

Opponensi vélemény

Koók László „**Ionos folyadék alapú membránok szerepe bioelektrokémiai rendszerek hatékonyságnövelésében**” c. PhD értékezéséről

A mikrobiális energiacella (MÜC) technológia a 20. századi szunnyadás után az utóbbi két évtizedben újra intenzív szakaszba lépett, a remélt környezetvédelmi megoldás és a gazdasági előnyei miatt. A technológia elterjedésének számos gátja van, köztük az alkalmazott szelektív membrán teljesítménye, stabilitása és költsége. Ennek alapján Koók László PhD kutatási témáját, amely ionos folyadék alapú membránok (IFM) létrehozásával és MÜC-ben való alkalmazhatóságával foglalkozik, aktuális és fontos fejlesztési munkának tartom, nemcsak alapkutatási, hanem alkalmazott kutatási szempontból is. Véleményem szerint sikeres megvalósítása kétségtelenül jelentősen hozzájárul a tudományos alapismeretek bővítéséhez, valamint a technológia kidolgozásához, optimalizálásához és adaptálhatóságához. A PhD kutatómunka az ország egyik legrangosabb és kiváló minőségű tudományos műhelyében, nevezetesen a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolában készült. A kiválóságot megerősítette a disszertáció is, hiszen az alapját 5 db első szerzős és továbbá 9 db témához szorosan kapcsolódó magas reputációval rendelkező folyóirati közlemény képezi. Szintén nem elhanyagolható tény, hogy a Jelölt összesen 29 db angol nyelvű impakt faktoros közlemény készítésében működött közre aktívan. Gratulálok a nagyon magas színvonalú teljesítményhez.

A dolgozatot már a műhelyvitában is volt szerencsém olvasni és bírálni, így megállapítottam, hogy a műhelyvitán elhangzott kritikák döntő részét a Jelölt már beépítette a jelen változatba. Megjegyzem, hogy a Jelölt igyekezete ellenére még maradt néhány elírási hiba és nem egyértelműen megfogalmazott mondat, de ezek nem zavarok és befolyásolták a dolgozat tudományos, technológiai értékét.

Alaki és formai értékelés

A benyújtott dolgozat összesen 140 sorszámozott oldalból áll és tartalmaz minden információt, fejezeteket (kivonatok, bevezetés, irodalmi áttekintés, célkitűzések, anyagok és módszerek, eredmények és értékelésük, összefoglalások, új tudományos eredmények, felhasznált irodalom) és nyilatkozatokat, amelyeket a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola követelt. A dolgozatban való eligazodásban, navigálásban a tartalomjegyzék és a jelölésjegyzék segítette az olvasókat. Szintén az egyes fejezetekben lévő információk megértéséhez, szemléltetéséhez, világos és informatív ábrák és táblázatok is hozzájárulnak, melyek önmagukban is érthetőek. A dolgozat szerkezete, tagoltsága és stílusa megfelelő. Egyetlen egy észrevételem, hogy nem érdemes 3.1.1 fejezetet decimálni, hiszen ebben a 3.1 fejezetben csupán csak egy alfejezet van. A dolgozat nyelvezete gördülékeny és olvasmányos, kielégíti a tudományos művekkel szemben támasztott követelményeket.

Tartalmi szempontok

Koók László a Bevezetés c. fejezetben emelte ki a mikrobiális üzemanyagcella technológia jelentőségét és alkalmazhatóságát, továbbá az alkalmazott membrán fontosságát és technológiai gátjait. A fejezet végén kijelölte a fejlesztési/tanulmányozandó célokat, amelyek – teljes mértékben egyetértve a Jelölttel – elérésére komplexitásuk miatt több PhD kutatási program megvalósítására lenne szükség.

Az Irodalmi áttekintés c. fejezetben a Jelölt összesen 152 szakirodalmat dolgozott fel, amely egyrésze (39 db) aktuális (current) 2016-ban vagy ezt követően jelent meg. A munkáját is meghatározó témaköröket (energiacella, bioelektrokémiai rendszerek, exoelektrogén mikroorganizmusok, transzportfolyamok, membránok és ionos folyadék) tárt fel. Megállapítom, hogy Jelölt magas színvonalon mutatta be a kutatási munkájának irodalmi háttérét és előzményeit. Szintén jónak tartom a transzportfolyamatok bemutatását és ezen keresztül az energiacella teljesítményét, az alkalmazott membránok fontosságát és változtathatóságát, amely igazán mérnöki feladat és jelentős mérnöki szemléletet igényel. Látható, hogy az egyes bioelektromos rendszerek működésében nemcsak az alkalmazott mikroorganizmus, hanem a membrán is meghatározó tényező lehet. Ezen ismeretek fontosak és hozzájárulnak a Jelölt munkája során keletkezett eredmények megértéséhez.

Az Anyagok és módszerek c. fejezetben a Jelölt korrekten, követhetően, reprodukálhatóan leírta valamennyi, a dolgozat szempontjából lényeges módszert, számítási eljárást. A kiválasztott eljárások, vizsgálati módszerek korszerűek, néhol egyediek és messzemenően szolgálják a kitűzött célok elérését. Jó ötletnek tartom az egész munkafolyamat egy ábrában (2.1 ábra) való összefoglalását a fejezet elején, mely valóban segít az Olvasónak az eligazodásban és az egyes folyamatlemek megértésében. Hiányolom azonban a statisztikai értékelési módszerek leírását és levezetését, továbbá a kísérletek ismétlési számának megadását.

A kutatómunkája során kapott eredményeket az Eredmények és értékelésük c. fejezetben mutatta be és értékelte. Megállapítottam, hogy a Jelöltnek sikerült létrehoznia két fajta (illetve három) ionos folyadékos membránt ([hmim][PF₆], [bmim][NTf₂] és [PVMIm]⁺[NTf₂]⁻), amelyeket sikeresen jellemzett. Bebizonysította, hogy a membrántámasztó réteges ionfolyadékos membránok stabilak, valamint meghatározta az elkészült IFM vastagságát, tömegét és a rögzített IF mennyiségét. A membránokat implementálta az energiacellába és vizsgálta az alkalmasságát két szubsztrátum (glükóz és acetát) használatával. Megállapította, hogy az általa készült IF membránokkal előállított MŰC a glükóz szubsztrátum esetén kisebb áram- és teljesítménysűrűséget adott le a Nafion membránnal készütekhez képest. A helyzet nem egyértelmű az acetát szubsztrátum esetén. Optimalta az acetát koncentrációt és megállapította, hogy 5 mM acetát adja a legjobb hatékonyságot a [bmim][NTf₂] membrán esetén. Annál a vizsgálatnál csupán 3 acetát koncentrációt alkalmazott, nem kevés ez? Nem kellett volna többet megvizsgálni? Miért különböző az acetát koncentráció a két membrán típus között? Megállapítottam, hogy Jelölt fontos eredményeket ért el az egyes membrán transzportfolyamatai (acetát, proton és oxigén) mechanizmusának feltárásában. Megállapította, hogy az IFM-ok esetén rosszabb az acetát transzport tényezője, a [hmim][PF₆] típusú membrán esetén pedig jobb az oxigén és proton transzport tényezője a Nafion membránéhoz képest. Ezek az eredmények hozzájárulnak az előállított membránok alkalmazhatóságának megállapításához.

A Jelölt munkájának meghatározott része az üzemanyagcella fejlesztése. Két különböző geometriájú H-cella típust hozott létre a Nafion 115 és [hmim][PF₆] membránokkal, megvizsgálta a cellák elektrokémiai paramétereit (áramsűrűség, energiakihozatal és energiatermelési sebesség, töltés kinyerési hatásfok) különböző acetát koncentrációnál, valamint a belső ellenállást, a maximális áram- és teljesítménysűrűséget különböző működési időpontoknál. Továbbá megvizsgálta az anódtérben lezajló biofilm képződést és elektrokémiai tulajdonságait, valamint az elektródpotenciálokat. Megállapítom, hogy kiterjedt és mélyreható kísérletek sorozatát valósította meg a Jelölt a PhD munkájában és az elért eredmények teljeskörűen bizonyították az IFM alkalmazási potenciálját. A dolgozat végén a Doktorjelölt egy fejezetben (Kiemelt fejlesztési irányzatok c. fejezet) kiemelte a további fontos elvégzendő kutatási utakat/irányokat (támasztóréteg stabilitása, polimerizált IFM

létrehozása és vizsgálata). Ezek útmutatóul szolgálnak a következő PhD vagy MSc/PhD dolgozatok témáját illetően.

Az Összefoglalás és Summary c. fejezetekben (magyar és angol nyelvű) a Jelölt tömören és megfelelően összegezte az elért eredményeket.

A munka eredményeket a Jelölt a következő 5 tézis pontban foglalta össze, amelyeket megjelent publikációkkal is alátámasztott.

- Megállapította, hogy [bmim][NTf₂] és [bmim][PF₆] ionos folyadékmembránok használata alacsony acetát koncentrációk mellett ($C_{Ac} \leq 5$ mM, limitáló tartomány) alkalmas mikrobiális üzemanyagcellák hatékonyságnövelésére, melynek eredménye nagyobb energia kihozatal, energiatermelési sebesség és töltéskinyerési hatások.
- Közvetlen metabolikus aktivitás (dehidrogenáz enzimaktivitás) méréssel, valamint közvetve ciklikus voltammetriás bioelektrokémiai aktivitásméréssel megmutatta, hogy az ionos folyadékmembrán alkalmazása nem befolyásolja a biofilm kialakulásának lefutását, illetve a biológiai apparátus aktivitását, és membrántípustól függetlenül megegyező redox tulajdonságokkal rendelkező biofilmek alakultak ki az anód felületen.
- A mikrobiális üzemanyagcellák maximális sebességű szubsztrát-lebontási fázisában mért elektródpotenciál értékek mérésén keresztül megállapította, hogy a cellák hatékonysága a katódos potenciálesés mértékével arányos, mely ionos folyadékmembrán ([bmim][PF₆]) alkalmazása mellett kedvezőbb volt. A katódpotenciálok eltérését a membránon keresztül anyagtranszport eltéréseiből fakadó különböző mértékű veszteségekre lehet visszavezetni, mely megállapítást elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérések is alátámasztottak.
- A reaktánsok membránon keresztüli anyagátadási tényezői alapján megállapította, hogy az acetát permeálódása miatti szubsztrátvesztés jelentősen csökkenthető mind [hmim][PF₆], mind [bmim][NTf₂] ionos folyadékot tartalmazó membrán használatával. A töltéskinyerési hatékonyság szempontjából hátrányos oxigénátadás mértéke Nafion-hoz képest csökkenthető volt [bmim][NTf₂] ionos folyadék felhasználásával, míg [hmim][PF₆] esetében az oxigénátadási tényező jelentősen nagyobb volt. Saját adatok és irodalmi adatok alapján meghatározta az oxigénátadási tényező és a mikrobiális üzemanyagcella töltéskinyerési hatékonysága közti kapcsolatot, mely egy kinetikus és telítési szakaszra osztható függvényében.
- A proton anyagátadási és diffúziós tényezők alapján megállapította, hogy mind a [bmim][NTf₂], mind pedig a [hmim][PF₆] ionos folyadékok felhasználásával készült folyadékmembrán kedvezőbb protontranszfer közegként szolgál a Nafion-hoz képest. A proton diffúziós állandók alapján származtatott proton elektromos mobilitás értékek alátámasztották, hogy a protontranszfer [hmim][PF₆] esetén az ionos folyadékon keresztül permeáló víz mikroklasztereken keresztül valósul meg. [bmim][NTf₂] esetén ez kevésbé valószínű, így a proton-ionos folyadék kölcsönhatás eredményezi a Nafion-hoz képest nagyobb proton diffuzivitást.

Ezeket a téziseket kiváló minőségűeknek tartom és elfogadom.

A dolgozathoz tartozik magyar és angolnyelvű tézisfüzet, amely tartalmazza a bevezetést, a módszereket és az új tudományos eredményeket, valamint kapcsolódó publikációkat. Tömör és lényegre törő, így elfogadhatónak tartom.

Kérdéseim:

- Kérem, adjon áttekintést az ionos folyadékmembránokról (alkalmazható ionok, kialakítások, készítési módok, alkalmazási területek stb.)!
- Az ionos folyadékmembránok alkalmazhatók a légkatódos konfigurációjú energiacellánál? Ha ilyen formában nem, akkor mi a véleménye, hogyan tehető használhatóvá?
- A dolgozatában kevés vagy nem esett szó az IFM-k terheléséről (fizikai, mechanikai hatás, kémiai hatás, biológiai hatás stb.), valamint az élettartamról. Önnek mi a véleménye?
- Kutatásaiban főleg acetát szubsztrátumot használva vizsgálta meg az IFM teljesítményét. Ezek mennyire általánosíthatók különböző kommunális és ipari szennyvizekre, esetleg más szubsztrátumra?

Összefoglalás, nyilatkozat

Megállapítom, hogy Koók László PhD kutatásaiban elért eredmények értékesek és hozzájárulnak az ionos folyadékmembránok (IFM) megértéséhez és az energiacellákban/bioelektromos rendszerben való alkalmazhatóságának megállapításához. Továbbá, a Jelölt maximálisan teljesítette a kitűzött célokat. Az általa benyújtott dolgozat PhD szintű műnek minősíthető és nyilvános vitára bocsájtható. A sikeres védés esetén javaslom a PhD fokozat odaítélését.

Gratulálok a szép teljesítményhez!

Budapest, 2022. január 20.

Dr. Nguyen Duc Quang
egyetemi tanár