

УДК 66.098:546.11

Л.С.Зубченко, Є.В.Кузьмінський, докт.хім.наук (НТУУ "КПІ")

**Світлозалежне отримання водню в паливних та біопаливних елементах**

У статті розглянуто способи отримання водню за використання сонячної енергії. Наведено короткий опис існуючих фотоелектрохімічних систем, у яких електроліз води з отриманням водню можливий без використання додаткових джерел енергії, окрім сонячної. Проведено аналіз досліджень, у яких біоелектрохімічні системи поєднано з фотоелектрохімічними. Фотобіоелектрохімічні системи здатні функціонувати практично автономно, а їхня робота залежить лише від наявності поживних речовин для живлення мікроорганізмів біоплівки та від освітлення. Визначено основні напрямки для подальших досліджень фотобіоелектрохімічних систем.

**Ключові слова:** відновлювані джерела енергії, екзоелектрогени, мікробні паливні елементи, біоелектрохімічна система, фотоелектроліз, водень.

В статье рассмотрены способы получения водорода при использовании солнечной энергии. Представлено краткое описание существующих фотоэлектрохимических систем, в которых получение водорода возможно с использованием солнечной энергии как единственного источника энергии. Фотобиоэлектрохимические системы функционируют практически автономно, а их работа зависит только от присутствия питательных веществ для питания микроорганизмов биопленки и от освещения. Определены основные направления для последующих исследований фотобиоэлектрохимических систем.

**Ключевые слова:** возобновляемые источники энергии, экзоэлектрогены, микробные топливные элементы, биоэлектрохимическая система, фотоэлектролиз, водород.

**Вступ.** Можливість використання сонячного випромінювання як відновлюваного джерела енергії уже тривалий час досліджується вченими різних наукових напрямів. Зазвичай відновлювані джерела енергії перш за все пов'язують з вітроенергетикою та сонячною енергетикою. Це не дивно, оскільки на сьогодні ці технології є найбільш розвиненими серед відновлюваних джерел енергії. Проте не варто забувати і про такі енергетичні носії, як біомаса і органічні відходи – продукти переробки біомаси. Адже енергія, яка міститься в хімічних зв'язках молекул біомаси, є в тій чи іншій мірі асимільованою сонячною енергією. Серед найвідоміших пристроїв, пов'язаних із використанням сонячної енергії, можна виділити сонячні батареї, які діють як перетворювачі і дозволяють акумулювати сонячну енергію у вигляді електричної. Для багатьох розвинених країн світу, зокрема США, Канади, Італії, Німеччини, Франції, Китаю, Японії та ін., сонячна енергетика вже задовольняє значну частку їхніх енергетичних потреб. Крім того, постійно відбувається нарощення потенціалу в цьому секторі енергетики, чому сприяють встановлені законодавством "зелені" тарифи, які роблять сонячну енергетику і

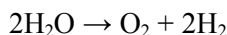
відновлювані джерела взагалі конкурентоспроможними на ринку енергоресурсів. За даними організації "Інститут енергетичних стратегій" в Україні працює більш ніж 100 великих та малих сонячних електростанцій потужністю від 0,3 до 100 МВт. Серед них дві, побудовані в 2011 році, входять у десятку найбільших у світі сонячних електростанцій: *ActivSolar* в Перово (Крим), яка має потужність близько 100 МВт – перше місце та в Охотніково (Кіровоградська область, близько 80 МВт) – 6 місце.

Законом України "Про електроенергетику" з останніми змінами в 2012 році [1] встановлені "зелені" тарифи на електроенергію, отриману з альтернативних джерел, що є стимулюючим фактором для розвитку в Україні альтернативної енергетики, зокрема, сонячної, та отримання енергії з біомаси.

Поряд з тим, що сонячна енергетика розвивається високими темпами, існує багато проблем, які передусім пов'язані з низьким ККД твердотільних напівпровідникових перетворювачів. Проте електроенергія не єдиний носій, який отримують асиміляцією сонячної енергії. Сонячні елементи також використовують для отримання

водню – висококалорійного та екологічно чистого палива. Отримання водню можливе і за використання енергії, акумульованої в біомасі чи відходах. Вилучити цю енергію, окрім традиційного спалювання чи піролізу, можна і за допомогою мікроорганізмів. Так, такі біоелектрохімічні системи як мікробні паливні елементи можуть стати новим шляхом дешевого виробництва водню. Проте, як і для фотоелектрохімічних систем, отримання водню в мікробних паливних елементах потребує прикладання додаткової напруги. Поєднання ж фотоелектрохімічних і біоелектрохімічних систем дозволить проводити цей процес без додаткових енергетичних затрат.

**Основні принципи отримання водню в фотоелектрохімічних паливних елементах.** Значення зміни енергії Гіббса для процесу розкладання води з утворенням водню відповідно до реакції:



становить близько 237,2 кДж/моль [2, 3], що свідчить про те, що самочинно він перебігати не може.

У промисловості розкладання води здійснюють електролізом за використання електроенергії, проте системи, в яких відбувається розкладання води, існують і в живій природі, при цьому сам процес відбувається за участі енергії Сонця. Також джерелом енергії для розкладання води сонячне випромінювання слугує і в фотоелектрохімічних системах.

Найпростіший спосіб отримання водню за використання енергії Сонця – це електроліз, джерелом енергії для якого є фотоелемент. Такі електролізери (рис. 1) відрізняються від звичайних лише тим, що електрохімічний потенціал, необхідний для процесу розкладу води, генерується фотоелементом при його освітленні Сонцем [3].

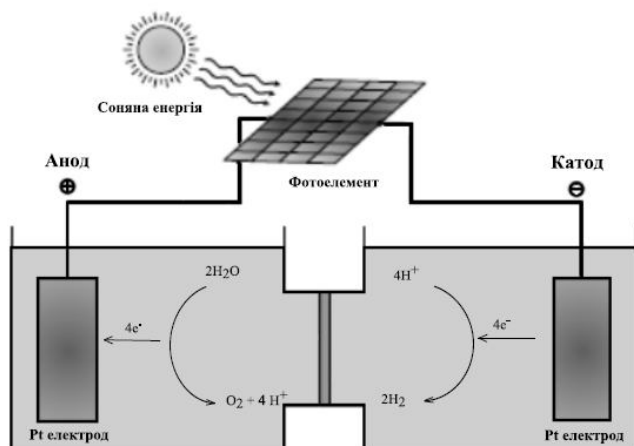


Рис. 1. Схематичне зображення фотоелектролізера [3].

Такий фотоелемент зазвичай виготовляють у вигляді твердотілого напівпровідникового перетворювача, який функціонує за рахунок р-п переходів чи бар'єрів Штоккі [4]. Зазвичай матеріалом для перетворювачів слугує монокристалічний кремній [5]. Окрім монокристалічного кремнію, значного поширення набули фотоперетворюючі пристрої на основі багаточарових структур GaInP, GaAs [5].

Технологія отримання цих матеріалів складна і високовартісна, але ефективність перетворення світлової енергії сягає 15-20%.

Електрохімічні перетворювачі виготовляють також на основі матеріалів, що мають властивості напівпровідників, але, на відміну від твердотілих перетворювачів, вони виконуються у вигляді тонких плівок, які наносять на електрод, виготовлений, наприклад, зі сталі. У фотоелектрохімічних перетворювачах роль р-п переходу виконує межа поділу фаз, яка формується при зануренні напівпровідникового електрода в електроліт [4]. Серед напівпровідникових сполук, які використовують для виготовлення фотоелектрохімічних перетворювачів, найбільш дослідженими є CdSe, CdTe [4], ZnO легований купрумом [6, 7], галієм [8] та ін. Поверхня напівпровідникового шару модифікується наноструктурованими напівпровідниками TiO<sub>2</sub>, CdS, WO<sub>3</sub> та ін., що суттєво підвищує електрокаталітичні властивості фотоелектродів та зменшує поверхневу рекомбінацію [4].

Наступним етапом у розробці фотоелектрохімічних систем для розкладання води стало використання фотоелектродів, що контактують з відповідним електролітом. Реакції розкладання води та утворення водню в такому випадку можуть протікати на поверхні самих фотоелектродів, виготовлених із фоточутливого матеріалу, або за участі проміжних сполук (донора і акцептора електронів) [3], які мають електрохімічний потенціал проміжний між потенціалом енергетичних рівнів фотоелектрода та електрохімічним потенціалом, необхідним для перебігу відповідної реакції розкладу води чи утворення молекули водню [2].

Фотоелектрохімічний процес електролізу води у загальних рисах подібний до процесу фоторозкладання води фотосистемою I, який відбувається при фотосинтезі в хлоропластах рослинних

клітин [3] і полягає в наступному: фотоелектрохімічна система повинна містити речовину, що здатна поглинати світлову енергію і генерувати при цьому заряджені частинки (електрони чи дірки), а також часто донор і акцептор електронів, що будуть посередниками в процесі розкладу води з утворенням водню і кисню.

При поглинанні фотонів з енергією, більшою, ніж ширина забороненої зони, у напівпровідниках відбувається генерування пар електрон-дірка та їх міграція до поверхні напівпровідника; саме за рахунок цих електронів та дірок може відбуватися фоторозкладання води (рис. 2).

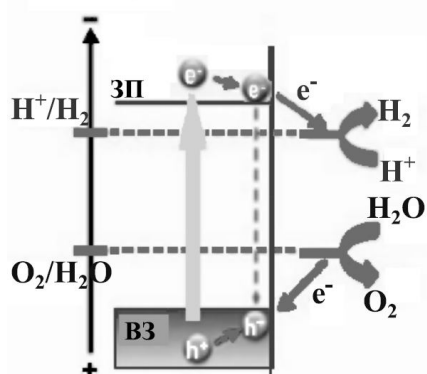
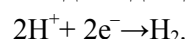


Рис. 2. Схематичне зображення структури енергетичних рівнів напівпровідника, необхідної для фоторозкладання води [2, 9].

Використання донора і акцептора електронів дозволяє проводити розкладання води на поверхні одного електрода, проте більшого поширення

набули системи, в яких утворення кисню і водню відбувається на різних електродах. У таких системах один або обидва електроди виготовлені з fotocутливого матеріалу. У випадку використання лише фотоанода чи фотокатода протилежний електрод виготовляють зазвичай із платини [9].

У випадку використання напівпровідників *p*-типу (рис. 3а) для фотоелектрохімічного генерування водню при розкладанні води електрони, що утворилися при поглинанні світла поверхнею напівпровідника, передаються через зовнішній ланцюг на допоміжний електрод, де відновлюють протони до водню відповідно до реакції:



За рахунок дірок, які генеруються в меншій кількості, ніж електрони, відбувається окиснення води на поверхні напівпровідника [10, 2]. Для напівпровідників *r*-типу (рис. 3б) відновлення водню відбувається на поверхні напівпровідника, а окиснення води з утворенням кисню на допоміжному електроді. Для ефективного функціонування таких систем необхідно прикласти додаткову різницю потенціалів, яку можна отримати за рахунок функціонування фотоелемента.

Крім того, можливе використання системи, в якій обидва електроди виготовлені з напівпровідників різних типів (рис. 3в). Така система може функціонувати без додаткового зовнішнього впливу.

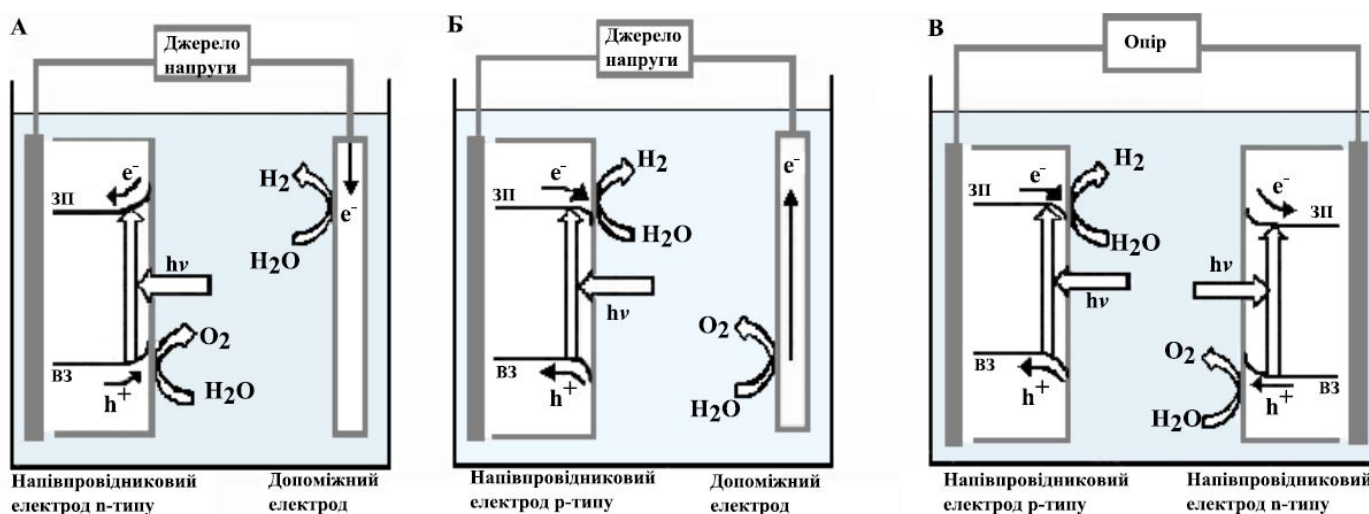


Рис. 3. Схематичне зображення процесу фотоелектрохімічного розкладання води: А – використання напівпровідника *n*-типу; Б – використання напівпровідника *r*-типу; В – використання напівпровідників *r*- і *n*-типу [2, 9].

При конструюванні таких систем виникає проблема підбору матеріалу, який би був ефективним фотокаталізатором для проходження реакцій утворення кисню і водню при розкладанні води. Для того, щоб мати можливість окиснювати чи відновлювати молекулу води, напівпровідники повинні задовольняти наступним вимогам щодо розподілу енергетичних рівнів: нижній край зони провідності має бути більш негативним, ніж потенціал відновлення  $H^+/H_2$  (0 В у порівнянні зі стандартним водневим електродом), а електрохімічний потенціал верхньої межі валентної зони має бути більш позитивний, ніж потенціал окиснення  $O_2/H_2O$  (1,23 В), теоретично мінімальне значення ширини забороненої зони для таких напівпровідників має бути 1,23 еВ [2].

Для фотоелектрохімічних перетворювачів відновлення водню і окиснення води можливе на поверхні електрода, тобто безпосередньо на межі поділу фаз напівпровідник/електроліт, при цьому роль р-п переходу виконує межа поділу фаз [4, 11, 12]. Це дозволяє спростити конструкцію системи для отримання водню. Крім того, такі факти як зменшення вартості через відсутність необхідності у високому ступені очистки та зростання ККД фотоперетворення за рахунок зменшення "темнових" струмів за рахунок низьких значень констант швидкостей "темнових" електрохімічних реакцій [4, 11, 12] роблять розробку таких пристроїв привабливою.

Як уже зазначалося, для підбору матеріалу важливе значення мають характеристики енергетичних рівнів напівпровідника. Дуже часто напівпровідники, які мають структуру енергетичних рівнів, підходящу для процесу фоторозкладання води, неактивні у видимій області спектру. Багато досліджень спрямовані на розв'язання цієї проблеми. Зокрема використовують різноманітні плівки для покриття напівпровідникових електродів, які надають електроду чутливості до світла у більшому діапазоні довжин хвиль. Використання сенсibilізованих барвниками сонячних елементів (СБСЕ), запропоноване Гратцелем [13], дозволяє подолати цю проблему. У фотоелектрохімічному елементі, розробленому Гратцелем, роль фоточутливого елемента виконує тонка плівка діоксиду титану, покрита шаром барвника на

основі рутеній поліпіридину. При опроміненні електрон молекули барвника переходить у збуджений стан і переміщується в зону провідності  $TiO_2$ . Із зони провідності  $TiO_2$  електрони переходять на протиелектрод, де можуть відновлювати водень.

Сенсibilізаторами можуть виступати неорганічні барвники, які містять рутеній поліпіридин, порфірини [14], фталоціаніни, сполуки осмію [5, 13].

Матеріалами, на які наносять сенсibilізатори, можуть бути як речовини, що мають властивості напівпровідників ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ) [5], так і такі, що їх не мають (платина) [14]. Так, розроблено метод отримання водню за використання скляного електрода, покритого наночастинками платини і порфірину (як сенсibilізатора). При цьому для іммобілізації використовували полімер нафїон [14].

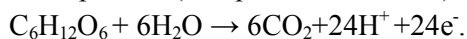
Окрім відповідної структури енергетичних зон напівпровідника чи сенсibilізатора, для успішного функціонування фотоелектрохімічної системи розкладання води важливе значення мають зовнішні фактори, наприклад, рН [15].

Серед основних вимог до матеріалів, з яких виготовляють фотоперетворювачі, наступні: стабільність у водних розчинах електродів; чутливість у видимій області спектру; відповідність енергетичних рівнів зони провідності та валентної зони електрохімічному потенціалу відновлення водню та окиснення молекули води; оптимальне значення електропровідності [10].

**Отримання водню в біоелектрохімічних системах.** Біоелектрохімічні системи – це системи, які використовують здатність мікроорганізмів-екзоелектрогенів переносити електрони, виділені під час дихання, назовні клітини, що робить можливим отримання електричної енергії чи водню. Пристрої, принцип роботи яких побудований на основі функціонування таких систем, називають біопаливними елементами або мікробними паливними елементами.

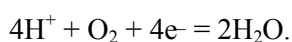
Принцип їх роботи заснований на здатності мікроорганізмів певних родів (узагальнена назва екзоелектрогени) передавати електрони, отримані у процесі метаболізму, на зовнішні акцептори. У штучно створеній двоелектродній системі, де

на аноді (іноді на обох електродах) іммобілізовані клітини мікроорганізмів, відбувається генерування різниці потенціалів і спостерігається поява електричного струму в зовнішньому електричному колі мікробного паливного елемента. В такій системі на аноді відбувається окиснення органічних речовин мікроорганізмами відповідно до загальної реакції (на прикладі глюкози):

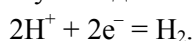


Електрони, які отримані в цій реакції, надходять від клітин мікроорганізмів на анод, звідки потрапляють у зовнішнє електричне коло, а протони виділяються в аноліт, звідки через протонпроникну мембрану, якою розділені анодний і катодний напівелементи, мігрують у катодну камеру за градієнтом концентрації.

На катоді в присутності кисню відбувається рекомбінація утворених іонів водню і електронів з розчиненим у католіті киснем відповідно до реакції:



Якщо створити в катодному напівелементі анаеробні умови і прикласти додаткову різницю потенціалів, то замість молекули води утворюватиметься молекула водню:



Як уже зазначалося раніше, самочинно реакція утворення водню перебігати не може, а електрохімічний потенціал, необхідний для її утворення, становить 0,41 В. Відповідно до останніх досліджень [16], анодний потенціал при розімкненому колі становить  $-0,300$  В. Тому прикладання зовнішньої напруги до катода, більшої ніж 0,11 В, дозволяє подолати термодинамічний бар'єр для реакції утворення водню. Як наслідок, стає можливим відновлення водню у біоелектрохімічній системі. Для життєдіяльності мікроорганізмів біоелектрохімічної системи, як і для більшості мікроорганізмів, необхідні органічні речовини. Теоретично будь-яка розчинна органічна речовина або суміш речовин може бути джерелом живлення для мікроорганізмів у МПЕ. Серед комплексних джерел живлення основним є різноманітні стічні води [17, 18]. Так, використовують стічні води підприємств харчової промисловості [19], крохмалевмісну стічну воду [20], побутові стічні води [21, 22], стічні води молочних

ферм [19, 20], свинарства [23] та м'ясопереробки [24]. Також проводили досліди з використанням фільтрату зі звалищ [24–26]. З огляду на це, мікробні паливні елементи є не лише новітньою технологією для отримання електрики, але і для очищення стічних вод.

**Посидання фотоелектрохімічних та біоелектрохімічних систем для отримання водню.** Багато вчених працюють над тим, щоб зробити процес отримання водню в біоелектрохімічних системах автономним і незалежним від зовнішніх джерел енергії. Нещодавно запропоновано систему, в якій роль додаткового джерела енергії виконує фотоелектрохімічний паливний елемент [27, 28]. Ця система нагадує фотоелектролізер, за винятком того, що джерелом протонів і електронів виступає не вода, а органічні речовини, а каталізатором реакції – клітини мікроорганізмів. Крім того, в такій системі не утворюється кисень.

При опроміненні світлом анода фотоелектрохімічного паливного елемента, сенсibilізованого барвником, електрони, збуджені світлом вириваються з молекули рутенієвого барвника (N719) і переміщуються в середину сенсibilізованого барвником сонячного елемента (СБСЕ), використовуючи при цьому медіатор – йодид/трийодид. Потім електрони інжектуються в зоні провідності наночастинок діоксиду титану, які закріплені на поверхні фотоелектрода.

Від діоксиду титану інжектвані електрони переносяться через шар провідного скла і дроти до катода фотобіоелектрохімічної системи. Це підвищує рівень Фермі катода фотобіоелектрохімічної системи до рівня, достатнього для відновлення водню при рН7. Таким чином, електроди, що утворилися на фотоелектроді СБСЕ, споживаються для утворення водню на катоді МПЕ.

Електрони, утворені екзоелектрогенами на аноді МПЕ, використовуються для регенерації окиснених молекул барвника на аноді сенсibilізованого барвником сонячного елемента. У СБСЕ ( $V_{oc}$  602 мВ) можливо отримувати водень, тільки якщо він сполучений з МПЕ і в цьому процесі беруть участь електрони, отримані від окиснення органічних речовин екзоелектрогенами. При проведенні експерименту без додавання ацетату натрію значення катодного потенціалу при освіт-

ленні було занадто високим для відновлення протонів при pH 7,0 і становило близько  $-340$  мВ (електрод порівняння Ag/AgCl) [27].

Відповідно до досліджень Кю-Джинг Че (Kyu-Jung Chae) та ін., отримання водню у гібридних системах МПЕ-СБСЕ можливе навіть при використанні простого карбонового катода замість платинового [29]. У МПЕ, сполученому з СБСЕ, при досягненні значення фотонапруги  $0,7$  В різниці в ефективності генерування водню в системах з вуглецевим катодом та катодом, виготовленим із вуглецевої тканини, покритої платиною, практично немає. При менших значеннях фотонапруги ефективність генерування водню для катода з вуглецевої тканини становила  $71,3-77,0\%$ , а для катода з вуглецевої тканини, покритої платиною –  $79,3-82,0\%$  [29].

**Системи, в яких використовують поєднання фотокатода та біоанода для отримання водню.** Вирішення проблеми потреби в додатковій енергії за рахунок використання фотоелектрохімічних елементів розглядалось і в гібридних системах – фотоелектрохімічних мікробних паливних елементах. Причому такі гібридні паливні елементи можуть мати фотокатод як р-типу [30], так і n-типу [31, 32]. Система складається з катода, виготовленого з напівпровідника, який занурений у безкисневий буферний розчин (для того, щоб була можливість відновлення протонів з утворенням  $H_2$ ), і анода з вуглецевої тканини чи паперу, інокуюваного мікроорганізмами-електрогенами, які здатні до генерування електронів з органічного субстрату [27].

В 2010 році з'явилися повідомлення про розробку фотоелектрохімічних мікробних паливних елементів (ФМПЕ), у яких біоанод, виготовлений із вуглецевої тканини та іммобілізований мікроорганізмами *Shewanella oneidensis* MR-1, поєднали з фотоелектрохімічним катодом, виготовленим із напівпровідника р-типу оксиду купруму  $Cu_2O$  [30]. Легований  $Cu_2O$  є напівпровідником р-типу, оскільки має вільні вакансії для кисню. Це нешкідливий для довкілля матеріал, з оптимальною забороненою зоною  $2,2$  еВ при абсорбції видимого світла. Такий фотокатод має електронну структуру зон ( $-0,69$  В – зона провідності;  $1,51$  В – валентна зона), яка дуже добре підходить для поєднання процесів перенесення електронів та відновлення

водню. На додаток структура нанодоту дозволяє отримати значні переваги у порівнянні з матеріалами у вигляді пластини, оскільки має велику площу поверхні для відновлення протонів і малу ширину зони для дифузії електронів, що може підвищити ефективність розподілення та збирання носіїв на катоді. Для оцінювання концепції ФМПЕ було змонтовано фотоелектрохімічний елемент, який складається з фотокатода з нанодоту ( $4$  см<sup>2</sup>) і біоанода ( $2$  см<sup>2</sup>). В якості католіту і аноліту використовували фосфатно-калієвий буфер ( $100$  мМ, pH 7) та поживне середовище TSB.

Даний ФМПЕ генерував пікові струми густиною порядку  $5-10$  мкА/см<sup>2</sup>, що залежить від конфігурації реактора. В кожному колі живлення поточна пікова густина струму становила близько  $15$  мкА/см<sup>2</sup>, яка підтримувалася протягом  $24$  год, і генерувалася густина заряду в середньому  $7,2$  мКл/см<sup>2</sup> [30]. Фотоіндуковане потенційне навантаження на катод і анод вимірювали в умовах відкритого кола (холостого ходу). При інтенсивності освітлення  $100$  мкВт/см<sup>2</sup> мідний фотокатод миттєво показував фотовідповідь напругою  $0,25$  В у порівнянні з Ag/AgCl. Біоанод продукував постійний потенціал близько  $-0,3$  В у тих самих умовах, при цьому реакція на світло була відсутня.

В такому ФМПЕ електрони, які генерують екзоелектрогени, на аноді заміщують дірки, утворені при збудженні напівпровідникового катода світлом, а електрони, що накопичуються у зоні провідності, беруть участь в утворенні молекул водню.

Тому можливість протікання струму у фотоелектрохімічному мікробному паливному елементі визначається електрохімічними властивостями (зокрема, потенціалом) цитохромів, які знаходяться на поверхні клітин екзоелектрогенів (наприклад, Омс цитохромів типу с) і матеріалу напівпровідника, з якого виготовлений фотокатод. Для успішного функціонування мікробного паливного елемента з напівпровідниковим фотокатодом р-типу важливо, щоб електрохімічний потенціал, який мають клітини екзоелектрогенів, був більш негативний, ніж потенціал валентної зони напівпровідника. На рис. 4 схематично зображено розподіл енергетичних рівнів та перенесення зарядів у фотобіоелектрохімічній системі на прикладі системи з фотокатодом р-типу з  $Cu_2O$ .

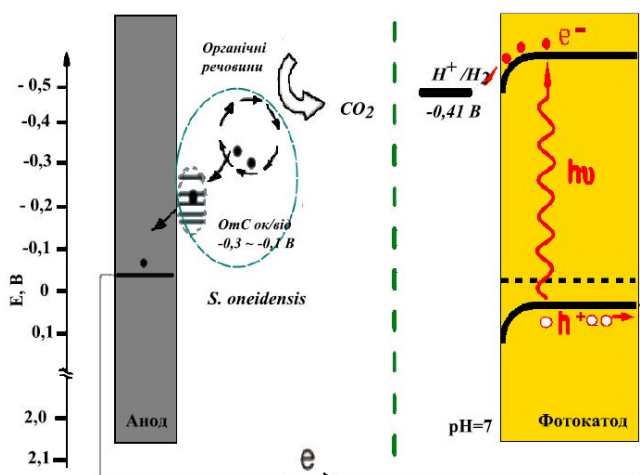


Рис. 4. Схематичне зображення розподілу енергетичних рівнів та перенесення зарядів у фотобіоелектрохімічній системі на прикладі системи з фотокатодом р-типу з  $\text{Cu}_2\text{O}$  [30]; E, В – у порівнянні зі стандартним водневим електродом.

В інших дослідженнях [31] для порівняння продуктивності традиційного МПЕ та МПЕ з фотокатодом використовували напівпровідниковий фотокатод, виготовлений із нанокристалічного діоксиду титану  $\text{TiO}_2$  – напівпровідника n-типу, який має ширину забороненої зони 3,2-3,35 eV. Біоанодом у цьому дослідженні слугував вуглецевий електрод у вигляді щітки з іммобілізованими екзоелектрогенами *Shewanella oneidensis* MR1. Продуктивність цього елемента становила  $4,2 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{день}^{-1}$ .

При використанні рутилу (одна з модифікацій кристалічного  $\text{TiO}_2$ ) максимальне значення густини потужності досягало  $12,03 \text{ Вт/м}^3$  при освітленні, що значно перевищувало показники, отримані без освітлення –  $7,64 \text{ Вт/м}^3$  [32]. Напруга холостого ходу становила 519 мВ при освітленні, а густина струму при короткому замиканні –  $50,91 \text{ А/м}^3$ . При порівнянні рутилового і платинового катодів за робочих умов у мікробних паливних елементах значення густини потужності становили 2,7 та  $3,6 \text{ Вт/м}^3$  для рутилу та платини відповідно.

Такі фотобіоелектрохімічні системи приваблюють своєю автономністю та багатофункціональністю, проте на сьогодні знаходяться на стадії розробки. У вищенаведених дослідженнях основна увага приділяється підбору матеріалу для фотоелектродів, проте, окрім цього, основними напрямками для подальших досліджень фотобіоелектрохімічних систем залишаються підбір матеріалу для катода, розробка ефективних методів формування

анодної біоплівки з високими екзоелектрогенними властивостями, а також визначення оптимальних параметрів функціонування системи.

**Висновки.** Розробка методів ефективного перетворення сонячної енергії у форму, доступну для використання в побуті та промисловості, наразі постає одним із актуальних питань альтернативної енергетики. Важливим фактором при подальшій розробці новітніх ефективних методів отримання енергії стає їх безпечність для довкілля, що пов'язано з підвищенням рівня забрудненості навколишнього середовища, наприклад, збільшення кількості парникових газів в атмосфері.

Використання біотехнологічних методів отримання енергоресурсів дозволяє знизити негативні впливи, які виникають при використанні традиційних (викопних) видів палива. Крім того, оскільки для життєдіяльності мікроорганізми потребують органічних речовин, багато відходів, зокрема стічні води різноманітних підприємств, можуть стати джерелом живлення, а отже і своєрідним "паливом" для нових систем отримання енергії. Прикладом технології, за використання якої можливо отримувати енергоносії з одночасним знешкодженням органічних відходів, є біоелектрохімічні системи – мікробні паливні елементи. Застосування фотоелемента в біоелектрохімічній системі робить процес отримання водню автономним і незалежним від зовнішніх джерел напруги, що, з огляду на актуальність розробки дешевих і безпечних біоенергетичних технологій отримання енергоносіїв нового покоління, є велими перспективним трендом.

1. Закон України "Про внесення змін до закону України "Про електроенергетику" щодо стимулювання виробництва електроенергії з альтернативних джерел" документ 5485-17, чинний, поточна редакція — Прийняття від 20.11.2012 м. Київ, 20 листопада 2012 року N 5485-VI. Відомості Верховної Ради (ВВР). – 2013. – N 51. – С. 714.
2. Maitra U., Lingampalli S. R., Rao C. N. R. Artificial photosynthesis and the splitting of water to generate hydrogen // Current science. – 2014. – Vol. 106, – №. 4. – С. 518–527.
3. Currao A. Photoelectrochemical Water Splitting // Chimia. – 2007. – 61. – № 12. – P. 815–819.
4. Звіт про виконання науково-технічної програми, проект №04/07/06032 "Промінь". – 1997-2000 рр.
5. Остафійчук Б.К., Миронюк І.Ф., Коцюбинський В.О., Глуханюк В.Д., Челядин В.Л., Нагірна Н.І. Сонячні елементи на основі сенсифілізованих барвниками напівпро-

- відників (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9.– № 1. – С. 11–18.
6. *Dom R., Baby L. R., Kim H. G., Borse P. H.* Enhanced solar photoelectrochemical conversion efficiency of ZnO:Cu electrodes for water-splitting application // *International Journal of Photoenergy*. – Vol. 2013. – 9 p.
7. *Mohan R., Krishnamoorthy K., Kim S.* Enhanced photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanorods // *Solid State Communications*. – 2012. – Vol. 152. – № 5. – P. 375–380.
8. *Храновський В.Д., Копилова Л.І., Лазоренко В.Й., Лашкаръов Г.В., Карпіна В.* Особливості структури та морфології плівок ZnO:Ga, осаджених на монокристалічних та аморфних підкладках // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2005. –Т. 6. –№ 3. –С. 406–413.
9. *Abe R.* Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation // *J.Photochem. Photobiol. C*. – 2010. – №11. – P. 179–209.
10. *Сейтмагзимов А. А., Кияценко И. В.* Фотоэлектрoхимические преобразователи на основе титаноксидных электродов, модифицированных сульфидом кадмия // *Современные научные исследования и инновации*. – 2012. – № 6. [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2012/06/14964> (дата обращения: 25.05.2014).
11. *Кузьмінський Є.В., Колбасов Г.Я. Тевтуль Я.Ю., Голуб Н.Б.* Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. Фото-, термо- та біопаливні елементи: Навчальний посібник. – Чернівці: Рута, 2003. – 96 с.
12. *Licht S., Hodes A G., Manassen J.* Numerical analysis of aqueous polysulfide solutions // *Inorg. Chem*. – 1986. – Vol. 25. – № 15. – P. 2486–2489.
13. *O'Regan B., Grätzel M.* A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films // *Nature*. – 1991.–№ 353. – P. 737–740.
14. *Ajayi F. F., Chae K.-J., Kim K.-Y., Choi M., Kim In S.* Photocurrent and photoelectrochemical hydrogen production with tin porphyrin and platinum nanowires immobilized with nafion on glassy carbon electrode // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34. – Is. 1. – P. 110–114.
15. *Pechy P., Rotzinger F. P., Nazeeruddin M. K., et al* Preparation of phosphonated polypyridyl ligands to anchor transition-metal complexes on oxide surfaces: application for the conversion of light to electricity with nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films // *Chemical Communications*. – 1995. – P. 65–66.
16. *Liu H., Grot S., Logan B. E.* Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate // *Environ. Sci. & Technol*. – 2005. – Vol. 32. – № 11. – 6 p.
17. *Кузьмінський Є.В., Щурська К.О.* Біоелектрохімія — невід'ємна складова нового технологічного укладу // *Наук. вісн. Чернів. ун-ту*. – 2010. – Вип. 526. – С. 9–20.
18. *Кузьмінський Є.В., Щурська К.О., Самаруха І.А.* Біоелектрохімічне продукування електричної енергії та водню: монографія. – Київ: Комп'ютерпрес, 2012. – 226 с.
19. *Van Ginkel S, Oha W., Logan B. E.* Biohydrogen gas production from food processing and domestic Wastewaters E. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2005. – Vol. 30. – P. 1535–1542.
20. *Kiely P. D., Cusick R., Call D. F., Selembo P. A., Regan J. M., Logan B. E.* Anode microbial communities produced by changing from microbial fuel cell to microbial electrolysis cell operation using two different wastewaters // *Bioresource Technology*. – 2011. – № 102. – P. 388–394.
21. *Ditzig J., Liu H., Logan B. E.* Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR) // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – №32. – P. 2296–2304.
22. *Ahn Y., Logan B. E.* Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures // *Bioresource Technology*. – №101. – 2010. – P. 469–475.
23. *Wagner R. C., Regan J. M., Oh S. E., Zuo Y., Logan B. E.* Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells // *Water research*. – 2009. – № 43. – P. 1480–1488.
24. *Pant D., Bogaert G. V., Diels L., Vanbroekhoven K.* A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production // *Elsevier. Bioresource Technology*. – 2009. – Vol. 124. – 11 p.
25. *Greenman J., Galvez A., Giusti L., Ieropoulos I.* Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: Comparison with a biological aerated filter // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2009. – № 44.– P. 112–119.
26. *Das S., Mangvani N.* Recent developments in microbial fuel cell // *Journal of scientific and industrial research*. – 2010. – Vol. 69. – P. 727–731.
27. *Ajayi F. F., et al* Study of hydrogen production in light assisted microbial electrolysis cell operated with dye sensitized solar cell // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34, № 23.– P. 9297–9304.
28. *Ajayi F. F., Kim K. Y., Chae K. J., Choi M. J., Kim S. Y., Chang I. S., Kim I. S.* Optimization studies of biohydrogen production in a coupled microbial electrolysis-dye sensitized solar cell system // *Photochemical photobiological sciences: Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*. – 2010. – Vol. 9. – Is. 3. – P. 349–356.
29. *Chae K. J., Choi M. J., Kim K. Y., Ajayi F. F., Chang In S., Kim In S.* Solar-powered microbial electrolysis cell with a platinum catalyst-free cathode to produce hydrogen // *Environ. Sci. Technol*. – 2009. – №43 (24). – P. 9525–9530.
30. *Qian F., Wang G., Li Y.* Solar-driven microbial photoelectrochemical cells with a nanowire photocathode // *NanoLett*. – 2010. – № 10. – P 4686–4691.
31. *Chen Q. Y., Liu J. S., Liu Y., Wang Y.-H.* Hydrogen production on TiO<sub>2</sub> nanorod arrays cathode coupling with bioanode with additional electricity generation // *Journal of Power Sources*. – 2013. – № 238. – P. 345–349.
32. *Lu A., Li Y., Jin S., Ding H., Zeng C., Wang X., Wang C.* Microbial fuel cell equipped with a photocatalytic rutile-coated cathode // *Energy Fuels*. – 2009. – №24 (2). – P. 1184–1190.