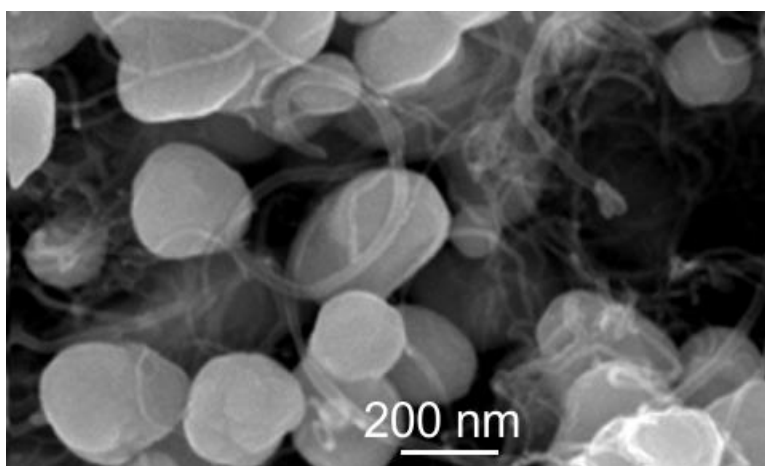
Joonis 7. Erinevad mõõtkavad nanostruktuurset süsinikkiudu sisaldavas süsinikvildis (kohandatud joonised R. Vieira, <http://dx.doi.org/10.5772/8145>)

Viimastel aastatel on nanotehnoloogia tekitanud revolutsiooni paljudes teaduse ja tehnoloogia valdkondades, sest nanomeetri skaalast tulenevad spetsiifilised omadused võimaldavad kas oluliselt parandada mitmesuguste materjalide käitumist või luua varem võimatuks peetud omadustega pindu ja materjale üldisemalt. Nanotehnoloogia saavutusi võib kohata paljudes valdkondades, sealhulgas tekstiili-, klaasi-, plasti- ja komposiitide tehnoloogias, vooluallikate, elektroonika, optika, meditsiini, sensorite ja paljude teiste seadmete ja objektide valmistamisel. Erakordsetele omadustele lisaks on nanotehnoloogilised materjalid sageli suhteliselt odavad, sest neil on kõrge efektiivsus, samuti tekib nende tootmisel ja kasutamisel vähem jäätmeid ja keskkonnareostust. Nanotehnoloogiaks nimetatakse tehnoloogiaid, kus alla 100 nm mõõtmetega osakeste kasutamine viib suuremate osakestega materjalidega võrreldes kvalitatiivselt uute omaduste saamiseni. Üheks kõige olulisemaks nano-

osakeste omaduseks on eriti suur eripind, aga ka (seejuures osalt eripinnast tulenevalt) suurem aktiivsus ning kõrgem (keemiline) selektiivsus. Päikesepatareid, superkondensaatorid jt kaasaegsed tehnoloogiasaavutused ei oleks mõeldavad ilma nanotehnoloogiata. Lisaks sellele on nanoskaalas osakestel ka palju kõrgem bioloogiline aktiivsus, mis võib küll mõningal juhul olla ka negatiivne omadus – näiteks mürgisuse korral.

Süsinik-nanotorud on viimase aja nanostruktuursetest materjalidest kahtlemata ühed kõige enam kõneainet pakkunud. Silindrikujuliste torukeste pikkuse ja läbimõõdu mitme miljoni suurune suhe, tugevus ning elektrijuhtivus on põhilised omadused, mida tehnoloogias ära kasutada püütakse. Samas on nanotorude kasutamisel vaja lahendada ka mitmeid tehnilisi probleeme: nii pole modifitseerimata nanotorud lahustuvad, mistõttu on õhukeste ja ühtlaste kihtide saamine nendest raskendatud. Bioloogilistes rakendustes on nanotorusid samuti keeruline kasutada, sest nad on reeglina tsütotoksilised – rakkudele surmavad. Seega ei sobi süsinik-nanotorud ilma märkimisväärse keemilise modifitseerimiseta – lahustuvuse tõstmiseks ja mürgisuse vähendamiseks – MKE-des ega teistes mikrobioloogilistes süsteemides kasutamiseks.

Nanokomposiitsed materjalid on mitmefaasilised liitmaterjalid, kus vähemalt ühel komponendil on vähemalt üks mõõde alla 100 nm suurune (vt joonist 8). Niisugused materjalid võivad olla orgaanilist või anorgaanilist päritolu – mõlema variandi kasutamine teaduses ja tehnoloogias kasvab kiiresti. Erilist tähelepanu pälvivad polümeersed nanokomposiitsed materjalid, kus nanoosakeste ühtlane jaotumine polümeeri maatriksis annab materjalile silmapaistvalt parandatud omadused väikese materjalikulu juures.



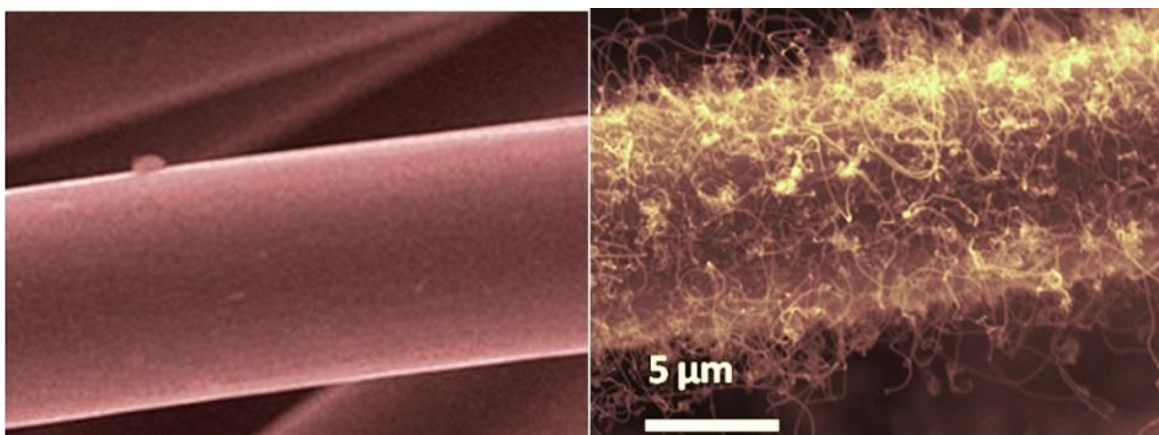
Joonis 8. Nanokomposiitne materjal süsinik-nanotorudest ja vase nanoosakestest (kohandatud joonis Bioneer Corp. <http://nanobio.bioneer.com>)

Erinevate nanostruktuursete materjalidega on pikemalt võimalik tutvuda õppemoodulis XI: Kvantmehaanikast nanofüüsikani.

4.b Nanokomposiitsed materjalid mikrobioloogilise kütuselemendi jaoks

MKE toodetav energia sõltub otseselt elektrodide pindalast. Loomulikult ei ole tehniliselt otstarbekas konstrueerida lõpmata suurte elektrodidega seadmeid. Seetõttu on oluline kasutada suure eripinnaga elektrodimaterjale, kus massi- või ruumalaühiku kohta on materjali kasutatav pindala võimalikult suur. MKE anoodides kasutatakse tänapäeval paljusid erinevaid suure eripinnaga süsinikmaterjale, nagu süsinikpaber, süsinikvilt, süsinikriie jt. Sageli üritatakse mikrostruktuurse põhimaterjali eripinda tõsta ja omadusi täiendavalt parandada nanostruktuursete lisandite või töötlustega (vt joonist 9).

Lisaks suurele eripinnale on paljude süsinikmaterjalide hea omadus see, et nad on bioloogilises keskkonnas stabiilsed ja küllaltki vastuvõetava elektrijuhtivusega. Katoodide puhul on traditsiooniline, aga hinna poolest paraku kulukas lähenemine suure eripinnaga (süsinik)materjalile plaatina kandmine, mis toimiks hapniku redutseerimise reaktsiooni katalüsaatorina. Samuti kasutatakse elektrodide valmistamisel elektrit juhtivaid polümeere: kas katoodis katalüsaatorina, mõne teise katalüsaatori sidujana või siis süsinikmaterjalide osakeste sidumiseks anoodis või katoodis. Niisugustel polümeeridel on lisaks elektrijuhtivusele mitmeid teisigi häid omadusi: näiteks on nad bioühilduvad, vastupidavad ja väga lihtsalt ning kontrollitavalt sünteesitavad. Kontrollitavus on elektrodide valmistamisel kindlasti oluline, sest MKE efektiivsus sõltub sageli just elektroodi mikro- või nanostruktuurist. Viimasel ajal ongi tähelepanu keskmesse tõusnud hästi kontrollitud polümeersete nanokomposiitide uurimine ja rakendamine elektrodimaterjalidena.



Joonis 9. Grafiitse süsinikvildi modifitseerimata (vasakul) ja süsiniknanofiibritega modifitseeritud (paremal) kiud (kohandatud SEM mikrograafid Shen *et. al.* <http://dx.doi.org/10.1155/2014/130185>)

5. Mikrobioloogilise kütuselemendi efektiivsus

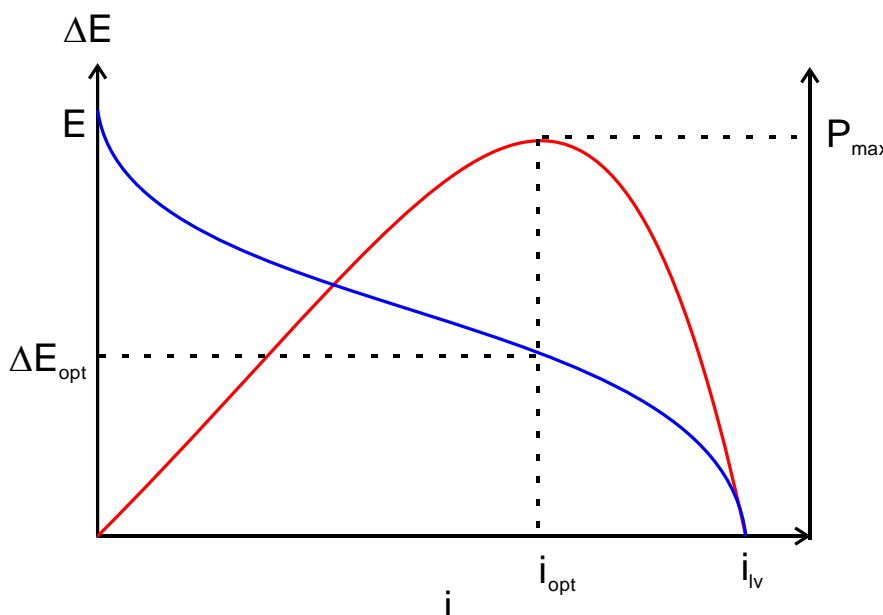
Nii nagu ühes vooluallikas ikka, sõltub saadaolev võimsus (P) potentsiaalide vahest (ΔE) ja voolutugevusest (I) vastavalt võrrandile (4):

$$P = I \times \Delta E. \quad (4)$$

Ohmi seadus seob voolutugevuse ja potentsiaalide vahe omavahel välise takistuse väärtuse (R_{ext}) kaudu – võrrand (5):

$$\Delta E = I \times R_{\text{ext}}. \quad (5)$$

Kui väline takistus oleks lõpmata suur ja mingit voolu ei oleks, siis vastaks potentsiaalide vahe allika elektromotoorjõule (E) (kasutatakse ka termineid avaahelapinge, tühijooksupinge). Ja vastupidi, kui takistus puudub (lühis, $\Delta E = 0$), siis vastab voolutugevus lühisvoolule (I_{lv}). Voolutugevuse (või täpsemini voolutiheduse) ja potentsiaalide vahe seoseid saab hästi iseloomustada polarisatsioonikõveraga (vt joonist 10), kust on lihtne näha nii elektromotoorjõudu kui lühisvoolu. Maksimaalsest võimsusest (või pigem võimsustihedusest) saab tuletada nii MKE tööks optimaalse voolutiheduse (I_{opt}) kui optimaalse potentsiaalide vahe (ΔE_{opt}).



Joonis 10. Tüüpiline MKE polarisatsioonikõver (sinine) ja sellele vastav võimsuse kõver (punane).

MKE ideaalne tootlikkus sõltub orgaanilise toorme ja lõpp-aktseptori (tüüpiliselt hapniku) vahel kulgevate elektrokeemiliste protsesside iseloomust. Hinnanguliselt muudab MKE elektriiks 50–90% orgaanilise toitainete oksüdeerimisel saadaolevast energiast, ülejäänu kulub mikroobide kasvuks.

Tegelikult elektroodidelt saadav klemmpinge on sellest ideaalsest suuruselt väiksem, sest MKE-s esineb alati vähemalt kolme liiki energiakadusid. Esimene neist – aktivatsiooni polarisatsioon – mängib olulist rolli väikeste voolutiheduste korral ning on seotud aktivatsioonienergiaga, mis on reaktsiooni läbiviimiseks vaja ületada. Siia alla kuuluvad lähteainete adsorptsioon ja saaduste desorptsioon ning elektroni ülekande energiabarjäär – kõik see sõltub omakorda elektroodi pinna omadustest ja pindalast, aga ka kasutatavast organismist jt parameetritest. Suuremate koormuste korral muutub oluliseks oomilise takistuse panus energiakadudesse, mille tekitavad piiratud elektron- ja ioonjuhtivus erinevates MKE osades (membraanis, elektrolüüdis jne). Oomilise takistuse vähendamisel omab olulist osa MKE disain: nii tuleb eelistada hea juhtivusega elektrolüüte ja membraani, samuti võimalikult väikest elektroodidevahelist kaugust. Kõige suurematel laengutihedustel muutub aga domineerivaks efektiivsuse vähendajaks kontsentratsioonipolarisatsioon, mille tingib toitainete kättesaadava hulga vähenemine, kas siis üldise toitainete kontsentratsiooni või selle jaotumise probleemide tõttu. Segamisest – kas mehaanilisest või gaasimullide abil – on selle kaoga võitlemisel abi, samuti MKE läbimõeldud disainist.

Üldiselt on enamik eksperimente MKE-dega tehtud laboratoorses skaalas – suhteliselt miniatuursete seadmetega. Katsed on näidanud, et võimsuse tõstmiseks ei piisa lihtsalt suurema MKE konstrueerimisest: efektiivsus (eelkõige energiatihedus) väheneb. Paremaid tulemusi on andnud mitme väiksema MKE kokkuühendamise, seda nii jadamisi kui paralleelis, vastavalt klemmpinge ja võimsuse suurendamiseks.

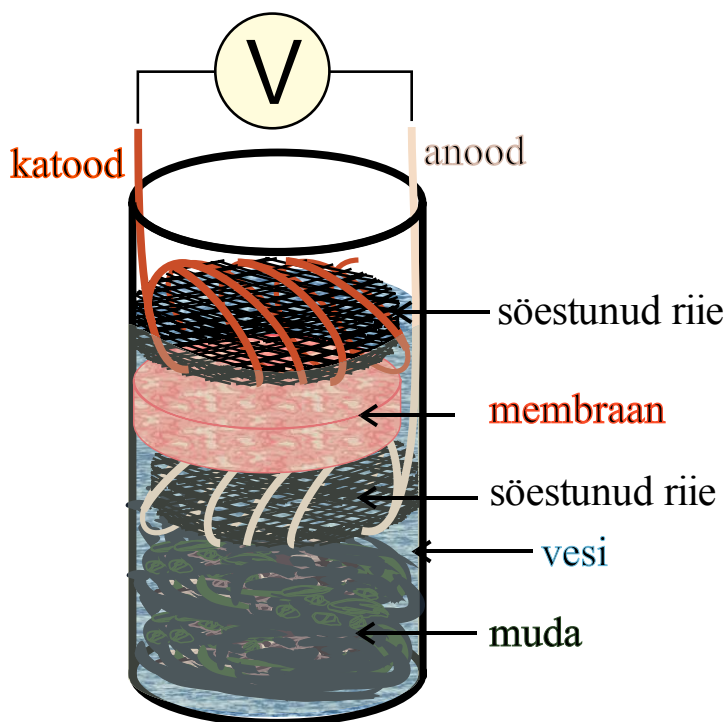
6. Mikrobioloogiline kütuselement (peaaegu) koduste vahenditega

Igaüks võib endale mikrobioloogilise kütuselemendi valmistada kergesti kättesaadavate vahenditega ja üsna vähesel vaevaga. Loomulikult ei pretendeeri niisugune seade teaduskirjanduse tipptulemustele, aga õpetlik ja põnev on selline ise meisterdamine kindlasti. Erinevaid valmis komplekte (näiteks <http://www.mudwatt.com/products/mudwatt?variant=766869483>) ja õpetusi leiab internetiavarustest. Järgnevalt on toodud üks viis ise endale koduste vahenditega MKE meisterdamiseks.

MKE valmistamiseks on vaja järgmist.

- Muda – kõige lihtsam on õngitseda muda veekogu põhjast. Muda tuleks hoida liigselt õhuga kokku puutumast, et hoida anaeroobseid baktereid.
- Anumat – sobib suvaline ühtlase läbimõõduga karp või tops.
- Elektroode – suure eripinnaga elektroodi saab valmistada näiteks söestunud riidest – paiguta puuvillase riide (hea materjal on näiteks teksariie) tükid väikese avaga metallkarpi. Karpi kuumuta leegis või sütel, kuni karbist enam suitsu ei eraldu. Lase karbil jahtuda. Võta söestunud riide tükid karbist välja. Multimeetriga oleks mõistlik mõõta saadud materjali takistus – kui 1 cm kauguselt mõõdetuna jääb takistus alla 200 oomi, siis on materjal sobiv, kui üle selle, siis tuleks söestamist korrata. Elektroodi saamiseks mähi söestunud riie kas metallvõrku või keeruta riide ümber peenikest traati (soovitavalt mitte vasktraati – vasktraadi väline külg ei tohiks mudaga kokku puutuda, sest vask on paljudele bakteritele toksiline).
- Membraani – lihtsa membraani saad valmistada keedusoolast, veest ja želatiinist. 200 ml vee kohta võta 75 g keedusoola ja 5 g želatiini. Sega kokku ja aja keema. Vala sileda pinnaga anumasse (ideaalsel juhul samasuguse kuju ja läbimõõduga nagu kasutad MKE koostamiseks). Lase jahtuda, soovitavalt külmikus.

MKE koostamiseks vala anumasse muda, ühenda üks elektrood (anood) juhtmega ja sukelda mudasse. Kata muda membraaniga. Ühenda teine elektrood (katood) teise juhtmega ja pane membraani peale. Vala membraanile vett, nii et pool katoodi oleks veest väljas. Ongi valmis (vt joonist 11)! Juhtmete vahele voltmeetril ühendades saad teada oma MKE genereeritava klemmipinget. Märki see üles. Paari päeva või nädala jooksul peaks saadav pinge kasvama, sest bakterid paljunevad ja kinnituvad anoodile. Bakterikultuuri kasvu ajaks on kasulik MKE klemmide vahele ühendada takisti, näiteks 100 Ω kuni 1 k Ω .



Joonis 11. Omatehtud MKE

XII õppemooduli mõisted

Kirjuta lünkadesse puuduvad mõisted!

Selles õppemoodulis ei jaota me mõisteid klassikalise ja kvantfüüsika mõisteteks – siinseid põhimõisteid kasutatakse lisaks füüsikale veel teisteski valdkondades, näiteks bioloogias ja keemias. Nad on interdistsiplinaarsed.

Oksüdeerides orgaanilisi aineid, eraldavad mikroobid, mis mikrobioloogilises kütuselemendis elektrodile (anood), kust nad liiguvad välisesse vooluringi, võimaldades nende energiat kasutada elektriseadme jõustamiseks.

Lisaks eluks sobivale keskkonnale ja toitainetele vajavad mikroobid energia saamiseks vajalik ka, mis oksüdeerimisprotsessides vabanevad elektronid vastu võtaks. Aktseptorina võivad nad kasutada, mis lubab bakteritel asustada keskkondi (sealhulgas anaeroobseid), milles kõrgemad organismid pole suutelised eksisteerima.

Juhul kui keskkonnas ei leidu üldse sobivaid elektroniaktseptoreid, siis mõningad bakterid suudavad energia saamiseks kasutada veelgi vähemefektiivset alternatiivi –

MKE puhul on elektrienergia saamiseks bakteritele loodud niisugused tingimused, kus leidumine on äärmiselt piiratud. Et siiski kasutada energia saamiseks hingamist, kasutavad bakterid rakuvälist elektroni aktseptorit – Elektroni anoodile transportimiseks on bakterid välja töötanud erinevaid strateegiaid.

Ühe võimaliku strateegiana elektrone ära anda on mõningad elektrokeemiliselt aktiivsed bakterid suutelised kasvatama, mille kaudu elektrone edasi antakse. Niisugused bakteriaalsed nanojuhtmed võivad elektroni transportida otse elektrodile, aga ka, kes siis elektroni edasi saadab.

Veel üheks strateegiaks on mõningate bakterite võime eritada või kasutada süsteemis leiduvaid spetsiaalsete omadustega, millega elektrone aktseptori suunas teele lähetada.

MKE toodetav energia sõltub otseselt elektrodide pindalast. Kuna lõpmata suurte elektrodidega seadmete konstrueerimine ei ole otstarbekas, on oluline kasutada MKE anoodides kasutatakse tänapäeval paljusid erinevaid suure eripinnaga süsinikmaterjale ja sageli üritatakse mikrostruktuurse põhimaterjali eripinda tõsta ja omadusi täiendavalt parandada lisandite või töötlustega.