

Válaszok Dr. Pajkossy Tamás bírálataira

Először is szeretném megköszönni Opponensem, Dr. Pajkossy Tamás igen részletes, alapos munkáját. Bevallom nagy öröm volt, mikor láttam, hogy Professzor Úr el tudta vállalni értekezésem bírálatát, hiszen a galvánelemek elismert szakértőjeként (pl. a 2018. márciusában az „Elektrokémiai Áramforrások” témakörben tartott) előadásai motiválólag hatottak, s egyben megerősítették, hogy a membránokat célzó kutatásoknak, vizsgálatoknak van létjogosultsága. A Professzor Úr által megfogalmazott konstruktív javaslatokra, kritikai megjegyzésekre, észrevételekre az alábbiak szerint válaszolnék.

Megjegyzés #1: 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).

Válasz #1: Köszönöm a megjegyzést. Bírálóm jól azonosította azokat a dolgozatban meghivatkozott és a tézisek egy részének (2A és 4A tézispontok) alapjául is szolgáló munkáinkat ([52] illetve [61] számmal jelzett források), melyek esetében (is) történtek elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérések. Általánosságban igaz, hogy a dolgozatban a vonatkozó mérési eredményekhez tartozó impedanciaspektrumok (pl. Nyquist-ábrák) nem, csupán azok figyelembevételével, értékelésével, értelmezésével származtatott szám adatok kerültek feltüntetésre és diszkutálásra (pl. 35. oldal 1. táblázat). Töredelmesen bevallom, a dolgozat írása közben, mivel az elvégzett munka változatos diszciplinákat (főként anyatudomány, biomérnökség, mikrobiológiai és elektrokémiai) érintett, ezért egy integratív, áttekinthető közlésmódra próbáltam vállalkozni, vagyis igyekeztem megválogatni és közölni a legfontosabb, konklúziók levonása szempontjából direktben releváns, több esetben (csupán) numerikus értékeket. Ez a fajta (önkényes) szelektálás persze (jelen esetben elektrokémiai oldalról) tűri a kritikát és ily módon Pajkossy Professzor Úr megjegyzését elfogadom és iránymutatónak tartom, különösen, hogy terjedelmi korlátja semmiképpen nem lett volna az impedanciaspektrumok bemutatásának a dolgozatban.

Pajkossy Professzor Úr megjegyzésének második része az impedanciaspektrumok vizsgálatához, pl. a diffúziós ellenállás tag további lehetséges analíziséhez kapcsolódik. Bár úgy érzem, hogy az elektrokémiai impedancia spektroszkópia, mint mérés technikai alkalmazását illetően hosszú utat jártunk be az elmúlt évtizedben, mindig nagyon hálás vagyok az előremutató, konstruktív bírálatokért, melyekből tanulni lehet. Úgy érzem most is ez a helyzet, Professzor Úr javaslata a koncentráció- és/vagy kevertetésfüggések felhasználását illetően mindenképpen előremutató az alkalmazott mérés technika, módszertan bővítésére, eddig ilyen irányú próbálkozásunk, tapasztalatunk a mikrobiális üzemanyagcellák területén nem volt. Szívesen vállalkozunk együttműködésre is a téma további kutatása, a szükséges kísérletek tervezése kapcsán, melynek újszerűsége és várható hozzáadott értéke véleményem szerint nem kérdés, a vonatkozó, mikrobiális üzemanyagcellákat érintő szakirodalomban nem jellemző az ajánlott megközelítés. Teszem hozzá, hogy a diffúziós ellenállási tag reaktánsok (anód oldalon acetát, katód oldalon oxigén) vonatkozásában történő további boncolgatására szintén jó módszer lehet – ahogy azt Professzor Úr következő megjegyzésében fel is veti – a kettő helyett három elektródos mérési elrendezésben megvalósított impedanciamérés, ahol külön-külön is fókuszálhatunk az anód- illetve a katódfelületi elektrokémiai folyamatokra, azok kinetikájára.

Megjegyzés #2: Továbbá, kár, hogy a teljes cellák impedanciaspektruma lett megmérve (kételektrodos elrendezésben). A PalmSens 3 potenciosztással 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 kisfrekvenciás farka (amiből az értekezésben több helyen előforduló „diffúziós ellenállás” származik). Emiatt minden olyan következtetést, ami a „diffúziós ellenállás” értékekből származik, a jövőbeli újragondolásra javasolok.

Válasz #2: Ez a megjegyzés részben visszautal az előző kérdéskörre az impedanciamérések, impedanciaspektrumok elemzése kapcsán. Az előzőleg megfogalmazott válaszom szerint is egyetértek Bírálómmal, jelentős tér mutatkozik a vonatkozó mérés technika, az alkalmazott kísérleti elrendezés átgondolására. Az impedanciamérések, mint téma fontosságát világosan jelzi, hogy az egyik legmértékadóbb folyóiratban (*Energy and Environmental Science*) már a 2000-es évek végéről (a mikrobiális üzemanyagcellák fejlesztésének korai stádiuma) is találkozhatunk EIS mikrobiális üzemanyagcellákban való lehetséges alkalmazását összefoglaló tanulmánnyal (Z. He, F. Mansfeld: *Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies. Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 215–219. <https://doi.org/10.1039/B814914C>).

Az eddigiekben kutatócsoportunk által rendszeresített két elektrodos EIS mérések (anód: munkaelektrod, katód: referencia- és segédelektrod) a mikrobiális üzemanyagcellákat jellemző folyamatok bruttó vizsgálatára lehettek alkalmasak, vagyis segítségével meghatározhattuk a szumma (anód és katód felületeket érintő) töltés átlépési, (elektrolit oldat és membrán) ohmikus és (tömbfázisban, elektrodfelületeken pl. a biofilmben és membránon keresztül végbemenő anyagtranszporttal kapcsolatos) diffúziós ellenállásokat. Ily módon egyrészt számos érdemi információhoz jutottunk a rendszereket úgymond globálisan jellemző belső ellenállás viszonyok, azok relatív megoszlása kapcsán, másrészt azonban ezek további kibontása, specifikálása – Professzor Úr felvetésével összhangban – egyelőre valóban egy fekete doboz maradt. Ezt a korlátot már magunk is érzékeltük, így a jövőben a két elektrodos, teljes cella EIS kiegészítési lehetőségeként fogjuk kezelni például a három elektrodos impedanciaméréseket (anód: munkaelektrod, referenciaelektrod: pl. Ag/AgCl (3 M KCl), katód: segédelektrod) ahogy arra más Kollégák is utalnak a szakirodalomban (A.P. Borole, et al. *Understanding Long-Term Changes in Microbial Fuel Cell Performance Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 7, 2740–2745. <https://doi.org/10.1021/es9032937>. Y. Fan, et al. *Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells. Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 21, 8101–8107. <https://doi.org/10.1021/es801229j>). A teljesség igénye nélkül, a három elektrodos EIS alkalmazható például az elektrod (anód) felületén növekvő elektro-aktív biofilm töltés átlépési ellenállásra vonatkozó hatásának vizsgálatára (J.F. Ortiz-Medina, D.F. Call: *Electrochemical and Microbiological Characterization of Bioanode Communities Exhibiting Variable Levels of Startup Activity. Front. Energy Res.* 7:103. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00103>) illetve az anódfelületi anyagtranszfer (diffúzió) és katódfelületi oxigén redukciós reakció kinetikájának jellemzésére (R. Rossi, et al. *Quantifying the factors limiting performance and rates in microbial fuel cells using the electrode potential slope analysis combined with electrical impedance spectroscopy. Electrochimica Acta* Volume 348, 10 July 2020, 136330. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136330>), összességében a mikrobiális üzemanyagcella teljesítménykorlátainak megértéséhez, leírásához.

Egy viszonylag frissen született szakirodalmi összefoglalót alapul véve (A. Lazanas, M.I. Prodromidis: *Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. ACS Meas. Sci. Au* 2023, 3, 3, 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>) megtalálhatunk

néhány tipikus, elektrokémiai cellákra vonatkozó kettő-, három- és négyelektrodos impedanciámérési elrendezéseket (a hivatkozott cikkben Fig. 12 szerint jelölve), amelyekkel információt nyerhetünk specifikusan az egyes (munka)elektrodokra (Fig.12A), a teljes cellára (Fig.12B), valamint az elektrodok között elhelyezkedő vékony polimer filmre, esetünkben membránra (Fig.12C) vonatkozóan.

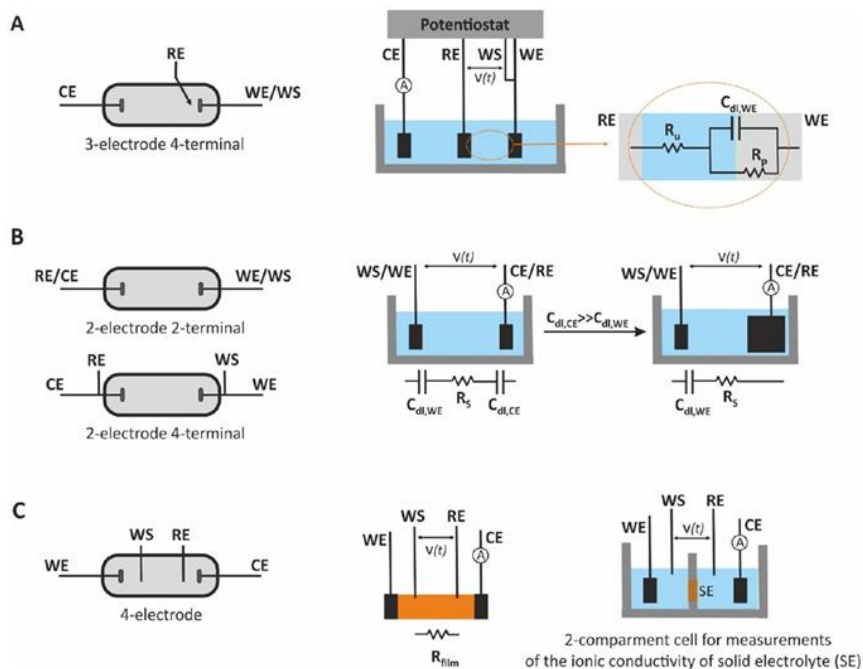


Figure 12. Different types of electrochemical cells of 2-, 3-, and 4-electrodes and different connection modes with the working (WE), working sense (WS), counter (CE), and reference (RE) electrodes.

Forrás: <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>

A kettő-, három- és négyelektrodos impedanciámérési elrendezéseket bemutató ábrákkal szintén találkozhatunk a dolgozatban is hivatkozott Palmsens márkájú potenciosztát gyártójának hivatalos honlapján, segítve a termékpalettán elérhető készülékek használatával megvalósítható kísérletek gyakorlati kivitelezését („2, 3 and 4-Electrode Measurements” szekció, web: <https://www.palmsens.com/knowledgebase-article/purpose-of-a-sense-lead/>).

Kérdés #3: Ha jól értem a 27 és 28. ábrák alapján, 5 nap után mindegyik cellán kialakul a kb 0.8V-os kapocsfeszültség (és persze a 0.8V/Rm/Area áramsűrűség). A kísérlet folytatódott, megduplázva, megháromszorozva az acetátkoncentrációt – ezek eredménye a 32. ábrán látható áramsűrűség-görbék. A koncentrációnövelésekor a mérőellenállást le kellett csökkenteni. Hogyan történt ez? (A cellafeszültség volt kb állandóan tartva?)

Válasz #3: A válasz megadásához elsőként azt érdemes látni, hogy a mikrobális üzemanyagcella teljes belső ellenállása (R_{int}) – kiváltképp az üzemelés kezdeti (start-up) fázisában, amikor dinamikus folyamatok jellemzik a cellát pl. az anódon végbemenő elektroaktív biofilm növekedés miatt – változhat az idő előrehaladtával. Továbbá, a mikrobiális üzemanyagcellák működési hatékonyságának (leadott teljesítményének) maximális kihasználása szempontjából elméletileg olyan munkapontot (olyan külső áramköri ellenállást, R_{ext}) érdemes választani, ahol mindinkább teljesül az $R_{ext}=R_{int}$ feltétel. Ezt a stratégiát a szakirodalom MPPT (Maximum Power Point Tracking) elnevezéssel illeti, mi magunk is behatóan foglalkoztunk R_{ext} szerepével mind kísérletileg (L Koók, N Nemestóthy, K Bélafl-Bakó, P Bakonyi. *Investigating the specific role of external load on the performance versus stability trade-off in microbial fuel cells. Bioresource Technology* Volume 309, August 2020,

123313. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123313>), mind elméleti szinten összefoglaló tanulmányban (L Koók, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó, P Bakonyi. *The influential role of external electrical load in microbial fuel cells and related improvement strategies: A review. Bioelectrochemistry* Volume 140, August 2021, 107749. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2021.107749>). Fentiek értelmében, a Professzor Úr kérdésében megfogalmazott esetben is az történt, hogy a mérőellenállást ($R_{ext}=1\text{ k}\Omega$) csökkentettük (fizikálisan cseréltük a külső áramkörben) R_{int} kedvező irányú változása következtében a 32. ábrán jelzett időskála 12. napján ($R_{ext}=270\text{ }\Omega$), s a későbbi, megnövelt acetát koncentráció mellett végzett kísérleteket már ezen alacsonyabb mérőellenálláson, az új munkapont következtében lényegesen (nagyságrendileg mintegy kétszeresen) nagyobb áramsűrűséget eredményezve végeztük.

Kérdés/Megjegyzés #4: Lehet valamit tudni arról, hogy az anódtérben képződött CO_2 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?

Válasz #4: Ez a felvetés is lényeges aspektusokra kérdezett rá. A CO_2 /bikarbonát kapcsán érdemes látni, hogy a disszertációmban alkalmazott acetát szubsztrát 1 mol mennyiségének teljes biológiai konverziója esetén 2 mol szén-dioxid gáz, illetve ennek megfelelően 2 mol HCO_3^- keletkezhet. A bikarbonát ion anolitbeli, ténylegesen kialakuló koncentrációja (avagy a CO_2 gáz beoldódása) több tényezőtől, például a CO_2 parciális nyomásától, a hőmérséklettől, az elektrolit összetételétől (pl. sótartalom), ionerősségétől és pH értékétől függ (Y. Ahn. *Comment on "Sustainable Power Generation in Microbial Fuel Cells Using Bicarbonate Buffer and Proton Transfer Mechanisms. Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 16, 6303–6305. https://doi.org/10.1021/es800780d*). A bikarbonát megjelenése az anolitban növelheti annak pufferkapacitását, segíthet kompenzálni az acetát oxidációjából képződő protonok pH csökkentő hatását és növelheti az oldat vezetőképességét, amelyek a mikrobiális üzemanyagcella szempontjából mind pozitív fejlemények (G. Yang, et al. *Buffer capacity regulates the stratification of anode-respiring biofilm during brewery wastewater treatment. Environmental Research* Volume 201, October 2021, 111572. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111572>; S. Wu, et al. *Enhancing the performance of an osmotic microbial fuel cell through self-buffering with reverse-fluxed sodium bicarbonate. Chemical Engineering Journal* Volume 349, 1 October 2018, Pages 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.086>). Valójában, több kutatócsoport is javaslatot tett már arra, hogy a klasszikusan foszfát-alapú pufferekről érdemes lenne áttérni bikarbonát-alapú pufferek használatára a mikrobiális üzemanyagcellák működtetéséhez (Y. Fan, et al. *Sustainable Power Generation in Microbial Fuel Cells Using Bicarbonate Buffer and Proton Transfer Mechanisms. Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 23, 8154–8158. https://doi.org/10.1021/es071739c*; J. Piao, et al. *Power Density Enhancement of Anion-Exchange Membrane-Installed Microbial Fuel Cell Under Bicarbonate-Buffered Cathode Condition. Microbiol. Biotechnol. 2013; 23(1): 36–39. https://doi.org/10.4014/jmb.1211.11010).*

Az elektródok közötti iontranszport jellemzésekor érdemes abból kiindulni, hogy a mikrobiális üzemanyagcella a szakirodalomban, mint új generációs szennyvízkezelési módszer kerül legtöbbször említésre. Ilyen módon az elektrolitok összetétele sem szokványos, mondhatni lényegesen eltérőbb a más, abiotikusan működő elektrokémiai cellákétól. Az anód térbe betáplálendő szennyvíz egy heterogén közeg, kémiai összetétele nehezen definiálható. Lakossági szennyvizek esetén a főbb minőségi jellemzők a (kémiai- és biológiai

oxigénigényben kifejezett) szerves anyag-, nitrogén- és foszfortartalom vonatkozásában kerülnek megadásra. Amennyiben leírást szeretnénk adni a mikrobiális üzemanyagcella egyes térrészei (elektrodtái) közötti ionvándorlás tekintetében, akkor a kiemelten hivatkozott munkák közé tartozik egy francia kutatócsoport összefoglaló publikációja (M. Ollot, et al. *Ion transport in microbial fuel cells: Key roles, theory and critical review. Applied Energy Volume 183, 1 December 2016, Pages 1682-1704.* <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.043>). Egyszerűbb, szennyvizet modellező rendszerek esetén az anódit szervesen ionösszetételére jellemzők az alkáli- és alkáliföldfémek kationjai (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , stb.), valamint ammónium (NH_4^+), az anionokat tekintve klorid (Cl^-), szulfát (SO_4^{2-}), nitrát (NO_3^-). Ezt a képet színesíti még a jelenlévő szerves anyag, pl. acetát (CH_3COO^-), annak lebontása során képződő (CO_2 -ból) bikarbonát- (HCO_3^-) és hidrogénionok (H_3O^+), valamint – a labor körülmények között általánosan alkalmazott foszfát-alapú pufferből – foszfát ion (PO_4^{3-}). A katód oldalon kiindulási állapotban az elektrolit jellemzően egy foszfát-alapú puffer, s idővel elektrodfelületi oxigén redukciós reakció termékeként hidroxid (OH^-) is megjelenik. Eme anódit és katódot oldatok közötti iontranszferet mediálja a membrán, legtöbbször iontöltés- (pórusmentes ioncserélő membránok) vagy méretkülönbség alapon (pórusos membránok). A proton- és kationcserélő membránok a kationforgalmat hivatottak szelektíven irányítani (fenti példa alapján alapvetően az anód tér irányából a katód tér irányában), míg az anioncserélő membránok az aniontranszportnak biztosítanak megfelelő felületet, a fenti példa alapján az anód és katód terek között mindkét irányban. Vagyis, az anioncserélő membránok használata így megadja annak lehetőségét, hogy a hidroxid ionok a katód térből az anód térbe jussanak, kompenzálják az anódit savasodását, végeredményben pedig csökkentse a két elektrodtér között kialakuló, nem kívánatos pH eltolódás mértékét. Holland kutatók munkája alapján a pH eltolódás – amelyet a hidrogén- és hidroxidionok mellett az egyéb ionok migrációja is befolyásol – negatívan hat pl. az elektrodozon jelentkező túlfeszültségre (T.H.J.A. Sleutels, et al. *Membrane Selectivity Determines Energetic Losses for Ion Transport in Bioelectrochemical Systems. ChemistrySelect 2017, 2, 3462 – 3470.* <https://doi.org/10.1002/slct.201700064>), csökkentve ezzel a mikrobiális üzemanyagcella energiatermelő hatékonyságát. Anioncserélő membránok alkalmazása tehát mindenképpen javasolható mikrobiális üzemanyagcellában, egybevetően a saját, a disszertációban is bemutatott eredményekkel, s az azok alapján megfogalmazott 2.A tézisponttal.

Kérdés/Megjegyzés #5: 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.)

Válasz #5: Ez a kérdés részben kapcsolódik az előző pontban tárgyaltakhoz. Az elektrodozon közötti ionvándorlás, annak mechanizmusa az ionos folyadékkal átítatott membránok (SILM) esetében is egy izgalmas kérdés, különösen a protonok tekintetében. A protonok anód felülettől, anódtérből a katód térbe, katód felületéhez megvalósuló transzportja kiemelten fontos, hiszen részt vesz az oxigén redukciós reakcióban, melynek terméke lehet víz, illetve hidroxid ionok.

Mielőtt a SILM esetre részleteiben rátérnénk, szeretnénk kitérni a Nafion, mint az egyik legismertebb, referenciaként szolgáló membrán példájára. A hidratált állapotú Nafion membránon keresztül a proton transzport a szakirodalmi publikációk szerint (Fig. 1) főként Grotthuss („hopping”) illetve vivőanyagos („vehicular”) mechanizmussal, mindkét esetben vízmolekulákon keresztül, azok közvetítésével megy végbe (S. Ahmad, et al. *An overview of proton exchange membranes for fuel cells: Materials and manufacturing. International Journal of Hydrogen Energy Volume 47, Issue 44, 22 May 2022, Pages 19086-19131.* <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.099>).

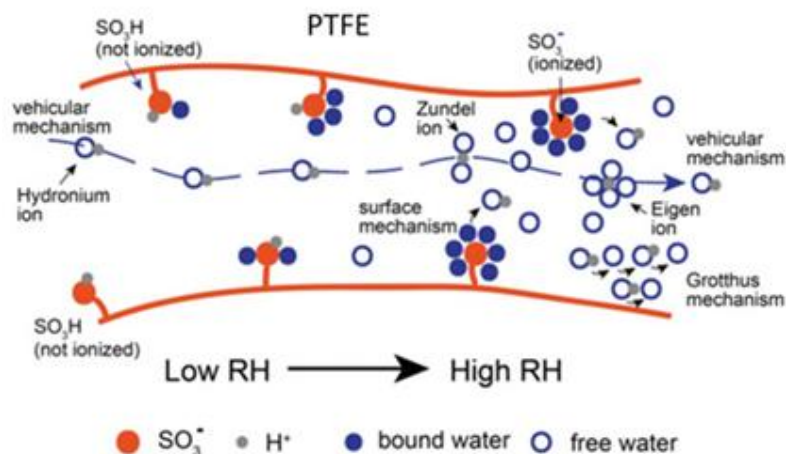


Fig. 1 – Proton conduction mechanism in Nafion polymer chain

Forrás: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.099>

Az a tény, hogy a Nafion membrán protonvezetésében a központi szerep a vízé – és kevésbé a negatív töltésű szulfonsav (SO_3^-) funkciós csoportokon keresztüli direkt átadás („surface mechanism”) a domináns – a mikrobiális üzemanyagcellában kifejezetten előnyös, hiszen a fenti példában is részletezett szennyvízben (s így az anolitban) az egyéb kationok koncentrációja a protonokhoz képest nagyságrendekkel nagyobb, különösen a cella üzemelésének kezdeti fázisában. Ily módon ezen egyéb kationok kompetitív (>99.9 %-ban) elfoglalhatják a deprotonált formában lévő funkciós csoportokat (R.A. Rozendal, et al. *Effects of Membrane Cation Transport on pH and Microbial Fuel Cell Performance*. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 5206-5211. <https://doi.org/10.1021/es060387r>). A kationcserélő membránok viselkedése jelen kontextusban a Nafionéval analóg módon tárgyalható (A. Sharma, et al., *Next-Generation Proton-Exchange Membranes in Microbial Fuel Cells: Overcoming Nafion's Limitations*. *Energy Technol.* 2024, 12, 2301346. <https://doi.org/10.1002/ente.202301346>), s a víztranszportnak az anioncserélő membrános üzemanyagcellák működésében is kardinális szerep jut (J.R. Varcoe, et al. *Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems*. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 3135. <https://doi.org/10.1039/C4EE01303D>).

Fontosnak tartottam eme előzetes kitekintést megtenni a támasztóréteges, ionos folyadék-tartalmú membránok diszkutálása előtt, hiszen a víz, annak közvetítőszerepe a membránon keresztüli ionvándorlásban itt is megjelenik, vagyis ily módon a két membrán csoport működési sémája mutat hasonlóságot. A kísérleti eredményeink alapján megfogalmazott 4.B tézispontomban arra tettem javaslatot, hogy [hmim][PF₆] ionos folyadékkal készült SILM esetében a proton transzfer mechanizmusa vízhez, víz mikroklaszterekhez kapcsolódik. Ezen eredmények jól illeszkednek azon megfigyelésekhez, melyeket portugál kutatók (Joao G. Crespo és csoportja) tettek SILM vizes közegben való alkalmazása közben. Habár az imidazólium-típusú ionos folyadékok gyakran vízzel nem elegyedőként kerülnek aposztrofálásra, a pórusos membránban immobilizált ionos folyadékba idővel mégis nem elhanyagolható mennyiségű víz képes beoldódni (R. Fortunato, et al. *Liquid membranes using ionic liquids: the influence of water on solute transport*. *Journal of Membrane Science* Volume 249, Issues 1–2, 1 March 2005, Pages 153-162. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.10.007>). Ennek következtében, habár az ionos folyadék egyéb kémiai ágensekhez való affinitása alapján kialakulhat szelektív komponens transzport, a víz membránban (konkrétan annak ionos folyadék fázisában) való megjelenésével (vizes mikrokörnyezet kialakulása az ionos folyadék tömbfázisban) az adott ionos folyadék és kémiai komponens közötti kölcsönhatásra visszavezethető szelektivitás romolhat, egyre meghatározóbbá válik a víz facilitálta permeáció, pl. Na^+ és Cl^- ionok esetében (R. Fortunato

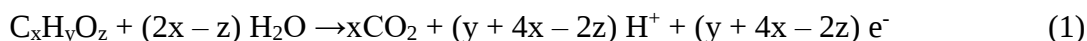
et al. Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms. *Journal of Membrane Science* Volume 242, Issues 1–2, 15 October 2004, Pages 197–209. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.07.028>).

A bioelektrokémiai rendszerekben alkalmazott membránon keresztüli ionvándorlás kapcsán szeretném még kiemelni, hogy az egyes ionok sorsának nyomon követése természetesen egy további kutatási lehetőséget jelent. Csoportunkban kiváló Kollégám, Dr. Koók László irányítása mellett már meg is születtek az első ilyen jellegű eredmények mikrobiális komponensviszanyerő cellák vizsgálata során, ahol ionkromatográfiás analitikai módszert alkalmaztak foszfát anion monitorozására (K.B. Nagy, M. Meiczinger, B. Bocska, N. Nemestóthy, L. Koók. Novel bioelectrochemically assisted in situ pH modulation method for urea stabilization and phosphorus recovery from synthetic urine. *Chemical Engineering Journal* Volume 519, 1 September 2025, 165154. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.165154>). Várhatóan sokat olvashatunk még ezen témakörrel MTA doktori értekezésében is.

Kérdés/Megjegyzés #6: A 4. lapon, a 2.2. fejezetben szerepel egy 2006-os Bruce Logan cikkre visszavezethető állítás, miszerint az 1. és 2. egyenlettel leírható galváncella 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 citokróm redukált és oxidált alakja hiányzik. Ne csodálkozzunk tehát, hogy egy MŰC kapocsfeszültsége pici. A többi szerves vegyület oxidációján alapuló üzemanyagcella sem muzsikál jobban – pl. a direkt-metanol üzemanyagcella (a DMFC) is csak kb 0.5V-ot termel.

Válasz #6: Köszönöm Professzor Úr értékes megjegyzését. A Bruce Logan és társai által publikált „*Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology*” (*Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 17, 5181–5192. <https://doi.org/10.1021/es0605016>) az egyik, ha nem a leghivatkozottabb összefoglaló munkának tekinthető a területen a maga 5000–6000 közötti regisztrált idézőjével a SCOPUSban. Persze, egyetértve Professzor Úr felvetésével ettől még lehet hiányos (vagy talán jobb szó itt szerintem az „egyszerűsítő”) bizonyos tekintetben.

A szóban forgó, Logan és társai által publikált munkában – melyre disszertációmban is hivatkozok – véleményem szerint egy gyakori modell rendszerrel találkozunk, melynek elsődleges célja a mikrobiális üzemanyagcella fő koncepcionális gondolatmenetének, működési elvének tisztázása, mely több ponton egyszerűsítést is tartalmaz. Az igazság az, hogy egy általános prezentációban az összes reakciópartner és termék korrekt figyelembevétele nehéz kérdés, mert minden rendszer más és más: hol van külső mediátor molekula (és így közvetett elektrontranszfer), hol nincs, hol van citokróm fehérjéken, nanohuzalokon keresztül megvalósuló közvetlen extracelluláris elektrontranszfer, hol nincs. Ami szintén nincs benne a hivatkozott (modell rendszert leíró) egyenletekben, az a szubsztrát heterogenitás, amely a betáplálendő, kezelendő szennyvizet jellemzi. Utóbbi esetre vonatkozóan, vagyis a mikrobiális üzemanyagcella anódján végbemenő szerves anyag oxidáció általános leírására (amely így a figyelembe veendő reakciópartnerek, úgymint akár szénhidrátok, zsírok, szerves savak, stb. szélesebb körét kezeli) egy parametrizált összefüggés (1. egyenlet) lehetne alkalmas (F. Harnisch, et al. Modeling the ion transfer and polarization of ion exchange membranes in bioelectrochemical systems. *Bioelectrochemistry* Volume 75, Issue 2, June 2009, Pages 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.03.001>):



Az összefüggés kiterjeszthető fehérjék esetére is, ekkor a termék oldalon (az aminosavak bomlásából) ammónia keletkezésével is lehet számolni. Továbbá, célszerű figyelembe venni egy, a biomassa (sejt) növekedést reprezentáló faktort is, hiszen egyrészt a sejtek, mint biokonverter egységek fogyasztják a szubsztrátot és a termékek megjelenését is befolyásolják, másrészt jelentős részben erre, vagyis a biológia jelenlétére, dinamikájára vezethetők vissza a mikrobiális üzemanyagcellák fő jellegzetességei, működési karakterisztikái. Az ezt is kezelő modellekkel, specifikusabb leírásokkal több helyen is találkozhatunk a szakirodalomban (A.G. Capodaglio, et al. *An Integrated Mathematical Model of Microbial Fuel Cell Processes: Bioelectrochemical and Microbiologic Aspects. Processes* 2017, 5(4), 73. <https://doi.org/10.3390/pr5040073>).

Kérdés/Megjegyzés #7: 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 tucatszori 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.

Válasz #7: Való igaz, hogy néhány fogalmat pontosan/részleteiben nem fejtettem ki az értekezésben (vonatkozik ez például a hivatkozott „inokulum” szóra is) s így igen, azt gondolom, hogy Opponensemnek alapvetően igaza van a felsorolt hiányosságokat illetően. Bár lehet, hogy ez nem mindig tükröződik, igyekeztem az értekezést stilisztikai és helyesírási értelemben is körültekintően felépíteni, de egyúttal önkritikát gyakorolva elismerem, hogy ezek olyan aspektusok, melyekben célszerű további fejlődésre törekednem.

Végezetül még egyszer szeretném megköszönni Dr. Pajkossy Tamás alapos és javító szándékú bírálatát, észrevételeit, melyeket a jövőben mindinkább igyekszem megfogadni és munkáim során beépíteni.

Veszprém, 2026. január 19.

Bakonyi Péter