



Pannon Egyetem
Vegyésmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

**IONOS FOLYADÉK ALAPÚ MEMBRÁNOK SZEREPE
BIOELEKTROKÉMIAI RENDSZEREK
HATÉKONYSÁGNÖVELÉSÉBEN**

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

Készítette:

Koók László
Okleveles vegyésmérnök

Témavezető:

Dr. Bakonyi Péter
Tudományos főmunkatárs



Pannon Egyetem
Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutatócsoport

Veszprém
2021

Bevezetés

Napjainkban már egészen közélről is figyelemmel kísérhetjük a megújuló energiaforrások és technológiák mérsékelt ütemű, de folyamatos térnyerését a különböző ipari szegmensekben. Az egyik legnagyobb volumenű, és többféle káros szennyezőanyag (pl. légköri CO_2) tekintetében legjelentősebb kibocsátású iparág az elektromos energiaszektor, melynek negatív velejárói az emberiség határtalanul növekvő energiaigényével párhuzamosan egyre nagyobb mértékben fejtik ki hatásukat mindennapi életünkre.

A bioelektrokémiai rendszerek a megújuló forrásból történő energia- és értéknövelt komponens-előállítás fenntartható megvalósításának egyik kulcsfontosságú technológiai lehetnek a jövőben. Ennek alapja a rendszerek minél hatékonyabb működtetése, optimalizálása. A reaktorokban az anód- és katódteret elválasztó membránon keresztüli anyagtranszport folyamatok alapvetően meghatározzák a cellák hatékonyságát, a jelenleg alkalmazott protonszelektív membránok pedig több tulajdonságuk miatt is limitálják azt. Az új típusú membránok egyik lehetséges formája ionos folyadékokat (IF) alkalmaz, mint folyékony, de hidrofób anyagtranszfer közeget a membránokban.

A jelen kutatás célja a mikrobiális üzemanyagcellák hatékonyságnövelése érdekében alternatív membránok készítése és alkalmazása. A munkában hidrofób ionos folyadékokból (folyékony szerves sók) támasztóréteges ionos folyadékmembránok készítése és azok üzemanyagcellákban való felhasználása valósult meg. A kutatás során arra kerestük a választ, hogy az ionos folyadékmembránok alkalmasak lehetnek-e mikrobiális üzemanyagcellákban való felhasználásra, azok hatékonyságnövelésére, és amennyiben igen, úgy a hatás milyen ionos folyadék tulajdonságokra és transzport-karakterisztikára vezethető vissza.

Kísérleti módszerek

A kísérletek során $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ és $[\text{hmim}][\text{PF}_6]$ hidrofób ionos folyadékok, valamint mikropórusos PVDF felhasználásával támasztóréteges ionos folyadékmembránokat készítettem, melyeket kétkamrás mikrobiális üzemanyagcellákban használtam fel. A munkában változatos kísérleti módszereket alkalmaztam a hatékonysági mutatók származtatásától az anyagtranszport tényezők meghatározásán keresztül többféle elektrokémiai mérés technikáig.

Új tudományos eredmények

I. Megállapítottam, 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. Az optimális $c_{Ac} = 5$ mM koncentráció mellett:

- (i) az energia kihozatal [bmim][NTf₂] esetében 50 %-kal, míg [bmim][PF₆] esetében 178%-kal haladta meg a Nafion-MÜC értékeit,
- (ii) az energiatermelési sebesség Nafion-MÜC adataihoz képest [bmim][NTf₂] esetében 66 %-kal volt nagyobb, [bmim][PF₆] esetében pedig 3-szoros növekmény volt tapasztalható,
- (iii) a töltéskinyerési hatások [bmim][NTf₂] esetében közel megegyező volt a Nafion-MÜC hatásokkal, [bmim][PF₆] esetében pedig 75%-kal nagyobb CE^* adódott.

II. Közvetlen metabolikus aktivitás (dehidrogenáz enzimaktivitás) méréssel, valamint közvetve ciklikus voltammetriás bioelektrokémiai aktivitásméréssel megmutattam, 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 felületén. Ez alapján az ionos folyadékmembrán használatának hatékonyságnövekedésben való megnyilvánulása nem biológiai tényezők eltéréséből ered.

- (i) a dehidrogenáz enzimaktivitás mérések egyértelműen kimutatták az elektródfelületi metabolikus aktivitás növekedését, valamint a tömbfázisban annak csökkenését.
- (ii) a ciklikus voltammogrammok időbeli alakulása – az enzimes tesztekkel összhangban – időben növekvő elektródfelületi redox aktivitást mutatott, valamint az áramcsúcsok potenciáljai alapján megállapítottam, hogy az anódfelületen membrántípustól független azonos redox rendszerek alakultak ki a biofilmben.
- (iii) a ciklikus voltammogrammok alapján mindkét membrán esetében a biofilmekben való, elektrokémiai aktív mikrobák által szintetizált mediátor diffúziója volt a sebességmeghatározó lépés az anódos folyamatokat tekintve.

III. A mikrobiális üzemanyagcellák maximális sebességű szubsztrát-lebontási fázisában mért elektródpotenciál értékek mérésén keresztül megállapítottam, hogy a cellák hatékonysága a katódos potenciálesés mértékével arányos, mely ionos folyadékmembrán ([bmim][PF₆]) alkalmazása mellett kedvezőbb volt. A katódpotenciálok eltérését a membránon keresztüli anyagtranszport eltéréseiből fakadó különböző mértékű veszteségekre lehet visszavezetni, mely megállapítást elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérések is alátámasztottak.

(i) Az elektródpotenciál mérésekből kiderült, hogy az anódpotenciál mindkét membrán esetében azonos értékre állt be, míg a katódpotenciálok fokozatosan növekvő eltérést mutattak. Az ionos folyadékmembrános cellában a katódos potenciálvesztés az elméleti értékhez képest 345 mV volt, Nafion esetében jelentősen nagyobb, 502 mV veszteség volt megfigyelhető.

(ii) A katódpotenciálok eltérésének időbeli alakulása és mértéke egyenesen arányos volt a cellák aktuális energiatikai hatékonyságával. Mivel a biológiai oldalról nem találtunk minőségi eltérést a két membrán esetében, így egyéb tényező hiányában a membránon keresztüli anyagtranszport tulajdonságaira vezethető vissza a tapasztalt hatékonyságbeli különbség.

(iii) A teljes cellás elektrokémiai impedancia spektrumok alapján megállapítottam, hogy mindkét membrán esetén a diffúziós ellenállás a teljes belső ellenállás domináns komponense, valamint, hogy a diffúziós ellenállás mértéke ionos folyadékmembrán használata mellett alacsonyabbnak bizonyult.

IV. A reaktánsok membránon keresztüli anyagátadási tényezői alapján megállapítottam, 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 meghatároztam az oxigénátadási tényező és a mikrobiális üzemanyagcella töltéskinyerési hatékonysága közti kapcsolatot, mely egy kinetikus és telítési szakszra osztható k_0 függvényében.

(i) Az acetát átadási tényező értéke [bmim][NTf₂] ionos folyadékmembrán esetében 13,4-szer, [hmim][PF₆] esetében pedig 9,3-szor alacsonyabb volt a Nafion-nál tapasztalt értékhez képest. Ez alapján a szubsztrátvesztés az ionos folyadékmembránok használatával csökkenthető.

(ii) [bmim][NTf₂] alkalmazásával a Nafion-hoz képest kisebb mértékű oxigénátadás valósul meg, mely hatással van a MŰC töltéskinyerési hatékonyságára. [hmim][PF₆] esetében – feltehetően az ionos folyadékfázissal elegyedő víz, és abban jelentősebb mértékben oldódó oxigén miatt – a többi membránhoz képest nagyobb oxigénátadási tényezőt figyeltünk meg.

(iii) A töltéskinyerési (és Coulombikus) hatékonyság és az oxigénátadási tényező kapcsolatának vizsgálata alapján k_O értékének szerepe adott membrán esetén egy szűkebb ($k_O \approx 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ értékig terjedő), kinetikus tartományban a legjelentősebb, majd a hatás k_O növelésével csökken (telítési szakasz).

V. A proton anyagátadási és diffúziós tényezők alapján megállapítottam, 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.

(i) [bmim][NTf₂] esetében a Nafion-hoz képest 2-szer nagyobb protonátadási tényező, és 80 %-kal nagyobb diffuzivitás adódott. Ennél az ionos folyadéknál a protontranszfer feltehetően tényleges proton-ionos folyadék kölcsönhatáson alapszik, mivel a víz mikroklaszterekkel való protontranszfert cáfolja a tény, hogy a mért proton diffuzivitások két nagyságrenddel nagyobbak, mint a víz diffúziós állandója [bmim][NTf₂] ionos folyadékban.

(ii) A kiugróan magas protonátadási tényező és diffúziós állandó [hmim][PF₆] esetén megmagyarázható a víz mikroklasztereken keresztül történő protontranszfer mechanizmussal, melyet az Einstein-egyenlet alapján a diffúziós állandók felhasználásával származtatott elektromos mobilitás adatok is alátámasztanak (egyezés a vízben mért irodalmi adatokkal).

Kapcsolódó publikációk

A disszertáció alapját nyújtó publikációk:

- [1] **L Koók**, P Takács, 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* 2021 (11) 359. **(IF: 4,106)**
- [2] 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* 2020 (10) 16. **(IF: 4,106)**
- [3] **L Koók**, B Kaufer, P Bakonyi, T Rózsenberszki, I Rivera, G Buitrón et al. 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. *Journal of Membrane Science* 2019 (570-571) 215-225. **(IF: 7,183)**
- [4] **L Koók**, N Nemestóthy, P Bakonyi, A Gölle, T Rózsenberszki, P Takács, et al. 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* 2017 (324) 296-302. **(IF: 6,735)**
- [5] **L Koók**✉, N Nemestóthy, P Bakonyi, G Zhen, G Kumar, X Lu, et al. Performance evaluation of microbial electrochemical systems operated with Nafion and supported ionic liquid membranes. *Chemosphere* 2017 (175) 350-355. **(IF: 4,432)**

Magyar nyelvű publikációk és könyvfejezetek

- **Koók L**, Bélafiné Bakó K. A mikrobiális elektrokémiai rendszerek legújabb perspektívái - az elektrontól az iparig. *Magyar Kémikusok Lapja* 2019 (2) 53-56.
- Bélafiné Bakó K, **Koók L**. „Mikrobiális üzemanyagcellák” c. magyar nyelvű könyv, 4. Fejezet: Az elektrontranszfer mechanizmusai. Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2016.
- Rózsenberszki T, **Koók L**, Bakonyi P, Nemestóthy N, Bélafiné Bakó K. „Mikrobiális üzemanyagcellák” c. magyar nyelvű könyv, 5. Fejezet: Mikrobiális üzemanyagcellák szerepe a települési szilárd hulladék kezelésénél. Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2016.
- **Koók L**, Nemestóthy N. „Mikrobiális üzemanyagcellák” c. magyar nyelvű könyv, 8. Fejezet: Bioelektrokémiai rendszerek és mérés technikájuk. Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2016.

Angol nyelvű előadások és poszterek

- **L Koók**, J Zitka, R Cardena, P Bakonyi. Case studies on the application of new ion exchange membrane materials for bioelectrochemistry. MelPro 2020 (Csehország), online előadás
- **L Koók**, P Bakonyi, G Tóth, K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy. The Interrelation Between Ion-Exchange Membranes and the Efficiency of Microbial Electrochemical Systems. XXV International Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics 2019 (Írország), poszter előadás
- **L Koók**, P Bakonyi, T Rózsenszki, J Žitka, K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy. Study on microbial electrochemical systems operating with fabricated ion exchange membranes as competitive separators to Nafion. EU-ISMET 2018 (Egyesült Királyság), poszter előadás
- **L Koók**, B Kaufer, T Rózsenszki, P Bakonyi, K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy. Study on the effect of supported [bmim][PF6] ionic liquid and Nafion membranes used in microbial electrochemical cells. Melpro 2018 (Csehország), poszter előadás
- **L Koók**, N Nemestóthy, P Bakonyi, A Gölle, T Rózsenszki, P Takács, et al. On the relationship of energy generation and ionic liquid-based membrane properties in biocatalytic electrochemical systems. ISMET 6 2017 (Portugália), poszter előadás