

Véleményem/bírálatom Bakonyi Péter „Mikrobiális üzemanyagcellák vizsgálata a membránok perspektívájából” c. MTA doktori értekezéséről

Bakonyi Péter az értekezésben egy érdekes, az utóbbi két évtizedben felkapott galvánelem, a mikrobiális üzemanyagcellák (MÜCök) működéséről ír. Ezek anódterében valamilyen, mikrobák által előállított szerves vegyület oxidálódik, a katódterben pedig a levegő oxigénje redukálódik. A galváncellák lényegéből következik, hogy az anódtér és a katódter redoxrendszerei nem keveredhetnek; az elválasztásról rendszerint valamilyen szeparátorral, membránnal gondoskodunk. Ez a membrán lehet valamilyen lyukacsos/porózus fólia vagy lemez; de sok esetben szelektív ionvezetést lehetővé tevő ioncserélő is. A galváncellák hatásfokát a membrán nagymértékben befolyásolhatja, és ezért különös figyelem szokott a membránok fizikai-kémiai tulajdonságának megismerésére irányulni. Az értekezés Bakonyi utóbbi évtizedben végzett ilyen irányú munkájának összefoglalója.

A mikrobiális üzemanyagcella a többi üzemanyagcellától főleg az anód működésében különbözik. Az elektródon ugyanis mikrobák (pl. egy baktériumtelep) laknak, élnek, szaporodnak, a fajok gyakorisága az evolúció törvényei szerint változhat, táplálékukat az anódtér elektrolitjából összeszedett szerves vegyületekből nyerik – úgy, ahogy például egy szennyvízből a szennyvíziszap mikrobái teszik. A mikrobákban jelenlevő citokróm vegyületek a szerves vegyületek oxidációjakor felszabaduló elektronokat az elektronvezető anódnak tudják továbbadni, közvetíteni – ez a ilyesfajta galváncella működésének kulcslépése.

Az ilyen galváncella lényegesen kisebb energialeadásra képes, mint a szokásos szerves galvánelemek, mindenféle hatásfokuk is sokkal rosszabb; ám nem kizárt, hogy valami nem várt kedvező tulajdonságuk nyomán a jelenség, és az eszköz valamilyen használható funkciót fog kapni.

Az értekezésben feltett kulcskérdés az, hogy milyen membránt kell alkalmazni ahhoz, hogy a membránon keresztül az anyagtranszport nagy és megfelelő legyen, a mikrobák „jól érezzék magukat” a katódterben és ezenkívül a membrán ne legyen olyan drága, mint a standardként használt Nafion. Egy magyar vegyipari/egyetemi labor ilyenén témaválasztásához csak gratulálni lehet: a membránok nagyon fontosak, érteni kell a membránokhoz, ui. ezek a modern vegyipar egyik legfontosabb eszközei (gondoljunk csak a reverz-ozmózis és dialízis membránok fontosságára és arra, hogy a membrántechnológiás lúg- és klórgyártás a szerves kémiai nagyipar egyik kulcságazata), továbbá szennyvíz-tisztítás mikrobiológiai vonatkozásai életbevágó fontosságúak lehetnek.

Bakonyi kollégáival együtt tizenkét membrántípust jellemezett. Ebből az első a referencia- Nafion membrán, hét másik különböző, Csehországban készült anion-illetve kationcserélő membrán. Három további három különböző ionfolyadékkal átitatott porózus polivinilidén-difluorid („támasztóréteges”, SILM) polimerfólia. Végezetül, az utolsó, egy érdekes módon előállított, vizes ionfolyadékkal átitatott cellulózalapú gél-membrán.

A membránok illetve a jelenségek jellemzése részben a porozitásra, anyagtranszportra vonatkozó vezetőképességi mérésekből, részben pedig soknapos battriatesztekben (feszültségmérésekből) állt. A vizsgálatok végén az elektródra illetve a membránra tapadt mikrobakonzorcium fajok/nemzetségek

szerinti analízise génszekvenálással történt. Egyes esetekben egyszerű scanning elektronmikroszkópi képek készítésére is sor került.

Bakonyi fő kísérleti eredményei (értelmezésem szerint), a tézispontok szerint megfogalmazva az alábbiak:

1a: Kevert kultúrák MÜCnél a különböző hatások függnek a membrántípustól. Ez nem meglepő: mindenféle galvánelemnél ez várható.

1b: A membrántípustól nem függ az, hogy idővel milyen mikrobaösszetétel alakul ki. Ez sem meglepő, mert az anódnál a membrántól függetlenül, mindenképpen redukív közeg alakul ki, az pedig a mikrobaközösség evolúcióját anaerob irányba fogja nyomni.

2a: Az anioncserélő membránok a jók. Ezzel kapcsolatos a lenti 3. kérdésem.

2b: Azok a membránok a jók, amelyek vékonyak, és nem engedik át az acetátot és az oxigént. Nem meglepő eredmény: galvánelemek anód-és katódterének redox-komponensei nem keveredhetnek; a membrán pedig már csak ellenállás-okokból is legyen vékony.

3a: A membrán eltömődését az inokulum szabja meg, nem a membrán. Fontos észlelet.

3b: Az eltömődés függ attól, hogy a membrán hogy ereszti át az oxigént. Fontos észlelet.

4a: SILM: az iontranszfer módosítja a cella hatékonyságát. Nem lep meg, egy galvánelemnél ez így kell legyen.

4b: SLIM-en át a H^+ ugyanolyan sebességgel diffundál, mint vízben. Meglepő észlelet, de nincs okom kételkedni.

5a: Ionogél membránt állított elő. Ügyes együttes.

5b: A cellulózon megjelent egy cellulózevő mikroba, ami miatt ez nem tartós. Sajnos.

Van a mérés technikára/módszertanra vonatkozó pár megjegyzésem:

Hiányolok az értekezésből legalább egy *mért* impedanciaspektrumot (olyasmiket, mint ami az [52] ill. [61]-es cikkekben van - a közölt 25. ábra, a félkör, aminek forrása nem [32], az nem elégséges). Ha a mért impedanciaspektrumok olyanok, mint a fent említettek cikkekben lévő ábrák, akkor jó lett volna megpróbálni azonosítani az egyes elemeket – pl. a diffúziós ellenállásnak nevezett elem vajon az oxigén, vagy az acetát diffúziójával kapcsolatos-e (ez koncentrációfüggésekből és/vagy kevertetés-függésekből kideríthető).

Továbbá, kár, hogy a teljes cellák impedanciaspektruma lett megmérve (kételektrodos elrendezésben). A PalmSens 3 potenciosztáttal háromelektrodos elrendezés is megvalósítható lett volna, azaz a mért impedanciában már nem lett volna benne katód impedanciája. Megoldható lett volna olyan impedanciamérés is, amivel csak a membránra vonatkozó információ lett volna megkapható: azokban már nem szerepelt volna a spektrumok kisméretű farka (amiből az értekezésben több helyen előforduló „diffúziós ellenállás” származik). Emiatt minden olyan következtetést, ami a „diffúziós ellenállás” értékekből származik, a jövőbeli újragondolásra javasolok.

Ha jól értem a 27 és 28. ábrák alapján, 5 nap után mindegyik cellán kialakul a kb 0.8V-os kapcsolófeszültség (és persze a 0.8V/Rm/Area áramsűrűség). A kísérlet folytatódott, megduplázva, megháromszorozva az acetátkoncentrációt – ezek eredménye a 32. ábrán látható áramsűrűség-görbék. A koncentráció növelésekor a mérőellenállást le kellett csökkenteni. Hogyan történt ez? (A cellafeszültség volt kb állandóan tartva?)

Vegyes kérdéseim és megjegyzéseim:

1. Lehet valamit tudni arról, hogy az anódtérben képződött CO₂ illetve bikarbonáttal mi történik? Illetve, a membránon keresztül mely ionok mennek át a másik térrészbe? Elvileg, miért lenne jobb egy anion-cserélő membrán, mint egy kationcserélő? (v.ö. a 2a. tézisponttal). Ennek elvi oka van (és ha igen, mi?) vagy éppen a olyan volt a két vizsgált membrán, hogy az anioncserélő viselkedett jobban?
2. Az ionfolyadékos membrán (a SILM) az tulajdonképpen hogyan működik ebben az esetben? Milyen ionok mennek be a membránba? (Ugyanis az anódtérben és a katódtérben más ionok vannak mint a membránban.)
3. A 4. lapon, a 2.2. fejezetben szerepel egy 2006-os Bruce Logan cikke visszavezethető állítás, miszerint az 1. és 2. egyenlettel leírható galvancia elektromotoros ereje 1.1 V. (Ez kb ugyanúgy szerepel a Logan cikkben is, azzal együtt, hogy ők is csak max kb 0.8V-ot tudtak előállítani, lásd a „Identifying Factors that Decrease Cell Voltage” részt az 5185. lap alján). Szerintem, az 1.1 V-os érték túl nagy, mert a cella egyenlete, a Logan cikk 6. reakcióegyenlete hiányos: abba az összes reakciópartnert és terméket be kellett volna írni – innen pedig a mediátor pl. a citokróom redukált és oxidált alakja hiányzik. Ne csodálkozzunk tehát, hogy egy MÜC kapcsolófeszültsége kicsi. A többi szerves vegyület oxidációján alapuló üzemanyagcella sem muzsikál jobban – pl. a direkt-metanol üzemanyagcella (a DMFC) is csak kb 0.5V-ot termel.
4. Sajnos, egy gondos végső olvasás láthatólag hiányzott. Három példa:
(a) Az inokulum szót valószínűleg csak egy szűk vegyészréteg (pl. a „biomérnök”) ismer(het)i: e szó tucatnyi helyen fordul elő, de igazából csak az összefoglalásban van definiálva, mint adott mikrobiális oltókultúra. Többé-kevésbé ugyanez vonatkozik az exoelektrogén tulajdonság fogalmára is (csak az összefoglalásban van definiálva, előtte csak körül van írva). Ide tartozik, hogy vannak az értekezésben olyan fogalmak, amelyek a kémikusok (és pl. fizikusok) más és más értelemben használnak. Ilyen pl. a szubsztrát, ami az enzimkinetikában az enzim által katalizált reakció kiindulási vegyülete, nagyon sok más fizikai-kémiai területen azt a felületet jelenti, amire leválasztunk valamit, vagy amin valami folyamat végbemegy (a substratum szó eredeti jelentése „alapréteg”)

(b) Nem tetszik, hogy a szerző (teljesen feleslegesen) használ idegen (rendszerint latin eredetű, angolból átvett, majd magyarul leírt) szavakat. Példamondat a 37. oldalról: „az anódos mintákat, az aktuális membrántól függetlenül, a ...rend alá tartozó *Geobacter* nemzetség [sic] dominálja 45-70 % relatív abundanciákkal.”

(c) Helyesírás: a „nemzetség” szó hatszor fordul elő a szövegben. Háromszor egy t-vel, háromszor kettővel.

Fenti megjegyzéseim ellenére Bakonyi Péter munkáját értékesnek tartom, a téziseket új tudományos eredményeknek fogadom el; az értekezést nyilvános vitára alkalmasnak tartom.

Pajkossy Tamás

Budapest, 2025. június 22.

Pajkossy Tamás