

bakonyipeter85_269_24

MTA Doktori Értekezés

Mikrobiális üzemanyagcellák vizsgálata a membránok perspektívájából

Bakonyi Péter

Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutatócsoport

Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Kutató-Fejlesztő Központ

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem



Pannon Egyetem
University of Pannonia

Veszprém

2024

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Szakirodalmi áttekintés	2
2.1. Mikrobiális üzemanyagcellák működési alapjai	2
2.2. Elektrokémiai hatékonyság jellemzése	4
2.3. Tervezési (konstrukciós) aspektusok	6
2.3.1. Elektródok	6
2.3.2. Exoelektrogén mikroorganizmusok	7
2.3.3. Membránok	9
2.3.4. Membránok szerepe, ion- és anyagátadási folyamatai, biológiai eltömődése	10
2.3.5. Membrán fejlesztési irányok: az ionos folyadékok alkalmazásában rejlő lehetőségek	14
3. Célkitűzések	18
4. Anyagok és módszerek.....	19
4.1. Vizsgált membránok	19
4.1.1. Polimer ioncserélő membránok.....	19
4.1.2. Ionos folyadékkal készült támasztóréteges membránok.....	21
4.2. Anyagátadási vizsgálatok membránokon.....	24
4.3. Mikrobiális üzemanyagcellák kialakítása	25
4.4. Mikrobiális üzemanyagcellák működésének monitorozása	26
4.5. Mikrobakonzorcium analízis	29
4.6. Főkomponens analízis.....	30
4.7. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM).....	31
5. Eredmények és értékelésük.....	32
5.1. Mikrobiális üzemanyagcellák An-VPA CEM, PSEBS DABCO AEM és Nafion 115 PEM polimer membránokkal	32
5.1.1. Cellahatékonysági aspektusok	32
5.1.2. Mikrobiológiai aspektusok az anódon kvalitatív szemmel.....	35
5.1.3. Mikrobiológiai aspektusok az anódon kvantitatív szemmel	38
5.2. PSEBS DABCO AEM és Nafion 115 PEM membránok vizsgálatának kiterjesztése	39
5.2.1. Membrán tulajdonságok fontosságának értékelése.....	43
5.3. Támasztóréteges ionos folyadék membránok (SILMs) viselkedésének tanulmányozása MÜC-ban	44
5.4. Támasztóréteges, cellulóz-[BMIM][Cl] ionogél membrán jellemzése és alkalmazása MÜC-ban.....	50
5.5. PSEBS SU CEM és Nafion 115 PEM membránok biológiai eltömődésének vizsgálata: inokulum és membránhatások.....	58
5.6. AMHPES, AMHPP és CMHPES és CMHPP membránok biológiai eltömődése: membrán k_0 érték szerepe	61
6. Összefoglalás	64
7. Új tudományos eredmények és azok alapjául szolgáló publikációk	65
8. Kitekintés, lehetséges fejlesztési irányok.....	76
9. Irodalomjegyzék.....	77
10. Az értekezés témájához kapcsolódó további fontos publikációk.....	90
Köszönetnyilvánítás	93

1. Bevezetés

A kutatásaim alapkövének számító mikrobiális elektrokémiai technológiák (MET) története 1911-re nyúlik vissza, amikor is M.C. Potter publikálta azon megfigyeléseit, miszerint szerves anyag biológiai konverzióját kísérhetik elektromos jelenségek [1]. A felfedezésből érdemi áttörés egészen a 2000-es évekig (nagyságrendileg 100 évet!) váratott magára. Ekkoriban ugyanis Bruce Logan professzor (Pennsylvania State University, USA) vezetésével lökést kapott („berobbant”) a mikrobiális üzemanyagcellák (MÜC), mint a legklasszikusabbnak tekinthető MET kutatása, mely rendszerek képesek szerves anyagok mikrobiális degradációja (oxidációja) által elektromos áram termelésére. Tehát a MÜC, a galvánelemekkel/cellákkal analóg módon [2] képes kémiai(lag tárolt) energiát közvetlenül elektromos energiává alakítani s fontos szerepet tölthet be, például, mint alternatív („új generációs”) szennyvíztisztítási és (és azzal szimultán) energiatermelési technológia [3].

Bár a MÜC az elmúlt 20-25 évben összességében jelentős fejlődésen ment keresztül pl. az elérhető áramsűrűségek tekintetében, számos, továbbra is fennálló kihívást jelent a rendszerekben munkára fogott mikroorganizmusok „sajátságos lelki világa”, ezáltal a biofilm képződési folyamatok irányítása (lásd pl. elektródfelületi szelektálás) és kontrollálása (lásd pl. membránok biológiai eltömődése). Míg az elektród felületen minél inkább kívánatos a biofilm megfelelő kialakítása az elektronátadási hatékonyság növelése céljából, a membránon és a cella egyéb térrészein (pl. a reaktortest falán) minél inkább kerülendő a biofilmek megjelenése, mert ezek nem kívánatos mellékreakciókhoz (pl. szubsztrát kompetitív felhasználása) és negatív anyagátadásbeli következményekhez (pl. gátolt iontranszfer a membránon át az elektródok között) vezethet.

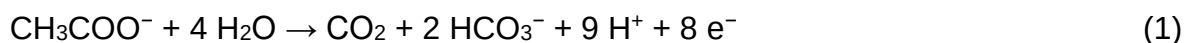
Ezek alapján a cella abiotikus és biotikus komponensei, vagyis az elektród-mikroba – és jelen doktori értekezésben különösen – a membrán-mikroba interakciók vizsgálata MÜC-ban továbbra is aktuális kutatási területek és lényegi kérdések megválaszolását eredményezhetik, melyek további előrelépést tehetnek lehetővé a MÜC fejlesztése, a technológiai érettségi skálán magasabb szintre emelése területén.

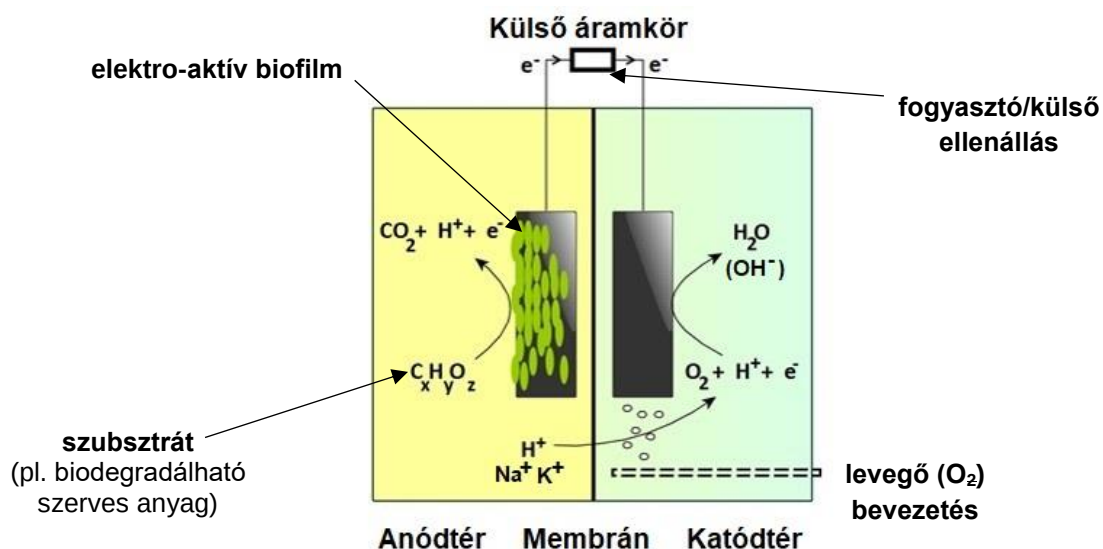
2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. Mikrobiális üzemanyagcellák működési alapjai

A MÜC alapsémája az 1. ábra szerint adható meg. Az egyes elektródokat (tágabban véve elektródtereket a bennük lévő vizes közegű elektrolittal) egy membrán választja el egymástól. Az anód térben tipikusan anaerob (oxigén oldott formában nincs jelen) körülmények uralkodnak, hiszen így, az itt felszaporított (szelektált) exoelektrogén mikrobák az anódot, mint terminális elektron akceptort képesek hasznosítani a beadagolt szubsztrát(ok) lebontásából származó elektronoktól való „megszabadulás” érdekében. Ezen okból kifolyólag az angol nyelvű szakirodalomban az exoelektrogénre az „anode-respiring” jelzőn keresztül is gyakran hivatkoznak. Amennyiben az anód-katód elektródokat egy külső áramkör segítségével (pl. egy ellenállás beiktatásával) kapcsolatba hozzuk (zárjuk az áramkört), akkor megindul az elektronok (töltés) vándorlása a katód felé, vagyis elektromos áram termelődik. A kialakuló áramerősség Ohm-törvénye szerint számítható a két elektród között, az adott külső áramköri ellenálláson (annak két pontján) mérhető feszültség figyelembevételével. A katód oldalon lévő (odaérkező elektronokat fogyasztó, tehát redukálásra kerülő) reakciópartner az esetek többségében (oldott) oxigén gáz, s a keletkező termék (a protonok egyidejű hasznosításával) a víz [4]. A szubsztrát oxidáció során az elektronok mellett hidrogénionok és (részben bikarbonát ion formába alakuló) szén-dioxid is keletkezik.

Ennek megfelelően a MÜC (leggyakrabban citált) anód, illetve katód oldali reakciói az 1. és 2. egyenletekkel írhatók le:





1. ábra – Mikrobiális üzemanyagcella (két-kamrás) alapsémája, középen a membránnal [5]

Fontos látni ugyanakkor, hogy a gyakorlatban – az alacsony katód oldali proton koncentráció ($<10^{-6}$ mol/L) következtében – a 2. egyenleti helyett/mellett a 3. egyenlet szerinti reakció (is) domináns lehet, melynek következtében a katód oldal pH értéke növekedik.



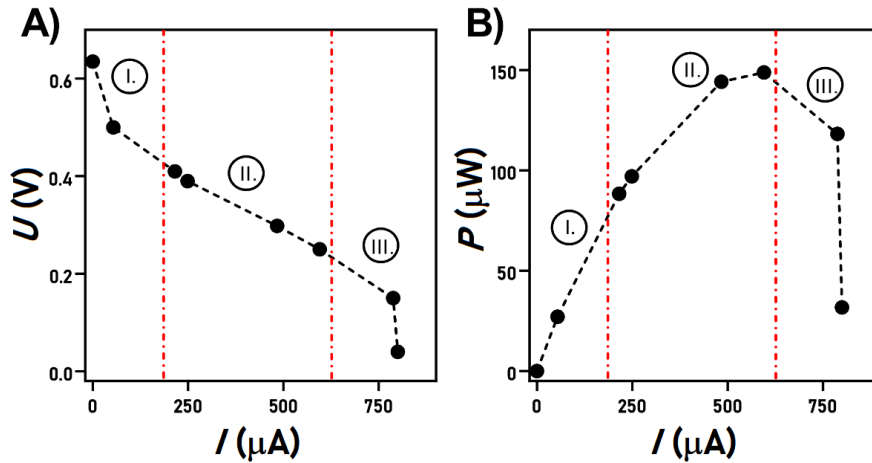
Az 1. ábrán látható két-kamrás változat mellett léteznek egy-kamrás (avagy légkatódos) kialakítások is, melyben az anódtér megmarad, azonban a katód közvetlenül, egy úgynevezett membrán-elektród együttes (membrane electrode assembly) részeként közvetlenül érintkezik a levegővel (annak oxigénjével). Ezen kialakításban így nincs katolit oldat s az elektródok jellemzően közelebb helyezkednek el egymáshoz, ami elméletileg pozitívan hat a rendszer elektrokémiai hatékonyságára a cella kisebb teljes belső ellenállása következtében s megspórolható a levegőbevezetés energiaszükséglete is. Technikai problémát jelenthet ugyanakkor a katód víz általi elárasztása (flooding), illetve (az elektródok közötti kisebb távolság miatt nagyobb fokozottabb veszélyt jelentő) oxigénbehatolás az anaerob anódtérbe.

2.2. Elektrokémiai hatékonyság jellemzése

A MÜC elektromotoros ereje (EME) – egy kiválasztott referencia elektródhoz pl. standard hidrogén elektród (SHE) mérten – a katód- és anódpotenciálok (előjelesen) vett különbségeként számítható a Nernst-egyenlet segítségével (amennyiben az egyes, oxidációs, illetve redukciós fél-cella reakciók egzakt módon ismertek). Logan és munkatársai levezetése értelmében (5 mM acetát, mint könnyen metabolizálható szubsztrát az anód térben, (levegőből) oxigén gáz a katód térben, pH = 7 és T = 298 K mindkét elektródtérben, mint peremfeltételek esetén) a MÜC EME értéke ~ 1.1 V (vs. SHE) [6], mely (elméletileg) akkor mérhető, ha az elektródok között nem folyik áram (nyílt áramkör, avagy „végtelen nagy” külső ellenállás) és így energia sem nyerhető ki. A gyakorlatilag a cella terheletlen állapotában mérhető üresjárási feszültség az EME értéknél szinte biztosan alacsonyabb a fellépő belső veszteség tényezők következtében.

Amennyiben a MÜC-ből energiát (E) vagy (időfajlagosaként) teljesítményt (P) (4. egyenlet) szeretnénk kinyerni (a cella terhelt állapotában), akkor annak karakterisztikáját a (pl. változó R_k külső áramköri ellenállások és megfelelő relaxációs idő biztosítása mentén felvett) polarizációs görbék (I vs. U és I vs. P) felvételével tudjuk jellemezni (2. ábra). Ekkor láthatóvá válik az I vs. P parabola (elérendő) maximum (munka)pontja s annak környezete (cell design point, CDP), melynek feltétele a külső és (teljes cella) belső ellenállások paritása [7].

A cella teljes belső ellenállása az I vs. U összefüggés lineáris (avagy ohmikus) szakaszának meredekségeként adható meg. Az I vs. P vizsgálata alapján belátható, hogy a MÜC-ban, a teljesítmény optimum rovására (a CDP-n túli szakaszban) növelhető az áramerősség, illetve abból az elektród felületére vonatkoztatott (reakciósebesség-típusú) áramsűrűség értéke.



2. ábra – Példák „I vs. U” (A) és I vs. P (B) görbékre: I.: aktivációs polarizációs szakasz; II.: ohmikus szakasz; III.: koncentráció-polarizációs szakasz

[5]

Ennek relevanciája például akkor lehet, ha a rendszerben végrehajtandó feladat célja egy szennyező minél gyorsabb lebontása, vagyis a MÜC nem elsősorban, mint energiatermelő, hanem mint remediációs/dekontamináló egység működik. Az áramsűrűség adatok időbeli regisztrálása lehetővé teszi annak számítását, hogy egységnyi lebontott szubsztrátból (gyakorlatilag, Q_v) mennyi elektromos töltést tudunk kinyerni ahhoz képest, mint amennyit (elméletileg, Q_{th}) tudnánk. A kettő hányadosa eredményezi az úgynevezett töltéskinyerési vagy coulombikus hatásfokot (CE^*) (5. egyenlet), mely az áram- és teljesítménysűrűség (i és P_d) mellett (6. és 7. egyenletek) a MÜC egy széleskörben elfogadott elektrokémiai hatékonysági jellemzője.

$$E = \int_{\tau_0}^{\tau_v} P \, dt \quad (4)$$

$$CE^* = 100 \cdot \frac{Q_v}{Q_{th}} = 100 \cdot \frac{M_{O_2} \int_{\tau_0}^{\tau_v} I \, dt}{F b m_{KOI}} \quad (5)$$

$$i = \frac{I}{A_{an}} \quad (6)$$

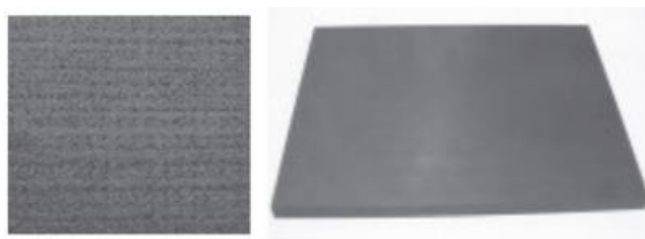
$$P_d = \frac{I^2 R_k}{A_{an}} \quad (7)$$

ahol A_{an} az anód (látszólagos) felületének nagysága, F a Faraday-állandó, M_{O_2} az oxigén moláris tömege, b (4), valamint m_{KOI} a szubsztrát kémiai oxigén igénye. τ_0 és τ_v rendre az áramtermelési ciklus kezdő és végpontjai.

2.3. Tervezési (konstrukciós) aspektusok

2.3.1. Elektroódok

A MÜC tervezésének, a már említettekkel összhangban, legfőbb kérdései közé tartozik a rendszer fizikai kialakításához szükséges elektroódok (anód, katód) megválasztása. E tekintetben anódként olyan anyagot célszerű választani, mely a különféle fizikai/kémiai tulajdonságain keresztül kedvezően befolyásolja (promotálja) az elektro-aktív baktériumok alkotta „elektrod-redukáló” biofilm kialakulását, s a felületén lejátszódó elektrontranszfer sebességét [8]. Az anódokkal szemben támasztható elvárások, hogy jó elektromos vezetőképességük, biokompatibilitásuk, kémiai stabilitásuk és nagy fajlagos felületük mellett áruk is kedvező legyen [9]. Mindezen szempontok figyelembevételével terjedt el úgymond „főszabályként” avagy általánosnak mondható tendenciaként a szén (pl. grafit) alapú anódok használata [10–12] (3. ábra).

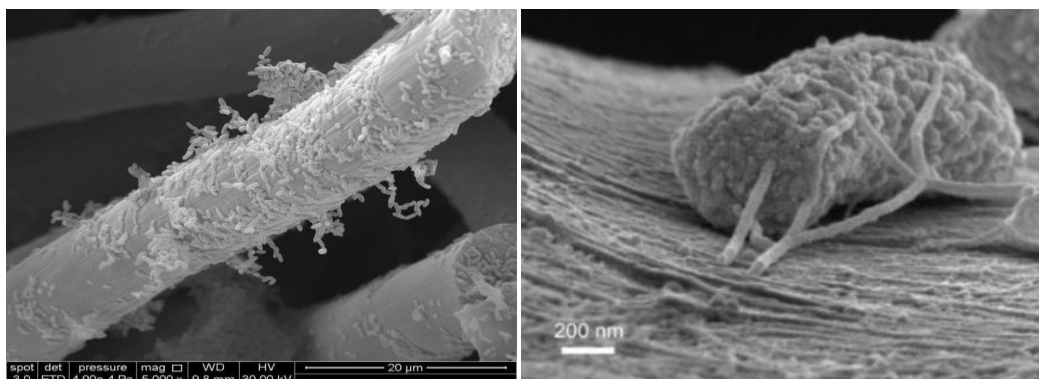


3. ábra – Szénfilc (bal) és grafit lap (jobb), mint anód anyagok MÜC-hoz [13]

A katód, mivel itt dominánsan oxigén redukciós reakcióról beszélhetünk, leggyakrabban valamilyen nemesfém (pl. Pt) tartalmú anyag, melynek relatíve magas ára azonban egyéb fejlesztési irányokat is indukált, s megjelentek a vas-, mangán-, kobalt-tartalmú és szén-alapú katalizátorok [14,15]. Mindezek mellett olcsó és környezetbarát alternatívaként szolgálhatnak a feltörekvőben lévő, különböző „elektrod-oxidáló” biokatód kialakítások [16–18]. Biokatódos MÜC rendszerekben a katód, mint elektron forrás (donor) funkcionál, és a felületén megtelepedő mikrobákon (mint biokonverter egységen) keresztül, direkt vagy mediált mechanizmussal valósul meg a bevezetett elektron akceptor (pl. O_2) redukciója [19].

2.3.2. Exoelektrogén mikroorganizmusok

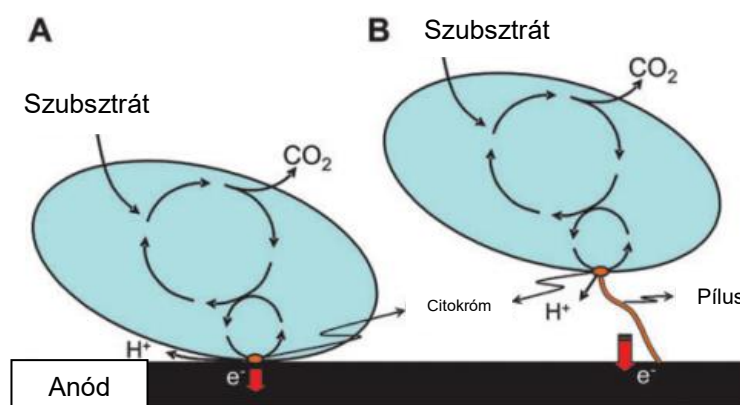
A fentiek értelmében a MÜC anódján ki kell alakítani egy elektrokémiaailag-aktív, exo-elektrogén mikrobá(ka)t (is) tartalmazó biofilmet (4. ábra), mely képes az egyes anyagcsere folyamatai során keletkező elektronokat az elektród felületére eljuttatni.



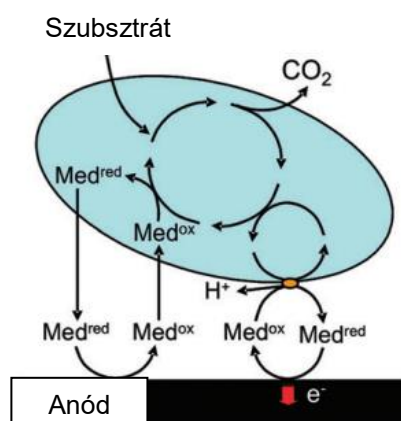
4. ábra – Exoelektrogén biofilm (bal) és mikroba (jobb) elektród felületéhez kapcsolódva [20,21]

Ezen típusú mikrobák a környezetben számos helyen megtalálhatók, pl. talaj, szennyvíz(iszap), tengeriüledék stb. Egyes törzseik megfelelő mikrobiológiai módszerekkel (az egyes mikrobaközösségekből) izolálhatók és tiszta kultúráként alkalmazhatók a rendszer beoltására [22]. Tiszta kultúras tenyészetek főként alapkutatási jelleggel, többek között elektrontranszfer mechanizmusok megértésére, avagy bioaugmentációs célokra használatosak. Az elektrontranszfer mechanizmus lehet direkt és indirekt (5. és 6. ábrák) [23]. Előbbi esetben az exo-elektrogén mikrobák

elektromosan vezető nyúlványaik (pílusaik) avagy sejtmembránkötött citokróm fehérjék segítségével az elektródhoz kapcsolódva adják át elektronjaikat. Utóbbi esetben az anód környezetében (extracelluláris térben) jelen lévő (pl. egyes mikrobák által szekretált) mediátor molekulákra történik meg az elektronok mikrobák általi átadása s ezt követően az elektródfelülethez történő elszállítása. Számos, jól ismert és széleskörben tanulmányozott exo-elektrogén mikroba a *Geobacter* és *Shewanella* nemzetségek valamelyikébe tartozik [24]. A gyakorlati problémák – pl. szennyvíz kezelés megoldására összeállított rendszerek – azonban a kevert kultúrákat preferálják azok nagyobb (pl. metabolikus) flexibilitása és steril körülményeket nem igénylő jellege miatt. Bár az exo-elektrogén baktériumok számos helyen megtalálhatók, relatív gyakoriságuk (abundanciájuk) egy természetes populáción belül gyakran rendkívül alacsony (akár 0.01-0.001 %).



5. ábra – Direkt elektrontranszfer megvalósulása (A) citokróm és (B) pílus segítségével [23]



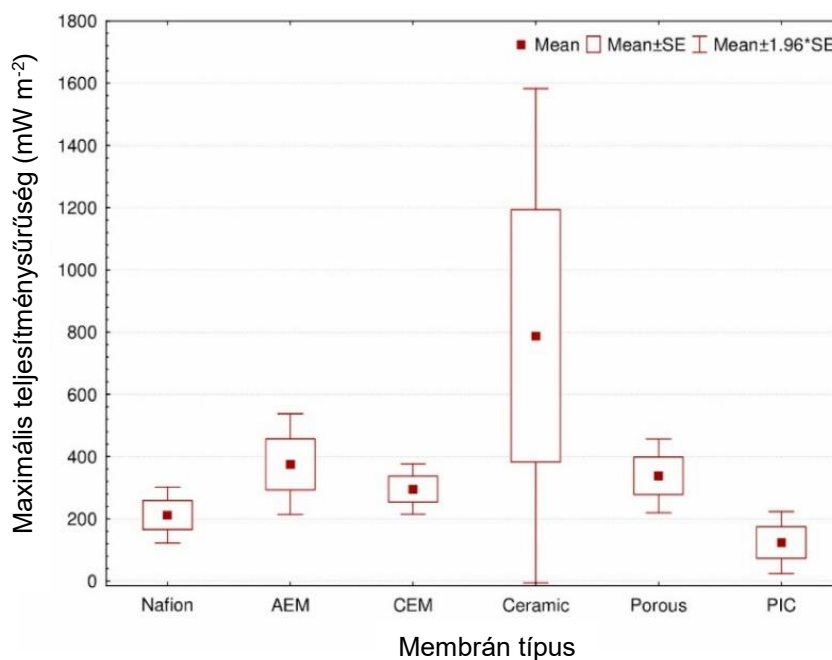
6. ábra – Indirekt (mediált) elektrontranszfer ábrázolása [23]

Ezért, a MÜC beoltását követően ezen törzsek felszaporítására, szelekciójára, dominanciájának erősítésére van szükség. E célt szolgáló eszköztár része lehet az elektródpotenciál kontrollja. Például, a +0.2 V (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl; aminek standard potenciálja +0.21 V vs. SHE – standard hidrogén elektród 25 °C-on) anód potenciál alkalmazása egy jól bevált stratégia a szigorúan anaerob *Geobacter* fajok (*Geobacter anodireducens*, *Geobacter sulfurreducens*) biofilmen belüli százalékos arányának több nagyságrendi növelésére [25,26].

2.3.3. Membránok

Az anód és katód oldalak fizikális elválasztására alkalmazott membránok (amely definíció szerint egy permszelektív gát két fázis között) két nagy alapvető csoportja az ion-szelektív (pl. pórusmentes, ioncsere kapacitással bíró polimerek) és méret-szelektív (pórusos) anyagok. Szakirodalmi adatok szerint a membránok fejlesztésének elsődleges célja, hogy használatukkal minél hatékonyabb és időben minél stabilabb MÜC üzemelést érjenek el, s e kontextusokban az elsődleges vonatkoztatási pontnak a – klasszikusan hidrogénes üzemanyagcellákhoz fejlesztett és használt, s a kutatások korai fázisában kézenfekvő módon a MÜC rendszerekhez adaptált – Nafion protoncserélő membrán (PEM) alkalmazása tekinthető. Egy 2020-ban publikált részletes (több, mint 200 adaton végzett) szakirodalmi elemzésünk szerint [27], már számos ígéretes membránfejlesztési irány létezik (7. ábra).

A tendenciákat, "nagy képet" tekintve (7. ábra) azonban megállapítható, hogy nincs még meg az a membrán (típus), mellyel (egyértelműen) magasabb teljesítménysűrűség értékek lennének elérhetők (a Nafion membránokkal és egymással való összevetésben), s ily módon ez is alátámasztja a terület további kutatásának szükségességét, relevanciáját.



7. ábra – Különböző membrán típusokkal elérhető MÜC teljesítménysűrűségek.

PIC: Polimer-szeretlen kompozit [27]

A 7. ábrán bemutatott teljesítménysűrűségek széles intervallumban való szóródásának elsődleges oka a MÜC standardizálhatóságának nehézségével magyarázható, vagyis bizonyos rendszerekben egyes membránok jobban, más rendszerekben ugyanazon membránok akár lényegesen rosszabbul is viselkedhetnek az elektródok, az inokulum, stb. paraméterek változékonysága következtében (nehéz az „A” és „B” tanulmány/kutatás eredményeinek közvetlen összehasonlítása, mert végeredményben nem biztos, hogy kiderül, pontosan miért működött egyik MÜC jobban, mint a másik).

2.3.4. Membránok szerepe, ion- és anyagátadási folyamatai, biológiai eltömődése

A membránok alapvető szerepe a MÜC-ban (a hatékony üzemelés szempontjából nézve) az alábbi területekre terjed ki [28–30]:

- egy anaerob anód és jellemzően aerob katód tér(rész), valamint két-kamrás konstrukció esetén az ezekben található, (egymástól általában lényegesen különböző összetételű) anolit és katolit egymástól való elválasztása
- az elválasztott térrészek közötti (lehetőleg szelektív) iontranszfer (pl. H^+) mediálása és fenntartása
- az egyes térrészeknek megfelelő reaktánsok (pl. szubsztrát, oxigén gáz) visszatartása, vagyis keresztkeveredésük (crossover) minél hatékonyabb megakadályozása

Ezekén túlmenően, kíváncsiaként fogalmazhatjuk meg a különböző kémiai-biológiai hatásoknak (eltömődés/degradáció) való ellenállást, vagyis a hosszabb élettartam elérését, minél olcsóbb anyagokat felhasználva.

MÜC-ban az anód és katód oldalak közötti iontranszfer folyamatok kulcskérdést jelentenek, melyet a Nernst-Planck egyenlet ír le (8. egyenlet).

$$J = -D \left(\nabla C + \frac{F \cdot z \cdot C}{R \cdot T} \cdot \nabla E \right) \quad (8)$$

ahol D az ion diffúziós állandója, z az ion töltése.

A 8. egyenlet értelmében a membránon keresztül kialakuló ion fluxos hajtóereje tehát a koncentráció-különbség és az elektromigráció.

Mivel a MÜC-ban (praktikusan a már fentebb említett) szennyvízkezelés történik, az anolit (ahova ennek betáplálása történik), számos olyan kationt (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , stb.) tartalmazhat, melyek koncentrációja jelentősen, több nagyságrenddel is meghaladhatja a(z) elektródfelületi biodegradációból származó (és a katód oldali reakcióhoz 2. egyenlet szerint szükséges) protonok koncentrációját. Ily módon, a membránon keresztüli H^+ átadás könnyen korlátozottá válhat a konkurens pozitív töltésű ionok vándorlása miatt, kompetitív elfoglalva a kation/proton cserélő membránok negatív töltésű funkciós csoportjait. Ebben a helyzetben, a protonok anód oldali felhalmozódása és így az anód oldal savasodása, valamint a katód oldal

lúgosodása (3. egyenlet) következtében kialakul egy membránon keresztüli (kedvezőtlen hatást gyakorló) pH gradiens (pH splitting).

Például az eme, a rendszer szempontjából energetikailag kedvezőtlen folyamat kiküszöbölésére javasolják a PEM (Nafion)/CEM helyett az anioncserélő membránok (AEM) alkalmazását a szakirodalomban [31]. Az AEM alkalmazása ugyanakkor nagyobb (crossover általi) szubsztrát veszteséggel járhat a negatív töltésű – pl. szerves sav, lásd 1. egyenlet szerint acetát – ionok transzportjának (pozitív funkciós csoportokon általi) elősegítésével.

Összességében, a szakirodalomban, a membránok proton (k_{H+}), szubsztrát (k_s) és oxigénátadási (k_O) tulajdonságainak kvantitatív jellemzésére a 9.-11. egyenletek szolgálnak:

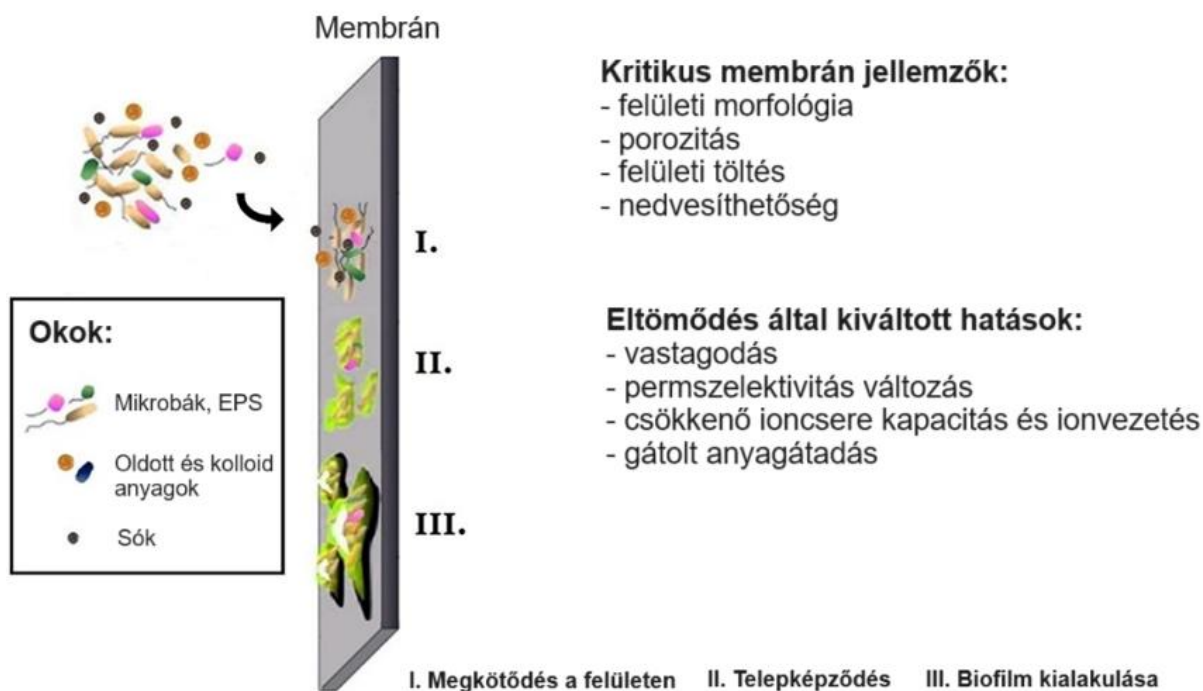
$$k_{H+} = -\frac{V}{2 A t} \ln \left(\frac{c_{1,0} + c_{2,0} - 2c_2}{c_{1,0}} \right) \quad (9)$$

$$k_s = -\frac{V}{2 A t} \ln \left(\frac{c_{1,0} - 2c_2}{c_{1,0}} \right) \quad (10)$$

$$k_O = -\frac{V}{A t} \ln \left(\frac{c_{1,0} - c_2}{c_{1,0}} \right) \quad (11)$$

ahol V az oldat térfogata, A a membrán felülete, $c_{1,0}$, $c_{2,0}$ és c_2 rendre a megfelelő (proton, acetát, oxigén) koncentrációk kezdetben a katolitban és az anolitban, valamint az anolitban t idő elteltével.

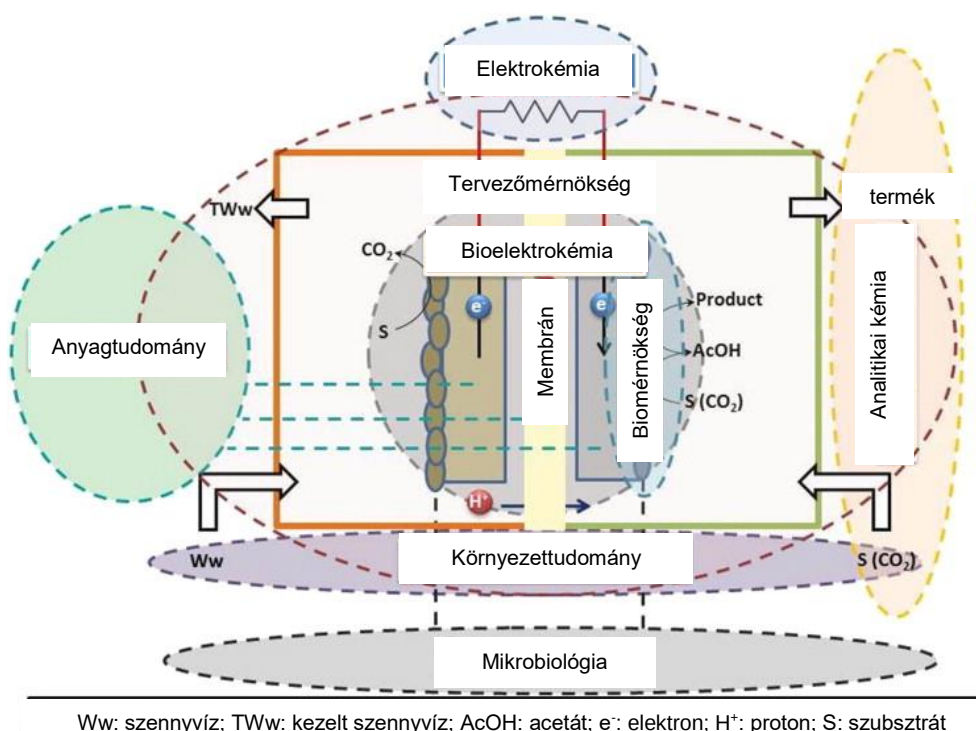
A membrán jellemzők azonban a MÜC üzemelés során akár lényegileg is változhatnak a rendszer beoltására használt inokulumban és/vagy a betáplált szennyvízben jelenlévő s a membránon megtelepedő, ott szaporodásnak induló, telepeket majd végül összefüggő biofilmet képző mikroorganizmusok jelenléte következtében. E többlépéses jelenséget hívjuk a membrán biológiai eltömődésének (biofouling), mely a 8. ábra szerinti negatív hatásokat is okozhatja.



8. ábra – Membrán biológiai eltömődésének mechanizmusa, hatásai [32]

Az eddigiek fényében konklúzióként levonhatjuk, hogy alapvetően olyan membránok alkalmazása célszerű (ilyen membránt kellene „(fel/meg)találni”), melyek használata (mikroszinten), amennyire lehet, megakadályozza a biológiai eltömődést, ennek következtében (mezoszinten) fenntarthatók a kedvező ion- és anyagátadási tulajdonságok, s így (makroszinten) pozitív irányba befolyásolható a rendszer elektrokémiai hatékonysága, működési stabilitása.

Tehát, ha mikrobiális üzemanyagcellára és annak viselkedésére globálisan tekintünk, akkor lokálisan, a membránt érintő fejlesztéseknek központi szerepe van technológiai szempontokból, s ehhez számos más (társ)tudományterület bevonására is szükség van a bioelektrokémiai rendszerek komplexitása következtében. Ez utóbbit jól szemlélteti a 9. ábra, tehát a MÜC kutatása, fejlesztése során egy holisztikus szemlélet mentén ötvözni szükséges többek az anyagtudományi, (mikro)biológiai és (bio)elektrokémiai, stb. ismereteket, Mivel a teljes rendszer, annak minden aspektusára kiterjedő fejlesztés fokozottan humán- és anyagi erőforrás igényes, ezért a komponensfejlesztésre, a rendszer valamely elemére, esetünkben a – 9. ábra szerint központi helyet elfoglaló – membránra fókuszáló kutatási megközelítés adekvátnak tekinthető.

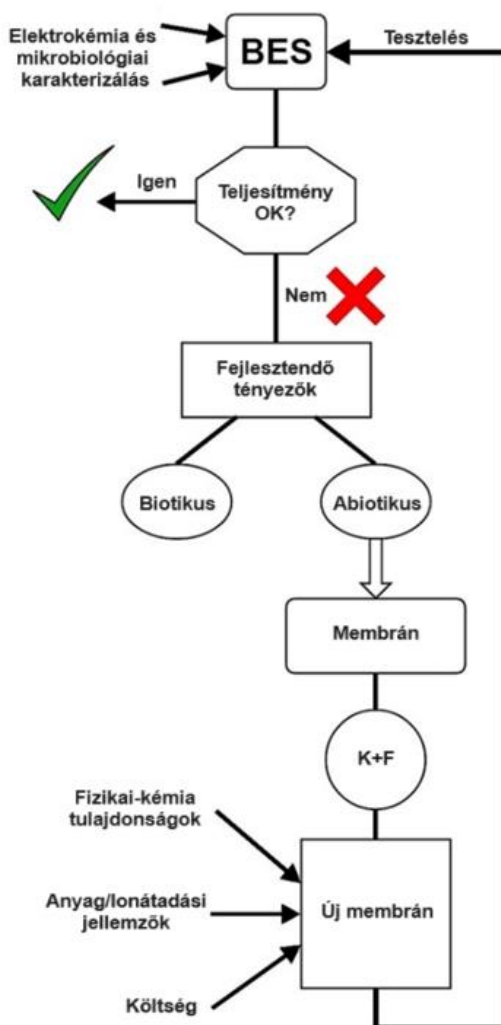


9. ábra – Bioelektrokémiai rendszerek fejlesztését érintő (tudomány)területek
[33]

2.3.5. Membrán fejlesztési irányok: az ionos folyadékok alkalmazásában rejlő lehetőségek

Az ideális membrán –funkciójának betöltéséhez mikrobiális üzemanyagcellában – tehát fel kell(ene) legyen vértézve kedvező fizikai-kémiai tulajdonságokkal, többek között magas ion (proton) vezető, alacsony szubsztrát- és oxigén átadási képességekkel, s a biofouling visszaszorítása érdekében célszerű, ha felületi érdessége minél kisebb, hidrofил karakterű és nem rendelkezik nagy porozitással. Emellett készítése (szintézise) ha lehet, feleljen meg a „zöld kémia” irányelveinek, továbbá legyen minél olcsóbb, hiszen egyes becslések szerint a membrán a teljes MÜC beruházási költségének akár 40-60 %-át is kiteheti [34,35].

Az említett szempontokat szem előtt tartva fogalmazható meg a bioelektrokémiai rendszerek számára szánt membránok, mint a mikrobiális elektrokémiai technológiákhoz kapcsolódó egyik kulcs-komponens fejlesztésének általános folyamatábrája (10. ábra).



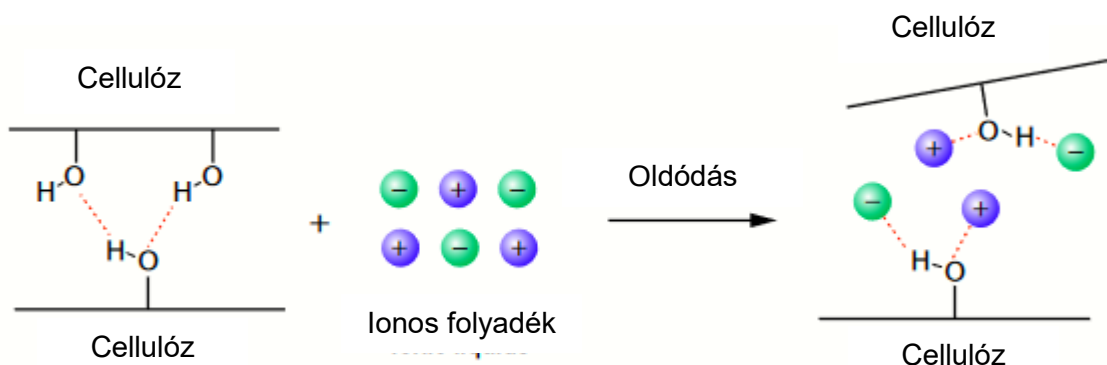
10. ábra – Membránok fejlesztésének sémája bioelektrokémiai rendszerekhez [28]

Mindazonáltal, az ideális, vagyis az összes kívánt feltételt egyszerre teljesítő anyagok megtalálása és belőlük kiindulva (nagybetűs) „A membrán” készítése talán egy kevésbé valószínű scénárió. Ennek oka, hogy a sokdimenziós optimalizálási feladatban egy-egy membrán tulajdonság javítása irányába tett lépés várhatóan más membrán tulajdonságok kapcsán negatív konzekvenciákkal járhat, vagyis „amit nyerünk a réven, elveszítjük a vámon”. Vagyis, az ideálisnak címkézett membránok helyett érdemesebb a reális membránokra építeni, melyek egyfajta köztes, „jó kompromisszumos” megoldásként az elvárások legalább egy csoportjának képesek megfelelni, s így előre lépési potenciállal rendelkeznek. Eme megfontolások mentén kezdtünk el együttműködő partnereinkkel közösen figyelmet fordítani a polimer membránok fejlesztése irányába, melyek egyik meghatározó iránya ionos folyadékokra épült.

Az ionos folyadékok világába először még 2007-ben (egyetemi TDK munkám kezdetén) Gubicza László és Nemestóthy Nándor Professzor Urak által nyertem bepillantást [36,37] s ki gondolta volna még akkor, hogy ez aztán egészen jelen értekezésig elkísér. Az ionos folyadékok olyan vegyületek (sók), melyek jellemzően szerves kationból és szervetlen anionból állnak, s ezek variálhatósága nagy szabadságot adhat az aktuális igényeknek megfelelő (tervezhető) molekulák kiválasztásához. Az ionos folyadékok előnyös tulajdonságai között szokás említeni, hogy gőztenziójuk elhanyagolható (így nem párolognak), nem gyúlékonyak, s számottevő hányaduk szobahőmérsékleten is folyékony halmazállapotú, jó az elektromos vezetőképességük, áruk pedig csökkenő tendenciát mutat [38,39]. A bioelektrokémiai rendszerekbe szánt membránok fejlesztési irányai között azok, melyek ionos folyadékkal készültek egy lehetőséget jelenthetnek például a tekintetben, hogy számos ionos folyadék rendelkezik antimikrobiális hatással [40]. Tehát elméletileg, ha olyan membránokat készítünk, ahol valamilyen módon (praktikusan a membrán felszínén) közvetlen ionos folyadék-mikroba kontaktus tud kialakulni, akkor lépéseket tehetünk olyan membrán előállításának irányába, mely a biológiai eltömődésnek várhatóan jobban ellenáll. Ionos folyadék-tartalmú membránok készítésének talán „legegyszerűbb” irányát a támasztóréteges folyadékmembránok (supported ionic liquid membrane – SILM) jelentik, ahol is egy (legtöbbször polimer, pl. polivinilidén-fluorid avagy PVDF) membrán pórusaiban a kapilláris erőknek köszönhetően fizikailag immobilizálunk ionos folyadékot (lásd 18. ábra). Az első, SILM mikrobiális üzemanyagcellában való alkalmazását célzó publikáció 2015-ben jelent meg [41].

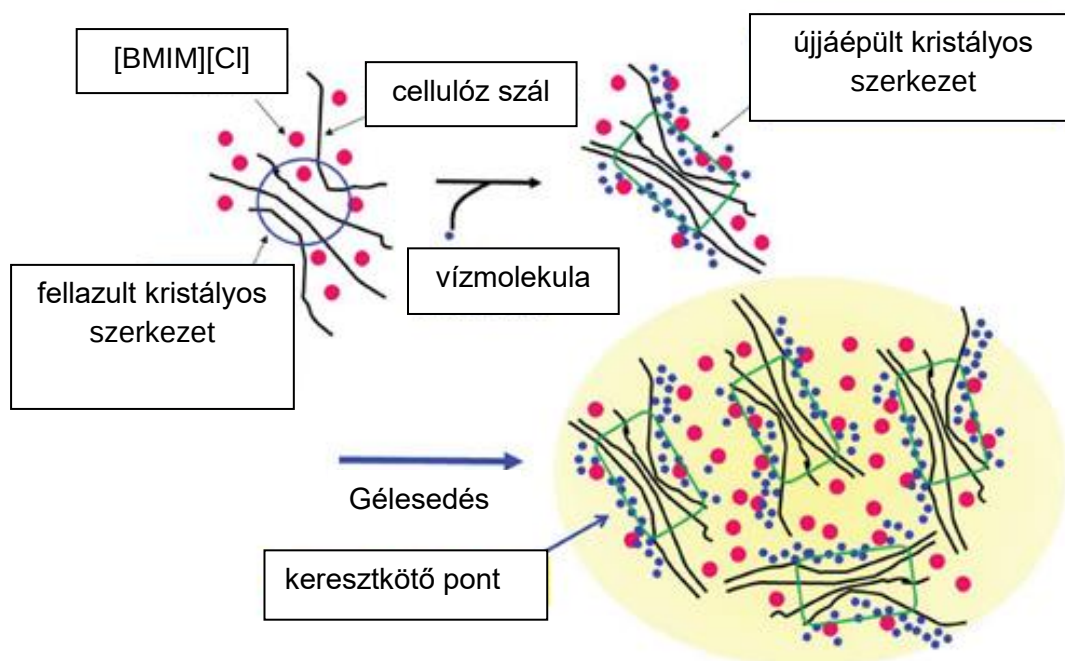
A SILM készítése mellett további lehetőség, hogy ionos folyadék és egy szilárd (bio)polimer felhasználásával az úgynevezett ionogél anyagok szintézise felé fordulunk [42]. Az ionogélek előállításához használható, szakirodalomban leírt polimerek között a cellulóznak kitüntetett szerepe lehet, hiszen egy olyan poliszacharidról beszélünk, mely megújuló (növényi) forrásból kinyerhető s kvázi „korlátlanul”, olcsón áll rendelkezésre és mennyiségileg jól oldható imidazolium-típusú ionos folyadékban, például 1-butil-3-metilimidazólium kloridban ([BMIM][Cl]) [43]. A releváns szakirodalom feltérképezése során több cellulóz-származék pl. cellulóz-észter és bakteriális cellulóz membránkénti alkalmazására van példa a mikrobiális üzemanyagcellák területén [44–47], azonban a növényi cellulóz-alapú, ionogél

membránok e téren/célra való előállítása és tesztelése még egy új, kiaknázatlan lehetőségnek ígérkezik. Az ionogél szerkezet kialakításához az első lépés a cellulóz megfelelő hőmérsékleten történő „oldása” (szol kolloid) az ionos folyadékban (11. ábra), amelynek során az ionos folyadék megszünteti a cellulóz szálak közötti intermolekuláris (H-híd) kötések, s anionja és kationja az egyes, a polimer szálon belüli glükóz egységek szabad hidroxil csoportjához koordinálódik.



11. ábra – A cellulóz oldódásának mechanizmusa ionos folyadékban [48]

Második lépésben a szol-gél átmenet biztosításához antiszolvens – mely szerepet a víz képes betölteni – hozzáadása szükséges, melynek eredményeként részleges cellulóz regeneráció történik és kialakul az ionogél szerkezet, ahol már a cellulóz a folytonos fázis, s az ionos folyadék a diszpergált fázis (12. ábra).



12. ábra – Az ionogél kialakulásának folyamata [49]

3. Célkitűzések

A „Bevezetés” és „Szakirodalmi áttekintés” fejezetekben felvázolt aspektusok figyelembevételével az értekezés célja összegezni azokat a kutatási eredményeket, melyeket (kiváló hazai- és külföldi kollégák/kutatócsoportok segítségével) változatos kutatási projektek, együttműködések keretében végeztem a mikrobiális üzemanyagcellák területén, célkeresztbe véve első sorban a membránok szerepét és azok hatását a MÜC viselkedése tekintetében. Ezen belül is:

(i) Kutatás-fejlesztési fázisban lévő, valamint kereskedelmi forgalomban kapható monopoláris ioncserélő polimer membránok fizikai-kémiai tulajdonságainak vizsgálata és a membránok tesztelése elektromos áram termelési hatékonyságot, valamint az elektród (anód) felületi biofilm mikrobiológiai összetételét befolyásoló szerepük vonatkozásában

(ii) Ionos folyadék-tartalmú támasztóréteges és ionogél membrán készítése, jellemzése és alkalmazhatóságának vizsgálata mikrobiális üzemanyagcellákban, az eredmények értékelése a membránok anyagi tulajdonságai tükrében

(iii) Membránok biológiai eltömődésének (mikrobakonzorcium szintű) vizsgálata a membránok fizikai-kémiai tulajdonságainak figyelembevételével.

Végeredményben, az elvégzett kutatásaink egyik fő mozgatórugója volt a membránok anyagi tulajdonságai, a mikrobiális üzemanyagcellák elektrokémiai hatékonysága és a cellákban kialakuló (elektród- és/vagy membránfelületi) biofilmek szisztematikus, átfogó vizsgálata, eme három, direkt avagy indirekt módon a membrán köré szerveződő terület között fellelhető kapcsolatok tanulmányozása, értékelése.

4. Anyagok és módszerek

A lefolytatott kutatások során cél volt felépíteni és szem előtt tartani egy átfogó, anyagtudományi-mikrobiológiai-elektrokémiai-energetikai szempontú megközelítést annak érdekében, hogy minél részletesebb és összefüggéseiben mind egyre jobban feltárt képet kaphassunk a membránok MÜC-beli alkalmazását érintően. Így több esetben vizsgáltuk:

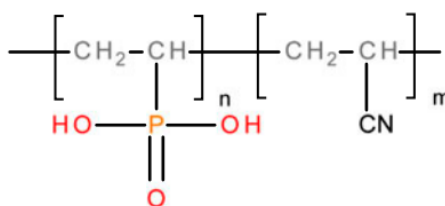
- A különböző ioncserélő membránok anyagátadási tulajdonságait,
- az aktuális membránnal működtetett MÜC viselkedését elektrokémiai módszerekkel (teljes cella polarizáció, ciklikus voltammetria, elektrokémiai impedancia spektroszkópia),
- a rendszer biológiai hátterét (bakteriális DNS-alapú mikrobaprofil meghatározás), valamint
- a kimeneti, energetikai hatékonyságot tükröző indikátorokat (áram/teljesítménysűrűség, töltés kinyerési hatékonyság, energiakihozatal)

4.1. Vizsgált membránok

4.1.1. Polimer ioncserélő membránok

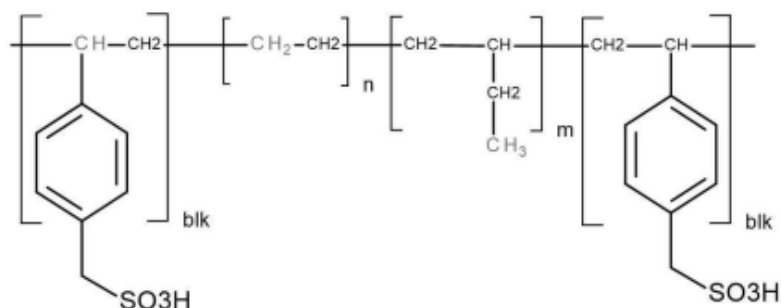
A MÜC kísérleteinkben az évek alatt összesen 7 különböző kation- és anioncserélő (CEM és AEM) membránt használtunk a Nafion (mint referencia) mellett. Ezek közül 3 (két CEM és egy AEM) a Cseh Tudományos Akadémia Makromolekuláris Kémiai Kutatóintézetében került kifejlesztésre Dr. Jan Zitka vezetésével, s szerkezetük a következők volt (13-15. ábrák):

- AN-VPA CEM: poli(vinilfoszfonsav-ko-akrilnitril)



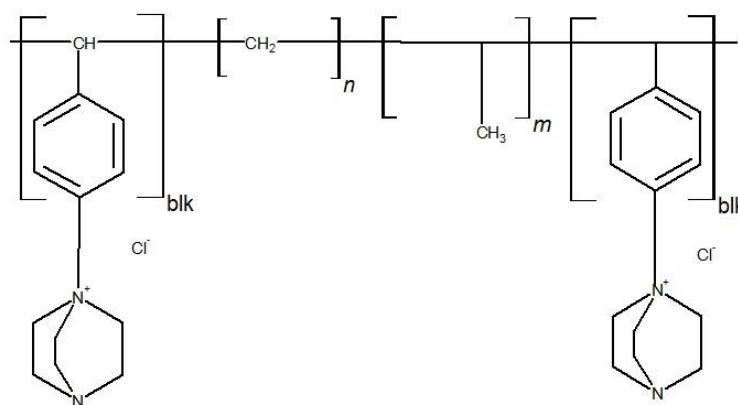
13. ábra – AN-VPA membrán szerkezete [50]

- PSEBS SU CEM: Szulfometilált polisztirol blokk-poli(etilén-butilén) blokk polisztirol



14. ábra – PSEBS SU membrán szerkezete [51]

- PSEBS DABCO AEM: (1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktán) funkcionizált (polisztirol-blokk-poli(etilén-ran-butilén)-blokk-polisztirol)



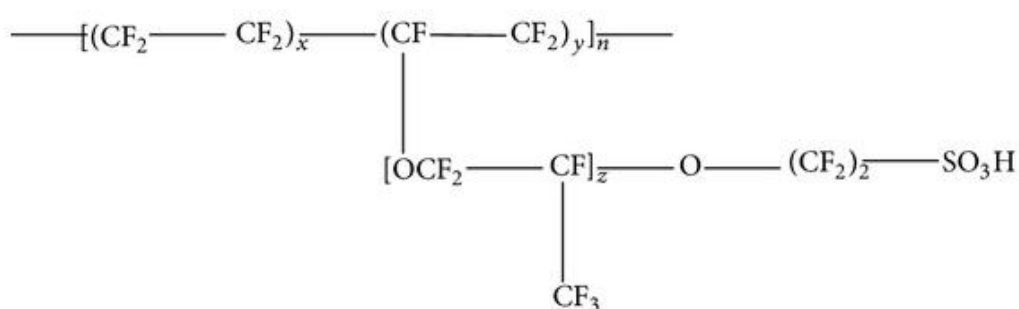
15. ábra – PSEBS DABCO membrán szerkezete [52]

A további 4 ioncserélő membrán (két CEM és két AEM) a cseh MEGA vállalat kereskedelmi forgalomban kapható terméke, a RALEX® (heterogén polimer) membráncsalád tagjai (<https://www.mega.cz/membranes/>) [53]:

- AMHPES és AMHPP, mint kvaterner-ammónium funkciós (pozitív töltésű, ioncserélő) csoporttal ellátott anion cserélő membránok
- CMHPES és CMHPP, mint szulfonsav funkciós (negatív töltésű, ioncserélő) csoporttal rendelkező kationcserélő membránok

Mind a négy membrán polietilén alapú, a nevükben „PES” illetve „PP” jelöléseket hordozók pedig rendre poliésztert és polipropilént tartalmaznak.

A Nafion 115 és 117 protoncserélő membránokat (melyek szulfonált tetrafluoroetilén kopolimerek, 16. ábra) kereskedelmi forgalomból (Sigma-Aldrich) szereztük be.



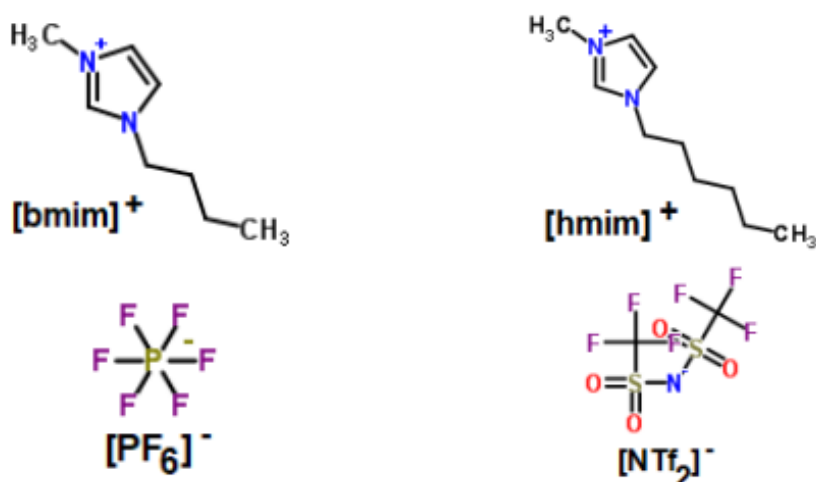
16. ábra – A Nafion membrán szerkezete [54]

4.1.2. Ionos folyadékkal készült támasztóréteges membránok

4.1.2.1. Támasztóréteges ionos folyadék membránok (SILMs)

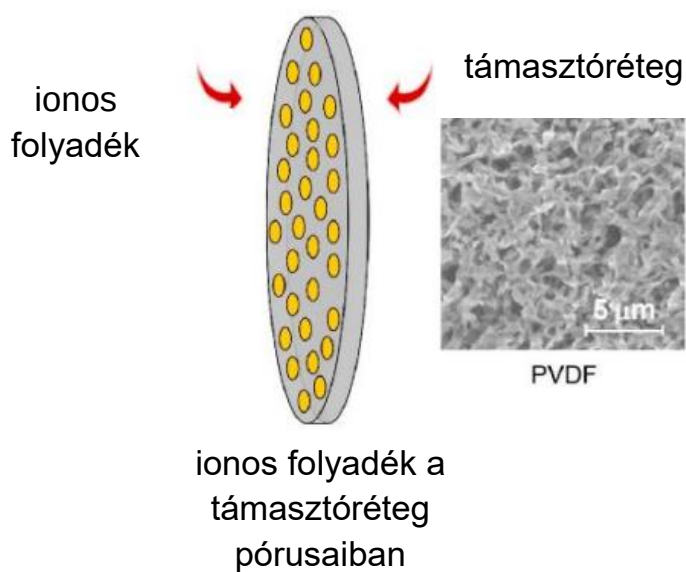
Munkáink során 3 féle (minden esetben imidazolium-gyűrűre építő kationt tartalmazó, alapvetően hidrofób, szobahőmérsékleten folyékony és viszkózus) ionos folyadékkal (17. ábra) készítettünk támasztóréteges folyadékmembránt:

- [hmim][PF₆]: 1-hexil-3-metilimidazolium hexafluorofoszfát
- [bmim][NTf₂]: 1-butil-3-metilimidazolium bisz-trifluorometil-szulfonil-imid
- [bmim][PF₆]: 1-butil-3-metilimidazolium hexafluorofoszfát



17. ábra – A támasztóréteges folyadékmembránok készítéséhez felhasznált ionos folyadékok kationjainak és anionjainak szerkezete [55]

Támasztóréteggént (melynek pórusaiba adott mennyiségű ionos folyadék immobilizálása történt) egységesen a 0.22 μm pórusátmérőjű, ~75 % porozitású Durapore® PVDF (polivinilidén-difluorid) membrán hidrofób, korong alakú változatát használtunk (18. ábra).



18. ábra – A támasztóréteges ionos folyadék membrán felépítése

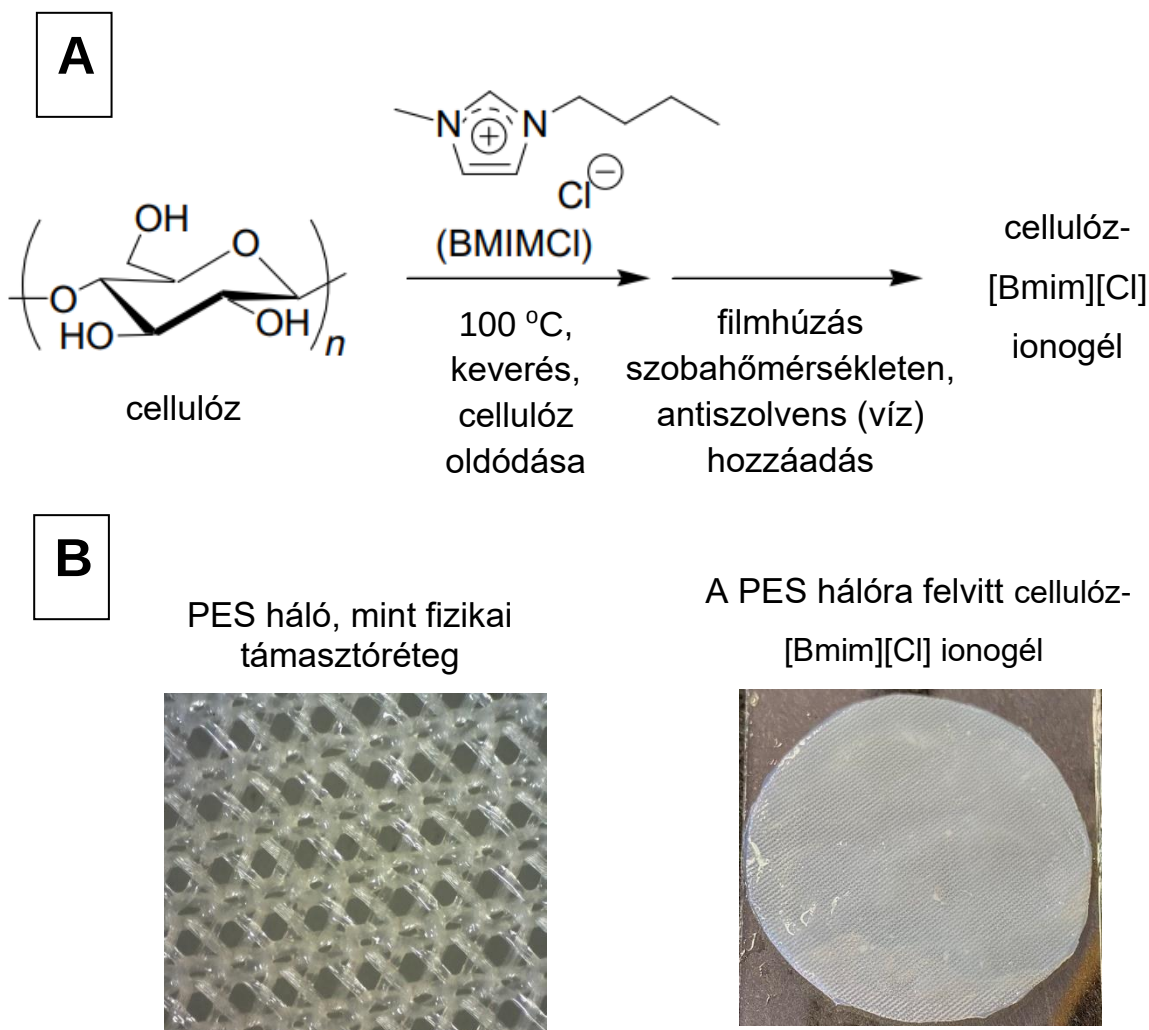
A (néhány mbar) vákuum alatt (összesen mintegy 18-20 óra alatt) elkészült támasztóréteges folyadék membránok érdekessége, hogy az eredetileg fehér színű PVDF membránnal szemben transzparenssek (19. ábra).



19. ábra – Egy elkészült támasztóréteges ionos folyadékos membrán képe [5]

4.1.2.2. Támasztóréteges ionogél membrán

Vizsgálatainkban egy batch cellulóz-alapú ionogél membrán készítéséhez [bmim][Cl] ionos folyadékot (4.35 g), mint oldószert (99%, IoLitec-Ionic Liquids Technologies GmbH, Germany) és mikrokristályos cellulózt (0.65 g), mint oldandó anyagot (Molar Chemicals, Hungary) használtunk, tükrözve japán kutatók által javasolt keverési arányt [56]. A membrán fázis-inverziós módszerrel [57] történő készítés során (20A. ábra), a kiindulási elegyet 100 °C-on temperáltuk és intenzíven (120 rpm) kevertettük a cellulóz látszólagos feloldódásáig (~30 perc), majd azt szobahőmérsékleten egy üveglapra elhelyezett poliéterszulfon (PES) hálóra, mint fizikai támasztórétegre öntöttük (18B. ábra). A PES háló, mely az oroszlanói GE gyárban készült, 0.6 mm széles rácsozattal, valamint 0.15 mm lyukmérettel rendelkezett. Ezt követően laborhőmérsékletű (23 °C) desztillált vizes (mint koaguláns avagy antiszolvens) mosással a cellulóz tartalmat kicsaptuk („regenerált cellulóz”). Ennek következtében a gél állagot öltő, kb. 1 mm vastag, s kellő mechanikai szilárdságot elnyerő támasztóréteges ionogél membrán (20B. ábra) az üveglap felületéről levált, s további felhasználásig (duzzadt állapotban) került tárolásra.

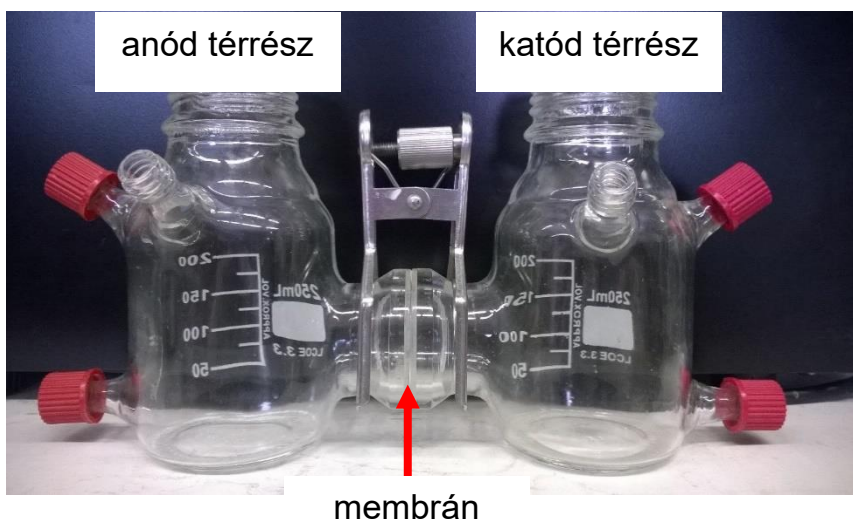


20. ábra – (A) Az ionogél szintézének lépései, (B) a fizikai támasztóréteg és az arra felvitt ionogélből összeállt membrán

4.2. Anyagátadási vizsgálatok membránokon

Az egyes, eddig felsorolt membránok oxigén, valamint szubsztrát (acetát) átadási tulajdonságait a szakirodalomban széles körben elfogadott és alkalmazott módszerek segítségével, abiotikus körülmények között határoztuk meg két-kamrás, H-típusú (21. ábra) cellákban a 10-11. egyenletek szerint [58]. Az ioncsere kapacitás (IEC) és ionvezetés értékek meghatározásához rendre sav-bázis titrálást [59], valamint 4-elektrodos elrendezésű elektrokémiai impedancia spektroszkópiát vagy 5-elektrodos kronopotenciometriás mérőmódszert alkalmaztunk [55,60]. A membrán vastagságot 10 (hosszában és keresztben) különböző ponton, analóg (kézi)

vastagságmérő segítségével mértük és azok számtani középértékét vettük figyelembe.

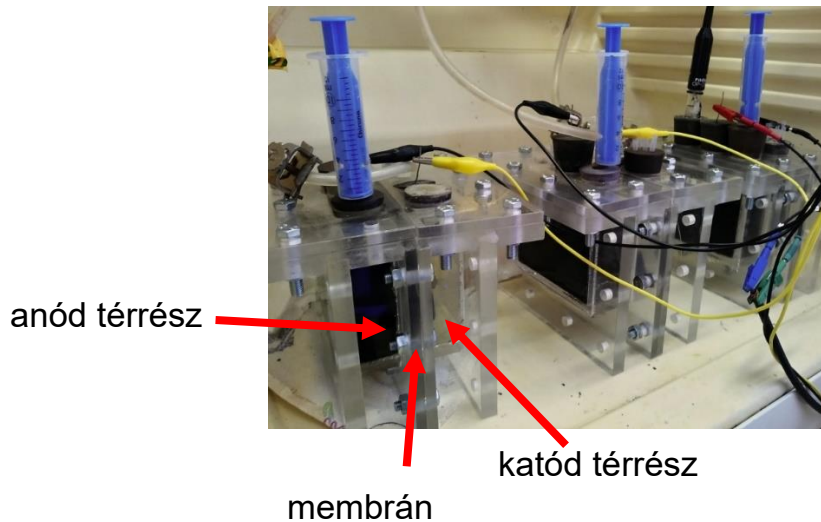


21. ábra – H-típusú cella (üres) anód és katód térrészekkel, s a kettő között elhelyezhető (vizsgálandó) membránnal

4.3. Mikrobiális üzemanyagcellák kialakítása

A kísérletekben használt mikrobiális üzemanyagcellák mind a két cellás, H-típusra, mint alapkönstrukcióra épültek, anód- és katód térrészenként <300 mL munkatérfogattal. Anódként mindvégig szén-alapú anyagokat, pl. a Zoltek PX35 (Zoltek Corp., USA) szénfillcet, katódként platinázott (0.3 mg cm^{-2}) karbon papírt (FuelCellsEtc, USA), elektródkivezetésként Ti szálát (Merck, Germany), katolitiként folyamatosan levegőztetett, pH = 7.2, 50 mM töménységű foszfát puffert alkalmaztunk. Az (anaerob) anolit, az ugyancsak pH = 7.2, 50 mM töménységű foszfát puffer mellett tartalmazta a rendszer beoltására szolgáló inokulumot, az exo-elektrogén baktériumok elektródfelületen való növekedését elősegítő vitamin és nyomelem oldatokat, valamint az aktuális szubsztrátot (acetátot).

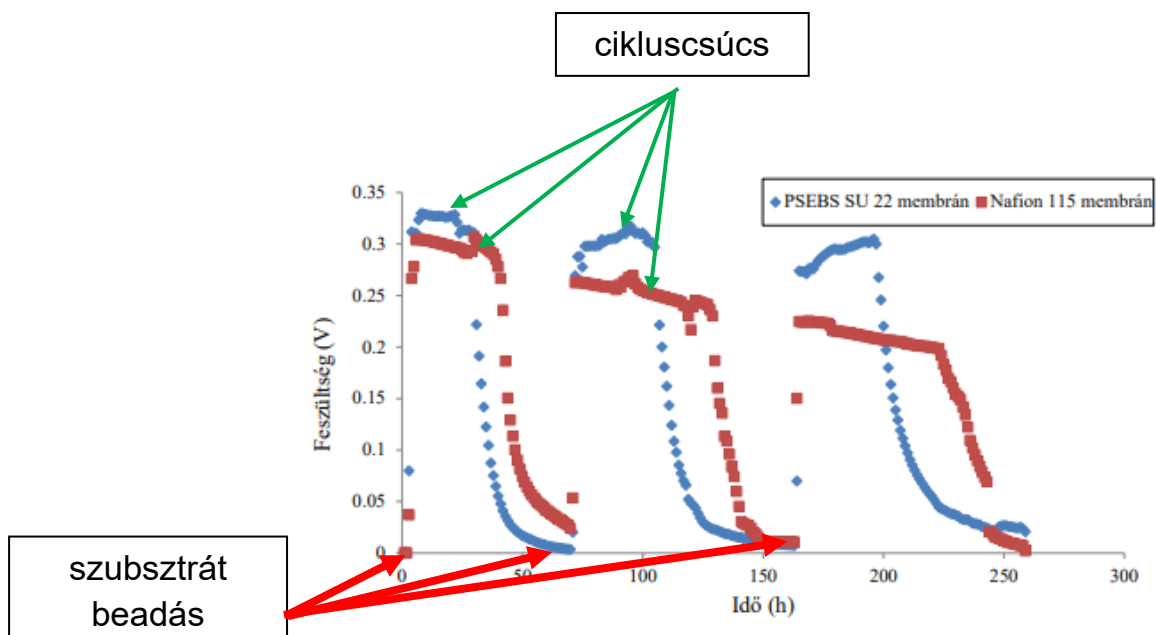
A külső áramkörben esetenként eltérő, de a $<1000 \Omega$ tartományba eső külső ellenállást iktattunk be. Példaként, egy összeállított rendszer képe a 22. ábrán látható.



22. ábra – Kísérleteink egy részében használt mikrobiális üzemanyagcellák [61]

4.4. Mikrobiális üzemanyagcellák működésének monitorozása

Az egyes mikrobiális üzemanyagcellák külső áramköri ellenállásán eső feszültség értékeket automatizált módon, többcsatornás analóg-digitális adatgyűjtőkártya és kapcsolódó LabView program segítségével regisztráltuk, jellemzően perc nagyságrendbe eső gyakorisággal, melyekből óraátlagok készíthetők (23. ábra).



23. ábra – Példa MÜC terhelt állapotban mért feszültség adatainak gyűjtésére

A feszültség adatokból (ha szükséges, megfelelő adatszűrést követően) Ohm-törvénye szerint áramerősség, majd teljesítmény adatokat határoztunk meg, s ezekből az anód felületek méretének ismeretében áram-, valamint teljesítménysűrűség értékeket számítottunk (6. és 7. egyenletek). A teljesítményből a vonatkozó üzemi periódusra jellemző kinyert energia mennyisége kalkulálható (4. egyenlet). Több esetben bevezetésre került a töltéskinyerési hatásfok (5. egyenlet), az energiatermelési sebesség (12. egyenlet) és az fajlagos energia kihozatal (13. egyenlet), valamint kimeneti (válasz) paraméterek.

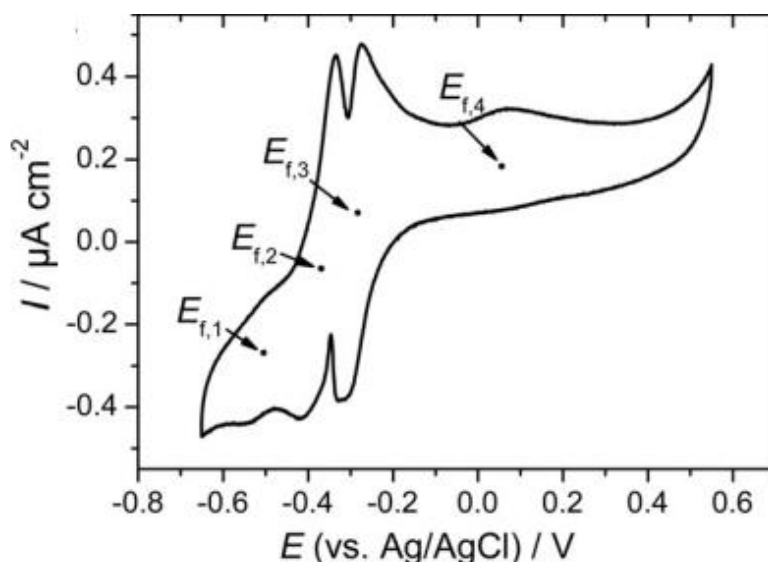
$$v_E = \frac{\int_{\tau_0}^{\tau_v} P \, dt}{A_{an}(\tau_v - \tau_0)} \quad (12)$$

$$Y_S = \frac{\int_{\tau_0}^{\tau_v} P \, dt}{m_{KOI} A_{an}} \quad (13)$$

Továbbá, különböző polarizációs technikákon keresztül jellemeztük a rendszerek működését, viselkedését. Például, a cella belső ellenállásának meghatározásához teljes cella polarizációt (szubsztrát lebontás során, cikluscsúcson lásd 23. ábra), illetve az adott elektród (esetünkben anód) felületén lejátszódó (potenciálfüggő) redukciós-oxidációs folyamatok karakterizálására ciklikus voltammetriát (CV) alkalmaztunk (szubsztrát lebontást követően, annak jelenléte nélküli periódusokban). Ciklikus voltammogramok (24. ábra) felvétele során egy referencia elektródhoz képest adott lépésközönként s kiválasztott tartományban (oda-vissza) változtatjuk a munkaelektrod (esetünkben anód) potenciálját, miközben a katódot, mint segéd (ellen) elektródot használjuk, s mérjük a két elektród között folyó áramerősséget/áramsűrűséget.

Az adatok elemzéséből (ideális esetben) azonosíthatók a rendszerben, az anód irányába végbemenő (exo-elektrogén baktériumokhoz, azok metabolikus aktivitásának köszönhető) elektrontranszfer folyamatokban résztvevő redox-párok, a vonatkozó oxidációs és redukciós áramok detektálása által. Vagyis, tulajdonképpen (non-destruktív módon) információt kapunk az elektrokémiai-aktív biofilmről, annak időbeli fejlődéséről, s akár az elektrontranszfer mechanizmus jellegéről, típusáról is. A

CV mérésekhez potenciosztát berendezést (PalmSens 3, PalmSens Co., Netherlands), valamint az ahhoz kapcsolódó kiértékelő szoftvert (PStrace 5.0) használtunk. A voltammogrammok 1 mV/s szkennelési sebességgel, lefedve a (+)0.25 – (-)0.65 V (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl; mint referencia elektród) anódpotenciál tartományt rögzítettük.

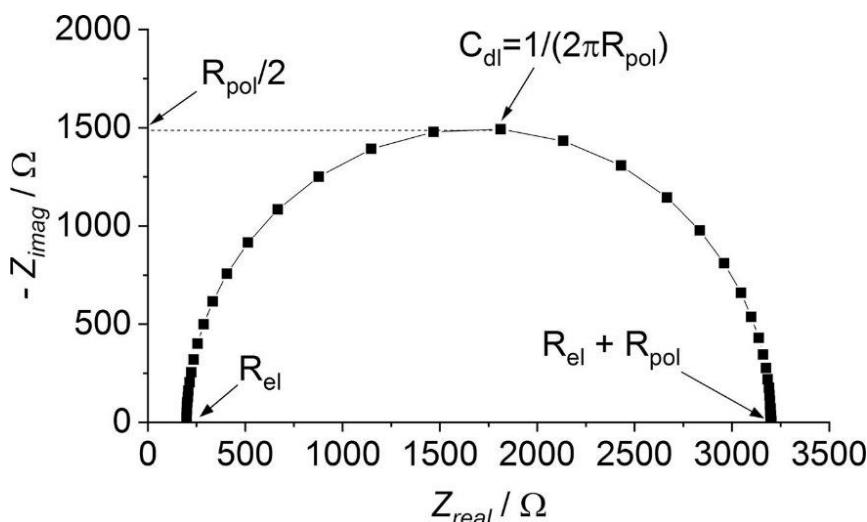


24. ábra – Példa (szubsztrát nélkül felvett) ciklikus voltammogramra mikrobiális üzemanyagcellából. E: anód potenciál; I: áramsűrűség; $E_{f,1}$ - $E_{f,4}$: detektálható redox-rendszerek [62]

A polarizációs technikákon kívül elektrokémiai impedancia spektroszkópia (EIS) segítségével (szubsztrát lebontás során, cikluscsúcson, lásd 23. ábra) felvett, s ekvivalens áramköri modell illesztésével előállított Nyquist-diagram (25. ábra) alapján meghatároztuk egyes cellák teljes belső ellenállását (R_{int}) alakító (szumma) töltésátlépési (R_{pol})- illetve ohmikus (oldat/elektrolit + membrán) (R_e)- ellenállási komponenseket, s ezek figyelembevételével a diffúziós-ellenállási tagot (R_D) (14. egyenlet).

$$R_{int} = R_{pol} + R_e + R_D \quad (14)$$

Az EIS mérésekhez is potenciosztát berendezést (PalmSens 3, PalmSens Co., Netherlands), valamint az ahhoz kapcsolódó kiértékelő szoftvert (PStrace 5.0) használtunk. EIS során a szkennelt frekvencia tartomány 50 kHz – 1 mHz volt, 10 mV váltóáramú (AC) amplitúdó, valamint 2-3 órás, a mérést megelőző nyílt áramköri (terheletlen) cella állapot mellett, 2-elektrodos mérési elrendezésben (anód: munkaelektrod, katód: ellen és referencia elektrod).



25. ábra – Példa EIS segítségével rögzített Nyquist-diagramra. R_{el} : ohmikus ellenállás, R_{pol} : töltésátlépési (polarizációs) ellenállás [32]

4.5. Mikrobakonzorcium analízis

Az inokulumból és a MÜC különböző pontjairól (elektrod- és/vagy membránfelületek, anolit) vett minták mikrobaösszetételének kvalitatív vizsgálatát a szegedi Xenovea Kft. (Dr. Bihari Zoltán) segítségével végeztük el, a bemutatott eredmények bakteriális 16S rRNA gén-alapú (illumina szekvenálós, ampikon metagenomikai) protokoll alapján születtek. Eme analízis speciális részletei (nyers mintából DNS izolálás, PCR amplifikáció, szekvenálás, bioinformatika tekintetében) megtalálhatók például az, nyílt hozzáférésű publikációnkban [53].

4.6. Főkomponens analízis

A többváltozós statisztikai elemzések körébe tartozó főkomponens analízis (principal component analysis – PCA) segítségével egy eredetileg nagyobb számú változót (lineáris transzformációval) alakítunk át redukált számú, új (egymástól független) változóra: ezek a főkomponensek [63]. A főkomponensek a lehető legkisebb információvesztéssel reprezentálják a kiindulási változók teljes heterogenitását. Az esetek többségében már 2-3 főkomponenssel jól helyettesíthető az eredeti „n” számú változó. Ennek mértékét illetően lásd például a kétdimenziós térképek (23., 32. és 34. ábrák) dim 1 (első főkomponens) és dim 2 (második főkomponens) tengelyein feltüntetett %-os értékeit, azok összegét. Lényegében tehát, a főkomponenseken keresztül csoportosítani tudjuk az egyes megfigyelt objektumokat több tulajdonság, több változó együttes figyelembevételével (grafikusan is feltárhatók a relatív hasonlóságok/különbségek, tendenciák). A dim 1, dim 2, stb. főkomponensek egymáshoz mért fontossága rendre csökkenő, vagyis például a dim 1 tengely mentén látható különbségek (pontok közötti távolságok az ábrán) lényegesebbek, mint a dim 2 tengely mentiek, mivel nagyobb (százalékosan kifejezett) mértékben magyarázzák a vizsgált sokaságra jellemző teljes varianciát. A főkomponens analízis végrehajtásának feltételei az adatok normalizálása és standardizálása (ugyanazok a skálán legyenek és legyen azonos a súlyuk). A mikrobakonzorciumok 16S rRNA gén-alapú elemzésével kapott relatív abundancia értékek esetén ezen feltételek teljesülnek. A relatív abundancia azt mutatja meg, hogy egy adott mikroba (avagy aktuálisan az analízishez alkalmazott taxonómiai egység) mekkora (százalékban mért) hányaddal képviselteti magát a vizsgált mikrobaközösségben.

A 29., 48., 50 és 53. ábrák a biológiai rendszertani kategóriákon – felülről lefelé: domén, ország, törzs, osztály, rend, család, nemzettség, faj – belül a rend, mint („nem túl tág, nem túl szűk”) taxonómiai szint készültek. Példaként, a [53] tanulmányunk esetén ez azt jelentette, hogy az egyes vizsgált minták (Illumina reportjaiban szereplő) 8 legjelentősebb rendje került be az analízisbe. Mivel azonban a 8 legjelentősebb rend mintánként részben eltérő volt, összességében a 8 (négy anód- és négy membránfelületi) mintát (lásd az individuals factor map a 29(A) ábrán) a főkomponens analízisben 19 rend (lásd variables factor map a 29(B) ábrán), mint összehasonlítási szempont jellemezte.

4.7. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A síkmembránként legyártott, duzzadt állapotú cellulóz-[BMIM][Cl] ionogél membránokat (felső- és alsó (üveglappal érintkező) oldalak, keresztmetszet tekintetében) egy liofilizálási lépést követően vizsgáltuk SEM segítségével. A nevezett morfológiai analízis Vega Plus TS 5135 (Tescan) készüléken került elvégzésre a Cseh Tudományos Akadémia Makromolekuláris Kémiai Kutatóintézetével való együttműködésben. A membrán keresztmetszetét érintő felvételekhez a minta folyékony nitrogénes előkezelést kapott. Továbbá, a minták Pt borítást kaptak (Vacuum sputter coaters SCD 050 (Balzers) platinum cover) s végül különböző nagyítású SEM felvételeket készítettünk (43 ábra).

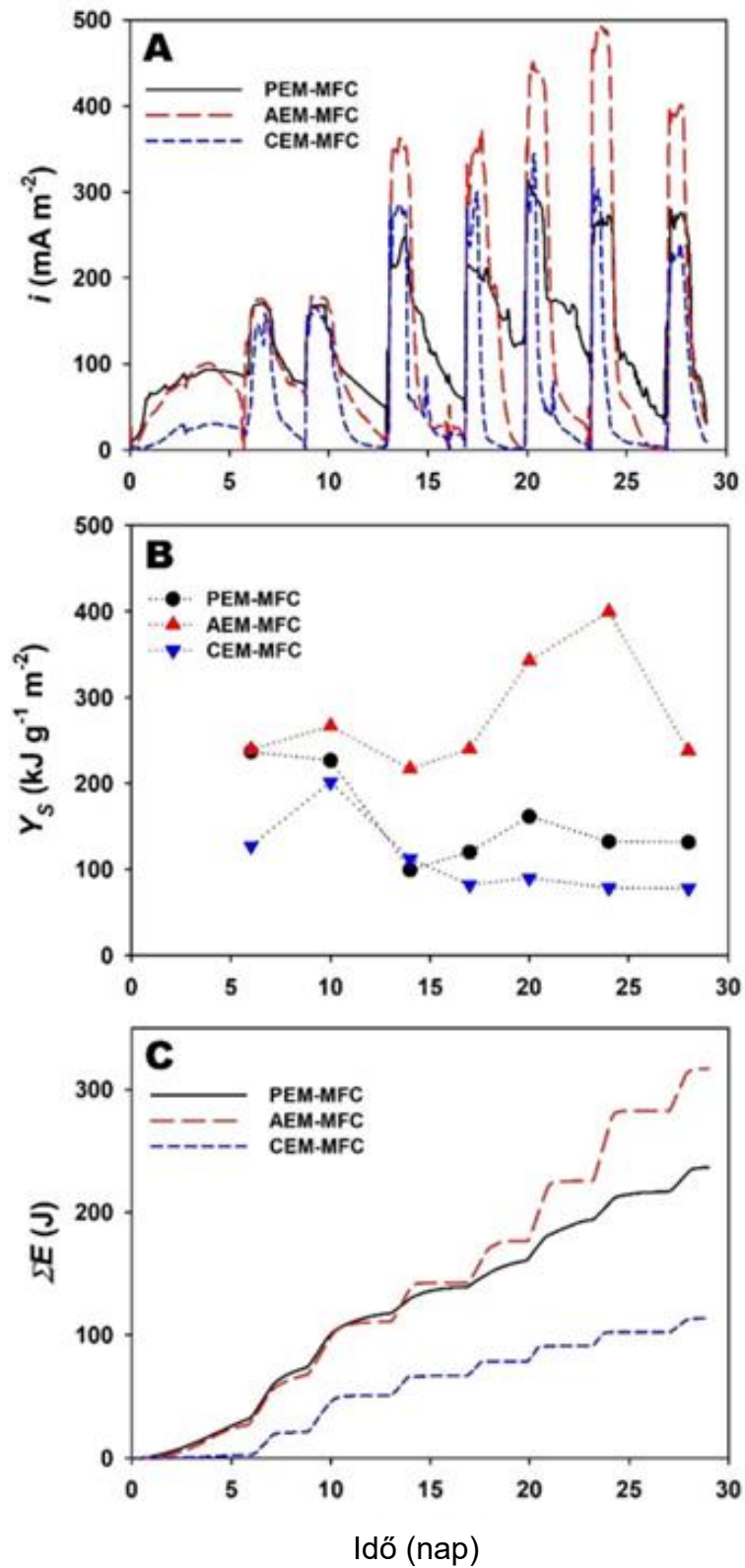
5. Eredmények és értékelésük

5.1. Mikrobiális üzemanyagcellák An-VPA CEM, PSEBS DABCO AEM és Nafion 115 PEM polimer membránokkal

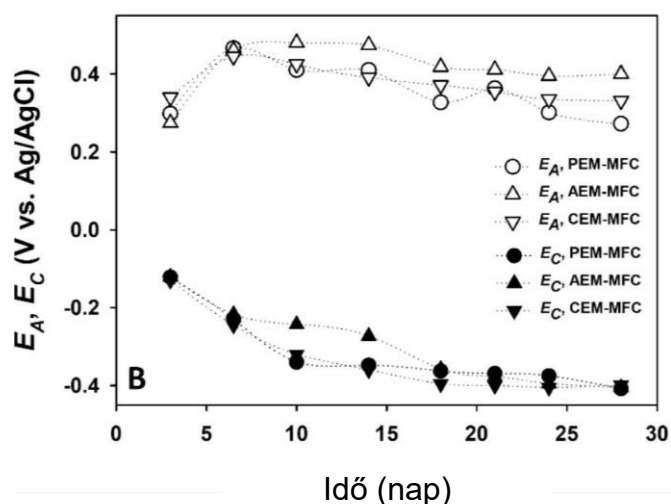
5.1.1. Cellahatékonysági aspektusok

Az An-VPA CEM, PSEBS DABCO AEM és Nafion 115 PEM polimer membránokkal üzemeltetett MÜC-k áramsűrűség, fajlagos, valamint kumulált energia kihozatali időprofiljai rendre a 26. ábra A, B és C részén láthatók. A mintegy 1 hónapos, többszöri (5 mM) acetát, mint szubsztrát adagolást magában foglaló kísérlet sorozat eredményeként megállapítható, hogy – a membrán kivételével minden egyéb szempontból azonosan felépített és inokulált MÜC-k – az anioncserélő membrán (PSEBS DABCO AEM) használata eredményezte mindhárom kimeneti paraméter esetén a legmagasabb értékeket. Ennek hátterében feltehetően az egyes, különböző típusú membránokon keresztüli anyag/ion-átadási folyamatok, s az ezzel összefüggésben kialakuló, végeredményben a cellák hatékonyságát (relatív kisebb/nagyobb mértékben) negatívan befolyásoló veszteség tényezők állhatnak [31].

Ezt alátámasztja a diszkrét elektródpotenciálok monitorozása a 27. ábra szerint, ahol is az látható, hogy bár az anód potenciálok membrántól függetlenül tendenciózusan együtt (gyakorlatilag egy azonos végpont felé) mozogtak, a legmagasabb katód potenciálok konzekvensen a PSEBS DABCO AEM-t tartalmazó MÜC-ban alakultak ki.

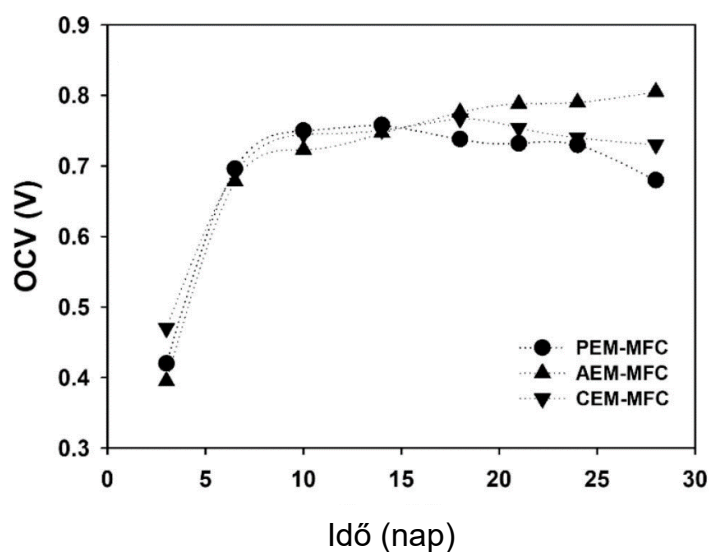


26. ábra – Az An-VPA, PSEBS DABCO és Nafion 115 membránokkal üzemelő MÜC áramsűrűség (A), fajlagos (B) és kumulált (C) energiakihozatali értékei az idő függvényében



27. ábra – Anód (E_A) és katód (E_C) potenciálok időbeli alakulása az egyes membránoknak megfelelően

Ebből összességében az vonható le konklúzióként, hogy míg az anódot érintő (pl. elektro-aktív biofilm fejlődési/érési) folyamatokban lényeges különbség nem volt, addig az egyes membránokon (AEM vs. CEM/PEM) eltérően lezajló ionmigráció a katód oldalán lényegi, a cellák „energetikai háztartására” visszaható következményekkel járt. Ez látszik a 28. ábrán bemutatott – a katód és anód potenciálok előjelesen vett különbségeként számítható – nyílt áramköri (üresjárási) feszültségek is, miszerint a magasabb katód potenciálból kifolyólag az anioncserélő membránt alkalmazó rendszer tekinthető a leghatékonyabbnak (kisebb veszteségekkel terheltnek).



28. ábra – Nyílt áramköri feszültség (OCV) profil az alkalmazott membrán szerint

Eme következtetéseket hivatottak alátámasztani a teljes cella polarizációs és EIS mérésekből nyert (s az 1. táblázatban listázott) ellenállás adatok, miszerint az anioncserélő membránt tartalmazó cella nagyságrendileg fele akkora ($148\ \Omega$ vs. $340/386\ \Omega$) teljes belső ellenállás értékkel volt jellemezhető.

1. táblázat – Az egyes MÜC rendszerek belső ellenállás viszonyai

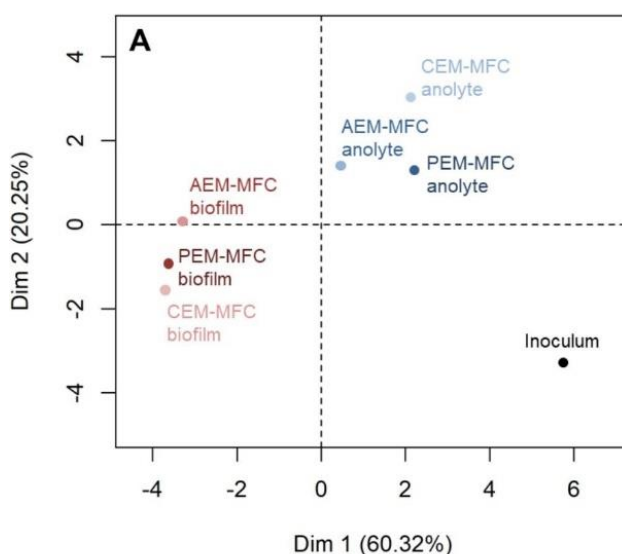
MFC ID	$R_{M+S} (\Omega)$	$R_{CT} (\Omega)$	$R_D (\Omega)$	$R_i (\Omega)$
PEM-MFC	57 ± 5	39 ± 2	244 ± 6	340 ± 13
AEM-MFC	18 ± 2	10 ± 2	120 ± 7	148 ± 11
CEM-MFC	21 ± 1	7 ± 1	358 ± 5	386 ± 7

Mindemellett megfigyelhető, hogy rendszer függetlenül a (jelenlévő kémiai komponensek/ionok membránt is érintő transzportjához köthető) diffúziós ellenállási tag (R_D , 15. egyenlet) volt a meghatározó, igazolva kvázi azt a (fentebb is megfogalmazott) feltételezést, hogy ezen folyamatoknak lehetett döntő szerepük a cellák hatékonyságában végül – a 28. ábra alapján – megmutatkozó különbségeknek.

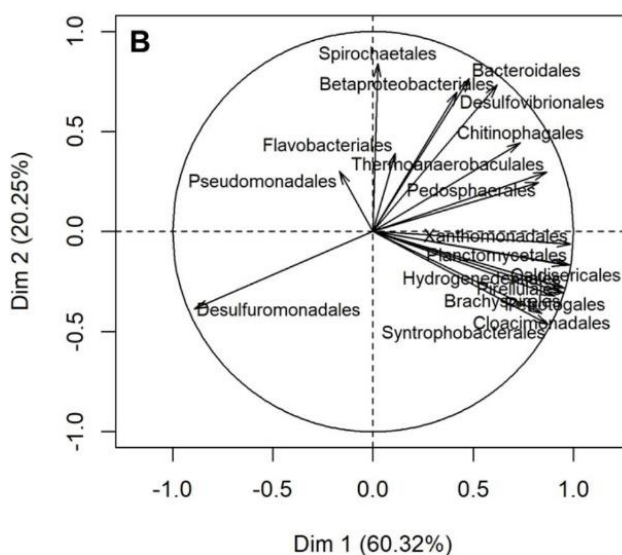
5.1.2. Mikrobiológiai aspektusok az anódon kvalitatív szemmel

A korábban az anódos folyamatok, implicit az elektro-aktív biofilmek fejlődésének hasonlóságára is utaló feltételezés tulajdonképpen megerősítését jelenti a 29. ábrán illusztrált – az 1 hónapos kísérletek végén vett anódfelületi- és anolit-minták mikrobiológiai összetétel adataira építő – főkomponens analízis eredménye.

Vizsgált objektumok (minták) elhelyezkedése
a főkomponensek mentén

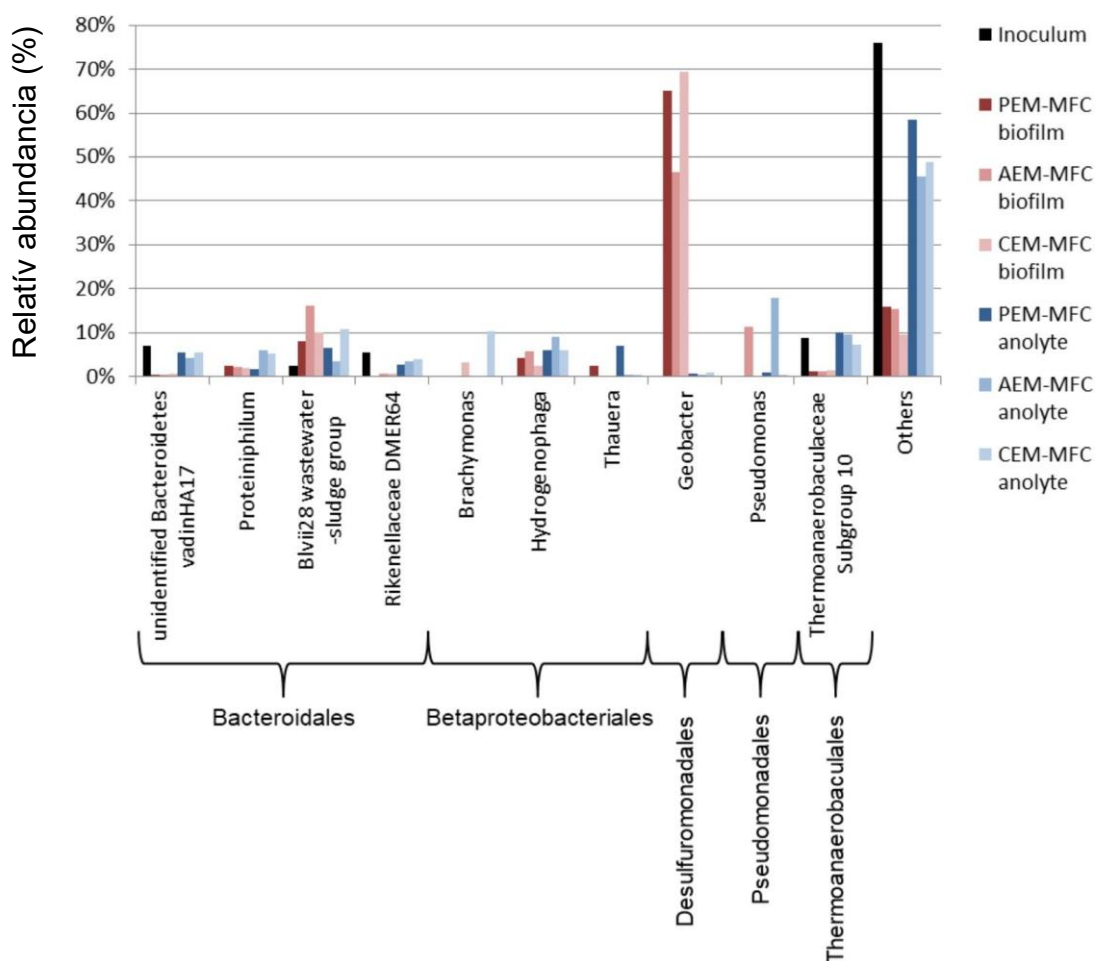


Változók vektorainak faktorsíkra eső vetületei



29. ábra – Főkomponens analízis eredménye az anódfelületi, anolit- és inokulumbeli mikrobapopulációk rend-szintű relatív abundancia értékei alapján

A 29. ábra alapján kijelenthető, hogy az ugyanazon inokulummal, de különböző membránnal indított rendszerek hasonló populációkat eredményeztek a vonatkozó anódokon kialakuló biofilmekben. Azonban az is jól megfigyelhető, hogy az elektródfelületi és az anolitbeli baktériumközösségek között minőségi értelemben erőteljesebb/egyértelműbb különbségek léptek fel. Ennek mélyebb vizsgálata végett nemzetség szinten is elemeztük a mikroorganizmusok egyes mintákban való előfordulását (30. ábra).

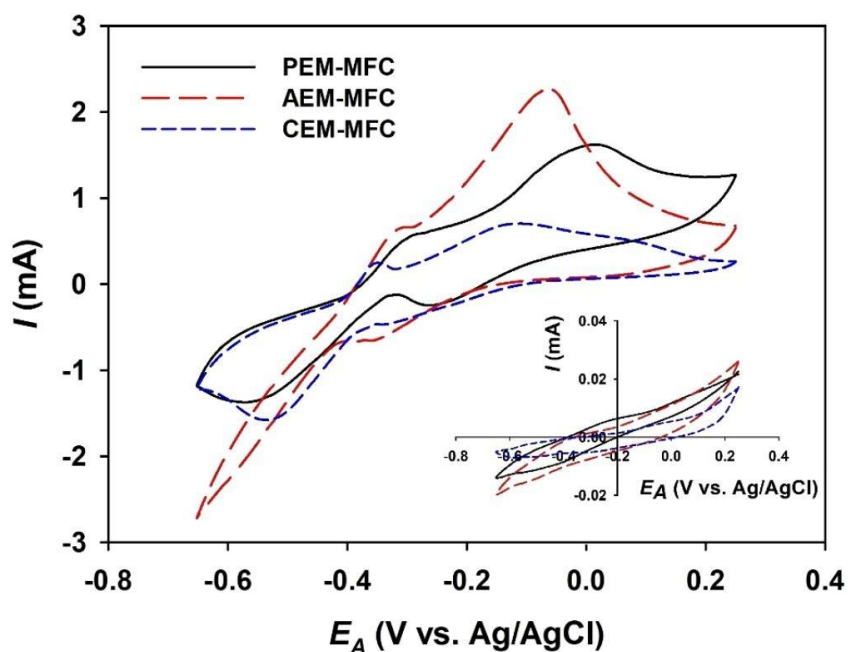


30. ábra – Mikrobák klasszifikációja nemzetség szinten az anódfelületi, anolit- és inokulumbeli populációkban

A 29-30. ábráról együttesen megállapítható, hogy az anódos mintákat, az aktuális membrántól függetlenül, a *Desulfuromonadales* rend alá tartozó *Geobacter* nemzetség dominálja 45-70 % relatív abundanciákkal. Ez az érték annak tükrében igazán érdekes, hogy az inokulumban 0.1 %-nál kisebb volt, míg az anolit minták esetén a 0.5-1.1 % közötti tartományban szóródott. Igazolást nyert tehát, hogy a szakirodalmi adatokkal összhangban az elektrokémiai-aktív baktériumok jól ismert tagjait, pl. *Geobacter anodireducens* sikerült felszaporítani (szelektálni) az anódfelületen.

5.1.3. Mikrobiológiai aspektusok az anódon kvantitatív szemmel

A 5.1.2. fejezetben az anódon kialakuló biofilmek kvalitatív („mi van ott”) szempontú jellemzése található, amelyet azonban célszerű kiegészíteni olyan, kvantitatív-típusú adatokkal, melyek segítségével a MÜC „biológiai komponense” szemszögéből tovább magyarázható a különböző membránokkal üzemeltetett rendszerek működése. A ciklikus voltammetria alkalmas lehet arra, hogy azon túlmenően, hogy megválaszoljuk, hány és mely redox rendszerek vannak jelen a biofilmben, információt kapjunk az adott elektródfelületek ezek általi borítottságáról („mennyi van ott”), vagyis a biofilm elektrokémiai aktivitásáról [64]. A 31. ábrán láthatók az AEM, CEM és PEM membrános mikrobiális üzemanyagcellákban az 1 hónapos kísérletek végén, a mikrobiológiai mintavételezéseket közvetlenül megelőzően felvett ciklikus voltammogrammok.



31. ábra – Ciklikus voltammogrammok az egyes membránokat alkalmazó MÜC-k anódjaira vonatkozóan

A megjelenő oxidációs és redukciós csúcsok által meghatározott, az egyes redox rendszereket jellemző középponti potenciálok $(-0.44\text{ V}$, $(-0.43\text{ V}$ és $(-0.39\text{ V}$ voltak rendre az AEM, CEM és PEM cellákra vonatkozóan. Ezek tipikus, a szakirodalomban a *Geobacter*ekben azonosított redox (elektrontranszport)

rendszerek, úgymint OmcZ és OmcB citokrómok, valamint periplazmikus citokróm C PpcA jelenlétét indikálhatják [65,66]. A LaBelle és Bond munkájában [64] megadott összefüggés (15. egyenlet) felhasználásával számolt (monomolekuláris) anódfelületi redox-fehérje borítottság (Γ) az AEM-t alkalmazó MÜC-ban a 10^{-9} mol cm⁻², a másik két rendszer (PEM/CEM) esetén a kisebb, 10^{-10} mol cm⁻² nagyságrendbe esik.

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (15)$$

ahol Q az áramcsúcs integrálásból számolt töltések száma (Coulomb), n az egy redox fehérjére eső (átadott) elektronok száma, F a Faraday konstans, és A az elektród felülete.

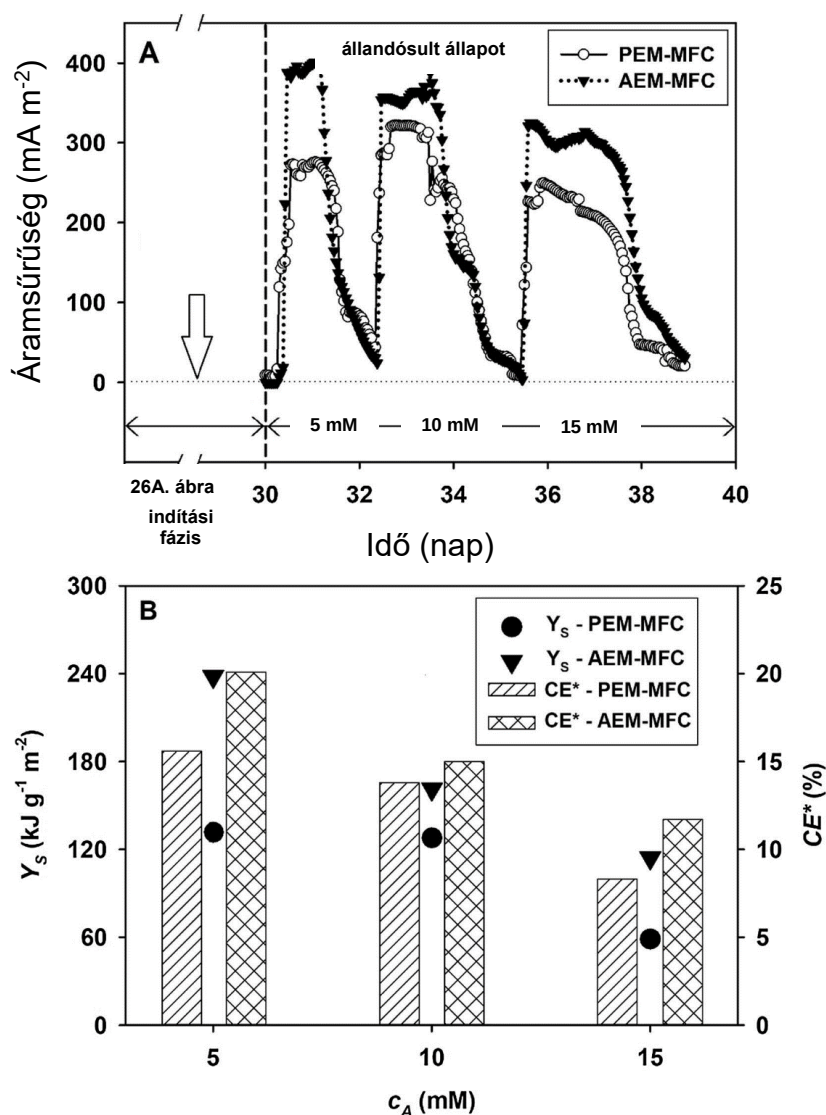
Összességében tehát az anioncserélő membrános MÜC 5.1.1. fejezetben taglaltokon túli pozitív tulajdonsága a relatíve nagyobb elektrokémiai aktivitással bíró anódfelületi biofilm jelenléte.

5.2. PSEBS DABCO AEM és Nafion 115 PEM membránok vizsgálatának kiterjesztése

Mivel az előző fejezetek tanulsága szerint az anioncserélő, PSEBS DABCO membrán használata mikrobiális üzemanyagcellában több szempontból is előnyösnek mutatkozott, az 1 hónapos (indítási fázisnak tekinthető) időkeret (további 10 nappal megtoldott) folytatásaként, a rendszer kvázi állandósult állapotában (amikor is adott szubsztrát impulzusra jól reprodukálható karakterisztikájú ciklusokat regisztrálunk, pl. az áramsűrűség-idő profilt tekintve) összehasonlító vizsgálatokat végeztünk a Nafion 115 membránnal párban.

Az új kísérletek egyik célja volt a rendszerek hatékonyságának acetát szubsztrát koncentrációtól (5 mM, 10 mM, 15 mM) való függésének feltárása. A vonatkozó eredményeket a 32. ábra szemlélteti, melynek (A) részén az áramsűrűség időbeli alakulása, (B) részén pedig az elektrokémiai és energetikai hatékonyságot tükröző indikátorok kerültek ábrázolásra. Elmondható, hogy habár a szubsztrát koncentráció 5 mM-ról 15 mM-ra való növelése membrántól függetlenül a ciklusok

időbeli elnyúlásához, a fajlagos energia kihozatal, valamint töltéskinyerési hatásfok csökkenéséhez vezet, a PSEBS DABCO AEM-nal ellátott MÜC e paraméterek tekintetében mindvégig jobban teljesített (csak úgy, mint a 5.1.1. fejezetben). A szubsztrát koncentráció ilyen irányú hatása, tehát hogy a MÜC alapvetően alacsonyabb szubsztrát (szerves anyag) terhelésnél működik hatékonyabban egy általában véve konzekvensen megjelenő tapasztalat a szakirodalomban [67].

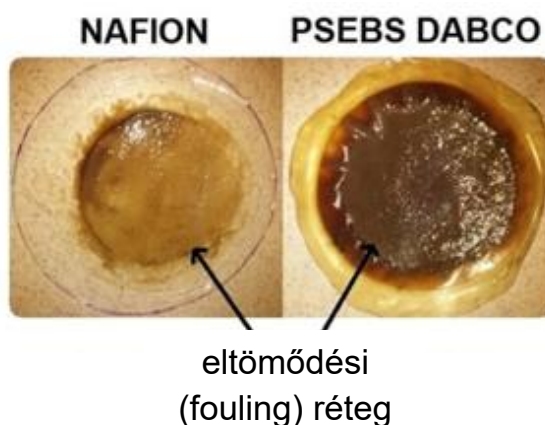


32. ábra – A MÜC áramsűrűség-profiljának (A), valamint a fajlagos energiakihozatal és töltéskinyerési hatásfok értékeinek (B) szubsztrát-koncentrációtól való függése

A cellák teljes belső ellenállásának (36-37. napokon történt) feltérképezésével megállapítottuk, hogy a PSEBS DABCO AEM-nal ellátott MÜC 145Ω , míg a Nafion

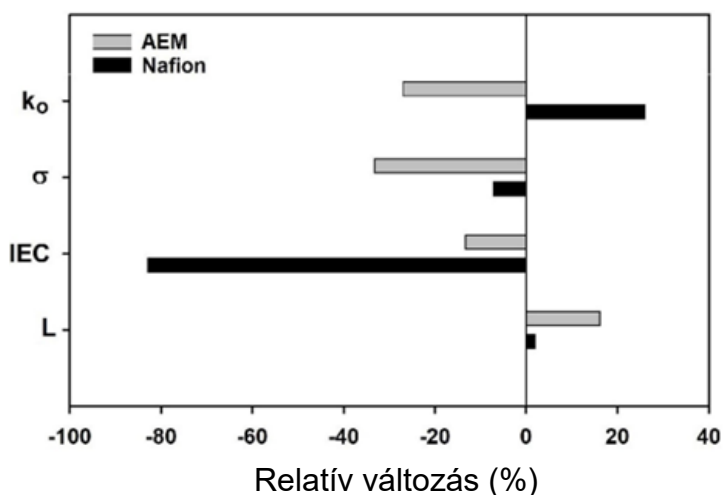
115 membránnal MÜC 339 Ω értékekkel volt jellemezhető. A teljes belső ellenállást komponenseire bontva egyértelművé vált, hogy a különbségek elsősorban a diffúziós ellenállásra vezethetők vissza ($119 \pm 6 \Omega$ vs. $243 \pm 3 \Omega$). Tehát, az anioncserélő membránnal üzemeltetett MÜC-ban kisebb anyag (ion) transzfer gátak alakultak ki, amely végeredményben relatíve magasabb cella hatékonyságot eredményezett.

A kísérletek másik célja az volt, hogy megvizsgáljuk a PSEBS DABCO AEM és Nafion 115 membránok néhány fontos fizikai-kémiai tulajdonságainak (oxigén átadási tényező (k_o), ionvezetés (σ), ioncsere kapacitás (IEC), vastagság (L)) változását a mikrobiális üzemanyagcellában való használatot követően, a kiindulási állapotban (használat előtt) mért értékekhez képest. Ennek indokoltsága akkor lett nyilvánvaló, mikor az összességében 40 napos üzemelés után a rendszereket szétszereltük és a 33. ábrán bemutatott, anód felőli oldalon eltömődési réteggel fedett membránok képe tárult elénk.



33. ábra – Eltömődési rétegek makroszkópikus szintű megjelenése a membránok felületén

A mérési eredményeket a 34. ábra tartalmazza, miszerint a felsorolt membrán jellemzők többsége az előzetes feltételezéseinkkel összhangban lényegesen megváltozott.



34. ábra – Membrántulajdonságok relatív változása a használat előtti („0”) referencia értékekhez képest

Kiemelhető itt az IEC érték, mely a Nafion 115 esetében 80 %-kal, a PSEBS DABCO AEM esetén „csupán” 15-20 %-kal csökkent az eredetileg mért („0” ponti) értékre vonatkoztatva. Az oxigénátadási képesség változása érdekes képet fest, miszerint a két membrán gyakorlatilag ugyanakkora léptékű (25-30 %), de ellentétes irányú változáson ment keresztül: A Nafioné nőtt, az AEM-é csökkent. Az anioncserélő membrán ionvezetése drasztikusan, 34 %-kal csökkent, a Nafion esetében ez relatíve kisebb, mindösszesen 8 %. A két membrán közül az anioncserélő vastagsága nőtt nagyobb mértékben, 16 %-kal. A tényleges mérési eredményeket (numerikus adatokat) a 2. táblázat foglalja össze.

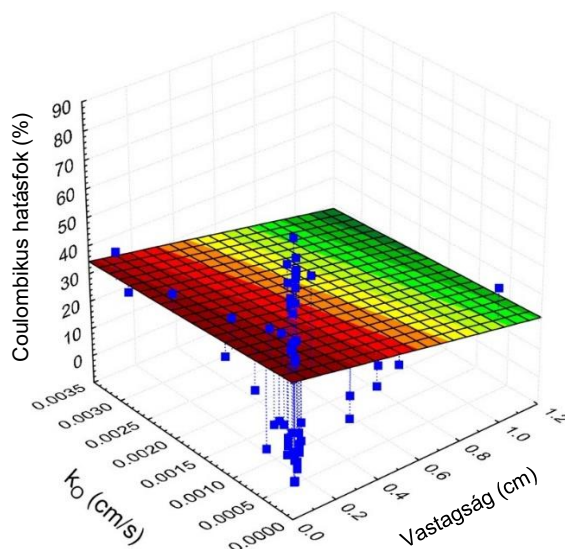
2. táblázat – Főbb membrán tulajdonságok MÜC üzemelés előtt és után

Tulajdonság	Használat előtt		Használat után	
	PEM	AEM	PEM	AEM
Vastagság (μm)	127	208	129.5	241.6
Ioncsere kapacitás (meq g^{-1})	0.91	0.95	0.12	0.82
Fajlagos ellenállás ($\Omega \text{ cm}$)	161.6	155.8	173.9	233.3
Ionos vezetés (mS cm^{-1})	6.19	6.42	5.75	4.29
O_2 átadási tényező ($10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$)	1.31	2.52	1.65	1.84

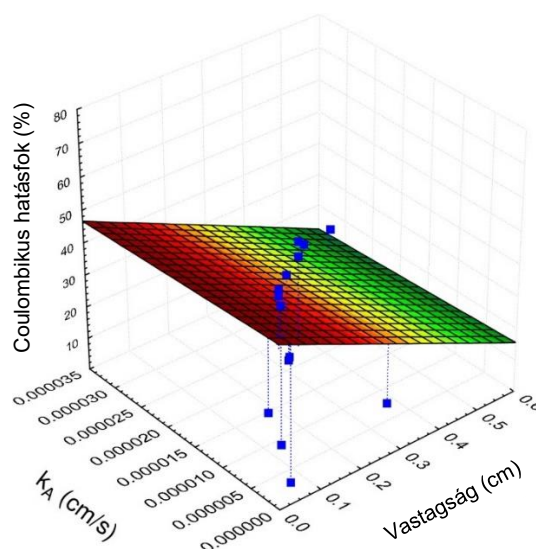
5.2.1. Membrán tulajdonságok fontosságának értékelése

Fontos lenne persze tisztázni, hogy az egyes, membránt érintő változások közül melyiknek mekkora a relatív súlya, illetve mindezek komplex eredője mely ponttól és mennyire befolyásolja a rendszer viselkedését, másszóval miként jelennek meg a membrán-szintű tulajdonságok a MÜC hatékonyságában.

Ezen összetett kérdés kapcsán tekintsük most példaként a membránok oxigén- és szubsztrát átadási tényezőjét (k_O , k_A), valamint vastagságát. Egy 2018-ban publikált átfogó, szakirodalmi adatokon nyugvó elemzésünk [28] eredményeként születtek meg a vonatkozó tendenciákat mutató 35. és 36. ábrák, kiválasztva a coulombikus hatásfokot, mint elektrokémiai hatékonyságot reprezentáló függőváltozót. Összességében a 35. és 36. ábrákról az a következtetés vonható le, hogy a MÜC-ban való alkalmazást illetően célszerű olyan membránokat felhasználni, melyek k_O és k_A értékei minél kisebbek, s ezzel párhuzamosan a membránok minél vékonyabbak. Az analízis talán legfőbb üzenete, hogy több, független forrásból származó valós mérési adat alapján támasztja alá azon elméletileg megfogalmazott kívánalmak helyességét, melyeket a membránok mikrobiális üzemanyagcellában betöltendő alapvető szerepe kapcsán tehetünk.



35. ábra – A coulombikus hatásfok függése a membránok vastagságától és oxigénátadási tényezőjétől



36. ábra – A coulombikus hatásfok függése a membránok vastagságától és szubsztrátátadási tényezőjétől

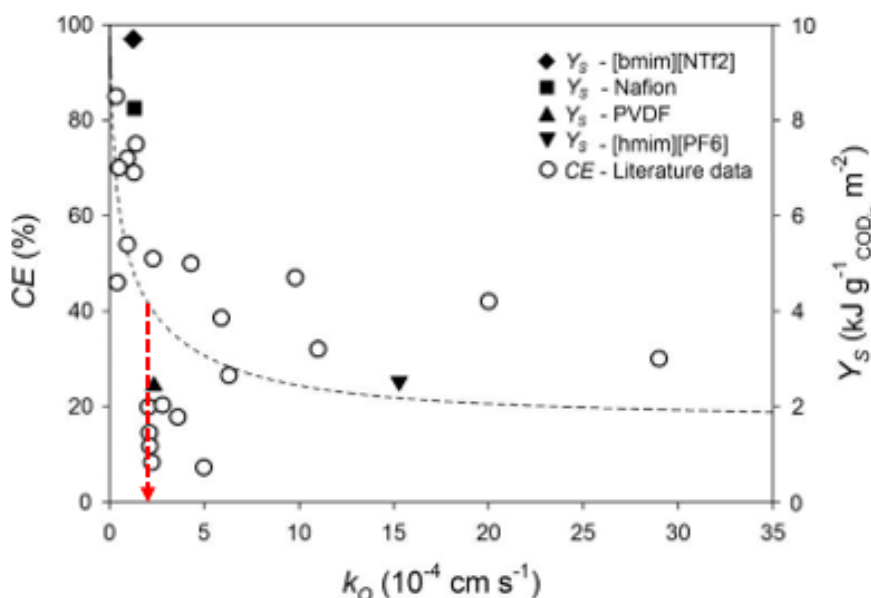
Lásd itt a 2.3.4. fejezetből citálva: „*A membránok alapvető szerepe a MÜC-ban (a hatékony üzemelés szempontjából nézve) az alábbi területekre terjed ki: az egyes térrészeknek megfelelő reaktánsok (pl. szubsztrát, oxigén gáz) visszatartása, vagyis keresztkeveredésük (crossover) minél hatékonyabb megakadályozása*”. A vastagság kérdését illetően elmondható, hogy bár elméletileg a vastagabb membránok arányosan kisebb membránon keresztüli anyag, például oxigén fluxushoz vezetnek ($k_o = D_o/L$, ahol D_o az oxigén gáz diffúziós együtthatója az adott membránban), a vastagabb (tehát e méretbeli dimenzió mentén nagyobb) membránok jelentősebb ohmikus ellenállási tényezőt jelenthetnek, megnövelve ezáltal a rendszer teljes belső ellenállását, amely ily módon a magasabb cellahatékonyság elérése ellen "dolgozik".

5.3. Támasztóréteges ionos folyadék membránok (SILMs) viselkedésének tanulmányozása MÜC-ban

Bár a 35. ábra tanulsága szerint, a tendenciákat tekintve megállapítható, hogy olyan membránok alkalmazása célszerű melyek k_o értéke minél kisebb (konvergál a nullához), a k_o és a MÜC energetikai hatékonysága közötti kapcsolat jellegét érdemes közelebbről is megvizsgálni, melyhez saját, [bmim][NTF₂] és [hmim][PF₆] ionos folyadékot tartalmazó támasztóréteges membránnal (SILMs) elért kísérleti, s releváns

szakirodalmi adatokat használtunk fel. A kapott összefüggést a 37. ábra mutatja melyet a [68] cikkünkben publikáltunk.

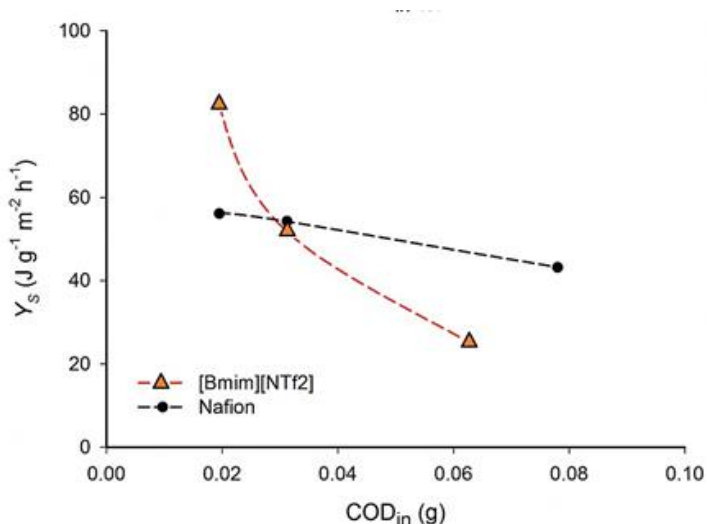
A 37. ábráról megfigyelhető, hogy a mintegy 25-30 adat alapján kirajzolódó összefüggés igazából két szakaszra bontható. Az egyik, ahol a CE/Y_s erősen függ a k_O -tól (első rendű kinetika szakasza/lineáris tartomány), valamint a másik, ahol az energiahatékonysági mutatók kvázi függetlenné válnak k_O -tól (nullad rendű kinetika szakasza/telítési tartomány). A 37. ábrán belüli keretezett betétábra azt mutatja, hogy becslést alkalmazva hol húzható meg a két tartomány határpontja, melyet nevezhetünk kritikus k_O értéknek is. A két egyenes metszéspontját leolvasva az x (k_O) tengelyről a kritikus k_O értékre $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ adódik. Ezen eredmény értelmezése, hogy a kritikus k_O -nál kisebb oxigénátadási tényezővel rendelkező membránok alkalmazása mellett a cella energetikai jellemzői jó eséllyel pozitívan befolyásolhatók az egyéb tervezési/üzemeltetési körülmények változtatásával, optimalizálásával.



37. ábra – A MÜC hatákonyságmutatóinak függése a membránok k_O értékétől. A piros szaggatott nyíl mutatja a kritikus k_O értéket ($1.8 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$).

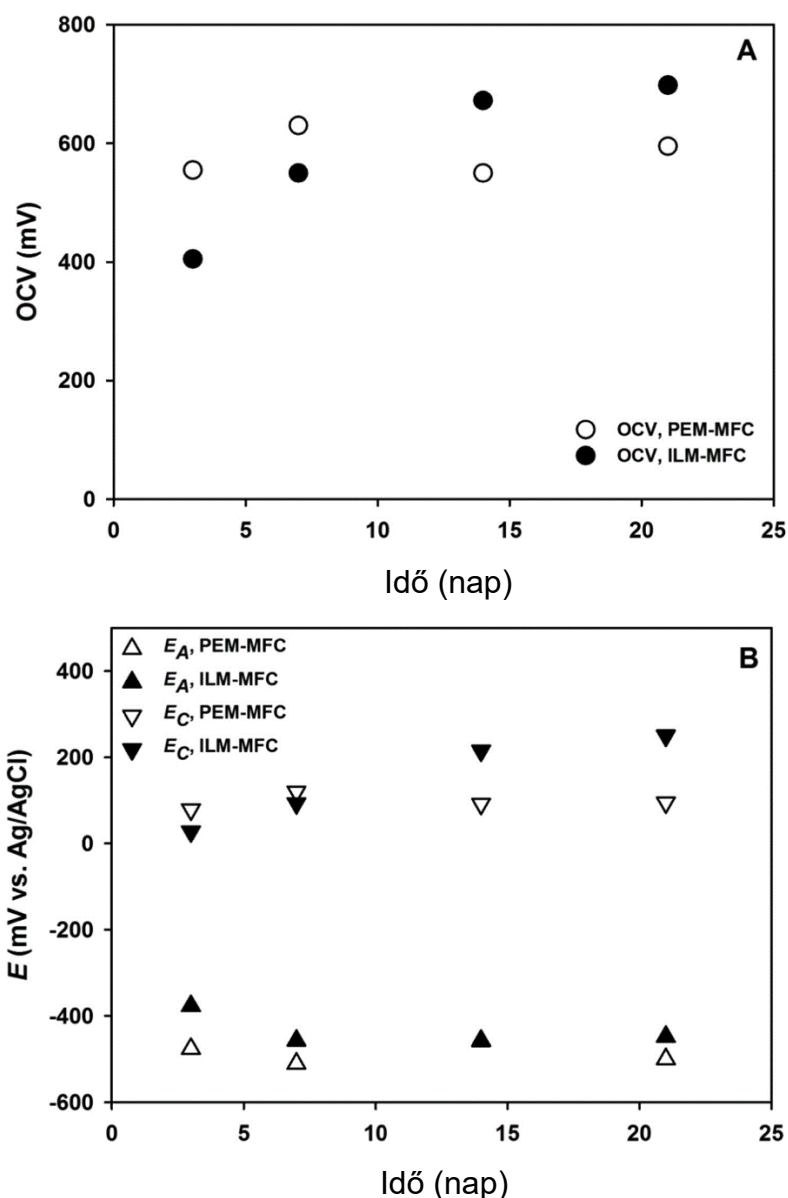
A másik oldalról nézve azonban, ahogy egyre inkább a kritikus k_O -nál nagyobb oxigénátadási tényezőjű membránokat alkalmazunk, a megnövekedett (katód-anód irányú) oxigénfluxus miatt az (O_2 -vel szemben toleránsabb, szelektálódott) exoelektrogén mikrobák (a mi szempontunkból nézve) kevésbé hatékonyan tudnak

működni, vagyis a szubsztrát lebontásából származó elektronokat egyre csökkenő mértékben az anódnak, mindinkább az oxigén gáznak, mint reakciópartnernek (terminális elektron akceptornak) adják át (metabolic shift). Vagyis, ebben a (nulladrendű kinetikával jellemezhető) zónában a MÜC „érzékenyebb” a tervezési/üzemeltetési változók optimalizálására, s végeredményben („bármit is csinálunk”) egy jelentősen alacsonyabb elektrokémiai teljesítményt lesz csak képes leadni. Ez persze akkor kevésbé jelent problémát, ha a rendszert elsősorban remediációs (szennyezőanyag lebontási) céllal használjuk, vagyis kevésbé fontos az, hogy mennyi töltést nyerünk ki, mint az, hogy az adott komponens(ek) biológiailag degradálódjanak. A 37. ábráról az is látszik, hogy az általunk [bmim][NTF₂] ionos folyadékkal készített, támasztóréteges membrán MÜC-beli hatékonysága (Y_s) képes volt felülmúlni a (referenciaként szolgáló) Nafion membránnal üzemeltetett rendszerét [68] s így megállapítható tehát, hogy érdemes lehet az ionos folyadékot tartalmazó membránok, mint alternatív membránfejlesztési irány felé fordulni. A terület további kutatásának érdekében az ígéretes, [bmim][NTF₂]-vel készült SILM-t egy másik, független vizsgálatban is összehasonlítottuk a Nafion membránnal felszerelt cella viselkedésével [69]. A kapott eredmények tükrében elmondható, hogy az alacsonyabb szerves anyag (acetát) terhelési tartományban a [bmim][NTF₂]-SILM a Nafionnal összemérhető, avagy jobb fajlagos energia kihozatali (Y_s) értékek elérését tette lehetővé (38. ábra).



38. ábra – SILM és Nafion membránokkal működtetett MÜC-lák fajlagos energia kihozatali értékei a kémiai oxigénigényben kifejezett szubsztrát koncentráció függvényében

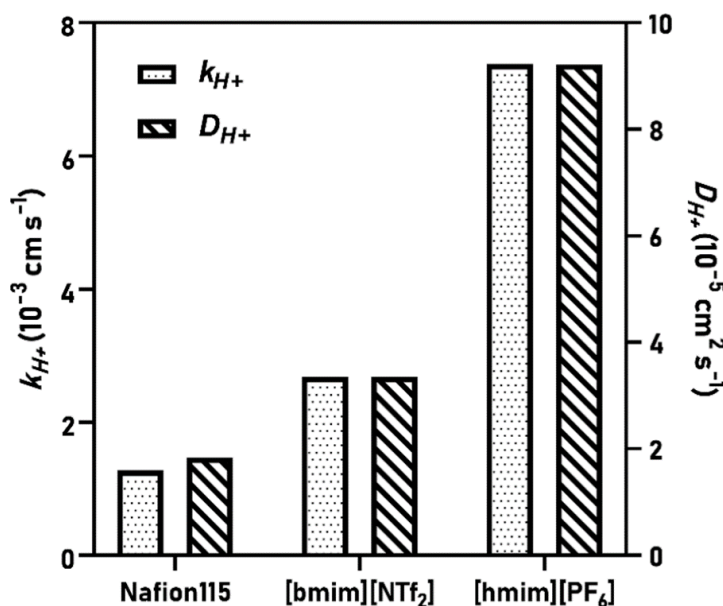
A [bmim][NTF₂] mellett, az ugyanezen kationt, de eltérő aniont tartalmazó [bmim][PF₆] ionos folyadékkal is készítettünk SILM-t kevert kultúrák, acetáttal táplált mikrobiális üzemanyagcellában való tesztelés céljából [61]. A fentebb bemutatott, 27. és 28. ábrákhoz hasonlóan regisztráltuk a cellák működését az idő függvényében, különös tekintettel az nyílt áramkörü feszültség, s az individuális elektród potenciálok alakulását illetően (39. ábra).



39. ábra – MÜC működtetése során regisztrált nyílt áramkörü feszültség (A) és elektród (anód, katód) potenciál értékek (B)

A 39(A). ábra tanulsága szerint a [bmim][PF₆]-SILM MÜC-beli alkalmazása a mintegy 3 héten keresztül üzemelés során fokozatosan növekvő, s végül jelentősen megnövekedett üresjárás feszültség elérést tette lehetővé a vele párhuzamosan futó Nafion membránnal felszerelt MÜC-hoz képest. Ennek megértéséhez, kibontásához fordulhatunk a 39(B). ábrához, ahol is megfigyelhető, hogy bár az anód potenciálok gyakorlatilag a teljes folyamatban összetartó értékeket mutattak, a katód potenciálok között a kísérletek második felére lényegi eltérések mutatkoztak a SILM-nal üzemeltetett MÜC javára. Megállapítható tehát, hogy az alkalmazott membrán típusa hatással volt a MÜC időbeli működési karakterisztikájára, melynek hátterében az eltérő, membránon keresztüli ion transzfer mechanizmusok sejthetők.

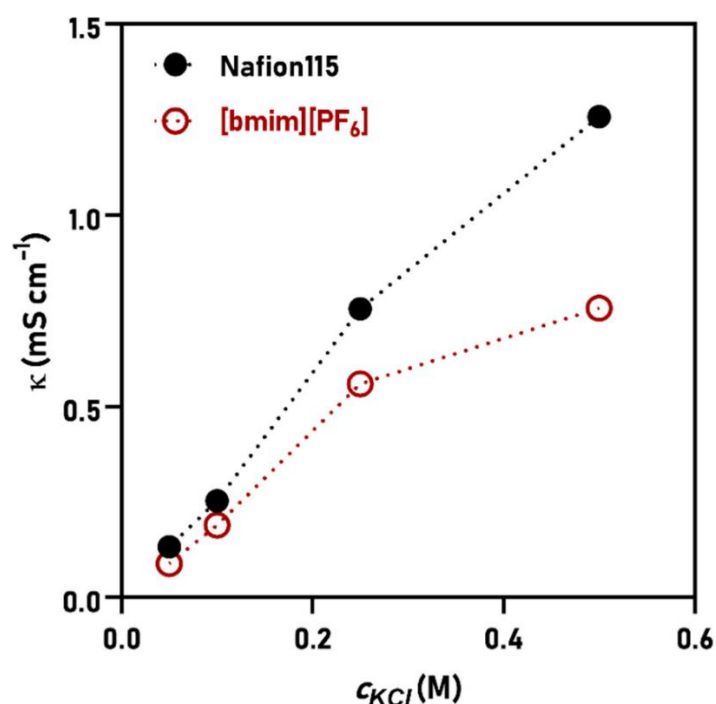
Eme aspektusokból vizsgáltuk a támasztóréteges, ionos folyadékkal készült és Nafion membránok ion transzfer tulajdonságait kronopotenciosztatikus mérőcellában, abiotikus körülmények között [55]. Rámutattunk, hogy [bmim][NTF₂]- és [hmim][PF₆]-tartalmú támasztóréteges folyadékmembránokat szignifikánsan különböző H⁺ átadási tényező jellemzi, melyek mindegyike magasabb volt a Nafionhoz mért értékekhez képest (40. ábra).



40. ábra – Protonátadási és diffúziós jellemzők különböző membránokban

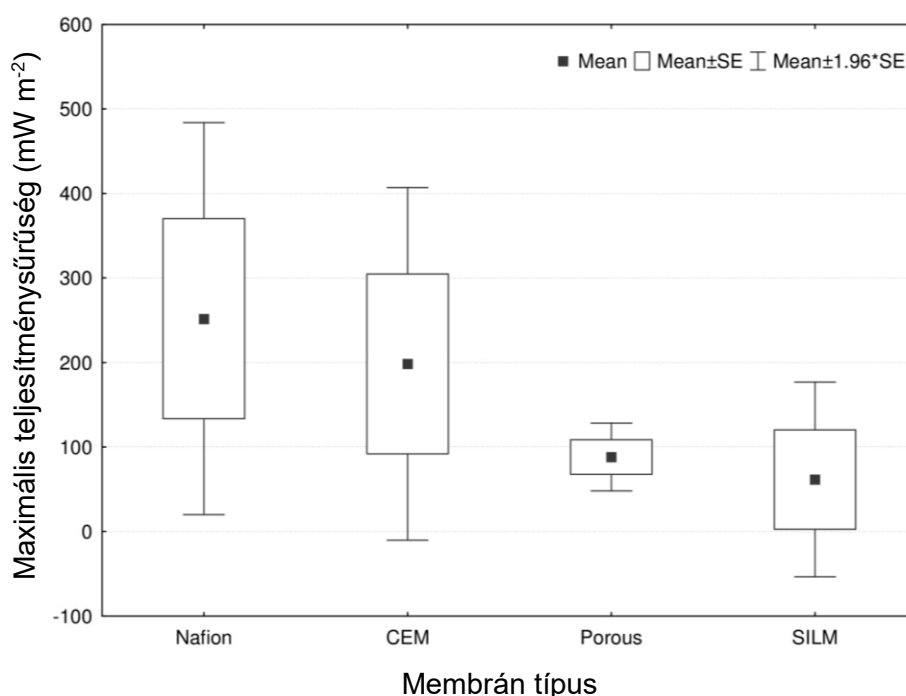
Az eredmények szakirodalmi adatok tükrében végzett elemzése alapján valószínűsíthető, hogy a [PF₆]⁻ anion-tartalmú ionos folyadékkal készült membrán esetén a protonátadás (saját mérési eredmény: $D_{H^+} = 9.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) víz

mikroklaszterek segítségével valósulhat meg (vízben mért értékek [70,71]: $D_{H^+} = 9.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Ezen felül, meghatároztuk a [bmim][PF₆]-SILM-re vonatkozó ionvezető képességet. A polimer membránok, pl. melyek már kereskedelmi forgalomban kaphatók – lásd Nafion – ionvezető képességét standardizált módon, 0.5 M KCl vagy NaCl oldatokra vonatkozóan szokás megadni. A MÜC-ban ehhez képest azonban akár jelentősen alacsonyabb vezetőképességű (0.06 – 1 S m⁻¹) elektrolitok (pl. szennyvízes oldatok) vannak s kérdés, hogy ilyen viszonyok mellett miként teljesítenek az egyes membránok. Kísérleti eredményeink szerint (41. ábra), megvizsgálva a Nafion és [bmim][PF₆]-SILM ionvezető képességét egy szélesebb KCl koncentráció tartományban azt találtuk, hogy a Nafion membránra vonatkozó értékek csak a $\geq 0.1 \text{ M}$ KCl elektrolit oldatok esetén voltak egyértelműen nagyobbak. Másként megfogalmazva, $< 0.1 \text{ M}$ KCl elektrolit oldatokat alkalmazva – amelyek jobban közelítik a MÜC-beli viszonyokat – a két membránra kapott ionvezető képességek összemérhetőek (közel azonosak) voltak, vagyis e tekintetben a [bmim][PF₆]-SILM a Nafion egy alternatívája jelenik meg.



41. ábra – Membránok ionvezetés értékei az elektrolit koncentráció függvényében

Végző soron, hogy az ionos folyadékkal készült támasztóréteges folyadékmembránok MÜC-beli alkalmazás során mennyire látszanak reális versenytársaknak az egyéb, összehasonlítható alapul szolgálható pl. Nafion, CEM, pórusos membránt alkalmazó megoldásokhoz képest, „ugyanolyan” (két kamrás, szakaszos üzemmódú, kevert kultúrák inokulummal indított és acetát szubsztráttal etetett) rendszerekre vonatkozó szakirodalmi adatgyűjtést (35 adat) követően készítettük el a 42. ábrát [72]. Ez alapján következtetésként levonható, hogy a „nagyképet” nézve, habár a SILM még egy kevésbé kiforrott terület a MÜC világában, mégis, az ilyen rendszerekkel elérhető teljesítménysűrűségek közelíthetik az egyéb, itt összehasonlítható alapul szolgáló alternatívákat.

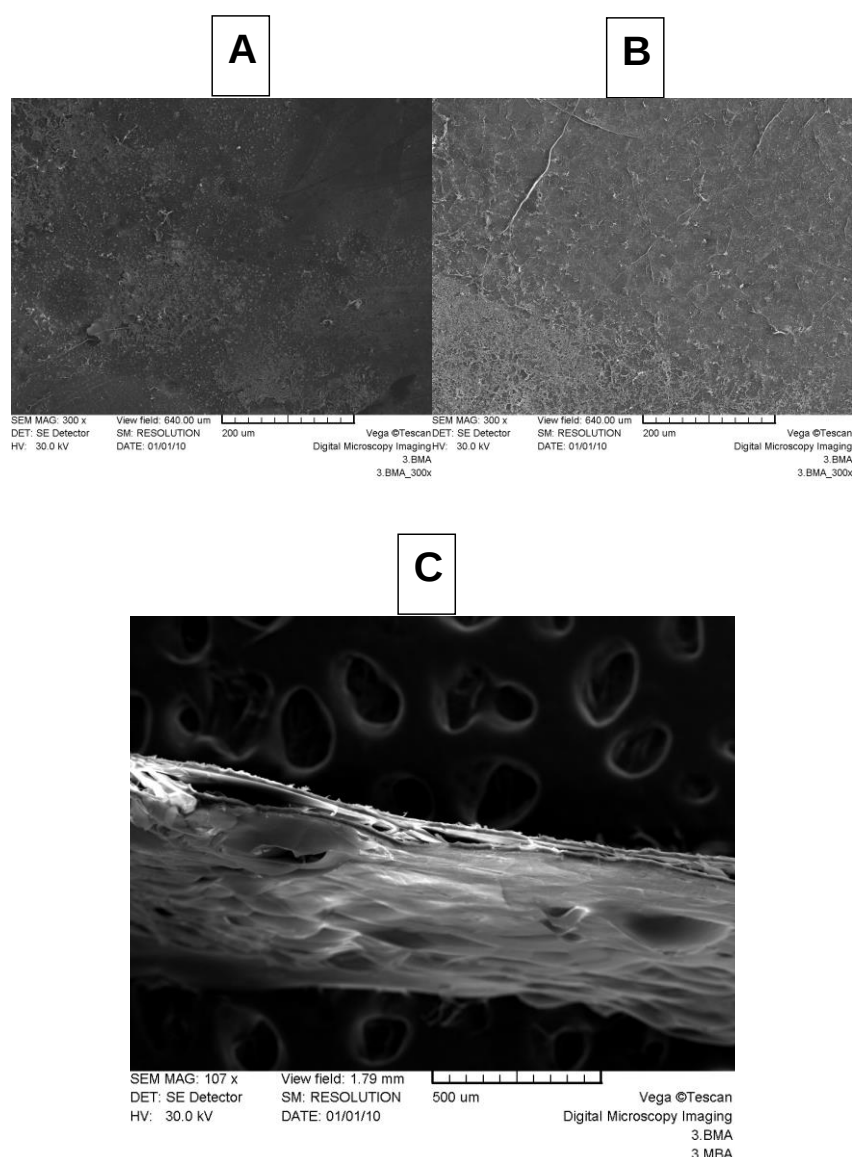


42. ábra – SILM és egyéb típusú membránokkal elérhető teljesítménysűrűségek szakirodalmi adatok alapján

5.4. Támasztóréteges, cellulóz-[BMIM][Cl] ionogél membrán jellemzése és alkalmazása MÜC-ban

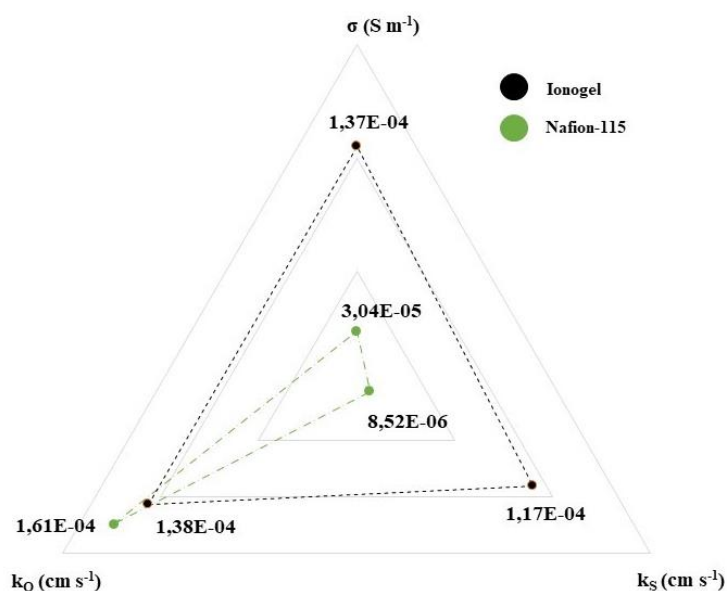
Tudomásunk szerint, a 4.1.2.2. fejezetben leírtak szerint készített, támasztóréteges cellulóz-[BMIM][Cl] típusú ionogél membránt kutatásainkat megelőzően még nem tesztelték mikrobiális üzemanyagcellában. Ezért, első lépésben

a membránt, annak anyagát jellemeztük mikroszkópos (SEM) és anyagátadási/ionvezetési szempontokból, majd ezt követően Nafionnal összehasonlításban vizsgáltuk egy kevert kultúrák, acetát szubsztráttal fenntartott MÜC elektrokémiai viselkedését ezzel az új típusú membránnal. A cellák elektrokémiai szempontú jellemzését kiegészítettük az elektródokon és a membránokon fejlődő biofilmek 4.5 fejezet szerint felvázolt metagenomikai, majd többváltozós statisztikai elemzésével. A cellulóz-[BMIM][Cl] ionogélről, annak két oldaláról (alja, amely az üveglappal fizikálisan érintkezik és teteje, mely csak az antiszolvenssel), valamint keresztmetszetéről készült SEM felvételek a 43A-C. ábrán tekinthetők meg.



43. ábra – Cellulóz-[BMIM][Cl] ionogél membrán pásztázó elektron mikroszkópos képe: (A) felületi felvételek, (B) keresztmetszeti kép

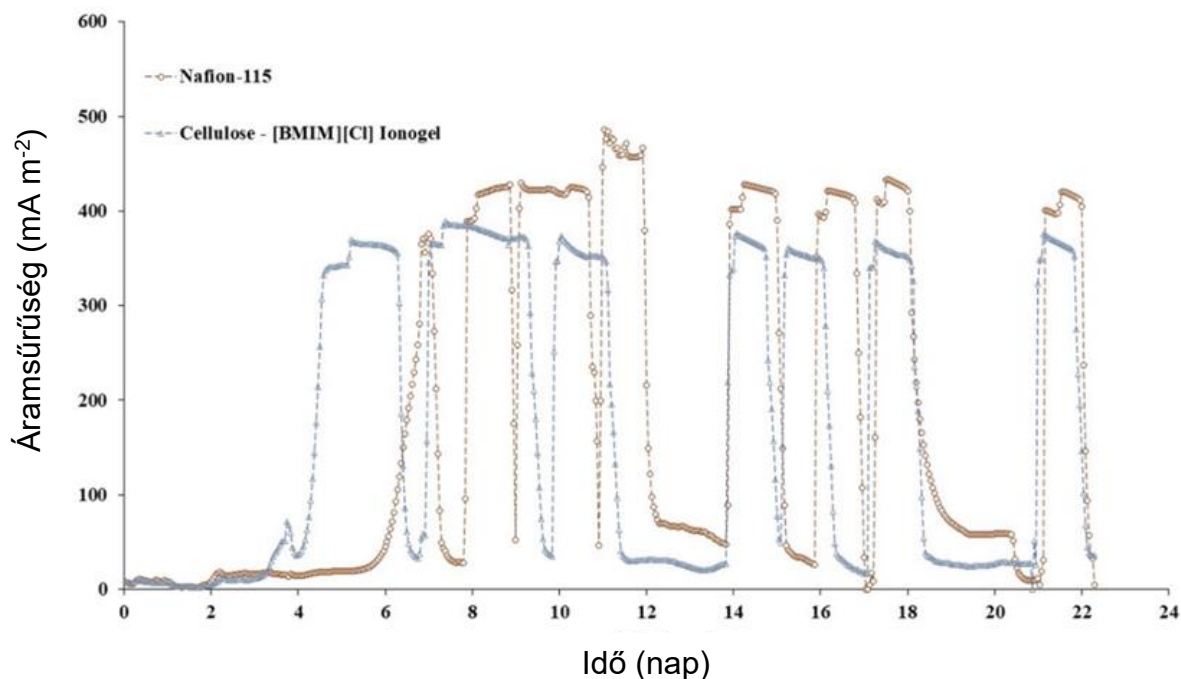
A 43.A és B ábrák alapján megállapítható, hogy a síkmembrán alja és teteje heterogén szerkezetű felületek, melyek közül a 43B. ábrán látható oldal relatíve szabálytalanabb, feltehetőleg mert a membrán készítés során ez érintkezett közvetlenül az üveglappal. A 43C. ábrán bemutatott keresztmetszeti felvétel szerint a membrán „dombos” (egyenetlen) és üreges szerkezetű, melyek létrejöttéért valószínűleg a cellulóz ionos folyadékban való oldása során, a kevert, viszkózus elegybe a környezeti levegőből bejutó és ott is maradó mikro(levegő)buborékok a felelősek. A membrán mikroszkópos megfigyelése mellett meghatároztuk fontosabb anyagátadási tulajdonságait k_o , k_s és ionos vezetés tekintetében, melyek átlag értékeit a Nafion membránnal való összevetésben, a 44. ábra mutat be.



44. ábra – Az ionogél és Nafion membránok anyagi tulajdonságainak összehasonlítása

A 44. ábrán feltüntetett átlag értékek alapján az elkészített cellulóz-[BMIM][Cl] ionogél membrán a Nafionhoz mérten 16-17 %-kal alacsonyabb (kedvezőbb) k_o értékkel ($1,38 \times 10^{-4} cm s^{-1}$), valamint 4-5-ször előnyösebb ionvezető képességgel rendelkezik ($1,37 \times 10^{-4} S m^{-1}$). Mindazonáltal k_s értéke kedvezőtlenebb, vagyis az acetát szubsztrátra nézve két nagyságrenddel nagyobb áteresztőképességű ($1,17 \times 10^{-4} cm s^{-1}$ vs. $8,52 \times 10^{-6} cm s^{-1}$). A membránok jellemzését követően MÜC-ban végeztünk áramtermelési kísérleteket acetát szubsztráton 7 betáplálási cikluson

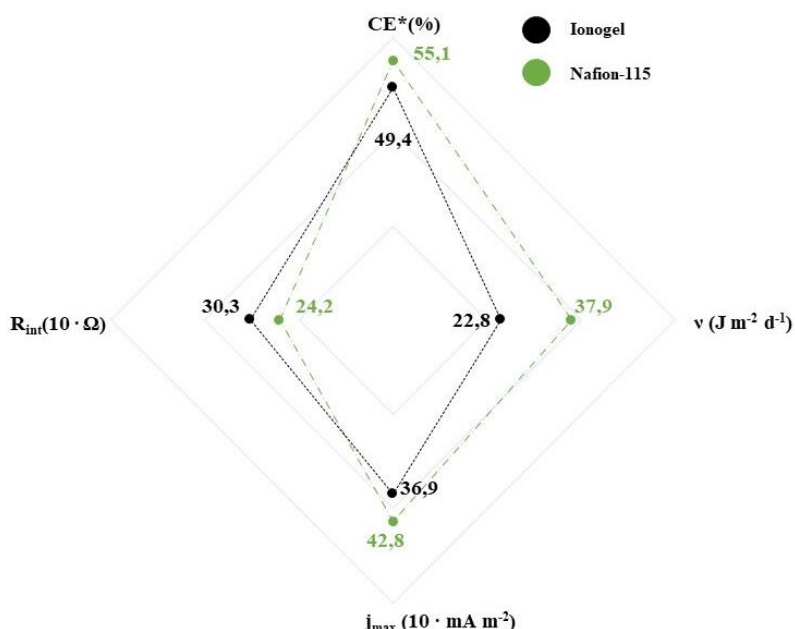
keresztül (első három ciklus: 5-10-5 mM, utolsó négy ciklus: 2.5 mM), mintegy 3-4 hetet felölelően (45. ábra).



45. ábra – Ionogél és Nafion membránokkal működtetett MÜC-lák áramsűrűség profilja

Az egyes cellák működését, elektrokémiai hatékonyságát – az utolsó négy, 2.5 mM acetát beadagolás mellett, a rendszer állandósult állapotában – kiértékelve (46. ábra) megállapíthatóvá vált, hogy a Nafion membránnal rendre magasabb hatékonyságot lehetett elérni az átlag értékek tekintetében, azonban a szórások figyelembevételével statisztikailag szignifikáns ($p < 0.05$) különbség a CE és a fajlagos energiakihozatali sebességek tekintetében csak utóbbi esetben volt kimutatható. Fontos megemlíteni, hogy a cellulóz-[BMIM][Cl] ionogél membránnal működtetett MÜC teljes belső ellenállása a folyamat végén szignifikánsan, 25 %-kal nagyobb volt (303 vs 242 Ω). Ennek hátterében az állhatott, hogy a cellulóz-[BMIM][Cl] ionogél membrán, relatíve jelentősebb k_s értékének köszönhetően, nagyobb szubsztrát veszteséget eredményezett a katód oldal irányába s végezetül egy érdekes, addig korábban (és a Nafion membrán használata esetében) nem tapasztalt jelenségként katód oldali biofilmek alakultak ki: egyrészt a membrán katód felé néző oldalán, másrészt pedig a katódon. Általában véve, a MÜC különböző fizikai építőelemeinek mikrobiológiai foulingja kedvezőtlenül hathat az ionátadási/anyagtranszfer tulajdonságokra (lásd korábbi 34. ábra), melynek eredménye a megnövekedő belső ellenállás, s

alacsonyabb áramtermelési hatékonyság. A továbbiakban ezen említett biofilmeket a MÜC-ban megtalálható egyéb, az anódon és a membrán anód felé néző oldalán kialakultakkal együtt vettük górcső alá.



46. ábra – Az ionogél és Nafion membránokkal működtetett MÜC-lák átlagos hatékonysága 2.5 mM acetát szubsztrát koncentráció mellett

A 45. ábrán bemutatott kísérletsorozat végeztével (22.-23. napok) mintát véve az elektród és membránfelületi biofilmekből, azokat metagenomikai analízisnek alávétve rámutattunk, hogy a cellulóz-[BMIM][Cl] ionogél membrán anód felőli oldalán 23.2 % relatív adundanciával *Clostridium termitidis* baktérium telepedett meg. A *C. termitidis* a szakirodalomban több, független forrásban leírásra került cellulóz-bontó képességét illetően [73,74]. Ezt a baktériumot a Nafion membránról vett minta esetében nem sikerült kimutatni, így élhetünk azzal a realisztikus feltételezéssel, hogy felszaporodása összefüggésben lehet a membrán cellulóz tartalmával, s annak lebontásával/degradálásával pedig a membrán fizikai integritása idővel sérülhetett. Ezt a gondolatmenetet támogatja, hogy a rendszer katódján – szemmel látható mértékben – a biofilm (biofouling réteg) a 45. ábrán felvázolt időskála 7.-14. napja között volt először detektálható. Ha a cellulóz-[BMIM][Cl] ionogél membrán eredetileg is magas szubsztrát átadási tényezőjéhez még hozzávesszük anyagának akár

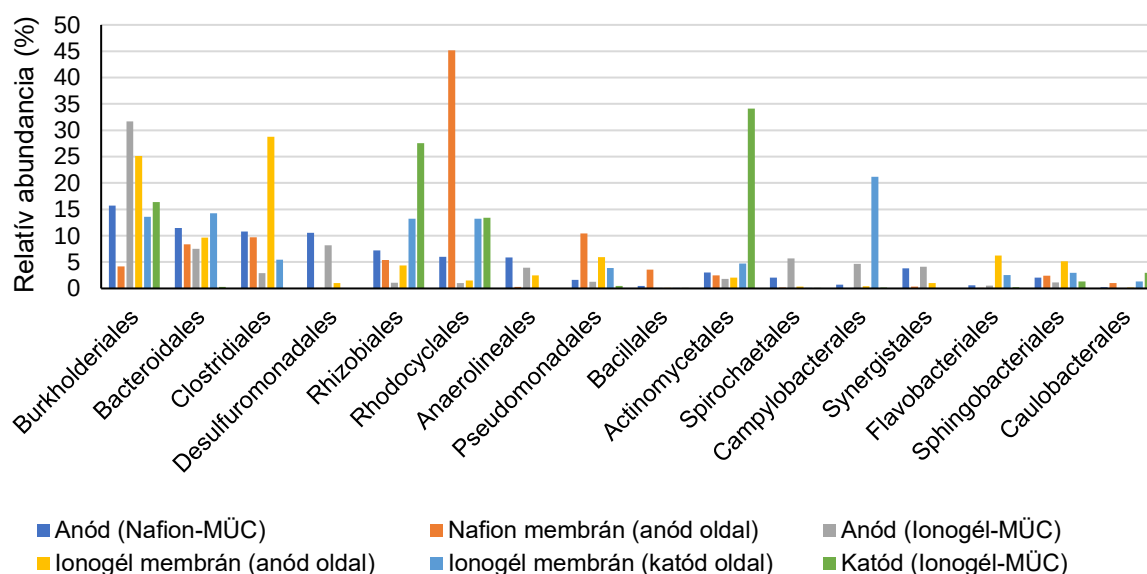
mikroszintű – mikroba okozta – lehetséges strukturális megváltozását (pl. cellulóz bontáshoz kapcsolódó tűszúrás jellegű lyukak/hibák keletkezése révén), akkor az ezeken keresztül az anód oldalról (ahova az inokulálás történik) a katód irányába átjutó sejtek az ott elérhető szerves anyag (acetát) segítségével képesek lehettek kialakítani a katód oldali biofilmeket. A 43C. ábra szerint a membrán számos üreget (feltehetően levegő mikrobuborékot) tartalmazott, illetve kialakulásukban szerepet játszhatott a szolvens (ionos folyadék)-antiszolvens (víz) csere sebessége a membránkészítés folyamata során [75]. Ezen üregek vékony fala elsődleges sérülési pont (potenciális támadási felület) a mikrobák számára, amelyek létrehozhatnak egyfajta nyílt pórusszerkezetet.

A további kutatások egyik érdekes iránya lehet a katódon kialakult biofilm acetátbontó kapacitásának értékelése, illetve a biofilm elektro-akív jellegének vizsgálata, például, hogy képes-e elektronok felvételére (fogyasztására) a katódról. Hozzá kell azonban tenni, hogy mivel a kísérletek nem steril környezetben lettek végrehajtva, előfordulhat, hogy a katód oldali biofilmek megjelenése a már eredetileg is, pl. a reaktor falán jelen lévő vagy a pumpált levegővel bejutó mikroorganizmusokhoz is kapcsolódhat. Ha azonban figyelembe vesszük a metagenomikai eredményeket, akkor megállapítható, hogy az anód-katód oldalak között, a membránon keresztül végbement mikroba migráció egy potenciális mechanizmus, hiszen számos, a katód oldalon azonosított baktérium ugyancsak kimutatható volt az inokulumban.

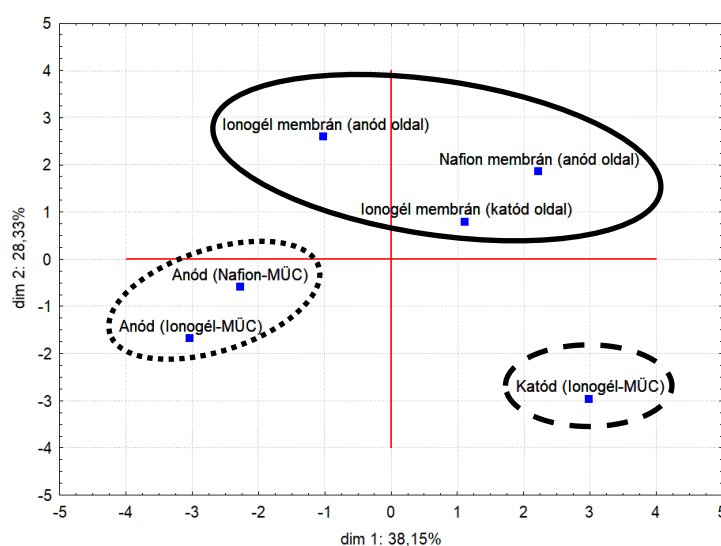
Továbbá, a fentebb feltételezett (mikrobiális hatásra kialakuló) pórusszerkezet kapcsán alá kell húzni azokat a szakirodalmi megfigyeléseket is, hogy a [BMIM][Cl] és cellulóz felhasználásával készített gélek, a készítési módszer/körülmények függvényében már eleve tartalmazhatnak pórusokat, akár jól mérhető porozitással jellemezhetők [42,57]. Habár esetünkben ezek meglétét a 43. ábra szerinti SEM felvételeken keresztül nem tudtuk igazolni, a pórusok, bizonyos mértékben akár jelen is lehetettek a membrán mikrobiális degradációja nélkül is. Ha és amennyiben ez így is van, az továbbra is (vizsgálandó) kérdés marad, hogy ezek a feltételezett pórusok mennyire átjárhatók és teremtenek-e kapcsolatot a membrán két oldala között, vagyis, hogy miként játszhatnak szerepet a mikrobák anód és katód oldalak közötti mozgásában. Egy további vizsgálható szempont lehet a membrán integritásának változása a rendszerben elért áramsűrűség függvényében. Egy korábbi bioelektrokémiai rendszerben végzett tanulmányunk [76] alapján a „membrán égés”

jelensége eredményezheti túszerű lyukak, sérülések megjelenését a heterogén polimer ioncserélő membrán felületén, ami a membrán áteresztőképességének megnövekedésével, szelektivitásának lecsökkenésével párosulhat.

Rátérve az elektród (anód, katód) és membrán felületi biofilm minták mikrobiológiai összetételének tárgyalására, az 47. ábra mutatja az egyes mintákat jellemző adatokat a rend szintjén, melyek főkomponens analízissel való feldolgozásának eredményét az 48. ábra szemlélteti.



47. ábra – Relatív abundancia értékek az egyes elektród- és membránfelületi mintákban



48. ábra – A 47. ábrán bemutatott adatokra épülő főkomponens analízis eredménye

A 48. ábrán megfigyelhető, hogy az elektródokon és a membránokon egyértelműen eltérő kompozíciójú populációk alakultak ki. Az anód felületi (elektroaktív) biofilmek egymáshoz mért közeli elhelyezkedéséből arra következtethetünk, hogy ezek, az alkalmazott membrán típusától függetlenül hasonló fejlődésen mentek keresztül, s ez a tény összhangban áll a később, a 53. ábráról levont konklúzióval. Ezek a biofilmek nagy arányban tartalmaztak olyan, a *Geobacteriaceae* és *Alcaligenaceae* családba tartozó szerves anyag lebontására képes mikrobákat, melyeket a bioelektrokémia rendszerekben széles körben identifikálnak [77,78]. A membrán felületi minták csoportja egyértelműen elkülönül az elektród (anód, katód) felületi mintáktól, valamint a katódos biofouling réteg mikrobakonzorcium összetétele élesen eltér az anódokon megfigyeltektől. A felsorolt, anód-, membrán- és katódfelületi biofilmek közötti különbségek általunk megjelölt magyarázata az oldott oxigén gáz, mint szelekciós tényező jelenléte. A cella anód oldalán alapvetően anaerob (az O_2 jelenléte a membrán oxigénátadási tényezője által limitált az anolitban), a katód oldalán alapvetően aerob (a folyamatos, intenzív O_2 bevitelnek köszönhetően telített(séghez közeli) katolit), míg a két térrészt elválasztó határfelületen (a membránon) egy köztes („van is és nincs is oldott oxigén gáz”) állapot uralkodik. Vagyis, a mikrobák szaporodása a rendszer különböző térbeli lokációiban a lokális oxigénellátottság függvénye lehet. A mikrobakonzorcium analízis eredményeként kapott adatokat az egyes mintákban azonosított fajok száma tekintetében az 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat – Az egyes mintákban azonosított fajok száma és a minták Shannon diverzitás indexei

Minta	Identifikált fajok	
	száma	Shannon diverzitás index
Inokulum	1142	3.403
Anód (Nafion-MÜC)	875	3.629
Anód (Ionogél-MÜC)	765	3.001
Ionogél membrán (anód oldal)	532	2.869
Nafion membrán (anód oldal)	487	2.466
Katód (Ionogél membrán)	295	2.362
Ionogél membrán (katód oldal)	253	2.700

Megfigyelhető, hogy az azonosított baktérium fajok száma az anaerob beoltóiszapban volt a legmagasabb (1142), ezt követték rendre az anód felületi minták (875-765), a membránok anód felé néző oldalát reprezentáló minták (532-487), végül pedig a MÜC katód oldaláról (az ionogél membrán katód felé néző oldala és a katód felülete) vet minták (295-253). Az látszik tehát, hogy a felvázolt teóriával egyetértésben, az anaerob iszapból szelektálódott és azonosított fajok száma az egyes biofilmekben követte a MÜC-ben kialakuló térbeli oxigéngradienst, illetve tendenciáját tekintve összességében hasonló konklúzió vonható le a Shannon diverzitás indexek tekintetében is: a legmagasabb értékek az inokulumot és az anód felületi mintákat jellemezték (3.001-3.629), ezt követték a membrános (2.466-2.869), majd legvégül a katódfelületi minták (2.362).

Összességében megállapítható, hogy a PES támasztórétegre felvitt cellulóz-[BMIM][Cl] ionogél membrán – az átlag értékeket tekintve – a Nafionhoz mérten több tekintetében (k_o , ionvezetés) kedvezőbb anyagi tulajdonsággal rendelkezett, hátrányaként pedig a nagyságrendekkel nagyobb k_s értéke említhető. MÜC-ban való alkalmazás mellett a Nafion membrán kedvezőbb elektrokémiai hatékonyság mutatók elérését tette lehetővé, melynek háttérében az ionogél membránnal üzemelő cella magasabb teljes belső ellenállása állhatott. A nagyobb teljes cella belső ellenálláshoz hozzájárulhattak a membránra és a katódra felnövő biofilmek (biofouling rétegek). Az ionogél membrán (anód felé néző) felületén nagy relatív abundanciával volt jelen a cellulóz-bontásra képes *C. termitidis*, melynek eredményeként reális lehetőségként merült fel a membrán anyagának biodegradációja, szerkezeti integritásának sérülése, s ezen keresztül a katód térrész mikrobiális migrációnak „köszönhető” kolonizálása, végeredményben a katódos biofilm kialakulása.

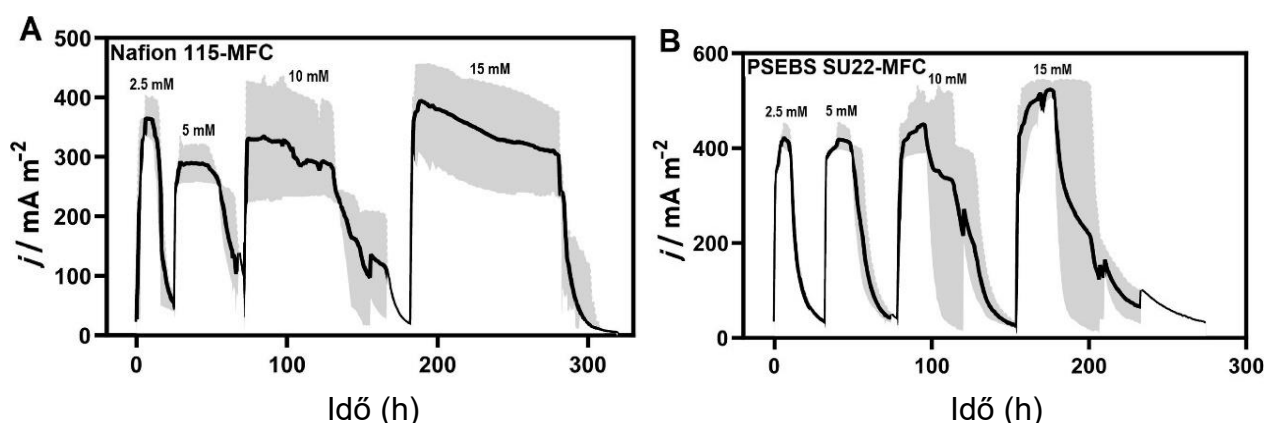
5.5. PSEBS SU CEM és Nafion 115 PEM membránok biológiai eltömődésének vizsgálata: inokulum és membránhatások

Az 5.2. fejezetben vázolt eredmények alapján megállapíthattuk, hogy a membránok fizikai-kémiai tulajdonságainak megváltozása összefüggésbe hozható azok eltömődésével. A vizsgálati teret kiterjesztve kíváncsiak voltunk arra, hogy miként

is néz ki az egyes membránok felületén megjelenő eltömődési rétegek mikrobaprofilja és ebből a szempontból:

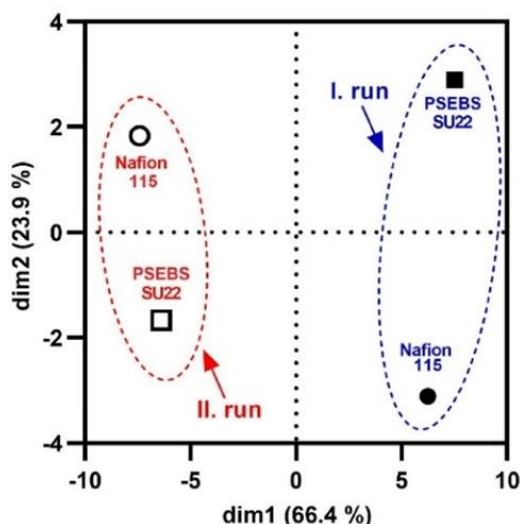
- milyen hatása van magának a membránnak
- milyen a hatása a MÜC indításához használt inokulumnak

A kísérletekbe a PSEBS SU CEM és Nafion 115 PEM membránokat vontuk be, s két, ugyanazon helyről (veszprémi kommunális szennyvíztisztító telep anaerob rothasztója), de (hónapos nagyságrendben) eltérő időben begyűjtött kevert kultúra beoltóiszapot alkalmaztunk. Az így módon üzemeltetett mikrobiális üzemanyagcellákat 280-300 órán keresztül, különböző acetát koncentrációk mellett vizsgáltuk áramtermelési hatékonyság szempontjából (49. ábra).



49. ábra – Áramsűrűségek időbeli változása Nafion 115 (A) és PSEBS SU (B) membránok MÜC-beli használata mellett

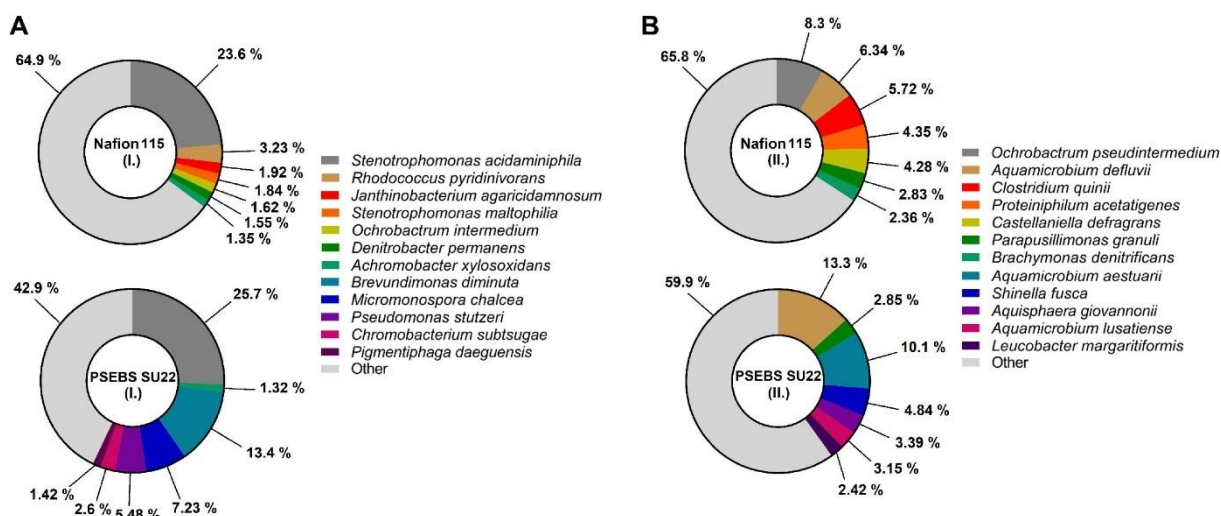
A 11-13 napos (run I. és II., két különböző beoltóiszappal végrehajtott) futtatásokat követően az egyes membránok anód felé néző felületéről mintákat vettünk, majd a mikrobakonzorcium analízis adatait főkomponens elemzéssel dolgoztuk fel, s ennek eredményeként született meg az 50. ábra.



50. ábra – Főkomponens analízis eredménye az inokulum és membrán hatására vonatkozóan a membránon kialakuló biofouling réteg mikrobiális összetétele szempontjából

Az 50. ábrán látható térkép alapján azzal a megállapítással élhetünk, hogy egymáshoz mérten a beoltókultúra „milyensége” jelentősen nagyobb hatást gyakorol a membrán felületén kialakuló biofilm mikrobiális szintű összetételére, mint maga a membrán „milyensége”.

Továbbá, érdekes megfigyelések tehetők, amennyiben faj szinten pillantunk bele az I. és II. kísérletsorozat mentén kialakult membránfelületi baktériumközösségekbe (51. ábra).

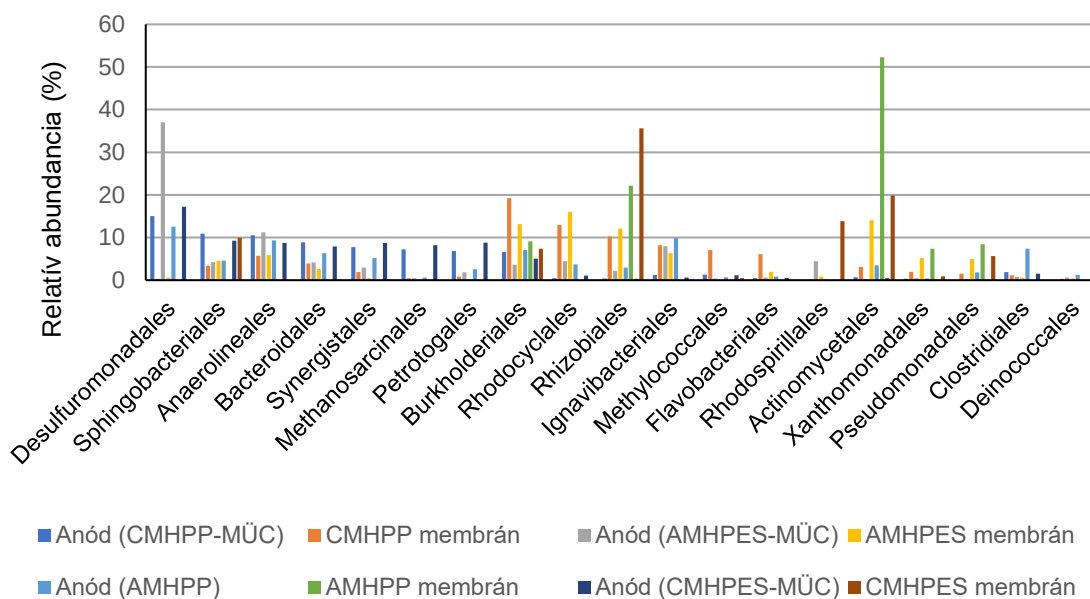


51. ábra – Membráneltömődési rétegek fajszintű jellemzői MÜC-ban az inokulum és a membrán függvényében

A relatív abundanciák alapján legdominánsabbnak ítéltető (és egzakt módon be is azonosítható) mikrobákat pl. *Stenotrophomonas acidaminiphila*, *Aquamicrobium defluvii* és *Ochrobactrum pseudintermedium* [79] tekintve kiderül, hogy ezek rendre aerobok (tehát „oxigént igénylők”). Vagyis, ebből azt a konklúziót vonhatjuk le, hogy a membrán k_o értéke által meghatározottan (a katód oldal felől a membránon keresztül) az anód térbe beszivárgó oxigén mennyisége elegendő egy olyan lokális (mikro)környezet kialakításához és fenntartásához a membrán felületén, mellyel ezek a baktériumok nőni és szaporodni képesek (mindezt úgy, hogy egy alapvetően anaerob iszapból kellett szelektálódniuk, tehát relatív abundanciájuk a MÜC beoltásakor jelentősen alacsonyabb). Ebből kiindulva egy ilyen, aerob (oxigén-fogyasztó) jegyeket mutató membrán eltömődési réteg még akár protektív jellegűként is felfogható az anódon szaporodó, elektrokémiaailag-aktív, de többségében oxigénérzékeny fajok védelme szempontjából.

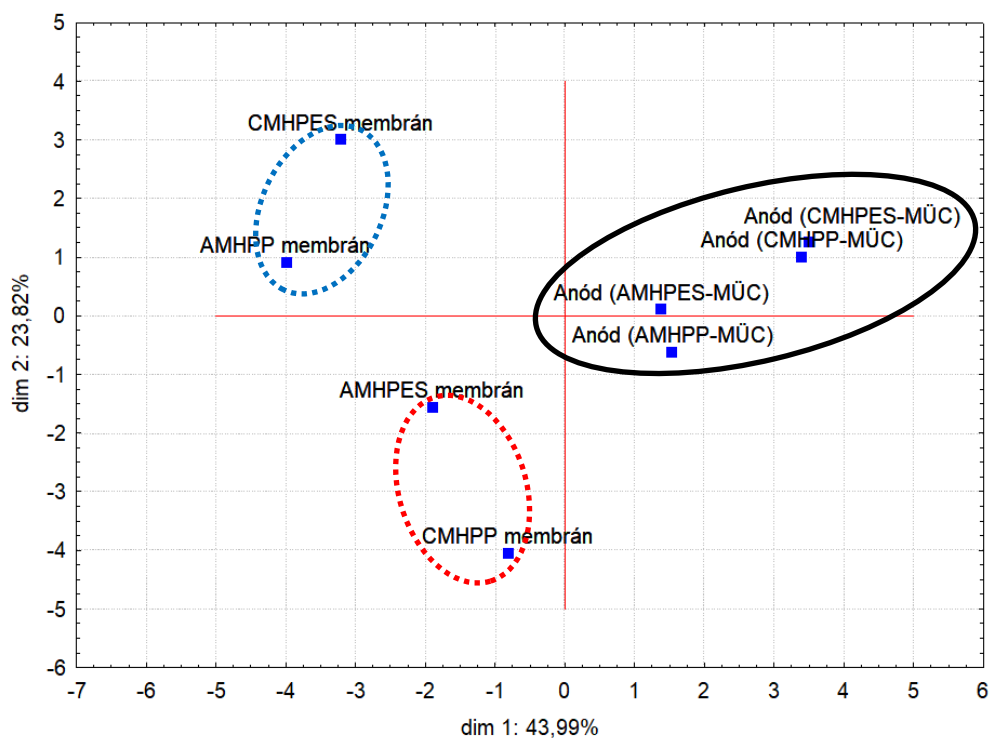
5.6. AMHPES, AMHPP és CMHPES és CMHPP membránok biológiai eltömődése: membrán k_o érték szerepe

Az előző (5.2.1 és 5.3.) fejezetek egyik közös mondanivalója, hogy a membránok oxigénáteresztő képessége (k_o értéke) egy olyan faktor, melynek jelentősége lehet mind mikrobiális üzemanyagcella elektrokémiai hatékonysága, mind pedig a membrán felületét érintő mikrobiológiai jelenségek szempontjaiból. A membrán k_o szerepét érintő kérdéskör további boncolgatásához két anioncserélő (AMHPES, AMHPP) és két kationcserélő (CMHPES és CMHPP) membrán MÜC-beli tesztelésével szeretnénk volna elérni. Az egyes membránok k_o értékei (AMHPES: $5.52 \pm 2.8 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, AMHPP: $18.97 \pm 3.5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, CMHPES: $11.90 \pm 0.0 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, CMHPP: $6.31 \pm 1.1 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) alapján a négy membrán két, egymástól szignifikánsan különböző ($p = 0.013 - 0.015$, <0.05) k_o -val rendelkező csoportba sorolható: AMHPES és CMHPP (alacsonyabb k_o), valamint AMHPP és CMHPES (magasabb k_o). Amennyiben a 45-50 napos, acetát szubsztrátos MÜC kísérletsorozat végeztével a membránok anód felé néző felületéről, valamint az anódokról vett minták mikrobakonzorcium összetételét (rend-szinten) az 52. ábra foglalja össze:



52. ábra – Relatív abundancia értékek az egyes elektród- és RALEX® membránfelületi mintákban

Az 52. ábra adatainak főkomponens analízisen keresztüli elemzésével pedig a 53. ábrához juthatunk.



53. ábra – Főkomponens analízis eredménye anód- és membránfelületi biofilmek mikrobiális összetétele alapján (52. ábra)

Ami az 53. ábráról – az egyes (szaggatott és folytonos ellipszisekkel határolt) területeken elhelyezkedő minták elhelyezkedése alapján – fő konklúzióként megfogalmazható, hogy az elektród és a membránfelületi minták egymástól jól elkülönülnek (lásd térkép jobb vs. bal oldala). Továbbá, az egyes membránfelületi minták között a membránok k_o értéke szerint világos különbség tehető (lásd a térkép balfelső és balalsó negyedei). Az elektródok felületén több, elsősorban anaerob populációt sikerült azonosítani, s a domináns fajok között megjelent például az ismert exoelektrogén *Geobacter anodireducens* [80], *Levilinea saccharolytica* [81], *Methanosaeta concilii* [82], *Defluviitoga tunisiensis* [83]. A relatíve alacsonyabb k_o -jú (szaggatott piros területen elhelyezkedő) AMHPES és CMHPP membránok felületén meghatározóak voltak a fakultatív anaerob baktériumok, faj szinten példaként említhető itt a *Hydrogenophaga temperata* [84], *Ignavibacterium album* [85], *Methylocaldum gracile* [86]. A relatíve magasabb k_o -jú (szaggatott kék területen elhelyezkedő) CMHPES és AMHPP membránok felületén jelentősek voltak az aerob mikroorganizmusok, ahol is faj szinten példaként szolgálhat az *Aquamicrobium defluvii* [87], *Azospirillum formosense* [88], *Gordonia cholesterolivorans* [89], *Stenotrophomonas acidaminiphila* [90]. Ezen fajok közül több, pl. *Stenotrophomonas acidaminiphila*, *Aquamicrobium defluvii* is megjelent az 5.5 fejezet 51. ábrája által bemutatott módon, vagyis egymástól független MÜC kísérletekből származó membránfelületi mintákban sikerült több fajt számottevő relatív abundanciával, mint egyfajta közös metszet azonosítani.

Az eredmények alapján további megerősítést nyert, hogy a membrán k_o szerepe komplex a mikrobiális üzemanyagcellákban és inkább azon mikrobapopulációk összetételének meghatározásában érhető nyomon, melyek a membránon magán (és nem a fizikálisan relatíve távolabb lévő anódon) helyezkednek el.

6. Összefoglalás

A mikrobiális elektrokémiai technológiák (MET) közé tartozó üzemanyag (MÜC)-, elektrolízis (MEC)- és szintézis (MESC) – s a belőlük levezethető egyéb típusú, például sótalánító – cellák az elmúlt két-három évtized egyik kiemelkedő kutatási területét jelentik. A felsorolt rendszerek közös, innovatív jellegét az exoelektrogén (elektron leadásra és/vagy felvételre képes a sejten kívüli környezetből) mikroorganizmusok változatos feladatokra való alkalmazása jelenti, melyek többségében egy elektro(kémiaiilag)-aktív biofilmet alkotva, elektródfelületeken keresztül (direkt vagy indirekt (mediált) módon) képesek részt venni az aktuális termékképződéshez kapcsolt oxidációs-redukációs folyamatokban. Másfelől, a MET-ra épülő bioreaktor kialakítások (ún. bioelektrokémiai rendszerek) egyik meghatározó irányvonalának jellemzője, hogy tartalmazzanak az elektródokat (anód, katód) térben elválasztó szeparátort, legtöbbször membránt. Ezen membrán tulajdonságai a cella architektúra oldaláról nézve fontos tényezők, hiszen hatnak az anód-katód közötti anyagátadás/iontranszfer jellegére, a rendszer teljes belső ellenállására s teljesítményére. Fontos látni, hogy a membrán (kiindulási állapotban mérhető) fizikai-kémiai tulajdonságai az aktuális bioelektrokémiai rendszer üzemelése során változhatnak a (jelentős részben biológiai eredetű) eltömődés avagy (bio)fouling jelensége miatt. A membrán biológiai eltömődése tulajdonképpen egy biofilm réteg (mikroba populáció) megjelenését jelenti annak felületén (vagy onnan kiindulva a membrán keresztmetszetén át), befolyásolva ezzel egyaránt a membrán életciklusát s a működés időbeli karakterisztikáját. Összességében tehát az (adott mikrobiális oltókultúra (inokulum) alkalmazásával (spontán) kialakuló, avagy kontrollált módon kialakított/szelektált) elektródfelületi biofilm és az alkalmazott membrán két olyan (biotikus, illetve abiotikus) tervezési faktor, melyek (egyéb paraméterek, pl. elektródok megválasztása mellett) szignifikánsan befolyásolják az adott bioelektrokémiai rendszer, például a jelen értekezésben diszkutált mikrobiális üzemanyagcellák teljesítményét, stabilitását.

7. Új tudományos eredmények és azok alapjául szolgáló publikációk

A mikrobiális üzemanyagcellákban a membránok szerepére, hatására vonatkozó – jelen értekezésben bemutatott – vizsgálataink, kutatásaink során összességében úgy érzem, hogy a kiváló kollégáimmal, együttműködő partnereimmel együtt a MÜC, mint szennyvízkezelő-energiatermelő technológia hatékonyabbá tétele irányába mutató (tudományos és gyakorlati szempontokból is érdekes) eredményeket sikerült elérnünk, melyek hozzáadott értékkel bírnak a terület további fejlesztésekhez.

Ezek alapján az új tudományos eredményeket az alábbi 5 tézispontban (és alpontjaiban) adnám meg az azokat támogató, alátámasztó publikációkkal együtt. Eme 5 tézispont három csoportba sorolható: Az 1., 2. és 3. tézispontok a polimer ioncserélő membránokkal, a 4. tézispont a támasztóréteges ionos folyadék membránokkal, míg a 5. tézispont a cellulóz- és ionos folyadék-alapú ionogél membránnal kapcsolatos, legfontosabbnak vélt eredményeket tükrözi.

1. tézispont

1.A: Megállapítottam, hogy kevert kultúras mikrobiális üzemanyagcellákban az alkalmazott polimer ioncserélő membrán típusától (An-VPA CEM, PSEBS DABCO AEM, Nafion 115 PEM) lényegesen függ az elérhető áramsűrűség, szubsztrát fajlagos energiakihozatal, valamint a kumulatív megtermelt energia.

- Az An-VPA CEM, PSEBS DABCO AEM és Nafion 115 PEM üzemelő mikrobiális üzemanyagcellák anód potenciál értékei között nem, katód potenciál értékei között viszont lényegi különbségek mutatkoztak négy hetes méréssorozatot követően.
- A katód potenciál értékek időbeli változását meghatározzák az aktuális membránon keresztül végbemenő iontranszport folyamatok, amelyek hatnak a rendszer teljes belső ellenállására és végeredményben a cellát érintő katódos veszteségekre, ezen keresztül pedig a mérhető elektrokémiai hatékonyságra.

Kapcsolódó publikáció: L. Koók, E.D.-L. Quéméner, **P. Bakonyi**, J. Zitka, E. Trably, G. Tóth, L. Pavlovec, Z. Pientka, N. Bernet, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, *Behavior of two-chamber microbial electrochemical systems started-up with different ion-exchange membrane separators*, *Bioresour Technol.* 278 (2019) 279–286. **IF: 7.539**

1.B: Mikrobiális üzemanyagcellákban található mikrobakonzorciumok 16S amplikon metagenomikai, valamint főkomponens analízissel való vizsgálatával bizonyítottam, hogy az alkalmazott ioncserélő polimer membránok típusa (An-VPA CEM, PSEBS DABCO AEM, Nafion 115 PEM) lényegileg nem befolyásolja a szénfilc anódokon kialakuló elektro-aktív biofilm mikrobaösszetételét („milyenségét”) anaerob inokulumból való adaptáció során.

- Az anódokon található biofilmek nagy relatív abundanciával (45-70 %) tartalmaztak elektro-aktív *Geobacter* baktériumokat, melyek előfordulása az anolitban és az inokulumban elhanyagolható volt (<1 %). Vagyis, az anódfelületi biofilmek jól azonosítható különbségeket mutattak a szuszpendált sejtes (anolit és inokulum) mintákkal összehasonlításban.
- Az egyes anódokon kialakult elektro-aktív biofilmek kapcsán ciklikus voltammetriát alkalmazva azonosításra kerültek a *Geobacter* nemzetségre

jellemző citokróom elektrontranszport rendszerek, melyek az anódok felületét nagyságrendileg 10^{-9} - 10^{-10} mol cm⁻² mértékben borították. A legnagyobb vonatkozó (elektrokémiai aktivitás) értékek a PSEBS DABCO AEM-mal installált mikrobiális üzemanyagcella esetében kerültek dokumentálásra, mely hozzájárult a megnövekedett áramsűrűségek (reakció sebességek) eléréséhez.

Kapcsolódó publikáció: L. Koók, E.D.-L. Quéméner, **P. Bakonyi**, J. Zitka, E. Trably, G. Tóth, L. Pavlovec, Z. Pientka, N. Bernet, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, *Behavior of two-chamber microbial electrochemical systems started-up with different ion-exchange membrane separators*, *Bioresour Technol.* 278 (2019) 279–286. **IF: 7.539**

2. tézispont

2.A: Különböző polimer ioncserélő membránokkal (PSEBS DABCO AEM, Nafion 115 PEM) üzemelő mikrobiális üzemanyagcellák esetében megállapítottam, hogy az anioncserélő (PSEBS DABCO AEM) membrán használata az elérhető áramsűrűség, szubsztrát fajlagos energiakihozatal és töltés kinyerési hatások tekintetében – a szubsztrát (acetát) alkalmazott koncentrációjától (5-15 mM) függetlenül – jobb cella hatékonyság elérését teszi lehetővé.

- A cellák teljes belső ellenállásának vizsgálatával kimutattam, hogy annak egyes komponensei (töltésátlépési ellenállás, membrán+elektrolit ohmikus ellenállás, diffúziós ellenállás) közül a legjelentősebb (nagyságrendileg kétszeresen kedvezőbb) különbségek a diffúziós ellenállás tekintetében adódtak a PSEBS DABCO AEM-t alkalmazó rendszer javára.
- Összességében a közel 40 napig tartó kísérletek során bizonyítottam, hogy a membránok fizikai-kémiai jellemzői, úgymint oxigén átadási tényező, ioncsere kapacitás, ionvezetés, fajlagos ellenállás, valamint vastagság jelentősen megváltoztak az eredeti (használat előtt mért) értékekhez képest, vagyis a membránok mikrobiális üzemanyagcellában való (biológiai) eltömődése idővel várhatóan korlátozza a membránt feladatának megfelelő ellátásában.

Kapcsolódó publikáció: L. Koók, J. Žitka, **P. Bakonyi***, P. Takács, L. Pavlovec, M. Otmar, R. Kurdi, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, *Electrochemical and microbiological insights into the use of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-functionalized anion exchange membrane in microbial fuel cell: A benchmarking study with Nafion, Sep Purif Technol. 237 (2020) 116478. IF: 7.312* (*: levelező szerző)

2.B: A membránok anyagtranszport szempontjából kiemelt fizikai tulajdonságait illetően – saját kísérleti és szakirodalmi adatok tükrében – igazoltam, hogy a mikrobiális üzemanyagcellákban használatos membránok közül azok teszik lehetővé magasabb coulombikus hatások elérését, melyek alacsonyabb oxigén- és acetát átadási tényezőkkel (k_O , k_A) és kisebb vastagság értékekkel rendelkeznek.

- Elsőként mutattam meg, hogy a membránok egyfajta kritikus k_0 -val ($1.8 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) jellemezhetők, mely alatt (kisebb k_0) a mikrobiális üzemanyagcella coulombikus hatásfoka és szubsztrát fajlagos energiakihozatala lineárisan (első rendű kinetikát követve) növekszik, e felett (nagyobb k_0) pedig nullad rendű kinetikával közelíthető csökkenést mutat.

Kapcsolódó publikációk: *P. Bakonyi, L. Koók, G. Kumar, G. Tóth, T. Rózsenberszki, D.D. Nguyen, S.W. Chang, G. Zhen, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, Architectural engineering of bioelectrochemical systems from the perspective of polymeric membrane separators: A comprehensive update on recent progress and future prospects, J Memb Sci. 564 (2018) 508–522. IF: 7.015*

L. Koók, N. Nemestóthy, P. Bakonyi, A. Gölle, T. Rózsenberszki, P. Takács, A. Salekovics, G. Kumar, K. Bélafi-Bakó, On the efficiency of dual-chamber biocatalytic electrochemical cells applying membrane separators prepared with imidazolium-type ionic liquids containing $[\text{NTf}_2]^-$ and $[\text{PF}_6]^-$ anions, Chem Eng J. 324 (2017) 296–302. IF: 6.735

3. tézispont

3.A: Polimer ioncserélő membránok biológiai eltömődését vizsgálva mikrobiális üzemanyagcellában megállapítottam, hogy a felületeiken kialakuló biológiai eltömődési rétegek mikrobiális összetételét főként a beoltására használt anaerob inokulum („hogymivel oltunk be”) határozza meg, míg a membrán típusa (PSEBS SU CEM és Nafion 115 PEM) e tekintetben másodlagos jelentőségű.

- A membránok anód felé néző oldalán kialakult biológiai eltömődési rétegek – a 16S ampikon metagenomikai elemzéséből nyert adatok tanulsága szerint – jelentős részarányban tartalmaztak aerob baktérium fajokat. Ez a tény megerősíti a membránok k_o értékének fontosságára tett korábbi megállapításokat (lásd 2.B tézispont) s egyúttal jelzi, hogy az intenzíven levegőztetett katódter irányából az anaerob anódter irányába átjutó oldott oxigén gáz a membrán felületén egy kellő oxigénellátottsággal rendelkező lokális (mikro)környezetet képes létrehozni ahhoz, hogy ott oxigént fogyasztó mikrobák tudjanak megtelepedni.

Kapcsolódó publikáció: L. Koók, J. Žitka, S. Szakács, T. Rózsenberszki, M. Otmar, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, **P. Bakonyi**, *Efficiency, operational stability and biofouling of novel sulfomethylated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene cation exchange membrane in microbial fuel cells*, *Bioresour Technol.* 333 (2021) 125153. **IF: 11.889**

3.B: A mikrobiális üzemanyagcellákban folytatott vizsgálatok heterogén ioncserélő membránokra való kiterjesztésével bizonyítottam, hogy a membránfelületi eltömődési rétegek mikrobiológiai összetétele függ a membránok oxigén átadási tényezőjének (k_o) értékétől.

- Az anódok felületén kialakuló biofilm mikrobiális összetétele 45-50 napos, acetát szubsztráttal végrehajtott mikrobiális üzemanyagcella kísérleteket követően – a 16S ampikon metagenomikai elemzés alapján – jól azonosítható módon eltért a membrán biológiai eltömődési rétegektől, s ezek az elektródokon lévő mikrobakonzorciumok főkomponens analízissel igazoltan

nem mutattak lényegi eltérést az alkalmazott membrán típusával (Ralex® AMHPES, AMHPP, CMHPES és CMHPP) összefüggésben.

Kapcsolódó publikáció: S. Szakács, L. Koók, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, **P. Bakonyi**, *Studying microbial fuel cells equipped with heterogeneous ion exchange membranes: Electrochemical performance and microbial community assessment of anodic and membrane-surface biofilms*, *Bioresour Technol.* 360 (2022) 127628. **IF: 11.4**

4. tézispont

4.A: Igazoltam, hogy a támasztóréteges ionos folyadék membránokon keresztüli iontranszfer folyamatok befolyásolják a mikrobiális üzemanyagcella viselkedését, hatékonyságát.

- [bmim][NTF₂] imidazolium-típusú ionos folyadékkal készült támasztóréteges ionos folyadék membrán (SILM) alkalmazása esetében a referenciaként szolgáló Nafionnal összevetésben magasabb elektrokémiai hatékonyság (pl. szubsztrát fajlagos energiakihozatal) elérése volt lehetséges az alacsonyabb szerves anyag terhelés mellett működtetett mikrobiális üzemanyagcellában.
- [bmim][PF₆] ionos folyadékkal készült SILM esetén – az 1. tézispontban a polimer membránokra igazoltakkal azonos módon – megállapítottam, hogy a katódos potenciálvesztesség jelentősen alacsonyabb volt a Nafion membránnal működtetett mikrobiális üzemanyagcellával összehasonlítva.

Kapcsolódó publikációk: L. Koók, N. Nemestóthy, **P. Bakonyi**, G. Zhen, G. Kumar, X. Lu, L. Su, G.D. Saratale, S.H. Kim, L. Gubicza, *Performance evaluation of microbial electrochemical systems operated with Nafion and supported ionic liquid membranes*, *Chemosphere*. 175 (2017) 350–355. **IF: 4.427**

L. Koók, B. Kaufer, **P. Bakonyi***, T. Rózsenberszki, I. Rivera, G. Buitrón, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, *Supported ionic liquid membrane based on [bmim][PF₆] can be a promising separator to replace Nafion in microbial fuel cells and improve energy recovery: A comparative process evaluation*, *J Memb Sci*. 570–571 (2019) 215–225. **IF: 7.183** (*: levelező szerző)

4.B: Saját kísérleti és szakirodalmi adatok alapján elsőként tettem javaslatot a víz mikroklaszterek segítségével lezajló proton transzfer mechanizmusra [hmim][PF₆] ionos folyadékkal készült támasztóréteges ionos folyadék membrán (SILM) tekintetében.

- Meghatároztam a [bmim][NTF₂] és [hmim][PF₆] ionos folyadékkal készült SILM és Nafion membránok protonátadási tényezőit (k_{H^+}), valamint a proton diffúziós együtthatókat (D_{H^+}). A [hmim][PF₆]-SILM esetében a membránon keresztüli protonátadás – a H^+ ionos folyadékra és vízre vonatkozó diffúziós

együtthatóinak jó egyezősége következtében – feltehetőleg víz mikroklaszterek segítségével megy végbe.

- Kronopotenciometriás módszerrel megállapítottam továbbá, hogy híg (0.05-0.1 M) elektrolit (KCl) oldatokban – melyek a mikrobiális üzemanyagcellákban uralkodó viszonyokat jól reprezentálják – a [bmim][PF₆]-SILM és a Nafion membrán ionos vezetése között nem voltak érdemben mérhető különbségek. Mindezek alapján a SILM egy figyelmet s további kutatást érdemlő, alternatív membránfejlesztési irányvonalnak tekinthető.

Kapcsolódó publikáció: L. Koók, P. Lajtai-Szabó, **P. Bakonyi***, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, *Investigating the proton and ion transfer properties of supported ionic liquid membranes prepared for bioelectrochemical applications using hydrophobic imidazolium-type ionic liquids*, *Membranes (Basel)*. 11 (2021) 359. **IF: 4.562** (*: levelező szerző)

5. tézispont

5.A: Mikrokristályos cellulóz és [bmim][Cl] ionos folyadék felhasználásával ionogél membránt állítottam elő, majd karakterizáltam és elsőként alkalmaztam mikrobiális üzemanyagcellában.

- Az ionogél membrán a Nafionénál kedvezőbb k_o és ionos vezetés tulajdonságokkal, de nagyságrendileg kedvezőtlenebb (nagyobb) szubsztrát (acetát) átadási tényezővel (k_s) rendelkezik.
- Megállapítottam, hogy az ionogél membránt tartalmazó mikrobiális üzemanyagcella – összefüggésben 25%-kal nagyobb teljes belső ellenállásával – szignifikánsan alacsonyabb fajlagos energiakihozatalt ért el. A megnövekedett belső ellenállást okozhatta – a membrán nagyobb k_s értékének egyik folyamányaként – a cella katód oldali térrészén megjelenő biológiai eltömődés, mely érintette mind az ionogél membrán katód felé néző oldalát, mind magát a katódot.

Kapcsolódó publikáció: S. Szakács, E.O. Martínez, L. Koók, G.M. Santos, J.T. Alarcon, D. Jeison, Z. Pientka, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, **P. Bakonyi***. *Biofouling-focused assessment of a novel, cellulose-based ionogel membrane applied in a microbial fuel cell. Bioresour Technol Rep.* 26 (2024) 101817. (*: levelező szerző)

5.B: A cellulóz-[bmim][Cl] alapú ionogél vagy Nafion membránt alkalmazó mikrobiális üzemanyagcellákban lévő elektród- és membránfelületi biofilmek 16S amplikon metagenomikai elemzése alapján lényegi különbségeket mutattam ki a vonatkozó mikrobakonzorciumok összetételében.

- Az ionogél membrán anód-irányú felületén számottevő relatív abundanciával (>23 %) azonosítottam a *Clostridium termitidis*, cellulóz-bontó baktériumot. E mikroba jelenléte arra utalhat, hogy az ionogél membrán integritása – annak jelentős cellulóz-tartalma révén – biológiai degradáció által idővel sérülhetett, s a membrán szerkezetének e mechanizmus általi változása eredményezhette a mikrobiális üzemanyagcella katódterében is megjelenő biológiai eltömődést (biofouling).

Kapcsolódó publikáció: S. Szakács, E.O. Martínez, L. Koók, G.M. Santos, J.T. Alarcon, D. Jeison, Z. Pientka, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, **P. Bakonyi***. *Biofouling-*

bakonyipeter85_269_24

focused assessment of a novel, cellulose-based ionogel membrane applied in a microbial fuel cell. Bioresour Technol Rep. 26 (2024) 101817. (: levelező szerző)*

8. Kitekintés, lehetséges fejlesztési irányok

A mikrobiális elektrokémiai technológiák kutatása magyarországi viszonylatban is több helyen azonosítható, s összességében eme portfólióban találkozhatunk – a már értekezésemben bemutatott membrán-központú fejlesztések mellett – az elektródok, mikrobák és újszerű applikációs lehetőségek (pl. bioszenzorika) területeivel [91–95], melyek mind jól illeszkednek a nemzetközi trendekbe. Elmondható továbbá, hogy szakmai műhelytől függetlenül a vonatkozó munkák elsősorban alacsony technológiai érettségi skálán (TRL 2-3) valósultak meg eddig, vagyis a jövőbeli fejlesztéseknek kulcskérdése lesz az alapkutatások keretében megszerzett új ismeretanyag átültetése és alkalmazása olyan rendszerekbe, melyek mindinkább validálhatók laborkörnyezeten kívül is, dinamikus, valós ipari körülmények között. Ezen az úton foglalkozni kell egyrészt a megfelelő architektúrájú cellák tervezésével („jó” bioelektrokémiai cellákat kell tudni építeni a megfelelő biotikus és abiotikus komponensekből), másrészt pedig a méretnövelés és az alkalmazhatóság kérdéseivel. Így, a bioelektrokémiai cellák megfelelő tervezése, a biológiai- és anyagtranszfer szempontokat egyaránt figyelembe vevő cella struktúra kialakítások eredményeként meg kell célozni az áram- és teljesítménysűrűségek, konverzió, valamint működési stabilitás egyidejű növelését, s a méretnövelést is szem előtt tartva ezt elsősorban cellaköteg (stack) elrendezésben lesz célszerű megtenni az individuálisan elérhető cellateljesítmény felszorzásával. Az eddigi gyakorlat alapján az látszik, hogy az ipari léptékű alkalmazást a moduláris, cellaköteg elrendezésű rendszerekkel közelítik [96–98] illetve valósítják meg, példaként említhető az USA-ban és Európában is jelen lévő Aquacycl vállalat konténeres bioelektrokémiai szennyvízkezelési megoldása (<https://aquacycl.com/>). A mikrobiális üzemanyagcellák s a belőlük, mint alap technológiai séma megfelelő módosításokkal kialakítható cellák jövőbeli várható alkalmazhatósági területei között azonosíthatjuk a (szerves) szennyezőanyag eltávolítás/átalakítás mellett a H_2 termelést [99,100], CO_2 -alapú szintézist [101,102], nutrien visszanyerést (pl. N- és P) [103,104], sótalanítást [105,106], bioszenzorikát (pl. vízminőség monitorozás) [107,108], valamint autonóm (kis teljesítmény igényű) berendezések energiaellátása (pl. robotikában, vezeték nélküli szenzorok működtetésében, USB-n keresztüli akkumulátor töltés) [109].

9. Irodalomjegyzék

- [1] M.C. Potter, Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds, *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 84 (1911) 260–276. <https://doi.org/10.1098/rspb.1911.0073>.
- [2] György Inzelt, *Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei I.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999.
- [3] C. Munoz-Cupa, Y. Hu, C. Xu, A. Bassi, An overview of microbial fuel cell usage in wastewater treatment, resource recovery and energy production, *Science of the Total Environment* 754 (2021) 142429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142429>.
- [4] M. Lu, S.F.Y. Li, Cathode Reactions and Applications in Microbial Fuel Cells: A Review, *Crit Rev Environ Sci Technol* 42 (2012) 2504–2525. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.592744>.
- [5] L. Koók, *Ionos folyadék alapú membránok szerepe bioelektrokémiai rendszerek hatékonyságnövelésében*, PhD thesis, Pannon Egyetem, 2022.
- [6] B.E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, Microbial fuel cells: Methodology and technology, *Environ Sci Technol* 40 (2006) 5181–5192. <https://doi.org/10.1021/es0605016>.
- [7] 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* 140 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2021.107749>.
- [8] M. Zhou, M. Chi, J. Luo, H. He, T. Jin, An overview of electrode materials in microbial fuel cells, *J Power Sources* 196 (2011) 4427–4435. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.012>.
- [9] A. Pareek, S.V. Mohan, Progress in development of electrode materials in microbial fuel cells, in: *Bioelectrochemical Interface Engineering*, 2019: pp. 165–186. <https://doi.org/10.1002/9781119611103.ch10>.

- [10] J. Wei, P. Liang, X. Huang, Recent progress in electrodes for microbial fuel cells, *Bioresour Technol* 102 (2011) 9335–9344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.019>.
- [11] A. Baudler, I. Schmidt, M. Langner, A. Greiner, U. Schröder, Does it have to be carbon? Metal anodes in microbial fuel cells and related bioelectrochemical systems, *Energy Environ Sci* 8 (2015) 2048–2055. <https://doi.org/10.1039/c5ee00866b>.
- [12] D. Pocaznoi, A. Calmet, L. Etcheverry, B. Erable, A. Bergel, Stainless steel is a promising electrode material for anodes of microbial fuel cells, *Energy Environ Sci* 5 (2012) 9645–9652. <https://doi.org/10.1039/c2ee22429a>.
- [13] A. Dumitru, K. Scott, Anode materials for microbial fuel cells, in: *Microbial Electrochemical and Fuel Cells*, Elsevier, 2016: pp. 117–152. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-375-1.00004-6>.
- [14] G. Palanisamy, H.-Y. Jung, T. Sadhasivam, M.D. Kurkuri, S.C. Kim, S.-H. Roh, A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: Processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes, *J Clean Prod* 221 (2019) 598–621. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.172>.
- [15] C. Santoro, K. Artyushkova, I. Gajda, S. Babanova, A. Serov, P. Atanassov, J. Greenman, A. Colombo, S. Trasatti, I. Ieropoulos, P. Cristiani, Cathode materials for ceramic based microbial fuel cells (MFCs), *Int J Hydrogen Energy* 40 (2015) 14706–14715. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.054>.
- [16] Z. He, L.T. Angenent, Application of Bacterial Biocathodes in Microbial Fuel Cells, *Electroanalysis* 18 (2006) 2009–2015. <https://doi.org/10.1002/elan.200603628>.
- [17] L. Huang, J.M. Regan, X. Quan, Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells, *Bioresour Technol* 102 (2011) 316–323. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.096>.
- [18] S.F.N. Rusli, M.H. Abu Bakar, K.S. Loh, M.S. Mastar, Review of high-performance biocathode using stainless steel and carbon-based materials in Microbial Fuel Cell for electricity and water treatment, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 30772–30787. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.145>.

- [19] H.L. Song, Y. Zhu, J. Li, Electron transfer mechanisms, characteristics and applications of biological cathode microbial fuel cells – A mini review, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2019) 2236–2243. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.008>.
- [20] Emily Davenport, Inland Northwest Micrograph Contest, (2014).
- [21] X. Xie, M. Ye, P.-C. Hsu, N. Liu, C.S. Criddle, Y. Cui, Microbial battery for efficient energy recovery, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110 (2013) 15925–15930. <https://doi.org/10.1073/pnas.1307327110>.
- [22] Y. Cao, H. Mu, W. Liu, R. Zhang, J. Guo, M. Xian, H. Liu, Electricigens in the anode of microbial fuel cells: pure cultures versus mixed communities, *Microb Cell Fact* 18 (2019) 39. <https://doi.org/10.1186/s12934-019-1087-z>.
- [23] U. Schröder, Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2619–2629. <https://doi.org/10.1039/B703627M>.
- [24] B.E. Logan, J.M. Regan, Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells, *Trends Microbiol* 14 (2006) 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2006.10.003>.
- [25] Y. Liu, F. Harnisch, K. Fricke, R. Sietmann, U. Schröder, Improvement of the anodic bioelectrocatalytic activity of mixed culture biofilms by a simple consecutive electrochemical selection procedure, *Biosens Bioelectron* 24 (2008) 1006–1011. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.08.001>.
- [26] R. Cardeña, J. Žitka, L. Koók, P. Bakonyi, L. Pavlovec, M. Otmar, N. Nemestóthy, G. Buitrón, Feasibility of quaternary ammonium and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-functionalized anion-exchange membranes for biohydrogen production in microbial electrolysis cells, *Bioelectrochemistry* 133 (2020) 107479. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107479>.
- [27] L. Koók, G. Dörgő, P. Bakonyi, T. Rózsenszki, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, J. Abonyi, Directions of membrane separator development for microbial fuel cells: A retrospective analysis using frequent itemset mining and descriptive statistical approach, *J Power Sources* 478 (2020) 229014. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229014>.

- [28] P. Bakonyi, L. Koók, G. Kumar, G. Tóth, T. Rózsenberszki, D.D. Nguyen, S.W. Chang, G. Zhen, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, Architectural engineering of bioelectrochemical systems from the perspective of polymeric membrane separators: A comprehensive update on recent progress and future prospects, *J Memb Sci* 564 (2018) 508–522. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.051>.
- [29] J. Winfield, I. Gajda, J. Greenman, I. Ieropoulos, A review into the use of ceramics in microbial fuel cells, *Bioresour Technol* 215 (2016) 296–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.135>.
- [30] M. Oliot, S. Galier, H.R. de Balmann, A. Bergel, Ion transport in microbial fuel cells: Key roles, theory and critical review, *Appl Energy* 183 (2016) 1682–1704. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.043>.
- [31] T.H.J.A. Sleutels, A. ter Heijne, P. Kuntke, C.J.N. Buisman, H.V.M. Hamelers, Membrane Selectivity Determines Energetic Losses for Ion Transport in Bioelectrochemical Systems, *ChemistrySelect* 2 (2017) 3462–3470. <https://doi.org/10.1002/slct.201700064>.
- [32] L. Koók, P. Bakonyi, F. Harnisch, J. Kretzschmar, K.-J. Chae, G. Zhen, G. Kumar, T. Rózsenberszki, G. Tóth, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, Biofouling of membranes in microbial electrochemical technologies: Causes, characterization methods and mitigation strategies, *Bioresour Technol* 279 (2019) 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.001>.
- [33] S.A. Patil, S. Gildemyn, D. Pant, K. Zengler, B.E. Logan, K. Rabaey, A logical data representation framework for electricity-driven bioproduction processes, *Biotechnol Adv* 33 (2015) 736–744. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.03.002>.
- [34] Z. Ge, Z. He, Long-term performance of a 200 liter modularized microbial fuel cell system treating municipal wastewater: Treatment, energy, and cost, *Environ Sci (Camb)* 2 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6ew00020g>.
- [35] I. Chakraborty, S. Das, B.K. Dubey, M.M. Ghangrekar, Novel low cost proton exchange membrane made from sulphonated biochar for application in microbial fuel cells, *Mater Chem Phys* 239 (2020) 122025. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122025>.

- [36] L. Gubicza, NEM KONVENCIONÁLIS KÖZEGBEN LEJÁTSZÓDÓ ENZIMKATALITIKUS ÉSZTEREZÉSI REAKCIÓK VIZSGÁLATA, MTA doktori értekezés, Pannon Egyetem, 2008.
- [37] N. Nemestóthy, Membrános gázszeperáció, MTA doktori értekezés, 2023.
- [38] N. V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150. <https://doi.org/10.1039/B006677J>.
- [39] G. Kaur, H. Kumar, M. Singla, Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review, *J Mol Liq* 351 (2022) 118556. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118556>.
- [40] M. Jebur, A. Sengupta, Y.-H. Chiao, M. Kamaz, X. Qian, R. Wickramasinghe, Pi electron cloud mediated separation of aromatics using supported ionic liquid (SIL) membrane having antibacterial activity, *J Memb Sci* 556 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.064>.
- [41] F.J. Hernández-Fernández, A. Pérez de los Ríos, F. Mateo-Ramírez, C. Godínez, L.J. Lozano-Blanco, J.I. Moreno, F. Tomás-Alonso, New application of supported ionic liquids membranes as proton exchange membranes in microbial fuel cell for waste water treatment, *Chemical Engineering Journal* 279 (2015) 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.036>.
- [42] Y. Zhu, Y. Guo, K. Cao, S. Zeng, G. Jiang, Y. Liu, W. Cheng, W. Bai, X. Weng, W. Chen, D. Zhao, H. Yu, G. Yu, A general strategy for synthesizing biomacromolecular ionogel membranes via solvent-induced self-assembly, *Nature Synthesis* 2 (2023) 864–872. <https://doi.org/10.1038/s44160-023-00315-5>.
- [43] C. Hopson, M.M. Villar-Chavero, J.C. Domínguez, M.V. Alonso, M. Olié, F. Rodriguez, Cellulose ionogels, a perspective of the last decade: A review, *Carbohydr Polym* 274 (2021) 118663. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118663>.
- [44] X. Tang, K. Guo, H. Li, Z. Du, J. Tian, Microfiltration membrane performance in two-chamber microbial fuel cells, *Biochem Eng J* 52 (2010) 194–198. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2010.08.007>.
- [45] S. Kondaveeti, R. Kakarla, H.S. Kim, B. goon Kim, B. Min, The performance and long-term stability of low-cost separators in single-chamber bottle-type microbial fuel

cells, *Environmental Technology* (United Kingdom) 39 (2018) 288–297. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1299223>.

[46] M. Mashkour, M. Rahimnejad, M. Mashkour, F. Soavi, Increasing bioelectricity generation in microbial fuel cells by a high-performance cellulose-based membrane electrode assembly, *Appl Energy* 282 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116150>.

[47] C. Vilela, A.C.Q. Silva, E.M. Domingues, G. Gonçalves, M.A. Martins, F.M.L. Figueiredo, S.A.O. Santos, C.S.R. Freire, Conductive polysaccharides-based proton-exchange membranes for fuel cell applications: The case of bacterial cellulose and fucoidan, *Carbohydr Polym* 230 (2020) 115604. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115604>.

[48] A.K. Mallik, Md. Shahruzzaman, A. Zaman, S. Biswas, T. Ahmed, Md.N. Sakib, P. Haque, M.M. Rahman, Fabrication of polysaccharide-based materials using ionic liquids and scope for biomedical use, in: *Functional Polysaccharides for Biomedical Applications*, Elsevier, 2019: pp. 131–171. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102555-0.00004-2>.

[49] A. Takada, J. Kadokawa, Fabrication and Characterization of Polysaccharide Ion Gels with Ionic Liquids and Their Further Conversion into Value-Added Sustainable Materials, *Biomolecules* 5 (2015) 244–262. <https://doi.org/10.3390/biom5010244>.

[50] J. Žitka, M. Bleha, J. Schauer, B. Galajdová, M. Paidar, J. Hnát, K. Bouzek, Ion exchange membranes based on vinylphosphonic acid-co-acrylonitrile copolymers for fuel cells, *Desalination Water Treat* 56 (2015) 3167–3173. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.980971>.

[51] L. Koók, J. Žitka, S. Szakács, T. Rózsenberszki, M. Otmar, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, P. Bakonyi, Efficiency, operational stability and biofouling of novel sulfomethylated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene cation exchange membrane in microbial fuel cells, *Bioresour Technol* 333 (2021) 125153. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125153>.

[52] L. Koók, J. Žitka, P. Bakonyi, P. Takács, L. Pavlovec, M. Otmar, R. Kurdi, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, Electrochemical and microbiological insights into the use of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-functionalized anion exchange membrane in

microbial fuel cell: A benchmarking study with Nafion, *Sep Purif Technol* 237 (2020) 116478. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116478>.

[53] S. Szakács, L. Koók, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, P. Bakonyi, Studying microbial fuel cells equipped with heterogeneous ion exchange membranes: Electrochemical performance and microbial community assessment of anodic and membrane-surface biofilms, *Bioresour Technol* 360 (2022) 127628. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127628>.

[54] H. Sun, M. Yu, Z. Li, S. Almheiri, A Molecular Dynamic Simulation of Hydrated Proton Transfer in Perfluorosulfonate Ionomer Membranes (Nafion 117), *J Chem* 2015 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2015/169680>.

[55] L. Koók, P. Lajtai-Szabó, P. Bakonyi, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, Investigating the proton and ion transfer properties of supported ionic liquid membranes prepared for bioelectrochemical applications using hydrophobic imidazolium-type ionic liquids, *Membranes (Basel)* 11 (2021) 359. <https://doi.org/10.3390/membranes11050359>.

[56] J. Kadokawa, M. Murakami, Y. Kaneko, A facile preparation of gel materials from a solution of cellulose in ionic liquid, *Carbohydr Res* 343 (2008) 769–772. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.01.017>.

[57] L. Szabó, R. Milotskyi, G. Sharma, K. Takahashi, Cellulose processing in ionic liquids from a materials science perspective: turning a versatile biopolymer into the cornerstone of our sustainable future, *Green Chemistry* 25 (2023) 5338–5389. <https://doi.org/10.1039/D2GC04730F>.

[58] J.R. Kim, S. Cheng, S.E. Oh, B.E. Logan, Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells, *Environ Sci Technol* 41 (2007) 1004–1009. <https://doi.org/10.1021/es062202m>.

[59] Y. Tanaka, *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications: Second Edition*, 2015. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-12870-X>.

[60] J. Schauer, J. Hnát, L. Brožová, J. Žitka, K. Bouzek, Heterogeneous anion-selective membranes: Influence of a water-soluble component in the membrane on the morphology and ionic conductivity, *J Memb Sci* 401–402 (2012) 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.01.038>.

- [61] L. Koók, B. Kaufer, P. Bakonyi, T. Rózsenberszki, I. Rivera, G. Buitrón, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, Supported ionic liquid membrane based on [bmim][PF₆] can be a promising separator to replace Nafion in microbial fuel cells and improve energy recovery: A comparative process evaluation, *J Memb Sci* 570–571 (2019) 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.063>.
- [62] K. Fricke, F. Harnisch, U. Schröder, On the use of cyclic voltammetry for the study of anodic electron transfer in microbial fuel cells, *Energy Environ Sci* 1 (2008) 144–147. <https://doi.org/10.1039/b802363h>.
- [63] I.T. Jolliffe, J. Cadima, Principal component analysis: a review and recent developments, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 374 (2016) 20150202. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0202>.
- [64] E. LaBelle, D.R. Bond, Cyclic voltammetry for the study of microbial electron transfer at electrodes, in: *Bio-Electrochemical Systems: From Extracellular Electron Transfer to Biotechnological Application*, 2010: pp. 137–148.
- [65] X. Zhu, M.D. Yates, B.E. Logan, Set potential regulation reveals additional oxidation peaks of *Geobacter sulfurreducens* anodic biofilms, *Electrochem Commun* 22 (2012) 116–119. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.06.013>.
- [66] E. Marsili, J.B. Rollefson, D.B. Baron, R.M. Hozalski, D.R. Bond, Microbial biofilm voltammetry: Direct electrochemical characterization of catalytic electrode-attached biofilms, *Appl Environ Microbiol* 74 (2008) 7329–7337. <https://doi.org/10.1128/AEM.00177-08>.
- [67] H. Liu, S. Cheng, B.E. Logan, Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell, *Environ Sci Technol* 39 (2005) 658–662. <https://doi.org/10.1021/es048927c>.
- [68] L. Koók, N. Nemestóthy, P. Bakonyi, A. Gölle, T. Rózsenberszki, P. Takács, A. Salekovics, G. Kumar, K. Bélafi-Bakó, On the efficiency of dual-chamber biocatalytic electrochemical cells applying membrane separators prepared with imidazolium-type ionic liquids containing [NTf₂][–] and [PF₆][–] anions, *Chemical Engineering Journal* 324 (2017) 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.022>.

- [69] L. Koók, N. Nemestóthy, P. Bakonyi, G. Zhen, G. Kumar, X. Lu, L. Su, G.D. Saratale, S.H. Kim, L. Gubicza, Performance evaluation of microbial electrochemical systems operated with Nafion and supported ionic liquid membranes, *Chemosphere* 175 (2017) 350–355. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.055>.
- [70] J. Koryta, Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 194 (1985) 169–170. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(85\)87018-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(85)87018-2).
- [71] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, *Chem Phys Lett* 244 (1995) 456–462. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00905-J](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00905-J).
- [72] P. Bakonyi, L. Koók, T. Rózsenberszki, G. Tóth, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, Development and Application of Supported Ionic Liquid Membranes in Microbial Fuel Cell Technology: A Concise Overview, *Membranes (Basel)* 10 (2020) 16. <https://doi.org/10.3390/membranes10010016>.
- [73] M. Gomez-Flores, G. Nakhla, H. Hafez, Hydrogen production and microbial kinetics of *Clostridium termitidis* in mono-culture and co-culture with *Clostridium beijerinckii* on cellulose, *AMB Express* 7 (2017). <https://doi.org/10.1186/s13568-016-0256-2>.
- [74] P. Hethener, A. Brauman, J.-L. Garcia, *Clostridium termitidis* sp. nov., a Cellulolytic Bacterium from the Gut of the Wood-feeding Termite, *Nasutitermes lujae*, *Syst Appl Microbiol* 15 (1992) 52–58. [https://doi.org/10.1016/S0723-2020\(11\)80138-4](https://doi.org/10.1016/S0723-2020(11)80138-4).
- [75] I.H. Alsohaimi, M. Kumar, M.S. Algamdi, M.A. Khan, K. Nolan, J. Lawler, Antifouling hybrid ultrafiltration membranes with high selectivity fabricated from polysulfone and sulfonic acid functionalized TiO₂ nanotubes, *Chemical Engineering Journal* 316 (2017) 573–583. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.001>.
- [76] L. Koók, L.F.M. Rosa, F. Harnisch, J. Žitka, M. Otmar, N. Nemestóthy, P. Bakonyi, J. Kretzschmar, Functional stability of novel homogeneous and heterogeneous cation exchange membranes for abiotic and microbial electrochemical technologies, *J Memb Sci* 658 (2022) 120705. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120705>.

- [77] V. Meylani, E. Surahman, A. Fudholi, W.H. Almalki, N. Ilyas, R.Z. Sayyed, Biodiversity in microbial fuel cells: Review of a promising technology for wastewater treatment, *J Environ Chem Eng* 11 (2023) 109503. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109503>.
- [78] P. Cristiani, A. Franzetti, I. Gandolfi, E. Guerrini, G. Bestetti, Bacterial DGGE fingerprints of biofilms on electrodes of membraneless microbial fuel cells, *Int Biodeterior Biodegradation* 84 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.05.040>.
- [79] C. Teyssier, H. Marchandin, H. Jean-Pierre, A. Masnou, G. Dusart, E. Jumas-Bilak, *Ochrobactrum pseudintermedium* sp. nov., a novel member of the family Brucellaceae, isolated from human clinical samples, *Int J Syst Evol Microbiol* 57 (2007) 1007–1013. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.64416-0>.
- [80] X. Yan, Q. Du, Q. Mu, L. Tian, Y. Wan, C. Liao, L. Zhou, Y. Yan, N. Li, B.E. Logan, X. Wang, Long-Term Succession Shows Interspecies Competition of *Geobacter* in Exoelectrogenic Biofilms, *Environ Sci Technol* 55 (2021) 14928–14937. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03010>.
- [81] <https://bacdiver.dsmz.de/strain/504>, (n.d.).
- [82] B. Steinhaus, M.L. Garcia, A.Q. Shen, L.T. Angenent, A Portable Anaerobic Microbioreactor Reveals Optimum Growth Conditions for the Methanogen *Methanosaeta concilii*, *Appl Environ Microbiol* 73 (2007) 1653–1658. <https://doi.org/10.1128/AEM.01827-06>.
- [83] <https://bacdiver.dsmz.de/strain/17074>, (n.d.).
- [84] Y.-J. Kim, M.K. Kim, H.-Y. Weon, H.-B. Kim, D.-C. Yang, *Hydrogenophaga temperata* sp. nov., a betaproteobacterium isolated from compost in Korea, *J Gen Appl Microbiol* 56 (2010) 419–425. <https://doi.org/10.2323/jgam.56.419>.
- [85] Z. Liu, N.-U. Frigaard, K. Vogl, T. Iino, M. Ohkuma, J. Overmann, D.A. Bryant, Complete Genome of *Ignavibacterium album*, a Metabolically Versatile, Flagellated, Facultative Anaerobe from the Phylum Chlorobi, *Front Microbiol* 3 (2012). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00185>.
- [86] J.A. Mohite, S.S. Manvi, K. Pardhi, K. Khatri, R.A. Bahulikar, M.C. Rahalkar, Thermotolerant methanotrophs belonging to the *Methylocaldum* genus dominate the methanotroph communities in biogas slurry and cattle dung: A culture-based study

from India, Environ Res 228 (2023) 115870. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115870>.

[87] <https://bacdiv.dsmz.de/strain/11864>, (n.d.).

[88] S.-Y. Lin, F.-T. Shen, L.-S. Young, Z.-L. Zhu, W.-M. Chen, C.-C. Young, *Azospirillum formosense* sp. nov., a diazotroph from agricultural soil, Int J Syst Evol Microbiol 62 (2012) 1185–1190. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.030585-0>.

[89] <https://bacdiv.dsmz.de/strain/10619>, (n.d.).

[90] E.A. Assih, A.S. Ouattara, S. Thierry, J.-L. Cayol, M. Labat, H. Macarie, *Stenotrophomonas acidaminiphila* sp. nov., a strictly aerobic bacterium isolated from an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor., Int J Syst Evol Microbiol 52 (2002) 559–568. <https://doi.org/10.1099/00207713-52-2-559>.

[91] G.M. Tardy, B. Lóránt, M. Gyalai-Korpos, V. Bakos, D. Simpson, I. Goryanin, Microbial fuel cell biosensor for the determination of biochemical oxygen demand of wastewater samples containing readily and slowly biodegradable organics, Biotechnol Lett 43 (2021) 445–454. <https://doi.org/10.1007/s10529-020-03050-5>.

[92] D.H. Truong, M.S. Dam, E. Bujna, J. Rezessy-Szabo, C. Farkas, V.N.H. Vi, O. Csernus, V.D. Nguyen, N. Gathergood, L. Friedrich, M. Hafidi, V.K. Gupta, Q.D. Nguyen, In situ fabrication of electrically conducting bacterial cellulose-polyaniline-titanium-dioxide composites with the immobilization of *Shewanella xiamenensis* and its application as bioanode in microbial fuel cell, Fuel 285 (2021) 119259. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119259>.

[93] A. Szöllősi, J.M. Rezessy-Szabó, Á. Hoschke, Q.D. Nguyen, Novel method for screening microbes for application in microbial fuel cell, Bioresour Technol 179 (2015) 123–127. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.12.004>.

[94] N.N. Horváth-Gönczi, Z. Bagi, M. Szuhaj, G. Rákhely, K.L. Kovács, Bioelectrochemical Systems (BES) for Biomethane Production—Review, Fermentation 9 (2023) 610. <https://doi.org/10.3390/fermentation9070610>.

[95] G. Schneider, D. Pásztor, P. Szabó, L. Kőrösi, N.S. Kishan, P.A.R.K. Raju, R.K. Calay, Isolation and Characterisation of Electrogenic Bacteria from Mud Samples, Microorganisms 11 (2023) 781. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11030781>.

- [96] P. Liang, R. Duan, Y. Jiang, X. Zhang, Y. Qiu, X. Huang, One-year operation of 1000-L modularized microbial fuel cell for municipal wastewater treatment, *Water Res* 141 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.066>.
- [97] I.A. Ieropoulos, A. Stinchcombe, I. Gajda, S. Forbes, I. Merino-Jimenez, G. Pasternak, D. Sanchez-Herranz, J. Greenman, Pee power urinal-microbial fuel cell technology field trials in the context of sanitation, *Environ Sci (Camb)* 2 (2016) 336–343. <https://doi.org/10.1039/c5ew00270b>.
- [98] B. Kim, S.V. Mohan, D. Fapyane, I.S. Chang, Controlling Voltage Reversal in Microbial Fuel Cells, *Trends Biotechnol* 38 (2020) 667–678. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2019.12.007>.
- [99] Euntae Yang, Hend Omar Mohamed, Sung-Gwan Park, M. Obaid, Siham Y. Al-Qaradawi, Pedro Castaño, Kangmin Chon, Kyu-Jung Chae, A review on self-sustainable microbial electrolysis cells for electro-biohydrogen production via coupling with carbon-neutral renewable energy technologies, *Bioresour Technol* 320 (2021) 124363.
- [100] Jinyue Jiang, Juan A. Lopez-Ruiz, Yanhong Bian, Dongya Sun, Yuqing Yan, Xi Chen, Junjie Zhu, Harold D. May, Zhiyong Jason Ren, Scale-up and techno-economic analysis of microbial electrolysis cells for hydrogen production from wastewater, *Water Res* 241 (2023) 120139.
- [101] P. Dessì, L. Rovira-Alsina, C. Sánchez, G.K. Dinesh, W. Tong, P. Chatterjee, M. Tedesco, P. Farràs, H.M.V. Hamelers, S. Puig, Microbial electrosynthesis: Towards sustainable biorefineries for production of green chemicals from CO₂ emissions, *Biotechnol Adv* 46 (2021) 107675. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107675>.
- [102] Falk Harnisch, Jörg S. Deutzmann, Santiago T. Boto, Miriam A. Rosenbaum, Microbial electrosynthesis: opportunities for microbial pure cultures, *Trends Biotechnol* 42 (2024) 1035–1047.
- [103] Ganesh Dattatraya Saratale, J. Rajesh Banu, Rosa Anna Nastro, Abudukeremu Kadier, Veeramuthu Ashokkumar, Chyi-How Lay, Ju-Hyeong Jung, Han Seung Shin, Rijuta Ganesh Saratale, K. Chandrasekhar, Bioelectrochemical systems in aid of sustainable biorefineries for the production of value-added products and resource recovery from wastewater: A critical review and future perspectives, *Bioresour Technol* 359 (2022) 127435.

- [104] Asfak Patel, Alka A. Mungray, Arvind Kumar Mungray, Technologies for the recovery of nutrients, water and energy from human urine: A review, *Chemosphere* 259 (2020) 127372.
- [105] Y. Kim, B.E. Logan, Microbial desalination cells for energy production and desalination, *Desalination* 308 (2013) 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.022>.
- [106] A. Al-Mamun, W. Ahmad, M.S. Baawain, M. Khadem, B.R. Dhar, A review of microbial desalination cell technology: Configurations, optimization and applications, *J Clean Prod* 183 (2018) 458–480. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.054>.
- [107] M.M. Gul, K.S. Ahmad, Bioelectrochemical systems: Sustainable bio-energy powerhouses, *Biosens Bioelectron* 142 (2019) 111576. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111576>.
- [108] Y. Cui, B. Lai, X. Tang, Microbial fuel cell-based biosensors, *Biosensors (Basel)* 9 (2019) 92. <https://doi.org/10.3390/bios9030092>.
- [109] Leonard M. Tender, Sam A. Gray, Ethan Groveman, Daniel A. Lowy, Peter Kauffman, Julio Melhado, Robert C. Tyce, Darren Flynn, Rose Petrecca, Joe Dobarro, The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy, *J Power Sources* 179 (2008) 571–575.

10. Az értekezés témájához kapcsolódó további fontos publikációk

(*: levelező szerző)

1. L Koók, T Rózsenszki, N Nemestóthy, K Béla-Bakó, **P Bakonyi**. Bioelectrochemical treatment of municipal waste liquor in microbial fuel cells for energetic valorization. J. Clean. Prod. 112 (2016) 4406-4412. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.116>. IF: 5.715
2. T Rózsenszki, L Koók, **P Bakonyi***, N Nemestóthy, W Logroño, M Pérez, et al. Municipal waste liquor treatment via bioelectrochemical and fermentation ($H_2 + CH_4$) processes: Assessment of various technological sequences. Chemosphere 171 (2017) 692-701. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.114>. IF: 4.427
3. G Zhen, X Lu, G Kumar, **P Bakonyi**, K Xu, Y Zhao, Microbial electrolysis cell platform for simultaneous waste biorefinery and clean electrofuels generation: Current situation, challenges and future perspectives, Prog. Energy Combust. Sci. 63 (2017) 119-145. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.003>. IF: 25.242
4. RG Saratale, K Chandrasekar, M Ackmez, GD Saratale, P Sivagurunathan, Z Guangyin, L Koók, **P Bakonyi**, N Nemestóthy, G Kumar, Bioelectrochemical systems using microalgae – A concise research update, Chemosphere 177 (2017) 35-43. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.132>. IF: 4.427
5. L Koók, N Kanyó, F Dévényi, **P. Bakonyi***, T Rózsenszki, K Béla-Bakó, N Nemestóthy. Improvement of waste-fed bioelectrochemical system performance by selected electro-active microbes: Process evaluation and a kinetic study. Biochem. Eng. J. 137 (2018) 100-107. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.05.020>. IF: 3.371
6. **P Bakonyi**, L Koók, E Keller, K Béla-Bakó, T Rózsenszki, GD Saratale, DD Nguyen, JR Banu, N Nemestóthy. Development of bioelectrochemical systems using various biogas fermenter effluents as inocula and municipal waste liquor as adapting substrate. Bioresour. Technol. 259 (2018) 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.034>. IF: 6.669

7. **P Bakonyi**, J Dharmaraja, S Shobana, L Koók, T Rózsenberszki, N Nemestóthy et al. Leachate valorization in anaerobic biosystems: Towards the realization of waste-to-energy concept via biohydrogen, biogas and bioelectrochemical processes. *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 17278-17296. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.028>. **IF: 4.939**
8. L Koók, **P Bakonyi**, F Harnisch, J Kretzschmar, KJ Chae, G Zhen, G Kumar, T Rózsenberszki, G Tóth, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó, Biofouling of membranes in microbial electrochemical technologies: Causes, characterization methods and mitigation strategies. *Bioresour. Technol.* 279 (2019) 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.001>. **IF: 7.539**
9. S Szakács, **P Bakonyi**, Considerations to approach membrane biofouling in microbial fuel cells, *Hung. J. Ind. Chem.* 48 (2020) 51–53. <https://doi.org/10.33927/hjic-2020-27>
10. L Koók, Gy Dörgő, **P Bakonyi***, T Rózsenberszki, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó, J Abonyi, Directions of membrane separator development for microbial fuel cells: A retrospective analysis using probabilistic Bayesian classification algorithm and descriptive statistical approach *J. Power Sources* 478 (2020) 229014. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229014>. **IF: 9.127**
11. L Koók, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó, **P Bakonyi**. Investigating the specific role of external load on the performance versus stability trade-off in microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* 309 (2020) 123313. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123313>. **IF: 9.642**
12. L Koók, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó, **P Bakonyi**. Treatment of dark fermentative H₂ production effluents by microbial fuel cells: A tutorial review on promising operational strategies and practices. *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 5556-5569. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.084>. **IF: 7.139**
13. 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* 140 (2021) 107749. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2021.107749>. **IF: 5.76**
14. L Koók, LFM Rosa, F Harnisch, J Žitka, M Otmar, N Nemestóthy, **P Bakonyi**, J Kretzschmar. Functional stability of novel homogeneous and

heterogeneous cation exchange membranes for abiotic and microbial electrochemical technologies. J. Membr. Sci 658 (2022) 120705. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120705>. IF: 9.5

15. E Ortega-Martínez, Eduardo, J Toledo-Alarcón, E Fernández, JL Campos, R Oyarzún, C Etchebehere, R Cardeña, A Cabezas, L Koók, **P Bakonyi**, JA Magdalena, E Trably, A review of autotrophic denitrification for groundwater remediation: A special focus on bioelectrochemical reactors, J. Environ. Chem. Eng. 12 (2024) 111552. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111552>. IF: 7.7

Köszönetnyilvánítás

Szerencsés embernek tartom magam, hogy egy olyan közösségben nőhettem fel s válhattam kutatóvá, mely az elmúlt 15-20 év során minden szakmai és emberi háttérrel biztosított ahhoz, hogy akadémia értekezésem jelen formájában elkészülhessen. Csatatunkban külön köszönet illeti Bélafiné Dr. Bakó Katalint (egyetemi tanár), Dr. Nemestóthy Nándort (egyetemi tanár) és Dr. Gubicza Lászlót (professor emeritus), hogy pályámon való elindításomat követően is folyamatosan mentoráltak, ajtjuk mindig nyitva állt bármilyen problémáról legyen is szó és sokszor akkor is hittek a sikerben, mikor én magam kevésbé. Túlzás nélkül, ha Ők nincsenek, ma szinte biztosan nem az akadémiai pályán folytatom tevékenységemet. Továbbá, Kollégáim közül szeretném megköszönni név szerint is Dr. Koók László (adjunktus), Dr. Rózsenberszki Tamás (tudományos munkatárs) és Szakács Szabolcs (PhD hallgató) szüntelen szakmai és baráti támogatását, akikkel együtt sikerült egy olyan kreatív munkahelyi atmoszférát kialakítani, melyben sosem unatkozik az ember. Természetesen, mivel az elmúlt lassan két évtized igazi csapatmunka volt, a disszertációban bemutatott (és be nem mutatott további) eredmények nem jöhettek volna létre a lelkes és tehetséges egyetemi BSc, MSc és PhD hallgatók segítségével és munkája nélkül, közülük szerencsére időközben többen is állandó tagjává váltak kutatócsoportunknak. Külföldi együttműködő partnereim közül külön köszönet illeti Dr. Gopalakrishnan Kumart (University of Stavanger, Yonsei University), akivel PhD hallgató korunk óta töretlen szakmai és baráti kapcsolatot ápolunk s akinek meghatározó szerepe volt a nemzetközi kutatói vérkeringésbe való sikeres beilleszkedésben. Végül, de nem utolsó sorban köszönet a Családomnak (Páromnak, Zsófinak és két nagyszerű Fiamnak, Marcinak és Regőnek), akikből erőt tudtam meríteni a nehéz periódusokban és akik támogattak azon az úton, amely ezen pontig elvezetett.

Veszprém, 2024. december 3.