



Pannon Egyetem
Vegyésmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

**Polimer és ionos folyadék-tartalmú membránok biológiai
eltömődésének vizsgálata mikrobiális üzemanyagcellában**

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

Készítette:

Szakács Szabolcs
Okleveles anyagmérnök

DOI:10.18136/PE.2025.921

Témavezető:

Dr. Bakonyi Péter
Tudományos főmunkatárs



Pannon Egyetem
Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Csoport

Veszprém
2024

Polimer és ionos folyadék-tartalmú membránok biológiai eltömődésének vizsgálata mikrobiális üzemyagcellában

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Tudományok tudományágban

Írta:
Szakács Szabolcs

Témavezető:
Dr. Bakonyi Péter

Elfogadásra javaslom (igen / nem):

.....
(témavezető)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen/nem
(bíráló)

Bíráló neve: igen /nem
(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém,
(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése:

Veszprém,
(az EDHT elnöke)

Kivonat

A mikrobiális üzemanyagcella (MÜC) alkalmas pl.: szennyvízben lévő szerves anyagok oxidálására, mely folyamat során a felszabaduló elektronokat elektromos áram formájában hasznosítani lehet. A MÜC – különösen szennyvíz felhasználás esetén – komplex mikrobiológiai viszonyai következtében a rendszerben alkalmazott membrán felszínén megtelepedő mikrobatelep egy biológiai eltömődési réteget eredményez, mely komoly hatással lehet az adott rendszer tulajdonságaira, teljesítményére.

Ezen eltömődési rétegek fontosságát szem előtt tartva vizsgáltam különféle polimer, valamint ionos folyadékkal készült membránokkal – PSEBS-SU22 kation cserélő membrán; Ralex® AMHPES, AMHPP anion cserélő és CMHPES, CMHPP kation cserélő membránok, saját fejlesztésű cellulóz-alapú ionogél membrán és Nafion-115 mint referencia membrán – működtetett kevert kultúras (anaerob szennyvíziszappal beoltott), acetát szubsztrátot hasznosító két-kamrás mikrobiális üzemanyagcellákat. Vizsgáltam továbbá a cellák hatékonysági és energetikai mutatóikat, valamint elektród- és membránfelületi biofilmjeinek jellegzetességeit metagenomikai főkomponens analízisen keresztül, figyelembe véve a membránok anyagátadási tulajdonságait (pl. oxigén- és szubsztrát átadási tényezők).

Abstract

Microbial fuel cells (MFC) are capable of decomposing organic matter content of for example waste waters and give the opportunity to utilize the electrons released as a result of conversion. In the MFC, especially in cases when a wastewater is treated, biofouling of the membrane applied is a potential threat due to the complex microbial environment and can lead to considerable changes in terms of the operational characteristics of the system.

In this PhD dissertation, mixed culture (wastewater sludge-inoculated), double-chambered MFCs fed by acetate substrate were studied by focusing on the biological fouling of various polymeric and ionic liquid-containing membranes, i.e. PSEBS-SU22 cation exchange membrane; Ralex[®] AMHPES, AMHPP anion- and CMHPES, CMHPP cation exchange membranes, a novel cellulose-based ionogel membrane developed in our group and Nafion-115 for benchmarking.

Several key mass transfer properties of the membranes were determined, such as the oxygen- and substrate mass transfer coefficients and the efficiency of MFCs was evaluated by considering the metagenomic assessment of electrode- and membrane surface biofilms.

抽象的

微生物燃料電池（MFC）は、廃水に含まれる有機物を分解し、その過程で電子を放出し、後でその電子を利用することができます。MFC-特に下水道の場合-とその複雑な微生物環境は、システムで使用される膜の表面にバイオフィアウリングを引き起こし、このバイオフィアウリングはシステムの特性と出力を変化させる可能性がある。

さまざまな高分子膜とイオン液体膜が研究されました。PSEBS-SU22 陽イオン交換膜; Ralex® AMHPES、AMHPP 陰イオン交換膜および CMHPES、CMHPP 陽イオン交換膜、ならびに当社が開発したセルロースベースのイオノゲル膜および Nafion-115 参照膜。

膜 先に述べたもの 酢酸基質を利用した混合培養（嫌気性汚泥植菌）2 室型微生物燃料電池に設置し。また、効率とエネルギー性能についても調べた。また、膜の物質移動特性（酸素や基質の移動係数など）を考慮したメタゲノム主成分分析によって、電極と膜表面のバイオフィルムの特性も調べた。

Tartalom

Bevezetés	1
1. Irodalmi áttekintés	2
1.1 Mikrobiális üzemanyagcella működése és cella reakciók	2
1.2 Mikrobiális üzemanyagcella elektrokémiai alapjai	4
1.3 Exoelektrogén mikroorganizmusok	6
1.4 Elektródok a mikrobiális üzemanyagcellában	9
1.5 Membránon keresztüli iontranszport levezetése mikrobiális üzemanyag cellában	10
1.6 Membránok MÜC-ban	14
1.7 Cellulózoldódás és ionogél képződés, felhasználás	16
1.7.1 Cellulóz szol kialakulása	16
1.7.2 Ionogél szintézise	18
1.8 Membránok biológiai eltömődése (biofouling) MÜC-ban	20
2. Célkütüzések	22
3. Anyagok és módszerek	23
3.1 Két-kamrás mikrobiális üzemanyagcellák kialakítása	23
3.2 Vizsgált membránok	26
3.3 Ionogél membrán	28
3.3.1 Ionogél membránkészítés	28
3.3.2 Ionogél stabilitás vizes közegben	31
3.4. Anyagátadási vizsgálatok membránokon	32
3.4.1 Szubsztrát átadási tényező meghatározása	32
3.4.2 Oldott oxigén átadási tényező meghatározása	33
3.5 Mikrobiális üzemanyagcellák működésének elektrokémiai nyomon követése és jellemzése	34
3.5.1 Mikrobiális üzemanyag cellák teljes belső ellenállásának mérése és meghatározása (LSV)	36
3.5.2 Mikrobiális üzemanyag cellák ciklikus voltammetriás vizsgálata (CV)	37
3.5.3 Membrán ellenállás/ vezetőképesség meghatározás	38
3.6 Mikrobakonzorcium analízis	41
3.7 Főkomponens analízis (PCA)	42
3.8 Elektronmikroszkópos képalkotás (SEM)	43
3.9 Statisztikai kiértékelés	43
4. Eredmények és értékelésük	44

4.1 PSEBS-SU22 és Nafion-115 membránok vizsgálata MÜC-ban, hatékonysági mutatók összehasonlító értékelése	44
4.1.2 PSEB-SU22 és Nafion-115 membránok anyagátadási tulajdonságai, felületükön kialakult biofilmek összetételének értékelése	47
4.2 Kereskedelmi forgalomban kapható ioncserélő membránok vizsgálata MÜC-ban	50
4.2.1 AMHPES, AMHPP, CMHPES és CMHPP membránokkal ellátott MÜC rendszerek teljesítmény mutatóinak összehasonlító értékelése	50
4.2.2 AMHPES, AMHPP, CMHPES és CMHPP membránokkal működtetett MÜC rendszerek anód- és membránfelületi mikrobaprofiljának értékelése	60
4.3 Ionogél és Nafion-115 membránok összehasonlító vizsgálata MÜC-ban.....	64
4.3.1. Ionogél membrán stabilitás vizsgálata.....	64
4.3.2 Ionogél vs. Nafion-115 membránokkal ellátott mikrobiális üzemanyagcellák teljesítmény jellemzői.....	64
4.3.2 Ionogél vs. Nafion-115 membránok anyagátadási jellemzői.....	68
4.3.3 Ionogél vs. Nafion-115 membránokkal ellátott mikrobiális üzemanyagcellák elektród- és membránfelületi biofilmjeinek metagenomikai vizsgálata	69
4.4 Lehetséges irányok az ionogéleket érintő a kutatás folytatásaként	72
Összefoglalás	73
Summary	75
Új tudományos eredmények	77
Novel scientific results	81
Irodalomjegyzék.....	85
Publikációs lista	95
Köszönetnyilvánítás	96

Rövidítésjegyzék

MÜC	Mikrobiális üzemanyagcella, angolul: Microbial fuel cell (MFC)
EME	Elektromotoros erő
SHE	Standard hidrogén elektród
SILM	Supported Ionic Liquid Membrane, magyarul: támasztóréteges ionos folyadék membrán
QSILM	Quasi Supported Ionic Liquid Membrane, magyarul: kvázi támasztóréteges ionos folyadék membrán
IF	Ionos folyadék, angolul: Ionic liquid
[BMIM][Cl]	Butil metil imidazólium - klorid
[EMIM][Br]	Etil metil imidazólium - bromid
PSEBS-SU22	Sulfomethylated polystyrene block – poly (ethylene-butylene) block-polysterene, magyarul: Szulfometilált polisztirol blokk-poli(etilén-butilén) blokk-polisztirol membrán
AMHPES	Anion exchange Membrane Polyether-sulfone, magyarul: Poliéterszulfon anioncserélő membrán
AMHPP	Anion exchange Membrane Polypropylene, magyarul: Polipropilén anioncserélő membrán
CMHPES	Cathion exchange Membrane Polyether-sulfone, magyarul: Poliéterszulfon kationcserélő membrán
CMHPP	Cathion exchange Membrane Polypropylene, magyarul: Polipropilén kationcserélő membrán
PES	Poliéterszulfon
PP	Polipropilén
PE	Polietilén

CE	Coulombic Efficiency, magyarul: Coulombikus hatásfok
LSV	Linear sweep voltammetry, magyarul: lineáris pásztázó voltammetria
CV	Cyclic voltammetry, magyarul: ciklikus voltammetria
PCA	Principal component analysis, magyarul: főkomponens analízis
ABG	Ionogél membránnal ellátott MÜC anód felületén kialakult biofilm
CBG	Ionogél membránnal ellátott MÜC katód felületén kialakult biofilm
AsMBG	Ionogél membránnal ellátott MÜC anód oldali membránfelületen kialakult biofilm
CsMBG	Ionogél membránnal ellátott MÜC katód oldali membránfelületen kialakult biofilm
ABN	Nafion membránnal ellátott MÜC anód felületén kialakult biofilm
AsMBN	Nafion membránnal ellátott MÜC anód oldali membránfelületen kialakult biofilm
Inoc	Inokulum

Bevezetés

A mikrobiális üzemanyagcellák (MÜC) képesek szerves anyag tartalmú hulladékok feldolgozására, bizonyos szintű ártalmatlanítására (Palanisamy et al., 2019). Működtetésük során elektronok szabadulnak fel, amelyek megfelelően „begyűjtve” munkavégzésre hasznosíthatók, így a hagyományos értelemben vett üzemanyagcellákkal hasonló konstrukciónak tekinthetők. Többféle kialakításuk is létezik, munkám során a H-alakú kétkamrás rendszert alkalmaztuk, melyet a membrán, mint permszelektív válaszfal szel ketté. A membrán feladata a két kamra fizikai elválasztása egymástól, miközben bizonyos szintű anyagtranszportot megenged. A két kamra tartalma és ez által egyes tulajdonságai lényegesen eltérnek egymástól. Az oxigénben szegény anódtérben a bevezetett/tárolt szennyvíz-tartalmú puffer oldatnak köszönhetően szerves anyag van jelen, amely inokulum- és tápanyagforrás is lehet egyben. A katódtér, az anódtérrel ellentétben, oxigénben telített közeg a folyamatosan beáramoltatott levegőnek köszönhetően, és ideális esetben nincs jelen nagy mennyiségben biológiai eredetű elem. Az anód felületén megtelepedő elektrokémiailag aktív mikroorganizmusok életfolyamataik során az anódtérben fellelhető szennyvízből, későbbiekben külső rátáplálásból származó tápanyagokat felhasználják. A hasznosulás közben fellépő folyamatok során elektronok szabadulnak fel. Az így szerzett elektronokat különféle módon képesek e speciális mikrobák az anódnak, mint elektron akceptornak átadni. A korábban leírtak szerint képes az ilyen jellegű rendszer szerves anyag lebontására és megfelelő konstrukció esetén elektromos áram előállítására (Lu & Li, 2012). A leggyakoribb inokulum forrás a kommunális szennyvíz, eredetéből fakadóan mikrobiológiailag egy kevert konzorcium, tehát e tekintetben összetétele nagyon sokszínű. Megtalálhatóak benne oxigént hasznosító és oxigént nem toleráló, arra kifejezetten érzékeny törzsek is. Ebbe az utóbbi kategóriába tartoznak a korábban említett elektrokémiailag aktív mikroorganizmusok is nagy többségükben. Az anódtérben uralkodó körülmények következtében elkülönülnek a jelenlevő mikroorganizmusok a tér azon területeire, ahol az

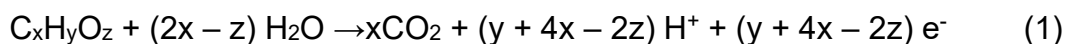
életkörülmények az adott organizmusoknak megfelelőek. Ennek következtében az oxigénre érzékeny fajok többnyire az anódon, míg az oxigént igénylő, avagy arra kevésbé érzékeny törzsek a membrán felületén telepedhetnek meg. A membránok többége bizonyos mértékig átenged oldott oxigént az anódtérbe, így befolyásolva a membrán anódoldali biológiai eredetű eltömődését és hatást gyakorolva e módon a rendszer működésére és teljesítményére (Szakács & Bakonyi, 2020). Többek között ezért is fontos a membránt érő hatásokat vizsgálni, és fejleszteni ezeket a cellakomponenseket annak reményében, hogy a biológiai eredetű eltömődésre valamilyen szinten (visszaszorító) hatást lehessen gyakorolni, ezáltal javítva a mikrobiális üzemanyagcella működtetési hatékonyságát.

1. Irodalmi áttekintés

1.1 Mikrobiális üzemanyagcella működése és cella reakciók

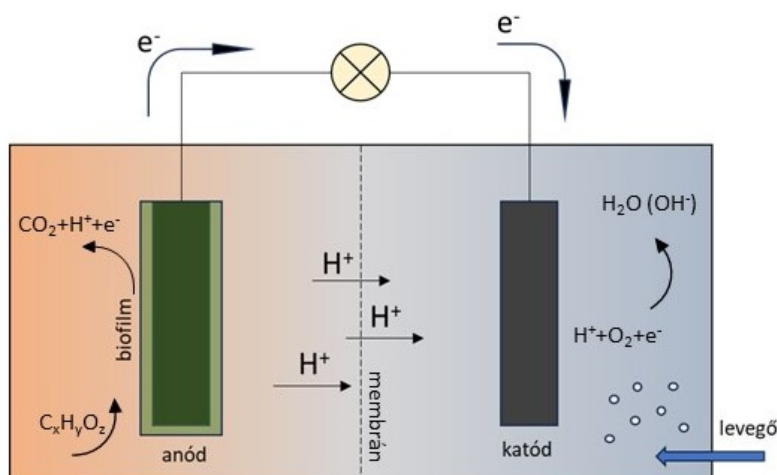
Szerves anyagok mikrobiális lebontását kísérő elektromos jelenségekre 1911-ben M. C. Potter hívta fel a figyelmet (Potter, 1911). A technológiát Bruce E. Logan és munkatársai helyezték előtérbe a 2000-es években (Logan et al., 2006).

A MÜC alapvető működését jellemzi (Santoro et al., 2017), hogy az elektrokémiaailag-aktív mikroorganizmusok – amelyek az oxigénben szegény környezetet tolerálják megfelelő körülmények között – a környezetükben jelenlevő biodegradálható szerves anyagokat képesek oxidálni. A folyamat során hidrogén ionok és elektronok szabadulnak fel az (1) -es egyenlet szerint (Harnisch et al., 2009).



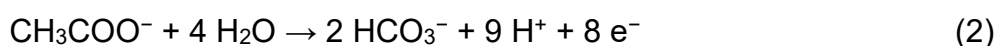
A felszabadult elektronokat az elektrokémiaailag aktív – más elnevezéssel exoelektrogén vagy elektroaktív – mikroorganizmusok képesek az anódnak, mint elektron akceptornak átadni. Ezen elektronok a külső áramkörön keresztül (amelyen hasznosíthatóak) a katódra áramlanak. A szerves anyag oxidációja során felszabadult hidrogén ionok a membrán szeparátoron keresztül juthatnak át a katód térbe. Platina katalizátor

jelenlétében az átjutott hidrogén ion reakcióba lép a katód felületén jelen lévő (tipikusan folyamatos levegő bevitellel biztosított) oldott oxigénnel, s a reakciókörülményeknek megfelelően víz vagy hidroxid ionok keletkeznek (Oliot et al., 2016), lásd 3-4. egyenletek. A MÜC működését az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra mikrobiális üzemanyagcella sematikus ábrája

A pontos anód reakciót acetát ion, mint könnyen bontható modell szubsztrát példájára a (2) -es, a vonatkozó katód reakciót a (3) -as egyenletek írják le:



Amennyiben a katód oldali H^+ koncentráció alacsony (kevesebb, mint $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$), akkor jellemzőbb, hogy nem a (3) -as, hanem a (4) -es egyenlet szerint zajlik a katód folyamat. Ennek következtében az anód és katód oldal között bizonyos idő elteltével pH különbség lép fel.



1.2 Mikrobiális üzemanyagcella elektrokémiai alapjai

Az elektromotoros erő és töltés szorzata a szabadentalpia változást adja, amely megegyezik a rendszerből kinyerhető összes hasznos munkával, ami akkor érhető el, ha a hasznosított energia teljes mértékben munkára fordítódik (5).

$$W_{\max} = - \Delta G = EME \cdot Q = EME \cdot z \cdot F \quad (5)$$

amelyben:

- ΔG a rendszer szabadentalpia változása (J)
- EME az elektromotoros erő (V)
- Q a töltés (C)
- z a reakcióban részt vevő töltések száma
- F a Faraday-állandó: 96 485 (C mol⁻¹)

A rendszer elektromotoros ereje egyszerűen kifejezhető a (5) -ös egyenlet átalakításával:

$$EME = - \frac{\Delta G}{z F} \quad (6)$$

Általánosságban felírható a szabadentalpia változás a (7) -es egyenlet szerint:

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \cdot \ln (K^*) \quad (7)$$

amelyben:

- ΔG° a rendszer standard szabadentalpia változása (J)
- R az egyetemes gázállandó (J mol⁻¹ K⁻¹)
- T az abszolút hőmérséklet (K)
- K^* az aktuális, nem egyensúlyi aktivitásokkal felírt egyensúlyi állandó

Ha a (7) -es egyenletbe beillesztjük a (6) -os egyenletet és matematikai átalakítást végezve megkapjuk a bioelektrokémiai rendszerek jellemzéséhez szükséges Nernst-egyenlet változatát:

$$EME = EME^{\circ} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln(K^*) \quad (8)$$

Az aktivitásokkal kibővített Nernst-egyenlet a következőképpen alakul:

$$EME = EME^{\circ} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{\Pi_i[T]^{\alpha}}{\Pi_i[S]^{\beta}}\right) \quad (9)$$

amelyben:

- [T] a termék vagy termékek aktivitása (mol dm⁻³)
- [S] a szubsztrát vagy szubsztrátok aktivitása (mol dm⁻³)
- α és β a sztöchiometriai együtthatók

A (9) -es egyenlet alkalmas arra, hogy megadja az elektródok közötti maximálisan kialakuló elméleti feszültséget, ami az elektromotoros erőt jelenti. Viszont ez egy elméleti küszöb érték, amelynek csak egy bizonyos részét lehet kinyerni a rendszerben fellelhető különféle veszteségek miatt. Gyakorlati okok miatt a cella elektromos erejének számolása sokkal egyszerűbb, ha az elektródok potenciál értékeit külön-külön lemérjük és azok különbségét adjuk meg:

$$EME = \Phi_{\text{katód}} - \Phi_{\text{anód}} \quad (10)$$

A (11) -es egyenlet konkrét eset anód potenciál számítására:

$$\Phi_{\text{Anód}} = \Phi_{\text{Anód}}^0 - \frac{RT}{8F} \ln\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[HCO_3^-]^2[H^+]^9}\right) \quad (11)$$

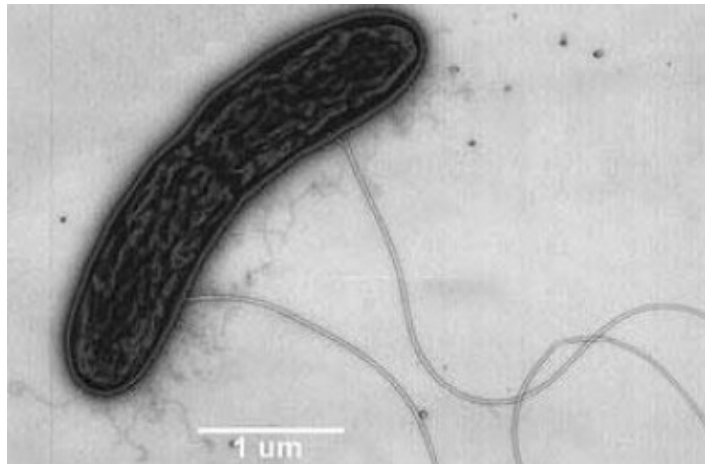
amelyben:

- $\Phi_{\text{Anód}}^0$ jelöli a standard elméleti anódpotenciált (V)
- $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ acetát ion koncentráció (mol dm⁻³)
- $[\text{HCO}_3^-]$ hidrogén-karbonát ion koncentráció (mol dm⁻³)
- $[\text{H}^+]$ hidrogén ion koncentráció (mol dm⁻³)

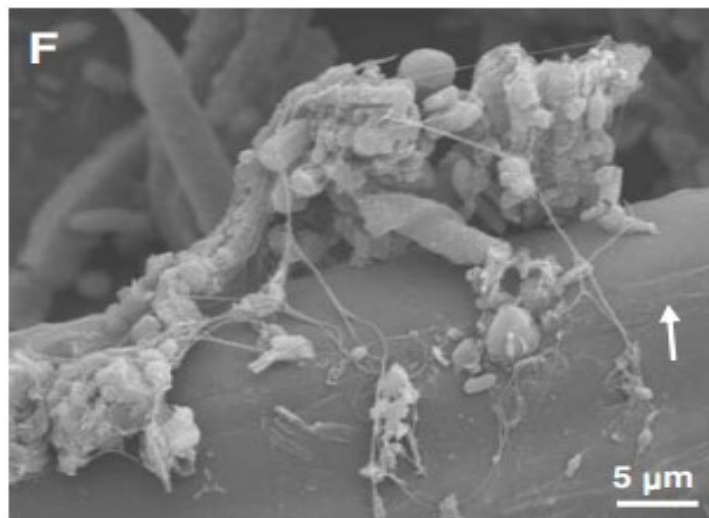
5 mM acetát koncentráció, pH=7 és 298 K mellett az anód potenciál standard hidrogén elektróddal szemben (SHE) -0.296 V. Amennyiben $p\text{O}_2 = 0.2$ atm a katódtérben semleges pH-n, úgy a katódpotenciál az üzemanyagcellában +0.81 V (vs. SHE) értéket vesz fel. Ezen két elektródpotenciál értékeket figyelembe véve az acetáttal üzemeltetett MÜC elektromotoros ereje: $\text{EME} = \Phi_{\text{Katód}} - \Phi_{\text{Anód}} \approx 1.1$ V. Ezt a cellafeszültséget terheletlen azaz külső ellenállást nem tartalmazó áramköri állapotban és veszteségmentes esetben lehet kinyerni, ami egy ideális állapot tehát a gyakorlatban nem fog megvalósulni. A valóságban a különféle veszteségek miatt a korábban említett érték kb. 50-80%-át lehet elérni.

1.3 Exoelektrogén mikroorganizmusok

A MÜC-ben történő energiatermelő folyamatokhoz elengedhetetlen a bioelektrokémiai konverzió, melyet az exoelektrogén mikrobák teljesítenek. Ezen mikroorganizmusok képesek arra, hogy extracelluláris elektrontranszfert valósítsanak meg anaerob környezetben. Így juttatva az elektronokat az anód felületére, amely, mint külső elektron akceptorként funkcionál ez esetben (Lovley, 2006). Az elektrokémiailag aktív mikroorganizmusok legismertebb képviselői a *Geobacter* nemzetségbe tartozó fajok, mint pl.: *Geobacter sulfurreducens* (lásd 2. ábra). MÜC-ban az elektrokémiailag aktív mikroorganizmusok alapvetően az anód felületén telepednek meg és létesítenek biofilmet, amely a 3. ábrán jól látható.



2. ábra *Geobacter sulfurreducens* és a rajta található pilushálózat mikroszkópos felvétele (Childers et al., 2002)

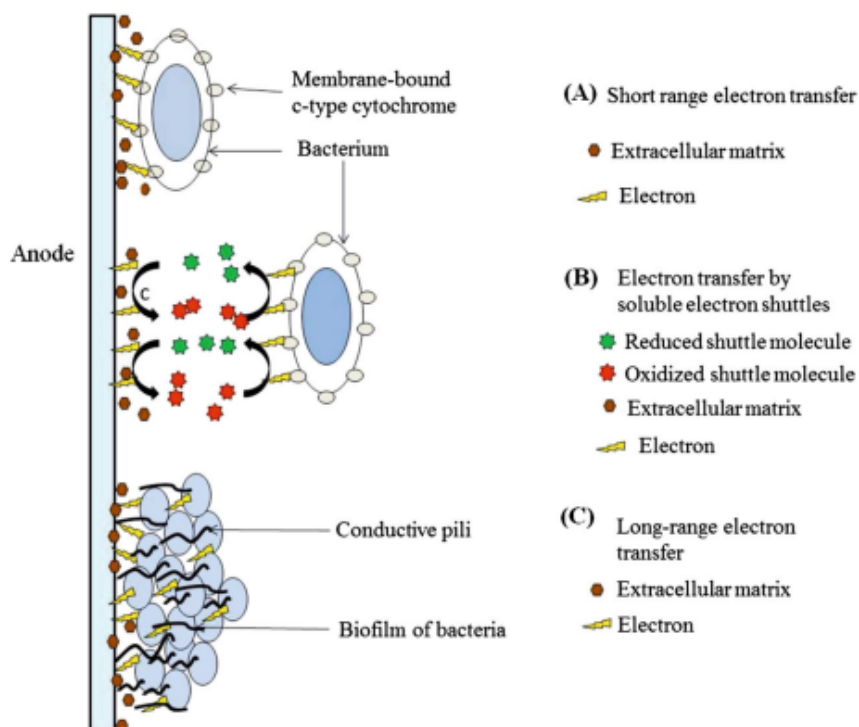


3. ábra Exoelektrogén biofilm az anód felületén (Chung & Okabe, 2009)

Ezen Gram-negatív mikroorganizmusok a leggyakrabban fellelhető fajok mikrobiális üzemanyagcellákban. Ennek egyik fő oka, hogy a természetben könnyen megtalálható magas fokú adaptációs tulajdonságai miatt ez által mikrobiális üzemanyagcellákban használatos inokulum forrásokban valamekkora mértékben, de biztos fellelhető, még ha az nagyon alacsony gyakoriságot is jelent (akár 0.001%), mint pl.: talaj, szennyvíz, tengeri üledék, ezáltal alkalmas szennyvíz bizonyos mértékű

feldolgozására. Egyes törzsek elkülöníthetők a megfelelő mikrobiológiai technikákkal (Cao et al., 2019), de tiszta kultúras tenyészetekkel ellátott rendszerek többnyire alapkutatásokban, bizonyos elektrotranszfer mechanizmusok megértésre szolgálnak. Energia termelésre alkalmas rendszerek esetén, mint például a MÜC is, kevert kultúrákat szokás alkalmazni. Ennek egyik oka az inokulum forrás, amely a legtöbb esetben valamilyen jellegű szennyvíz, amely feldolgozásra és hasznosításra kerül. Így nem szükséges steril környezet cella összeszerelés során, és a kevert kultúra sokkal flexibilisebb is a cellát érő külső és belső hatásokra az energiatermelés során (Bakonyi, 2023).

Az elektronátadási mechanizmus kétféleképpen (Schröder, 2007), direkt vagy indirekt formában történhet. Direkt átadás esetén az exoelektrogén mikroorganizmusok pólusokon (nyúlványok, amelyek elektron vezetésre alkalmasak lásd 4. ábra) vagy sejtmembránkötött citokróm fehérjéken keresztül az elektródhoz kapcsolódva képesek átadni a lebontási folyamat során felszabadult elektronokat. A sokat vizsgált és publikált *Geobacter* és *Shewanella* nemzetségbe tartozók is e módon folytatják életfolyamataikat (Logan & Regan, 2006).



4. ábra elektronátadási mechanizmus anód fogadónak (Kumar et al., 2015)

Indirekt átadás esetén az exoelektrogén mikroorganizmusok által az anód környezetében kibocsájtott mediátor molekulák sorozatán (pl.: riboflavin (Szöllösi et al., 2016) és/ vagy kinon származékok) (Gemünde et al., 2022) át történik az elektron átadás azáltal, hogy a negatív töltést nyert molekulák az anód felületére vándorolnak.

1.4 Elektródok a mikrobiális üzemanyagcellában

Mikrobiális üzemanyagcella összeállítás során figyelembe kell venni, hogy a két kamra bizonyos tulajdonságai között éles különbségek vannak. Eltérés lehet az oldott oxigén koncentrációja az egyes fél-kamrákban (anódtérben alacsony, katódtérben magas), illetve a mikrobiológia jelenléte (anódtérben magas, katódtérben alacsony). Ezek fényében jellemzők, amelyek mind a két elektródra érvényesek, az a jó elektromos vezetés, kémiai stabilitás és alacsony ár, ennek következtében mind a két elektród a legtöbb esetben szén alapú és a kialakításuk az, amiben eltérés lép fel. Az anód esetében szükséges a biokompatibilitás és magas fajlagos felület,

amelyek az elektrokémiai aktív mikroorganizmusok elszaporodását és elektron átadó képességét javítják fel az anód irányába (M. Zhou et al., 2011). A katódnak alapvető feladata az oxigén redukció, ennek elősegítése érdekében nemesfém, általában platina tartalmú az adott elektród. Ezen munka keretein belül szénfilc mint anód és platinázott szénpapír mint katód volt alkalmazva.

MÜC laboratóriumi összeállítási költségének nagy részét, akár 40%-át a két elektródteret elválasztó membrán teheti ki (Chakraborty et al., 2020). A másik relatíve magas beruházási költséget pedig a nemesfém tartalmú katód adja. A korábban leírtak értelmében nagy figyelmet kaptak a membrán és katód kutatások, amelyek tovább javítják a mikrobiális üzemanyagcella hatékonyságát és stabilitását. A hasonló tulajdonságú és paraméterekkel rendelkező, de sokkal olcsóbb katódok elérése érdekében megjelentek különféle nehézfém tartalmú vagy akár kezelt szén alapú katalizátorok is (Palanisamy et al., 2019).

1.5 Membránon keresztüli iontranszport levezetése mikrobiális üzemanyag cellában

Mint korábban bemutattam, az anódtérben található szerves anyag lebontás során hidrogén ionok szabadulnak fel, amelyek több más pozitív töltésű ionokkal együtt a membránon, mint permszelektív gáton keresztül jutnak át a katódtérbe, ahol a katód felületén redukálódnak, így bezárva az áramkört és működtetve az üzemanyagcellát. A jelenlevő ionok fluxusát alapvetően a két elektród között jelentkező elektromos potenciálkülönbségből adódó elektromigráció, a kamrákat kitöltő oldatok konvektív transzportja, illetve ezen oldatok közötti koncentráció különbség hajtotta diffúzió határozza meg. Ezen fluxust az úgy nevezett Nernst-Planck egyenlet írja le (12):

$$J_i = -D_i \left(\nabla c_i + \frac{n_i F c_i}{RT} \nabla \phi \right) + c_i v \quad (12)$$

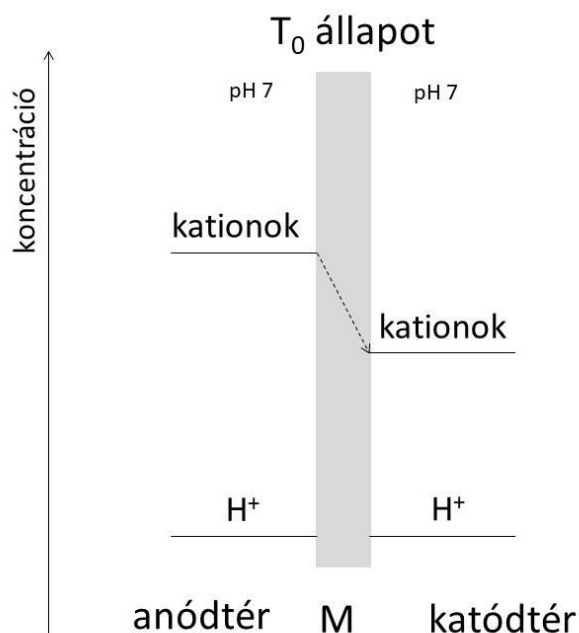
amelyben:

- J_i a vizsgált i jelölésű ion fluxusa (mol cm⁻² s⁻¹)
- D_i a vizsgált ion diffúziós állandója (cm² s⁻¹)
- c_i a vizsgált ion koncentrációja (mol dm⁻³)
- n a vizsgált ion töltése
- Φ potenciál különbség a két elektród között (V)
- v folyadék térfogatáram (dm³ s⁻¹)

A korábban leírtak fényében a membrán, mint szeparátor a mikrobiális üzemanyagcellán belül több feladatot is ellát:

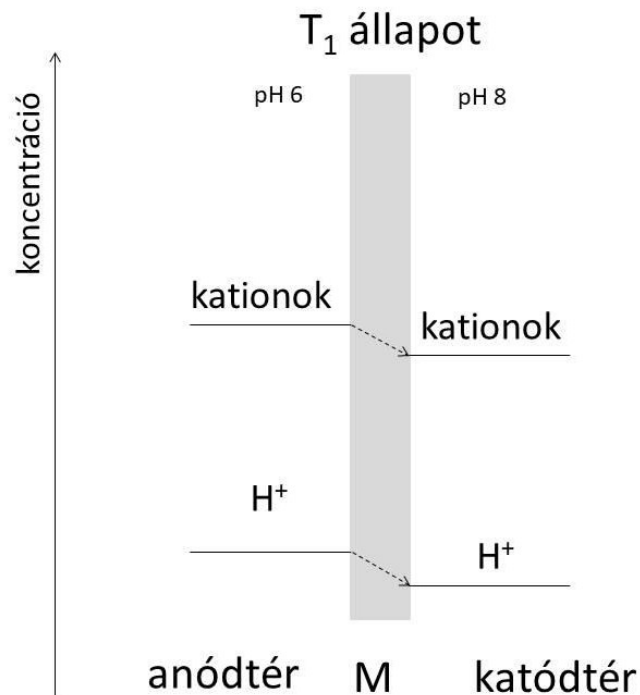
- szükséges a két kamra fizikai elválasztása egymástól, hogy az anódtérben található anaerob mikrobiológia ne keveredjen az oldott oxigénben telített katódtéri oldattal (katolit)
- az ionvándorlás biztosítása, hogy a felszabadult hidrogén ionok átjuthassanak a katódhoz
- a két fél kamra között kialakuló oxigén viszonyok következtében a membrán oxigén-visszatartó képessége lehetőség szerint legyen magas, hogy a katódtérből ne vagy kevés oldott oxigén jusson az anódtérbe
- biológiai és fizikai behatásokkal szembeni stabilitás feltétlenül szükséges a hosszabb üzemidő fenntartása érdekében

Az inokulum természetéből adódóan, az anódtérrel kitöltő oldatban egyéb vegyületek is megtalálhatóak. Ennek következtében nem csupán protontranszport történik a két kamra között, hanem egyéb kationok vándorlása is megtörténik, mint pl.: Na⁺, Ca²⁺, K⁺ és egyébek. Mivel ezen ionok nagyságrendekkel nagyobb (10 000 vagy akár 100 000-szer) koncentrációban vannak jelen, mint a hidrogén ionok ezért először a többségben jelenlevő egyéb kationok transzportja kezdődik meg a folyamat elején. Mindeközben a hidrogén ion koncentráció mind a két térben azonos marad (Sleutels et al., 2017) (5. ábra).



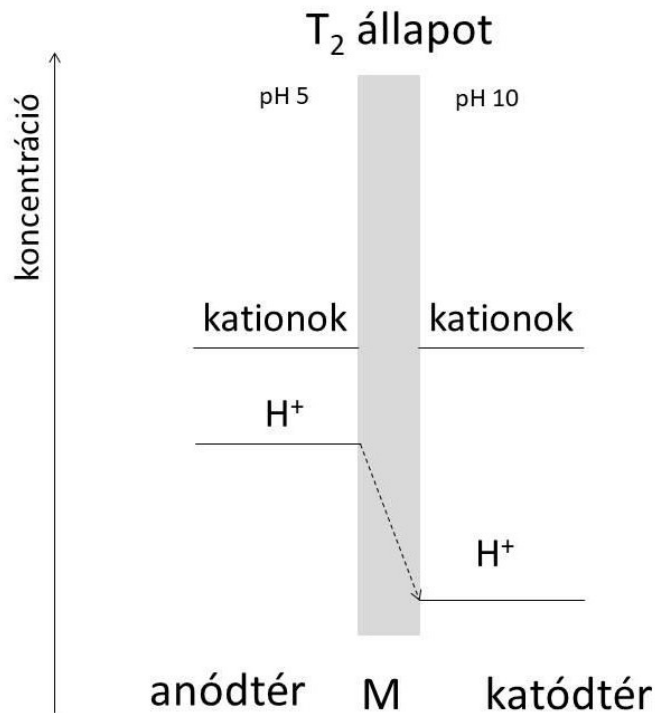
5. ábra kationok áramlása az anódtérből a katódtérbe kezdeti T_0 időpontban (Sleutels et al., 2017)

A 6. ábra mutatja, hogy bizonyos idő elteltével a katódtérben az egyéb kationok koncentrációja megemelkedik az anódtérből átáramlott ionok következtében. Ezzel egy időben emelkedik a proton koncentráció az anódtérben a szerves anyag lebontása következtében miközben a hidroxidion koncentráció is a katódtérben a redukációs folyamatoknak köszönhetően. Tehát az anódtér savasodik, a katódtér lúgosodik és a hidrogén ionok transzportja pedig elkezdődik, mert a katódtérben az egyéb kationok koncentrációja elért egy bizonyos szintet, amely már hátráltatja a további katódtér irányába történő egyéb kation transzportot.



6. ábra kation és protontranszport az anód térből a katód térbe T₁ vizsgált időpillanatban (Sleutels et al., 2017)

A 7. ábra a további idő elteltével jelentkező T₂-es állapotot mutatja. Ekkor a katódtéri egyéb kation koncentráció olyan magas értéket vesz fel, hogy az anódtérből történő egyéb kationok transzportja konvergál a nullához akár teljesen le is állhat bizonyos esetben. A folyamatos szerves anyag lebontás következtében pedig a protontranszport felgyorsul. A pH differenciálódás pedig tovább folytatódik, mert a redukációs folyamat gyorsabb, mint a szerves anyag lebontás, és a membránt érő biológiai eltömődés is hátráltathatja a protontranszportot a katódtérbe.



7. ábra T₂ időpillanatban történő protontranszport (Sleutels et al., 2017)

1.6 Membránok MÜC-ban

A leggyakrabban alkalmazott membrán MÜC-ban a szulfonált politetrafluoroetilén ko-polimer – Nafion (Dupont Co., USA). A hidrofób teflon (-CF₂-CF₂)_n vázra csatolt hidrofil SO₃⁻ negatív töltésű csoportoknak köszönhetően biztosítja a magas fokú kation transzportot (Chae et al., 2008a). Viszont a mikrobiális üzemanyagcellában alkalmazott inokulum forrásból származó ionok sokaságához képest a H⁺ transzport limitált (Sleutels et al., 2017). Másik aspektus, amelyet figyelembe kell venni, az az oxigénáteresztő képesség, amely MÜC-ban történő alkalmazás esetén (nagy mennyiségű irodalmi adatra támaszkodva (Bakonyi et al., 2018)) lehetőleg kisebb legyen, mint 10⁻³ cm s⁻¹, különben az anaerob környezet nem fenntartható az anódtérben. A korábban leírtak fényében ésszerű lépés kutatni minél többféle membránt, remélve, hogy eljut a tudományos közösség ahhoz a membránhoz, amely magas H⁺ szelektivitással, alacsony oxigén átadási tényezővel és limitáló hatással van a felszínén megtelepedő biológiai eredetű eltömődésre. Gyártása nem kíván környezetszennyező/

veszélyes vegyületeket és akár regenerálható vagy anyagában újra felhasználható.

Korábbi kutatások foglalkoztak kerámia-, polimer- (proton-, anion-, kation cserélő) és pórusos membránokkal mikrobiális üzemanyag cellákban történő alkalmazás terén, amelyek szerint a legtöbbet kutatott membrán fajták polimer alapúak (Koók et al., 2020). Az is kiderült e területen végzett kutatásokból, hogy a kerámia (Ghadge & Ghangrekar, 2015; Winfield et al., 2016) és pórusos (Y. Fan et al., 2007) membránok is akár valódi alternatívák lehetnek, erősítve azt a megközelítést, hogy a fő iránynak tekintett polimer membránokon túl is érdemes kutatásokat végezni. Az eddigiek mellett egy további potenciális lehetőségként kínálkozik az ionos folyadékkal készült membránok alkalmazása, amelyek két csoportba oszthatóak membrántechnológiai szempontból: támasztóréteges ionos folyadékos membránok (Lozano et al., 2011) (angolul: supported ionic liquid membrane – SILM) és kvázi szilárd ionos folyadékos membránok (angolul: quasi solidified ionic liquid membranes – QSILM) (Peng Wang, 2003). A SILM alatt pórusos hordozóba (pl.: mikro szűrő membrán alkalmazható támasztórétegnek/hordozónak) fizikai úton ágyazott IF értendő, amelyek készítése történhet bemerítéssel vagy nyomáskülönbség (vákuumozás, túlnyomás) létrehozásával. A bemerítéssel történő módszer esetén a támasztóréteg az IF-ba van áztatva légköri nyomáson, bizonyos idő elteltével az IF átítatja a hordozót. Vákuumozás esetén (légkörinél alacsonyabb nyomáson) a támasztóréteg pórusaiból a légbuborékok távoznak, s a légmentesített pórusokat az IF képes kitölteni. A túlnyomásos módszer esetén pedig az adott támasztóréteget tartókeretbe helyezve – amely elé IF-kal töltött tartály került beszerelésre – inert gázzal, mint pl. nitrogén (akár több 10 bar nyomáson az alkalmazott támasztóréteg pórusmérete függvényében) az IF belekényszerül az adott támasztóréteg pórusaiba. QSILM készítéséhez szükséges egy önszerveződő egység (polimer vagy szilárdító ágens), amely képes térbeli struktúra kialakítására és magába zárja a (diszpergált) ionos folyadékot, így megakadályozva annak távozását a környezet irányába (J. Wang et al., 2016).

Magyarországi viszonylatban több helyen, például a Szegedi Tudományegyetemen (Horváth-Gönczi et al., 2023), a Budapesti Műszaki

és Gazdaságtudományi Egyetemen (Tardy et al., 2021), a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetemen (Truong et al., 2021) és a Pannon Egyetemen is folynak a mikrobiális üzemanyag cellákat is magukba foglaló bioelektrokémiai rendszereket érintő kutatások.

Csoportunkban már számos kutatás foglalkozott az ionos folyadékot érintő tématerületekkel. Úgy mint enzimkatalízis (Gubicza, 2008), gázszeperáció (Nemestóthy, 2023), lignocellulóz hasznosítás (Megyeri, 2019). Ezeken túlmenően Koók László foglalkozott SILM készítésével és alkalmazhatóságának vizsgálatával mikrobiális üzemanyag cellákban (Koók, 2022). Disszertációja egy jó kiinduló pont volt a saját kutatási tevékenységem körvonalazásához, kísérleti megvalósításához, a terület további vizsgálatához, pl. az ionos folyadék-tartalmú membránok területén új típusú, úgynevezett ionogél (gél, amelyben a diszpergált fázis ionos folyadék (Hopson et al., 2021)) anyagból készült membrán szintézise, karakterizálása és mikrobiális üzemanyag cellában való viselkedésének értékelése tekintetében.

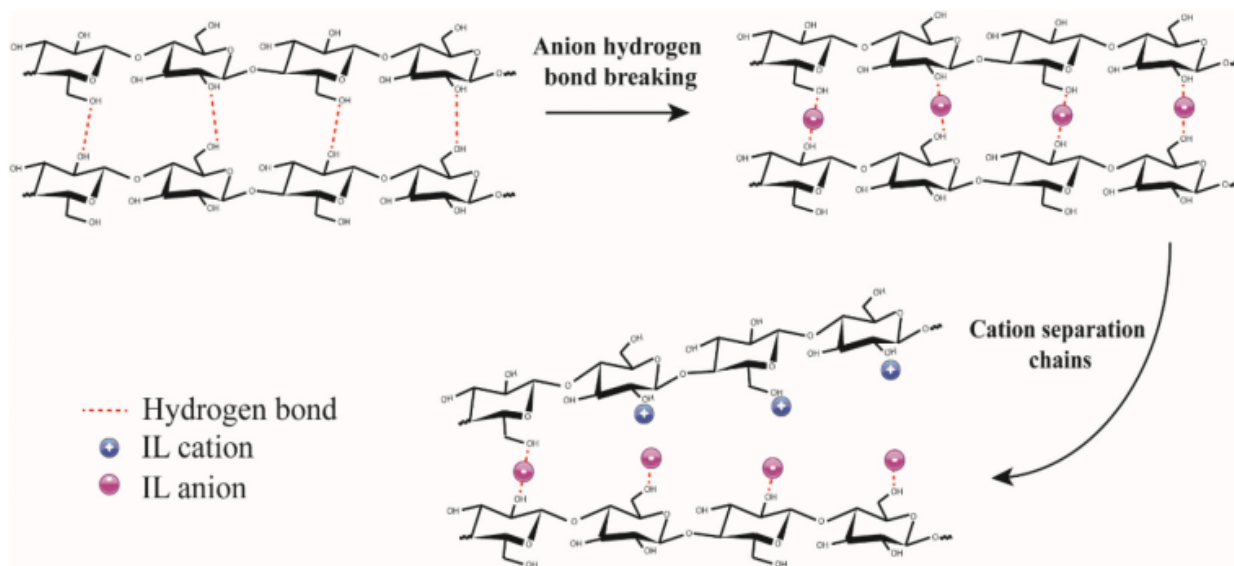
1.7 Cellulózoldódás és ionogél képződés, felhasználás

1.7.1 Cellulóz szol kialakulása

Az ionos folyadék szerves kationból és szerves vagy szervetlen anionból álló só (Holbrey & Seddon, 1999). Legtöbb változata szobahőmérsékleten nagy viszkozitással rendelkező, folyadék halmazállapotú anyag jó elektrokémiai tulajdonságokkal s elhanyagolhatóan alacsony gőztenzióval (Pinkert et al., 2009). Cellulóz oldása ionos folyadékkal az elmúlt években sokat kutatott téma, mivel cellulózoldásra alkalmazott vegyszerek (dimetil-szulfoxid és tetrabutilammóniumfluorid keveréke, N,N-dimetil-acetamid és LiCl keveréke stb...) többsége környezetre nagy terheléssel járnak (Szabó et al., 2023). Ezzel szemben az ionos folyadékok egyes tagjai kevésbé kártékonyak a környezetre (Bubalo et al., 2014).

Oldódás során a cellulóz intermolekuláris H-kötéseit az ionos folyadék képes felbontani külsőleg biztosított hőenergia vagy mikrohullámú energia közlése során 8. ábra (Pinkert et al., 2009), melynek végeredménye

cellulóz/IF kolloid oldata (szol), melyben a diszpergált szilárd szemcsék közös szolvát burkát az ionos folyadék teszi ki.



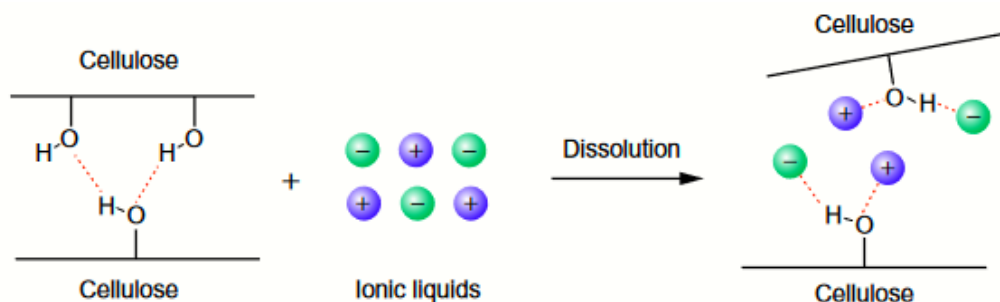
8. ábra Cellulóz oldódásának egyik lehetséges mechanizmusa ionos folyadékban (Hopson et al., 2021)

A cellulóz oldásával kapcsolatban a dialkil-imidazólium-halogenid (butil-metil-imidazólium klorid, [BMIM][Cl], etil-metil-imidazólium bromid [EMIM][Br] stb...) vegyületek voltak az elsők, amelyekkel sikerült nagy mennyiségben oldani ezt a komponenst, pl. 10 m/m %-ban 100 °C-on (Szabó et al., 2023). A szakirodalom szerint az ionos folyadék annál jobban oldja a cellulózt minél erősebben képes az ionos folyadék anionja H-kötést kialakítani a cellulóz hidroxil csoportjaival, ilyenek pl.: klorid, acetát, foszfát (Fukaya et al., 2006) anionok. Az ionos folyadék kationja, pontosabban az azon megtalálható oldalláncok is hatással vannak az oldódás mechanizmusára (pl. hosszabb alkil láncok az imidazólium gyűrűn negatív hatást fejtenek ki az oldódásra), de ez a hatás lényegesen kisebb mértékben jelentkezik, mint az anion hatása (Zhao et al., 2008). A kísérlettervezés során – amellet, hogy milyen közegben oldjuk a cellulózt – figyelembe kell venni a hőmérséklet és az (oldási) idő együttes hatását például a cellulóz hődegradációja tekintetében, ugyanis túl magas hőmérséklet vagy túl hosszú ideig közölt hőenergia a cellulóz szálak

széteséséhez, fragmentációjához megjelenéséhez vezethet (Pinkert et al., 2009).

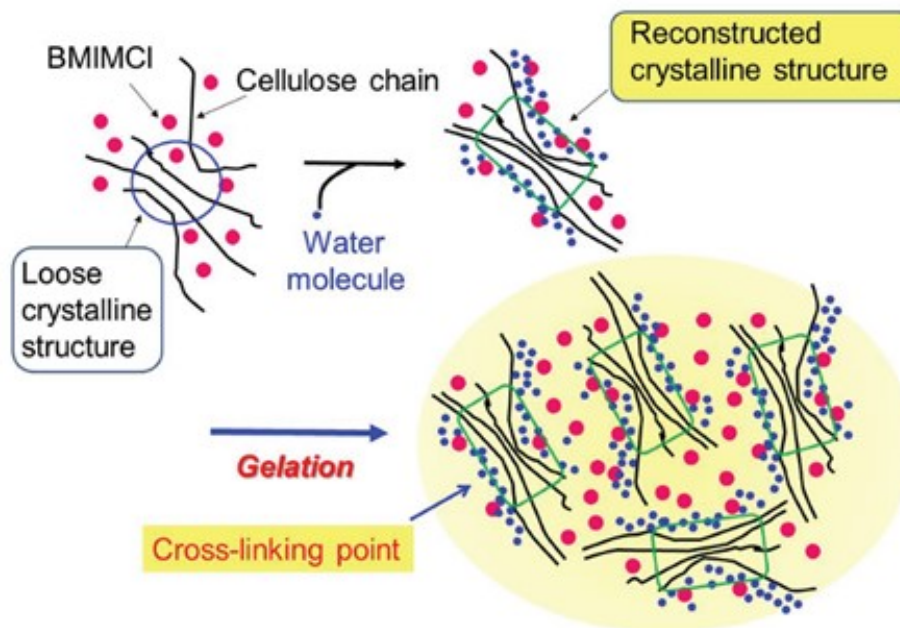
1.7.2 Ionogél szintézise

A cellulóz/IF alapú ionogél képződés és mechanizmusának részletei még nem teljesen ismertek, de az eddigi kutatási eredmények alapján a folyamat függ az IF és a cellulóz típusától, valamint azok egymáshoz viszonyított elegyítési arányától (Zheng et al., 2019). Általánosságban elmondható, hogy gél képződés során reverzibilis másodlagos kötések keresztül történik aggregátumok összekapcsolása, amely aggregátumok önszerveződő térbeli hálót alkotnak (Marr & Marr, 2016). Például szakirodalmi források szerint (Mallik et al., 2019) egy lehetséges mechanizmus a cellulóz [BMIM][Cl] ionos folyadék általi oldására, hogy az IF anionja a cellulóz szál hidroxil-csoportjainak H-atomjához koordinálódik, az IF kationja pedig a hidroxil-csoportok O-atomjához (9. ábra).



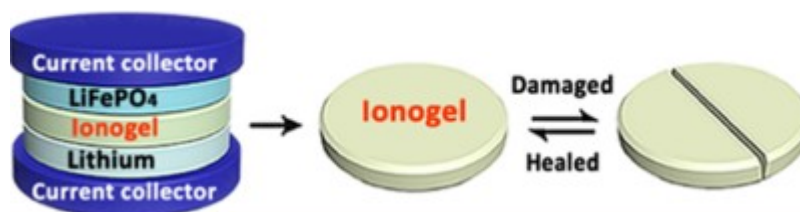
9. ábra IF lehetséges koordinálódása a cellulóz szerkezetében
(Mallik et al., 2019)

A víz, mint antizsolvens az újonnan kialakult IF kation-cellulóz H-kötéseket részben felbontja az által, hogy a diszperziós közegnek számító ionos folyadék bizonyos hányadát mobilizálja a mátrixból és e folyamat eredményeként részben újra épülnek a cellulóz intermolekuláris H-kötései, változik az IF-cellulóz arány és a cellulóz átveszi a diszperziós közeg szerepét így kialakítva az ionogélt (Y. J. Lee et al., 2017). A cellulóz-[BMIM][Cl] ionogél egy lehetséges szerkezeti felépítését az 10. ábra mutatja.



10. ábra Cellulóz és [BMIM][Cl] IF keverékének szol-gél átmenete (Takada & Kadokawa, 2015)

Az ionogélek szakirodalomban leggyakrabban hivatkozott applikációi a szilárd elektrolitok köszönhetően például az elektrifikációs törekvések mentén lezajló extenzív akkumulátorkutatásoknak lásd 11. ábra.



11. ábra Li-elem ionogél elektrolittal felszerelve (P. Guo et al., 2019)

Ezen túlmenően az ionogélek előfordulnak hatóanyag hordozóként gyógyszeriparban (Egorova et al., 2017), szenzorként a robotikában (pl. intelligens bőr (X. Fan et al., 2023)), membránként különféle elektronikai berendezésekben (Bideau et al., 2011) de napcellákban történő hasznosítás felé is megindultak kutatások (Zhang et al., 2015).

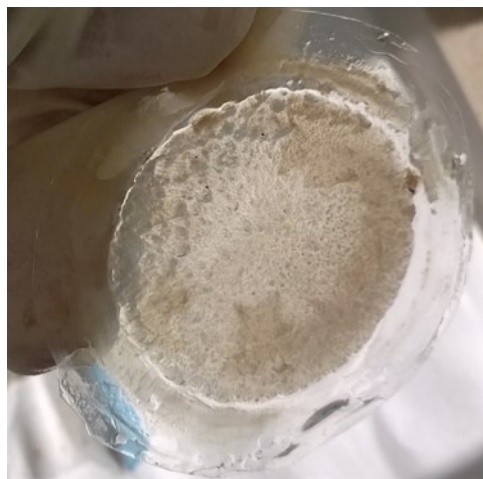
1.8 Membránok biológiai eltömődése (biofouling) MÜC-ban

Biofouling alatt mikrobiológiailag aktív környezetben a membrán felületén (lásd 12. ábra) kialakuló vagy onnan kiindulva, de akár a keresztmetszetet is behálózó mikrobatelep s idővel biofilm megjelenését értjük. A membránfelületi biofilm réteg kialakulásának 3 fő lépése van:

1. felületi lerakódás, megkötődés (mikrobák, kolloidok stb.)
2. rétegesedés, kolonizáció, mikroorganizmusok szaporodása
3. lepény (biofilm) kialakulása.

Ezen felületi réteg kialakításában jelentős szerepük van a mikrobák által termelt extracelluláris polimereknek (poliszacharidok, lipidek, fehérjék), melyek segítségével az adott organizmusok adott felületen megtelepednek (Koók, Bakonyi, et al., 2019b).

Jellemzően rontja a membrán tulajdonságait a kialakult lepény s így közvetve az adott (membránt tartalmazó) rendszer működésére is negatív hatással bír (Koók, Bakonyi, et al., 2019a).



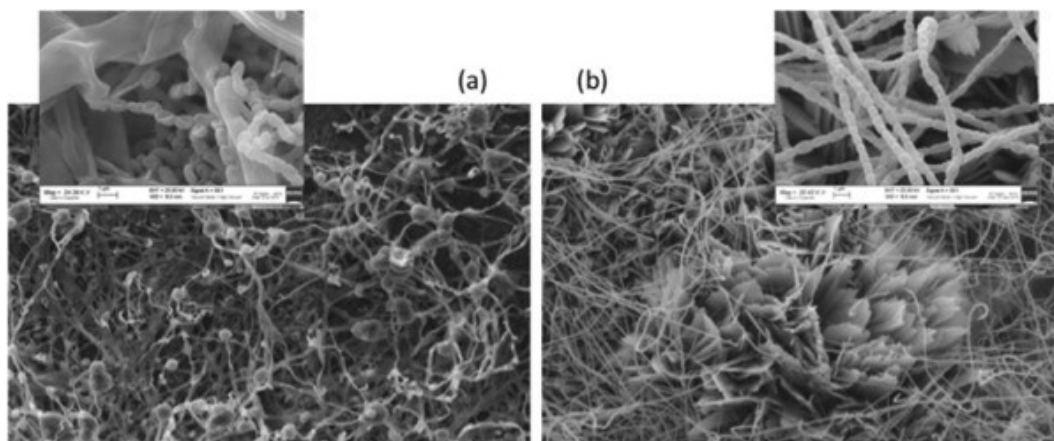
12. ábra Membrán felületén kialakult anód oldali biofoulingréteg (saját felvétel – Nafion-115 membrán MÜC rendszerből, 1 hónapos üzemidőt követően)

Tipikus membrántulajdonság romlás a vastagság megnövekedése a rajta megtelepedő mikrobapopuláció által. A vastagság növekedés a membrán Ohmikus ellenállásának növekedéséhez és átadási tényezőinek csökkenéséhez vezet (Sulonen et al., 2016) de egyéb negatív

következmény is megfigyelhető, mint pl. a membrán szelektivitásának csökkenése. Kevert kultúras MÜC rendszer beoltásához gyakran használt inokulum a kommunális szennyvíz(iszap). Természetéből viszont következik a membránon kialakult biofilm (mint biológiai eltömődési réteg) mikrobiológiai sokszínűsége és oxigén tolerancia szempontjából vett változatossága. Következésképp a MÜC anaerob anódterében a még jelenlevő, oldott oxigénnel szemben toleránsabb, avagy azt igénylő mikroorganizmusok migrációra kényszerülnek (az anaerob és aerob térrészeket egymástól térben elválasztó) a membrán felszínére, mint oxigénforrás felé, indukálva ezzel a biofouling réteg kialakulását (Kokko et al., 2018).

A biofouling kialakulását befolyásolja többek között a membránfelület érdekessége, membránfelületi töltés, a membrán anyagának hidrofilitása, illetve a korábban említett vegyes mikrobakonzorcium miatt az adott membrán oxigén átadási tényezője. A vizsgált membrán felületi érdekessége és a biofouling között arányosság lép fel, ugyanis durva membránfelület (pl. egy pórusos membrán felülete) teret ad a kialakuló mikrobáknak megtapadásra, növekedésére, szaporodására (Zhong et al., 2012). Ezért javított MÜC rendszerekben minél „simább” felülettel rendelkező membránok használata, ha a biofouling visszaszorítása a cél (Dhar & Lee, 2013). A negatív membránfelületi töltés hasznossága abban rejlik, hogy a mikrobakonzorciumot alkotó sejtek is általában negatív felületi töltéssel rendelkeznek és ez által egy taszító hatás lép fel, mely így a biofouling visszaszorítása irányába dolgozik (K. Y. Kim et al., 2014). Hidrofilitás szempontjából pedig a hidrofób membránok hajlamosabbak organikus eltömődésre köszönhetően a membrán magas felületi energiájának, amely segíti fehérjék adhézióját a membrán felszínen (Noori et al., 2019).

A MÜC-ban membrán biofouling kapcsán említhető szakirodalmi példaként említhető az Angioni és munkatársai (Angioni et al., 2016) által publikáltak tanulmány, amelyen keresztül illusztrálható a membránon kialakuló mikroba (biofilm) réteg. Különböző Nafion membránokra kitelepedett biológiai eltömődési rétegeket és azok jellemzőit vizsgálták többek között. A 13. ábra SEM felvételeket mutat adott membránok felületeiről és az ott megtelepedett mikroba közösségről.



13. ábra SEM felvételek Nafion membrán felületén kialakult mikroba telepről (a) Nafion (b) NafionTM/SBA-15

A 13. (a) ábra szerint egy kb. 10 μm átmérőjű, gömbölyded, spóra jellegű mikroorganizmus telepszik rá a közel 1 μm vastag, hosszúkás baktériumok alkotta telepre. A 13. (b) ábrán hasonlóan az előzőhöz a hosszúkás baktériumtelep egy sókristály köré telepedett meg.

2. Célkitűzések

A PhD munkám megvalósítása során a fő cél volt kevert kultúrákkal inokulált két-kamrás mikrobiális üzemanyag cellák vizsgálata, amelyekben a membránt ért biológiai hatásokat (különösen a membrán eltömődési réteg mikrobiológiai aspektusait illetően) tüzetesen lehet tanulmányozni. Ezzel párhuzamosan értékelni a cella elektrokémiai teljesítményét, hatékonyságát.

A korábban felvázolt fő cél mentén végzett kísérleteim segítségével jellemeztem a mikrobiális üzemanyag cellák működését acetát (mint könnyen metabolizálható) szubsztrát felhasználásával. A membránok oldaláról nézve pedig azok anyagátadási tulajdonságait és biológiai eltömődését.

A komplex anyagtudományi, elektrokémiai és metagenomikai szempontú vizsgálatok során többféle szintetikus polimer mellett ionos folyadékot tartalmazó, saját fejlesztésű biopolimer (cellulóz-bázisú) ionogél

membrán is helyet kapott. Ez utóbbi kutatás megkezdésének „hajtóerejeként” jelentkeztek azok a korábbi (szakirodalmi) felismerések is, miszerint az ionos folyadékok egyes változatai antimikrobiális hatásukon keresztül befolyásolják a velük érintkező mikrobiológiai közeg tulajdonságait, viselkedését (Bakonyi et al., 2020). Így MÜC rendszerben alkalmazva ionos folyadék tartalmú membránt, ez által kísérletet téve a membrán eltömődés visszaszorítására.

3. Anyagok és módszerek

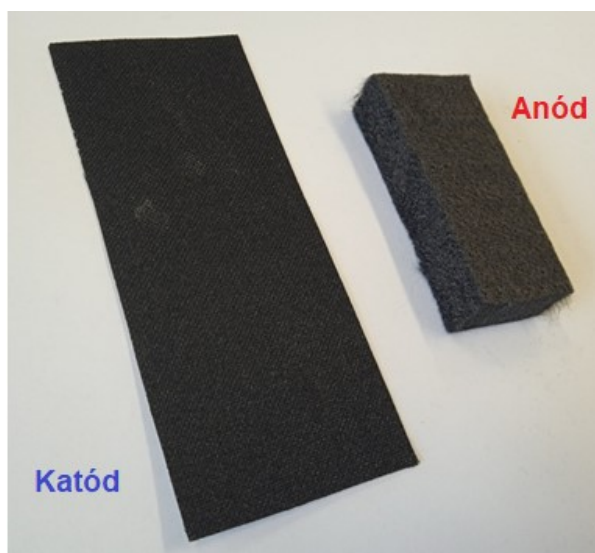
3.1 Két-kamrás mikrobiális üzemanyagcellák kialakítása

A kísérletek során úgynevezett H-alakú mikrobiális üzemanyagcellákat használtam, amelyek, mint ahogy a neve is sugallja két térrészből állnak, s ezeket egy széles szájú (O-gyűrűt tartalmazó) cső köt össze, így adva a szimmetrikus, H betű alakját (lásd: 14. ábra). A bal oldali kamra tartalmazta az anódot, középen az összekötő csőben lett elhelyezve a vizsgálandó membrán és a jobb oldali kamra tartalmazta a katódot. A két fél cellát külön erre a célra gyártott szorítócsipesz fogta össze. A kamrák oldalán, több helyen is megtalálható hermetikusan lezárható csonkok kerültek kialakításra, amelyek a mintavételezésen, beadagoláson túlmenően pl. további elektródok/szondák behelyezését tették lehetővé, nagymértékben megkönnyítve így az elektrokémiai és anyagadási vizsgálatok elvégzését.



14. ábra Kísérletek során használt H-cellák (Fcxbattery.Com)

Az általunk használt laborméretű reaktorokban egy térrész 300 cm^3 névleges térfogattal rendelkezett, elektródként szén alapú anódot (Zoltek PX35; Zoltek Corp., USA) és katódot ($0.3 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ szén papír; FuelCellsEtc, USA) használtam (15. ábra), elektródkivezetésnek pedig titán szálakat (Merck, Németország) alkalmaztam.



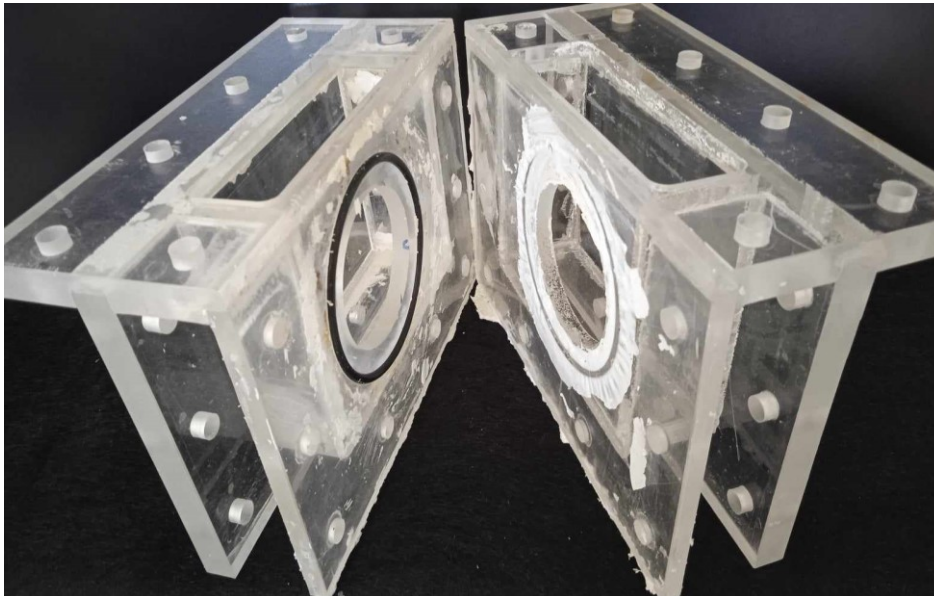
15. ábra Kísérletek során használt elektródok fém kivezetés nélkül

A reakciótereket (fél cellákat) kitöltő közeg $\text{pH} = 7.2$ -es, 50 mM koncentrációjú foszfát puffer volt, annyi kitételrel, hogy a katódtérbe töltött közeg folyamatosan levegőztetve volt (kb. $1 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$). Az anódtérben található pedig a betöltött munkatérfogat 10%-ának megfelelően exoelektrogéneket tartalmazó inokulummal került kiegészítésre a mikrobiális üzemanyag cella beoltása, indítása érdekében. Az anódtér mágneses keverővel $400 \text{ fordulat/perc}$ sebességgel volt kevertetve. A katódtér kevertetését pedig a levegőztető pumpa oldotta meg. Az elektroaktív törzsek promotálása érdekében minden egyes cellaindításkor $100 \mu\text{l}$ (DSMZ 141 recept szerinti) nyomelem- és vitaminoldatot adagoltam az anód térrészbe. A cellák működtetése során, zárt áramköri kondíciók mellett (a rendszerek várható belső ellenállását figyelembe véve) a néhány száz Ohm-os nagyságrendbe eső (pl. 470Ω) ellenállást kötöttem be a külső áramkörbe. Az egyik összeszerelt rendszer a korábban leírtaknak megfelelően a 16. ábrán látható.



16. ábra Mikrobiális üzemanyagcella puffer oldattal feltöltve és inokulálva

Kivételt a PSEBS-SU22 vs. Nafion-115 kísérletek képezték, ugyanis ezek vizsgálata nem H-cellákban történt, hanem doboz elrendezésű kétkamrás cellákban zajlottak le (lásd 17. ábra).



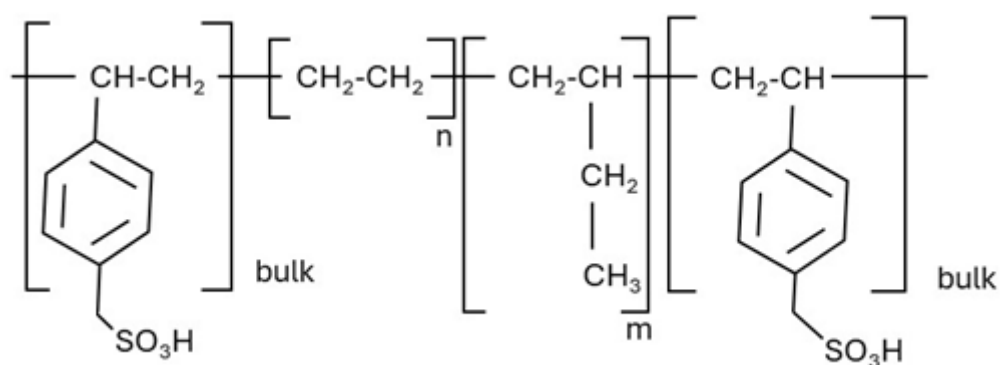
17. ábra H-cella a PSEBS-SU22 membránok tesztelésére

A kamrák 160 cm³-es űrtartalommal rendelkeztek, az elektródok ezen cella esetén is szénfilc (Zoltek, PX35, USA, 28 cm² névleges felület) és szénpapír (0.3 mg Pt cm⁻² és 8 cm² névleges felület, FuelCellsEtc, USA). A külső áramkörbe szerelt ellenállás e mérések során 220 Ω volt, amelyeket Ti szál kötött össze. A katolit és anolit 50 mM (pH 7.2) foszfát puffer volt azzal a kitétellel, hogy az anolit 10 V/V% inokulumot (veszprémi szennyvíztelep anaerob rothasztójának iszapja) tartalmazott és 100-100 µL nyomelem és vitamin oldatot (DSMZ 141 recept alapján).

3.2 Vizsgált membránok

A PhD munka 4 éve alatt összesen 6 különböző anyagú membránt sikerült bevonni a MÜC kísérletekbe az összehasonlítási alapul szolgáló Nafion-115 mellett. Ezek rendre az alábbi rövidítésekkel lettek ellátva: PSEBS-SU22, AMHPES, AMHPP, CMHPES, CMHPP és Ionogél.

PSEBS-SU22: Cseh Tudományos Akadémia Makromolekuláris Kémiai Kutatóintézetében Dr. Jan Zitka által kifejlesztett polisztirol blokkok közé beépült polibutilén és polietilén egységekből felépülő kation cserélő membrán (18. ábra) kutatási együttműködés keretében érkezett Kutatócsoportunkhoz.



18. ábra PSEBS-SU22 polimer membrán szerkezete (Koók et al., 2021)

Az AMH-PP, CMH-PP, AMH-PES és CMH-PES a Cseh MEGA vállalat kereskedelmi forgalomban kapható polietilén és polipropilén alapú heterogén ioncserélő membránjai, amelyek a Ralex® membráncsalád

képviselői (Szakács et al., 2022) s az 1. táblázatban feltüntetett (gyártó által megadott) tulajdonságokkal rendelkeznek.

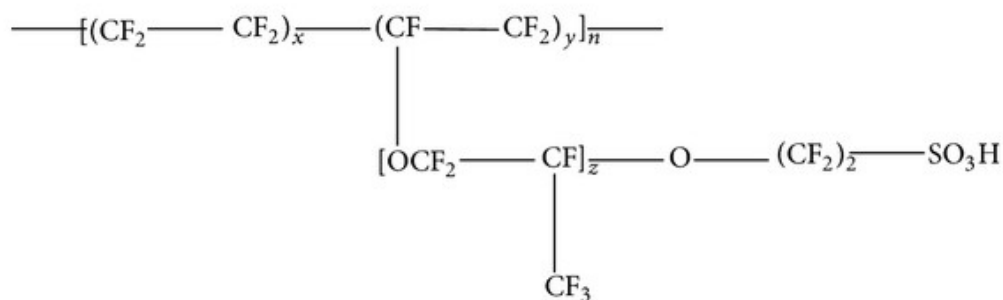
1. táblázat Ralex[®] membránok adatainak összesítő táblázata (Mega Webpage, <https://www.mega.cz/membranes/>)

	AMHPP	AMHPES	CMHPP	CMHPES
funkciós csoport	R-(CH ₂) ₂ N ⁺	R-(CH ₂) ₂ N ⁺	R-SO ₂ ⁻	R-SO ₂ ⁻
ellenion	Cl ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Na ⁺
váz anyag	polipropilén (PP)	poliéter-szulfon (PES)	polipropilén (PP)	poliéter-szulfon (PES)
száraz vastagság (μm)	<450	<450	<450	<450
hidratált vastagság (μm)	<700	<750	<700	<700
fajlagos ellenállás (0.5 M NaCl-DC)	<120	<120	<120	<120
transzportszám (0.5-0.1 M KCl)	> 0.95	> 0.95	> 0.95	> 0.95
permszelektivitás (0.5-0.1 M KCl)	> 90	> 90	> 90	> 90

A heterogén membránok egyik előnye a homogén polimer membránokhoz képest a könnyebb készítési módjuk és az alacsonyabb költség (S. Lee et al., 2021). Másik előny a homogén polimer membránokhoz képest, hogy az azonos potenciál körülmények között elősegítik az elektro-konvektív áramlásokat ez által biztosítva jobb anyagátadási jellemzőket (Pismenskaya et al., 2018).

Az ionogél típusú, saját fejlesztésű membrán készítésének alapelvét Kadokawa és társaitól (Kadokawa et al., 2008) vettük át. Esetünkben mikrokristályos cellulóz oldása történt [BMIM][Cl] felhasználásával. Az oldódás és lehetséges mechanizmusának részleteit korábban az 1.7-es alfejezetben kifejtettem részletesebben.

Végül, de nem utolsó sorban a Nafion-115 kereskedelmi forgalomban (Sigma-Aldrich, USA) kapható szulfonált tetrafluoroetilén kopolimer protoncserélő membrán, amelyben a szám a név végén a szulfonálási fokot jelöli (Shin et al., 2009). Szerkezete a 19. ábrán látható.



19. ábra Nafion polimer szerkezete

3.3 Ionogél membrán

3.3.1 Ionogél membránkészítés

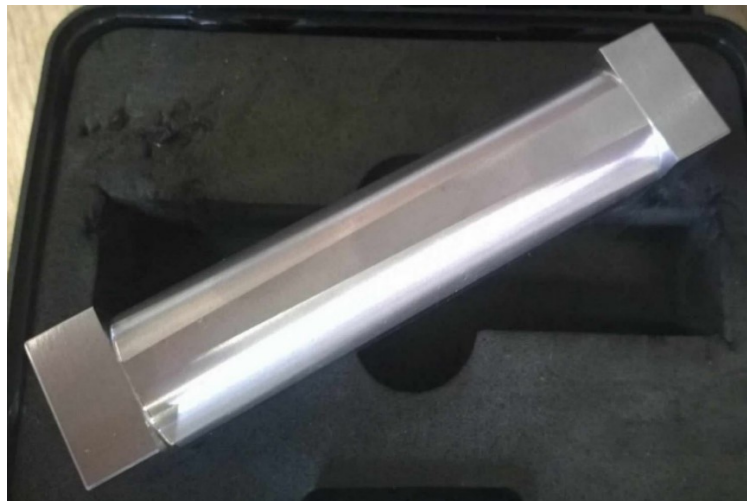
A gél gyártás alapjait már Kadokawa és társai (Kadokawa et al., 2008) leírták, s PhD munkám során az adaptált eljárást – saját elő kísérleti tapasztalataim szerint – módosítottam a megfelelő membránszintézis érdekében.

A membránkészítés során 98% tisztaságú [BMIM][Cl] ionos folyadékot (Iolitec, Németország), és cellulózforrásként gyógyszeripari minőségű (99%) mikrokristályos cellulózt (Reanal, Magyarország) alkalmaztam. Az alkalmazott recept első lépéseként 4350 mg ionos folyadékot kevertem össze több lépésben 650 mg cellulózzal, 100°C-on temperálva a reakcióelegyet. Az előmelegített és mágneses keverővel folyamatosan 120 fordulat/perc keverési sebességgel homogenizált IF-hoz a cellulózt lassan, de egyenletesen adagoltam, amelynek eredménye egy áttetsző borostyán sárga viszkózus és ragadós keverék (20. ábra).



20. ábra [BMIM][Cl] és mikrokristályos cellulóz kolloid (szol) oldata

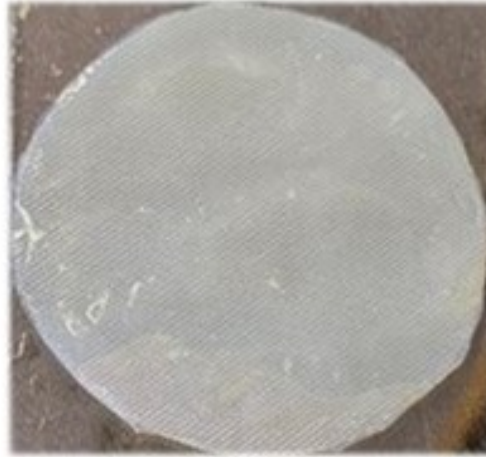
Ezt követően az elegyet üveglapra helyezett ultraszűrő membránban használatos (GE Hungary Ipari és Kereskedelmi Kft., Magyarország) poliéter-szulfon (PES) támasztóréteg hálóra öntöttem rá, amely a tapasztalatok szerint tovább erősíti a membrán mechanikai stabilitását. Következő lépésben a 21. ábrán látható filmhúzó eszközzel, a korábban kiterített PES hálóval merevített még meleg masszából egyenletes vastagságú réteget húztam, amelyből későbbiekben könnyedén ki lehetett vágni a kívánt átmérőjű membrán korongot a MÜC rendszerben lefolytatandó kísérletekhez.



21. ábra Lapított palástú fém henger a szol formázáshoz

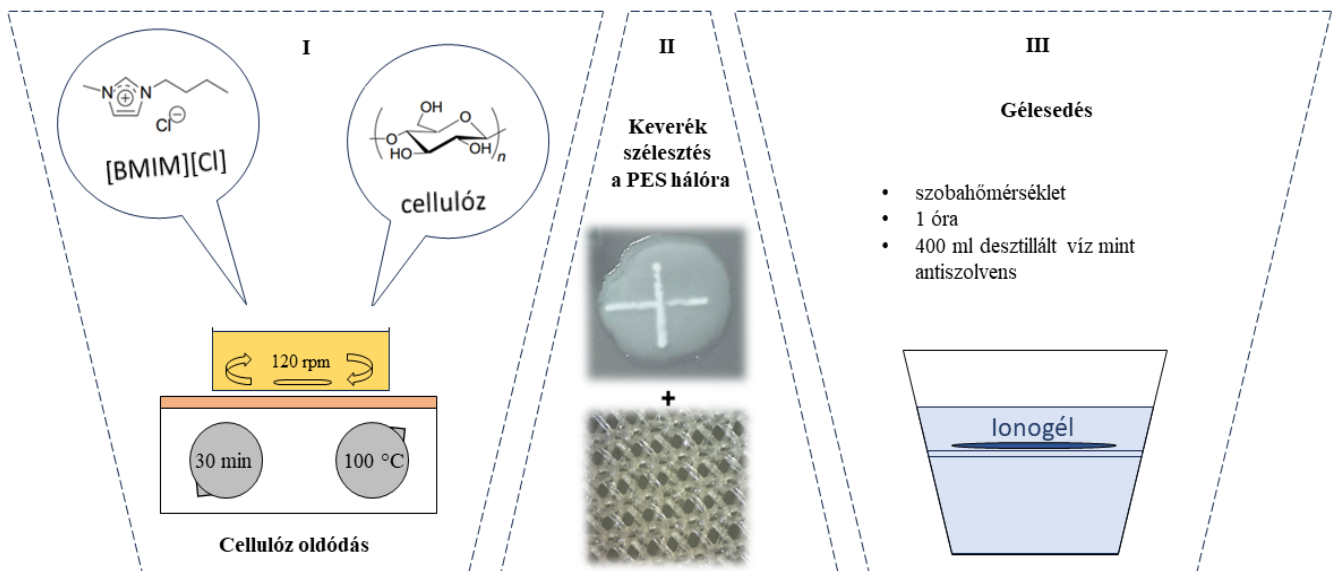
Következő lépésként a masszát 400 cm^3 , szobahőmérsékletű (22-23 °C) desztillált vizes fürdőbe helyeztem egy óra időtartamban, amely során

a szol-gél átmenet lezajlik és ionogél terméket kapunk. Ez végeredményben 1 mm vastag, alaktartó, viszonylag szilárd anyag, amely méretre vágás (esetünkben 4.6 cm átmérő) után tesztelhető membránként mikrobiális üzemanyag cellában (lásd 22. ábra).



22. ábra PES merevítővel ellátott ionogél membrán

A 23. ábra az ionogél membrán előállításának lépéseit mutatja be összefoglaló jelleggel.



23. ábra Ionogél szintézis főbb lépései

A membránkészítéssel kapcsolatban érdemes megemlíteni, hogy az ionos folyadék (elhanyagolható tenziója révén) desztillálással könnyedén elválasztható a víztől (Pei et al., 2007). Ez azért lényeges, mert a szintézis folyamatában nagy mennyiségű, IF-kal szennyezett víz keletkezik, s mind környezetvédelmi, mind gazdaságossági okokból érdemes figyelmet fordítani az ionogél membránba be nem épült IF visszanyerhetőségére. Az elkészült ionogél membrán merevítő nélkül, hidratált állapotában hasonló mechanikai tulajdonságokat mutat, mint a Nafion-115 membrán. Száraz állapotban a cellulóz jelleg lép előtérbe és kemény, de rideg anyag jellemzőit mutatja, mint pl. papír vagy falevél.

3.3.2 Ionogél stabilitás vizes közegben

Fontos kérdés az ionogél vs. vizes közeg kapcsolata a mikrobiális üzemanyag cellákban különösen annak fényében, hogy az ionos folyadékok több irodalom szerint is antibakteriális/inhibíciós hatással vannak a jelenlevő mikroflórára (Egorova et al., 2017). Ennek megválaszolása érdekében több hetes stabilitás vizsgálatnak tettem ki az ionogélt. A vizsgálat abból állt, hogy zárható üvegedénybe pontosan bemért mennyiségű desztillált vízbe adott tömegű ionogélt helyeztem. Az üvegedényt lezártam, hogy a párolgás ne befolyásolja az eredményt (kevertetés nem volt, hogy az ionogél ne sérüljön) és szobahőmérsékleten (22 ± 1 °C) tárolva néhány naponta, később néhány hetente megmértem a közeg $[BMIM]^+$ tartalmát UV spektrometriás vizsgálattal, miszerint a vizes fázisba került ionos folyadék (kationjának) koncentrációja 211.4 nm-en (Cao et al., 2014) vizes közegben mérhető előzetes ($[BMIM][Cl]$ -re vonatkozó) kalibrációt követően. Az egyes időpontokban levett minták mindig visszaöntésre kerültek az üvegedénybe.

3.4. Anyagátadási vizsgálatok membránokon

3.4.1 Szubsztrát átadási tényező meghatározása

A korábban (3.1. fejezetben) felsorolt membránok szubsztrát (acetát, Na-acetát formában adagolva) átadási tényezőjének meghatározásához méréseket végeztem a szakirodalomban széles körben alkalmazott módszertan szerint (Xu et al., 2012) az aktuálisan vizsgálandó membránt tartalmazó H – cellában, abiotikus körülmények között, s az így kísérletileg nyert adatokból értékét a 13. egyenlet felhasználásával számítottam ki:

$$k_S = -\frac{V}{2At} \cdot \ln\left(\frac{c_{\text{szaturált}} - 2c_{\text{mért}}}{c_{\text{szaturált}}}\right) \quad (13)$$

amelyben:

- k_S a szubsztrát átadási tényező $(\text{cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$
- V a tartály térfogat (cm^3)
- A pedig a membrán felület (cm^2)
- t a mérési időtartam (s)
- $c_{\text{szaturált}}$ szubsztráttal telített oldali koncentráció (mol dm^{-3})
- $c_{\text{mért}}$ átszivárgott szubsztrát koncentráció (mol dm^{-3})

A mérés kezdetén a cella egyik kamrája desztillált vízzel, a másik pedig 1 M-os nátrium-acetát oldattal van töltve és a desztillált vízzel töltött kamrában – a membránon átjutó szubsztrát megjelenése miatt – bekövetkező koncentrációváltozást szükséges regisztrálni az idő függvényében a két kamrában folyamatos 400 fordulat/perces kevertetés mellett. Előzetes kalibrációval az aktuális acetát koncentráció vezetőképesség adataira konvertálható (a nátrium-acetát oldódása a vízben szobahőmérsékleten teljes, tehát a vezetőképességben beállt változás arányos a koncentrációváltozással.), vagyis habár a 13. egyenlet koncentráció felhasználásával számolja az átadási tényezőt, a vezetőképesség kisműszeres mérésével az adatok monitorozása technikailag lényegesen egyszerűsödik.

Egy példa k_s meghatározásához a mérési adatok 13. egyenlet jobb oldalára való behelyettesítésével:

$$-\frac{285 \text{ cm}^3}{8.55 \text{ cm}^2 \cdot 18\,000 \text{ s}} \cdot \ln\left(\frac{3980 \text{ mS} - 2 \cdot 6.7 \text{ mS}}{3980 \text{ mS}}\right) = 6.24 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$$

3.4.2 Oldott oxigén átadási tényező meghatározása

Az oldott oxigén átadási tényező meghatározására irányuló mérés során – hasonlóan a szubsztrát átadási tényezőhöz – az abiotikus, adott membránt tartalmazó H-cellában történtek kísérletek. Kezdetben az egyik fél cellát – előzetesen N_2 gáz áramoltatása segítségével gyakorlatilag – oldott oxigénmentesített desztillált vízzel töltöttük fel, míg a másik fél cellát a desztillált víz betöltését követően folyamatosan levegőztettük, s így módon az oxigénnel telítettnek minősült a mérés teljes időtartamában.

A mérés során az oxigénszegény oldalon történt az oldott oxigén szint monitorozása oxigénre szelektív elektród felhasználásával. A szenzor egy fermentor (Lambda Minifor Laboratory) vezérlőegységéhez csatlakoztatva, előzetes kalibrációt követően tudta mérni az oldott oxigén koncentráció növekedését (mg dm^{-3}) skálán az idő függvényében, s a 14. egyenlet szerint (Chae et al., 2008b) számításra került az adott membránra vonatkozó oldott oxigén átadási tényező:

$$k_O = -\frac{V}{At} \cdot \ln\left(\frac{c_{\text{szaturált}} - c_{\text{mért}}}{c_{\text{szaturált}}}\right) \quad (14)$$

amelyben:

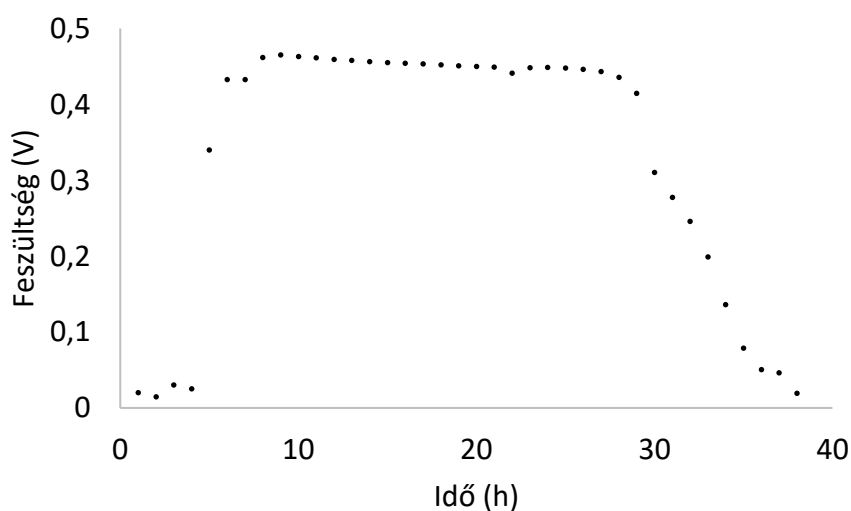
- k_O az oxigén átadási tényező ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
- V a tartály térfogat (cm^3)
- A pedig a membrán felület (cm^2)
- t a mérési időtartam (s)
- $c_{\text{szaturált}}$ oldott oxigénnel telített oldali koncentráció (g dm^{-3})
- $c_{\text{mért}}$ átszivárgott szubsztrát koncentráció (mg dm^{-3})

Egy példa k_0 meghatározásához a mérési adatok 14. egyenlet jobb oldalára való behelyettesítésével:

$$-\frac{285 \text{ cm}^3}{8.55 \text{ cm}^2 \cdot 86\,400 \text{ s}} \cdot \ln\left(\frac{8.73 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} - 2.9 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}}{8.73 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}}\right) = 1.55 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$$

3.5 Mikrobiális üzemanyagcellák működésének elektrokémiai nyomon követése és jellemzése

Minden egyes mikrobiális üzemanyagcella külső áramkörén mérhető feszültség értékek gyűjtése analóg-digitális automata adatgyűjtő kártyán keresztül történt, LabView program felhasználásával. Az adatrögzítés 1/perc gyakorisággal valósult meg, s az így nyert adatokat a kiértékeléseknél óraátlagra konvertáltam. Az alkalmazott szubsztrát nátrium-acetát volt, mint könnyen lebontható és könnyen beszerezhető (akár konyhai hulladék fermentléből (Choi et al., 2011)) szubsztrát forrás, melyről feltételeztük, hogy teljes mértékben lebontásra került, ezért katód oldali acetát vizsgálat nem történt. Egy tipikus, acetát szubsztrát adagolási (és lebontási) ciklust jellemző (zárt áramköri) feszültség vs. idő diagram látható a 24. ábrán.



24. ábra Acetát szubsztrát által indukált feszültség profil mikrobiális üzemanyagcellában

Az ismert, külső áramkörbe iktatott ellenállás és a mért feszültség értékek függvényében az Ohm törvény felhasználásával különféle egyéb rendszerműködést jellemző mutatók számíthatók (Koók et al., 2018), mint pl.: (csúcs) áramsűrűség (15. egyenlet), fajlagos energia kihozatali sebesség (16. egyenlet), Coulombikus vagy töltés kinyerési hatások (17. egyenlet).

$$j_{max} = \frac{I_{max}}{A_{anód}} \quad (15)$$

amelyben:

- j_{max} a csúcsáramsűrűség (mA m⁻²)
- I_{max} az áramcsúcs adott szubsztrát beviteli ciklusban (mA)
- $A_{anód}$ az anód látszólagos felülete (m²)

$$v = \frac{\int P dt}{A_{anód} \tau} \quad (16)$$

amelyben:

- v az energia kihozatali sebesség (J m⁻² h⁻¹)
- $E = \int P dt$ a szubsztrát lebontáshoz köthető teljesítmény integrálja (J)
- $A_{anód}$ az anód felülete (m²)
- τ a szubsztrát lebontási ciklus időtartama (h)

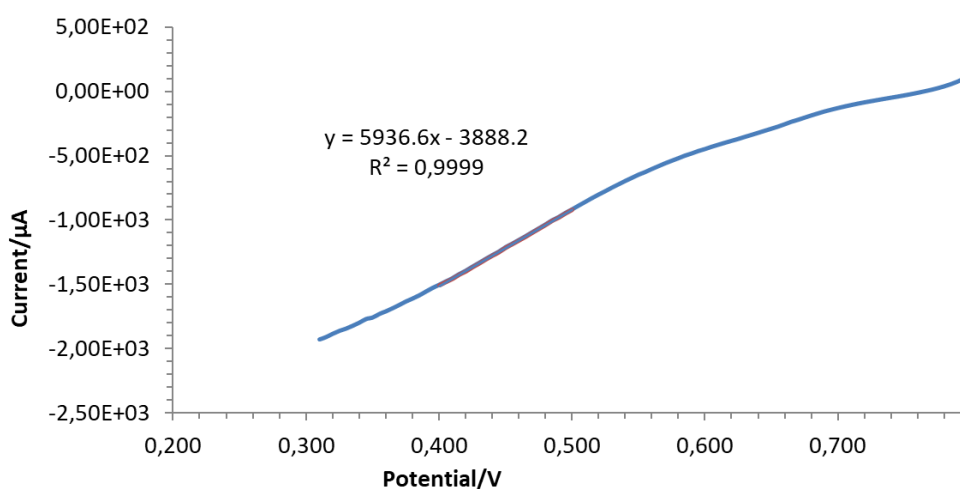
$$CE = \frac{M_{O_2} \int I dt}{F b m_{KOI}} \quad (17)$$

amelyben:

- CE a töltés kinyerési hatások (másik neve Coulombikus hatások)
- M_{O_2} az oxigén moláris tömege (g mol⁻¹)
- $\int I dt$ a szubsztrát lebontáshoz köthető áramerősség integrálja (C)
- F a Faraday állandó 96 485 (C mol⁻¹)
- b egységnyi szerves anyag oxidálásából felszabaduló elektronok száma
- m_{KOI} a beadagolt szubsztrát KOI egyenértékben kifejezett mennyisége (g)

3.5.1 Mikrobiális üzemanyag cellák teljes belső ellenállásának mérése és meghatározása (LSV)

A cellák elektrokémiai tulajdonságainak meghatározására különféle technikák állnak rendelkezésre. Ilyen például a cella teljes belső ellenállásának meghatározására szolgáló lineáris pásztázó voltammetria (angol neve: LSV – linear sweep voltammetry), amely az áramcsúcson történő működési fázisában elvégzett teljes cella polarizációt jelenti (Koók, Kaufer, et al., 2019). LSV mérésekhez szükséges egy potenciosztát (PalmSens 3, PalmSens Co., Hollandia) illetve a kezelő szoftver (PStrace 5.0). Ezen mérés során a két elektród kivezetésre szükséges rákapcsolni a potenciosztátot, így az anód lesz az ellen és referencia elektród (a műszer alkalmas arra, hogy az anódot vagy katódot referenciaként kezelje) a katód pedig a munka elektród. A műszer időközönként változtatja, a munkaelektrod potenciálját miközben méri a két elektród között átfolyó áramerősséget. Az így kapott adatokból lineáris összefüggés rajzolódik ki, s az illesztett egyenes meredekségének felhasználásával a cella belső ellenállása megadható. A 25. ábra egy tipikus LSV diagramot mutat, amelyen a mért adatokra (kék pont sorozat) illesztett egyenes meredeksége 5936.6, melynek reciprokát felszorozva a mértékegységek közti átváltással (1 000 000) megkapjuk, hogy az adott mikrobiális üzemanyag cella teljes belső ellenállása 168.4 Ohm.



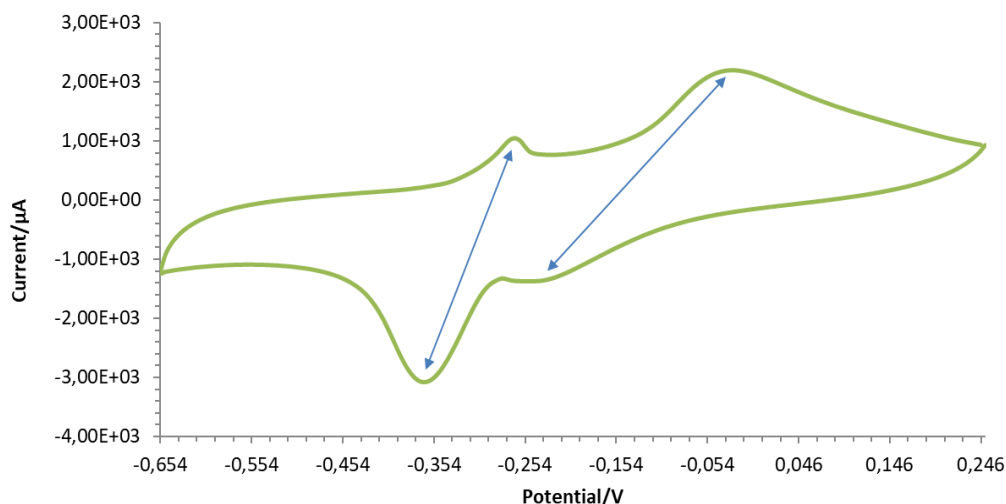
25. ábra mikrobiális üzemanyagcella LSV diagramja

3.5.2 Mikrobiális üzemanyag cellák ciklikus voltammetriás vizsgálata (CV)

A PhD munkám során alkalmazott egyik elektrokémiai mérés technika a ciklikus voltammetria (CV, angolul: cyclic voltammetry), amikor is adott időközönként (rögzített pásztázási sebességgel) a munkaelektrod potenciálját (oda, majd vissza) változtatjuk – egy referencia (pl. Ag/AgCl, 3 M KCl) elektródhoz képest – potenciosztát segítségével a szubsztrát hiányában, vagy jelenlétében (ún. non-turnover vagy turnover körülmények mellett), s mindeközben regisztráljuk a munkaelektrod és egy ellenelektrod (katód) között mérhető áramerősséget. Ezáltal az anódon biofilmet képző exo-elektrogén mikroorganizmusokhoz köthető elektrontranszfer folyamatokban résztvevő redox párokra (jelenlévő redox rendszerekre) jellemző voltammogramok vehetők fel. CV alkalmazásával tehát nem destruktív módon egyfajta képet adhatunk az anód felületén található biofilm állapotáról, annak változásáról a mikrobiális üzemanyag cella üzemelésének különböző periódusaiban (Scott, 2016).

Kísérleteimben a voltammogramok felvételét háromszori ismétléssel végeztem a mikrobiális üzemanyag cellák szubsztrát hiányos állapotában, PalmSens 3 potenciosztát és PStrace 5.0 szoftver segítségével, 1 mV/s pásztázási sebességgel a (+) 0.25 és (-) 0.65 V tartományban - pozitív, majd negatív irányban – változtatva az anód (munkaelektrod) potenciálját.

A 26. ábra egy, a korábban leírt módon felvett CV diagrammot mutat a jelenlévő redox rendszerekhez tartozó – pozitív és negatív – áramcsúcsokkal.

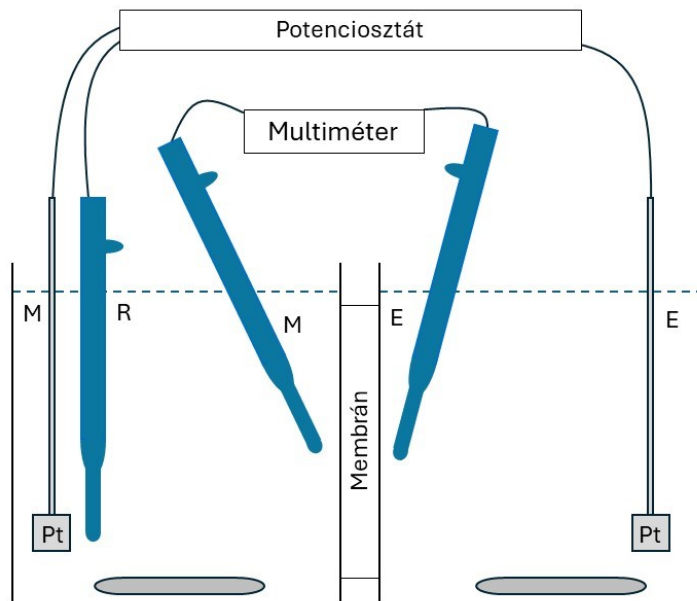


26. ábra Példa MÜC-ből felvett CV voltammogramra

3.5.3 Membrán ellenállás/ vezetőképesség meghatározás

A használatos membránok ellenállás meghatározását ugyanazon H-cellákban végeztem, mint amelyekben a mikrobiális üzemanyagcellák kerültek összeszerelésre. A kapott ellenállás értékből és az egyéb membránokra jellemző adatokra (vastagság, felület) támaszkodva átszámolható az adott membrán ionos vezetőképessége (Galama et al., 2016).

Ezen kísérlet során szükséges a korábban említett H-cella (300 cm³ névleges űrtartalom), potenciosztát (PalmSens 3 potenciosztát és PStrace 5.0 szoftver) és 5 elektród (3 db Ag/AgCl, 3 M KCl OP-0820 P, Radelkis, Magyarország, 2 db Pt HMW Hauner GmbH & Co. KG Röttenbach, Németország, 2 cm² felület), multiméter (Metrix MTX3281 Chauvin Arnoux, Franciaország). A kísérlet vázlatát a 27. ábra mutatja.

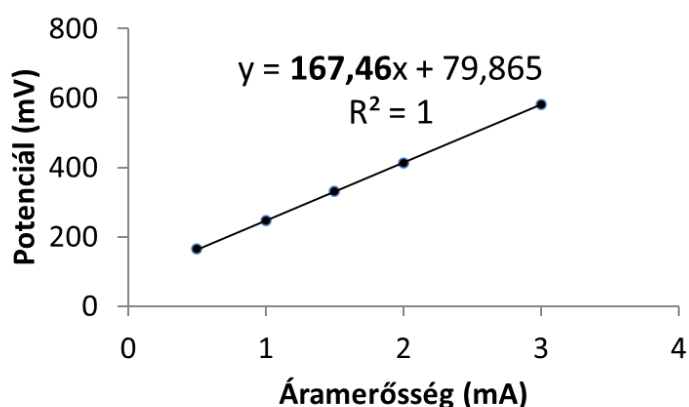


27. ábra Membrán ellenállás meghatározás sematikus ábrázolása

Ezen kísérlet során 2 áramkört kell kiépíteni egy adott rendszerbe. Az egyik áramkör áll az 50 mM KCl oldattal töltött H-cellából, 2 platina és 1 referencia elektród trióból, amelyek a potenciosztáthoz vannak bekötve. A másik áramkör áll a H-cellából és két Ag/AgCl elektródból tevődik össze, amelyeket a membránhoz a lehető legközelebb kell elhelyezni. A H-cella a kísérlet során 200 fordulat/ perc sebességgel folyamatosan kevertetve volt.

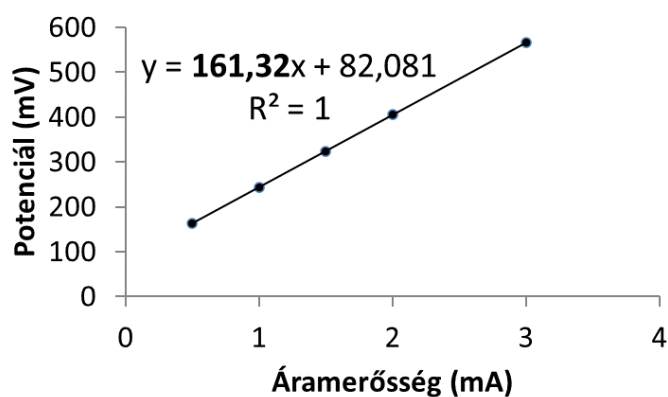
A PalmSens 3 készülék (ami jelen esetben galvanosztát funkcióban üzemel) a kísérlet során adott időközönként (5 percig tartva) változó áramerősségű (rendre 0.5; 1; 1.5; 2; 3 mA) elektromos áramot tart fenn a két platina elektród közt, így polarizálva a beszerelt membránt. A membrán közelébe helyezett elektródok közt a kialakuló potenciálkülönbség detektálható. Az állandósult potenciál értékek feljegyzésre kerültek, így kapva áramerősség-potenciál különbség adatpárokat, amely pontokat ábrázolva (I vs. U) egy egyenest adnak ki, amelynek a meredeksége Ohm törvénye alapján a vizsgált membrán és közeg eredő ellenállását adja. A korábban leírt kísérletet membrán nélkül is elvégezve megkapjuk a cellát kitöltő oldat ellenállás értékét, amelyet kivonva az eredő ellenállásból megadja a membrán rezisztenciát.

A 28. ábra egy példa kísérlet membrán és közeg feszültség-áramerősség adatpár adta egyenest ábrázol.



28. ábra közeg és membrán együttes potenciál vs. áramerősség adatpárokból kapott összefüggés

A 29. ábra pedig csak a közeg által generált feszültség-áramerősség adatpárt mutat be.



29. ábra csak közeg potenciál vs. áramerősség adat párokból kapott összefüggés

A kapott egyenes meredeksége különbsége adja meg a membrán ellenállást, ami e példa esetén: $167.4 - 161.3 = 6.1$ (Ohm). A membrán fajlagos (ionos) vezetőképességét a (18) egyenlet (Geise et al., 2013) adja meg:

$$\sigma = \frac{\delta_M}{R_M \cdot A_M} \quad (18)$$

- σ a vizsgált membrán fajlagos vezetőképessége (S cm⁻¹)
- δ_M a vizsgált membrán hidratált vastagsága (m)
- R_M a vizsgált membrán ellenállása (Ohm)
- A_M a vizsgált membrán felülete (m²)

A példa membrán vastagsága 150 μ m, felülete 8.042 cm², ellenállása pedig 6.1 Ohm. Ezek ismeretében a fajlagos ionos vezetőképesség:

$$\sigma = \frac{0.00015 \text{ m}}{6.1 \Omega \cdot 0.0008042 \text{ m}^2} = \mathbf{0.0305 \text{ S m}^{-1}}$$

3.6 Mikrobakonzorcium analízis

A mikrobiális üzemanyag cellákhoz köthető minták (pl. elektród- és membránfelületi biofilmek, inokulum) 16S rRNA gén-alapú mikroba összetétel vizsgálata külsős szolgáltatás keretében valósult meg (Xenovea Kft, Szeged). A metagenomikai vizsgálatok kezdő lépéseként a bakteriális teljes genomi DNS extrakciót Zymo-BIOMICS 96 MagBead DNS Kittel (Zymo Research) végezték el a gyártó protokollja szerint. A feltárt mintákból kinyert DNS koncentrációját Qubit 3.0 Fluorométeren ellenőrizték (Qubit dsDNS HS Assay Kit). Az izolált DNS-ben a 16S rRNA gén V3-V4 régióit célozva polimeráz láncreakciót (PCR) hajtottak végre jelölt primer pár segítségével (Klindworth et al., 2013). A minőségi elvárásokat teljesítő PCR folyamaton átesett mintákból azonos koncentrációban szekvenálták Illumina MiSeq platformon MiSeq Reagent Kit v3 felhasználásával. Átlagosan mintegy 400 000 nyers szekvenálási jel/minta került generálásra, amelyek MiSeq Control Software segítségével kerültek feldolgozásra. Végül, a (taxonómiai) besorolás Illumina 16S Metagenomics munkafolyamat szerint került elvégzésre, a DADA2 formázott RefSeq RDP 16S v3 adatbázis felhasználásával (Q. Wang et al., 2007).

A korábban leírtak szerint kapott adatok/eredmények minőségi analízisre és különféle minőségi adatokra alapozott eloszlások felállítására alkalmasak. Közvetlen, akár tömegben/koncentrációban kifejezhető mennyiségi jellegű információ megadására ezek az adatok önmagukban nem elégségesek.

3.7 Főkomponens analízis (PCA)

A PCA (angolul: Principal Component Analysis), azaz főkomponens analízis egy többváltozós statisztikai elemzés, amelyben egy nagyobb számú változót – lineáris transzformációval – alakítunk át egy kisebb számú, egymástól független új változóvá (főkomponenssé) (Jolliffe & Cadima, 2016). A főkomponensek a lehető legkisebb információvesztéssel mutatják be az eredeti változókat jellemző különbözőségeket, s csoportosítani lehet az egyes megfigyelt objektumok tulajdonságait a több változó (főkomponensek) együttes figyelembevételével: grafikusan (2D-3D) ábrázolva szemmel látható módon leképezhetők a hasonlóságok/eltérések (Abdi & Williams, 2010). Általában igaz, hogy 2-3 főkomponensen keresztül (melyek súlya rendre csökkenő mértékű) már kielégítően jellemezhető a megfigyelt objektumok egymáshoz való elhelyezkedésével azok relatív hasonlósága.

Fontos kritérium, hogy a PCA-ba bevitt, eredeti változókra vonatkozó adatok normalizáltak és standardizáltak legyenek, vagyis azon skálára essenek és legyenek azonos a súlyuk. Ezen előfeltétel a jelen PhD munkában elvégzett PCA kapcsán mindenhol teljesült, mivel bemenő adatokként jelen kísérletsorozatok során metagenomikai elemzésekből adott taxonómiai besorolási szinten (pl. rend, család) kapott relatív abundancia (egymáshoz viszonyított százalékos sokaság a detektálás során kapott beütés számok alapján) értékeket használtuk.

3.8 Elektronmikroszkópos képalkotás (SEM)

Az ionogéles membrán minták elektronmikroszkópos vizsgálata kihívásnak bizonyult, ugyanis hidratált állapotában érdemes vizsgálni. Ez a helyzet viszont azt a problémát hozza magával, hogy nem lehet vákuumba helyezni, ami feltétele az elektronmikroszkópiának (W. Zhou et al., 2006) (a levegő molekulái elnyelik az elektronokat). A SEM vizsgálatokat a Cseh Tudományos Akadémia Makromolekuláris Kémiai Kutatóintézet kollégái végezték az ottani Tescan Vega Plus TS 5135 (Tescan, Csehország) készülékkel. A mintákat először folyékony nitrogénben liofilizálták, ezt követően gyantaágyra helyezték fixálásként, majd SCD 050 vákuum gőzölővel néhány nm vastagságban platinát gőzöltek az adott minták felületére, hogy a műszer által kibocsájtott elektronok detektálásra kerülhessenek.

3.9 Statisztikai kiértékelés

A 4.2 és 4.3 fejezetekben ismertetett, egyes membránokkal felszerelt MÜC rendszerek Coulombikus határfok és fajlagos energia kihozatali sebesség mutatóinak statisztikai kiértékelését az adatok szórás- és átlagértékeinek figyelembevételével végeztük el, két mintás t-próbákon keresztül Statistica programban. Alapesetben, a két mintás t-próba elvégzésének egyik előfeltétele a vizsgálandó adatsorok közötti szórás (variancia) homogenitás, melyet F-próbával (pl. Levene-próba) ellenőrizhetünk. Amennyiben ez az előfeltétel nem teljesül, akkor a két mintás t-próba speciális esetét (pl. Welch-próba) lehet alkalmazni.

Fontos megjegyezni, hogy fenti két függő változón (Coulombikus határfok és fajlagos energia kihozatali sebesség) keresztüli értékeléssel a rendszerek mind egy kumulatív (kitermelés, avagy hozam) jellegű, mind pedig egy derivatív (sebesség) jellegű változó által jellemzésre kerültek.

4. Eredmények és értékelésük

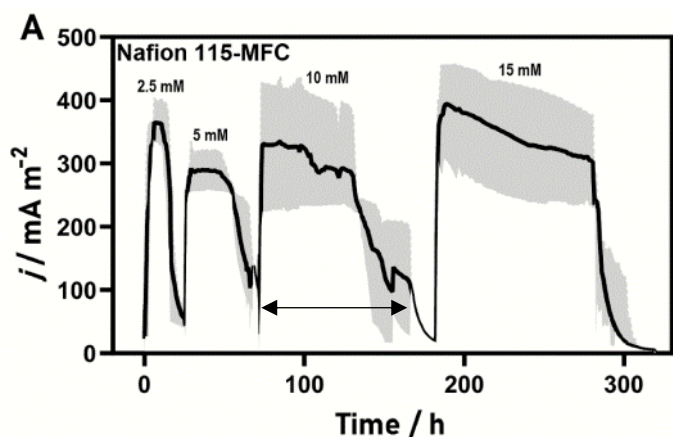
4.1 PSEBS-SU22 és Nafion-115 membránok vizsgálata MÜC-ban, hatékonysági mutatók összehasonlító értékelése

A vizsgálatok során a MÜC rendszereken végzett adatgyűjtés folyamatosan, kb. három héten keresztül történt, amelyből egy hét volt az úgynevezett adaptációs időszak. Az üzemeltetés megszakításmentesen zajlott rátáplálásos üzemmódban, azaz rendre (konzekutív módon) csúcslefutást követően került beadagolásra a szubsztrátot tartalmazó oldat. Működtetés során a szubsztrátot tartalmazó oldat különböző mértékben került beadagolásra oly módon, hogy az anódtérben az acetát koncentráció 2.5; 5; 10 végül 15 mM legyen.

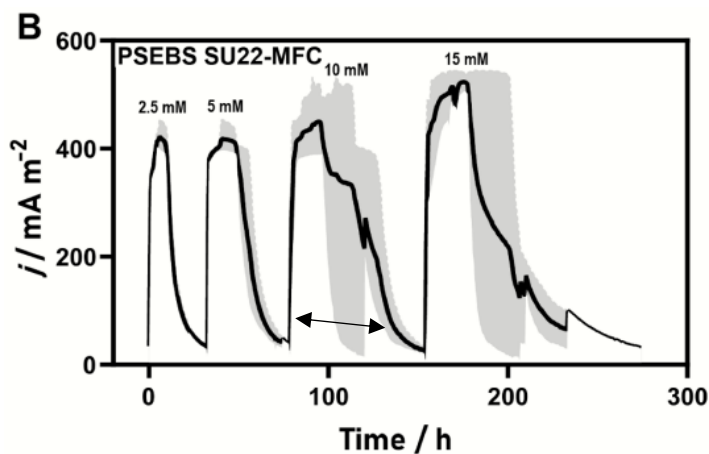
A kísérletsorozat során mind a PSEBS-SU22, mind pedig a Nafion-115 membránok vizsgálata esetén három-három egymással megegyező cella került egyidejűleg indításra, egymástól távol eső időpontokban ismételve két különböző inokulummal (a veszprémi szennyvíztelep anaerob rothasztójából késő tavasszal, illetve ősszel vett minták).

Így, a Nafion-115 és PSEBS-SU22 membránokkal működtetett MÜC rendszerek által elért áramsűrűségek időbeli változását – a két inokulummal történt futtatásból nyert adatokra támaszkodva – a szubsztrát koncentráció függés vizsgálatához a 29.A-B ábrák mutatják be.

Az egyes szubsztrát koncentrációk melletti párhuzamosok, valamint az inokulum hatást is egységesen magába foglalóan mutató 30.A-B ábrákon a vastagon feketével szedett átlaggörbe mellett az erre illeszkedő szürke megbízhatósági sávok azt mutatják, hogy a szubsztrát koncentráció emelkedésével a mérések reprodukálhatósága – az alkalmazott membrántól függetlenül – egyre csökkenő tendenciát mutatott.



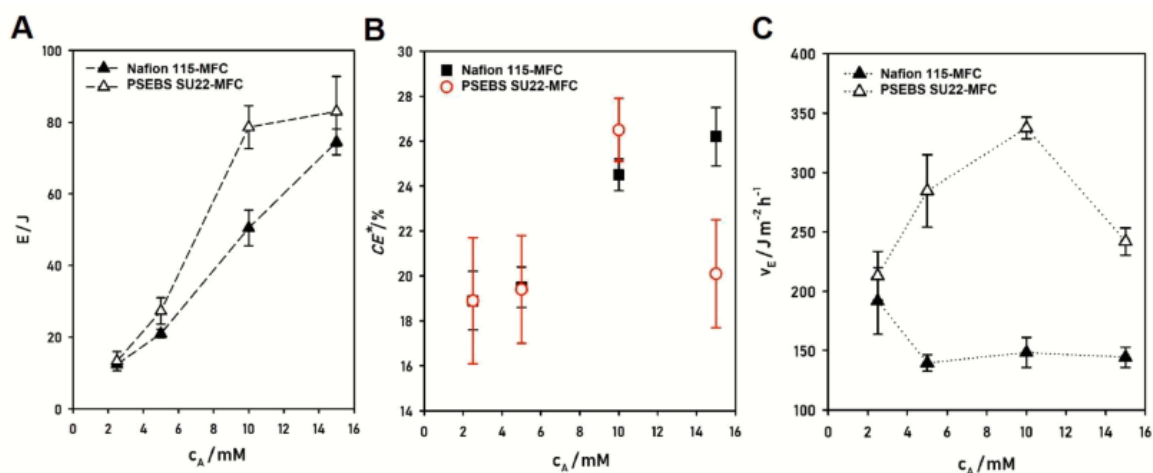
30. A ábra Nafion-115 membránnal ellátott MFC áramsűrűség-idő diagramja



30. B ábra PSEBS-SU22 membránnal ellátott MFC áramsűrűség-idő diagramja

Az egyes szubsztrát lebontási ciklusidők az adott csúcsok szélességei. A 30. ábra szerint pl. a 10 mM szubsztrát csúcs esetén Nafion-115 membránnal felszerelt cellának kb. 100 óra volt szükséges a feltételezett teljes lebontáshoz. PSEBS-SU22 ugyanezen szubsztrát koncentrációt 60 óra alatt hasznosította. Utólagos acetát koncentráció ellenőrzés nem történt a cellában.

A kumulált energiatermelési kinetika szempontjából – membrántól függetlenül – a két MÜC hasonlóan viselkedett, ami alól a PSEBS-SU22-es MÜC 10 mM szubsztráttal adagolt változata volt a kivétel, ahol majdnem kétszeres (szignifikánsan nagyobb) energia kihozatalt ért el, lásd 31. A-C ábra.



31. A-C ábra PSEBS-SU22 és Nafion 115 – MÜC rendszerek energia kihozatal, CE és fajlagos energia kihozatali sebesség értékei a szubsztrátkoncentráció függvényében

Coulombikus hatások (CE) terén a két MÜC hasonlóan viselkedett, amelyre a szubsztrát koncentráció volt hatással közel lineáris mértékben. Kivétel ez alól a 15 mM szubsztrát koncentráció esete, ugyanis itt (legalábbis a PSEBS-SU22 cellákban) a kinetika megváltozni látszik s szignifikáns, 6%-os CE-beli különbség volt megfigyelhető a két MÜC között (31.B ábra).

A 31.C ábrán ábrázolt fajlagos energia kihozatali sebesség területén érdekes különbség figyelhető meg a különböző membránnal ellátott rendszerek között, ugyanis a szubsztrát koncentráció növelésével párhuzamosan a két MÜC rendszer teljesen ellentétesen viselkedett. A 2.5 mM-os szubsztrát koncentrációt követően a Nafion membránnal ellátott MÜC csökkenő/stagnáló eredményt mutatott, míg a PSEBS-SU22 membránnal ellátott MÜC pedig emelkedést, amelynek a maximuma a 10 mM-os szubsztrát koncentráción csúcsosodott ki. A tapasztalt különbségek egyik fő okaként a szubsztrát lebontási ciklusidők különbségei állhatnak. Nafion esetén a 10 mM feletti acetát koncentrációnál 100 óra a lebontási ciklusidő PSEBS-SU22-nél ez csak 80 óra volt. Tehát a konverzió lejátszódásához jelentősen eltérő időfaktorok társultak (29. A és B ábrák). Ebben közre játszhatott szubsztrát szivárgás a katódtérbe (Torres et al.,

2008) vagy túl magas lokális szubsztrát jelenlét az anód körül, mely okozhat teljesítmény visszaesést (Kretschmar et al., 2016).

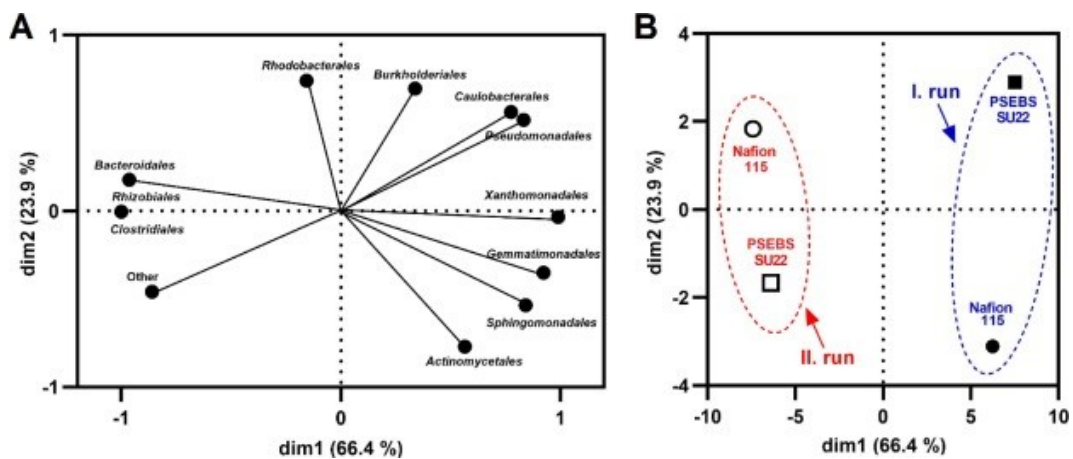
Az egyes MÜC-ök LSV módszerrel történő teljes belső ellenállásának meghatározása a negyedik napon (10 mM-os acetát csúcs platója kezdetén) került sor. A PSEBS-SU22 membránnal ellátott cella 144 Ω teljes belső ellenállással rendelkezett az első (tavaszi inokulummal való) futtatáskor. Nafion membránnal ellátott cellánál ez az érték 197 Ω . A második (őszii inokulummal történt) futtatásnál a PSEBS-SU22 cella: 151 Ω , Nafion cella pedig 336 Ω .

4.1.2 PSEB-SU22 és Nafion-115 membránok anyagátadási tulajdonságai, felületükön kialakult biofilmek összetételének értékelése

A MÜC rendszerben használt elektródokat alapvetően célszerű közel helyezni egymáshoz, hogy a rendszer teljes belső ellenállását csökkentsük (Flimban et al., 2019). Továbbá, figyelembe kell venni a membránok azon tulajdonságát, hogy oldott oxigént bizonyos mértékben mindegyik átereszt a jellemzően folyamatosan levegőztetett (oxigénnel telített) katód térrész irányából. Ebből következik, hogy ha – az egyre csökkenő elektródok közötti távolság miatt – fizikálisan közelebb kerül az anód a membránhoz, akkor a felszínén megtelepedő (elsősorban anaerob) mikroorganizmusok folyamatosan növekvő mértékű oxigén jelenlétnek lesznek kitéve, amely e módon negatív hatással járhat növekedésükre, s elektrokémiaailag-aktív anyagcseréjükre (Min et al., 2005). Mivel az esetemben alkalmazott inokulumok mind (szennyvíz-jellegű) kevert tenyészetek. Ezért a MÜC indítást követő adaptációs fázisban az oxigént igénylő/preferáló aerob/fakultatív anaerob mikroorganizmusok a membrán felületén tapadhatnak ki. Gyakorlatilag egy biológiai eltömődési réteget kialakítva ott közvetlenül hasznosíthatják az átjutó oldott oxigént (W. Guo et al., 2012). Ezért feltétlenül szükséges a MÜC rendszerben használatos membránok oxigén áteresztőképességeinek meghatározása, ugyanis egy bizonyos érték fölött („túlságosan” O_2 permeábilis membrán) az egyes MÜC rendszerek várhatóan csak limitált hatékonysággal üzemeltethetők

(Bakonyi et al., 2018). Tehát minél jobban közelíti a k_0 érték a nullát, annál jobb az EAB-ok szempontjából. A PSEBS-SU22 esetén az oxigén átadási tényező $2.06 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, Nafion 115 esetén ez $1.33 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ értéknek adódott. Az említett két membrán esetén ezen értékek, habár nagyságrendileg nem különböznek (10^{-4}), $>50\%$ eltérést mutatnak egymáshoz mérten.

A mintegy három hetes üzemeltetési időszak végén mintát vettünk a membránok anód oldali biofilmjéből, amelyek mikrobakonzorcium analízisen estek át. A kapott eredményeket főkomponens analízissel (PCA) dolgoztuk fel, amely során a rendek szintjén leggyakrabban előforduló, összesen 11 mikroorganizmus csoportot vettünk figyelembe input adatként (32. A ábra). A PCA vizsgálat eredményeit a 32. A-B ábra mutatja.

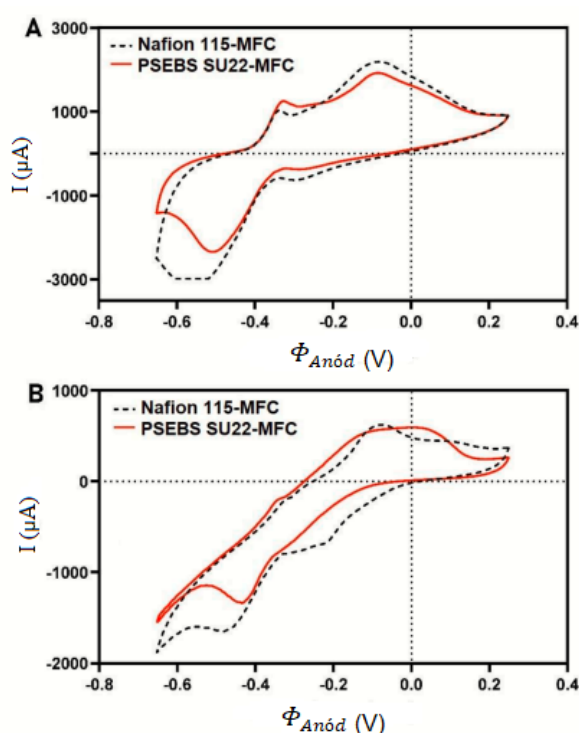


32. A-B ábra Főkomponens analízissel eredménye

PSEB-SU22 és Nafion-115 membránok anód oldali biofilmjeinek metagenomikai vizsgálatával nyert adatainak felhasználásával

A fenti 32.B ábrára támaszkodva feltételezhető, hogy a membránfelületi biofilmek mikrobiológiai összetételét (fontossági sorrendben) elsősorban az inokulum forrása (tavaszi vs. őszi beoltó iszap), s másodsorban a membrán típusa befolyásolta. A MÜC rendszerek indítására használt inokulum források okozta hatásokat az első (I. run, tavaszi) és második (II. run, őszi) futtatás a 66.4%-os dim1 (első főkomponens) tengely mentén észlelt és jelzett éles elhatárolódások

mutatják (szaggatott késsel és pirossal bekerített csoportok), míg a 23.9%-os dim 2 (második főkomponens) mentén látjuk megmutatkozni a membránok (relatív kevésbé jelentős) hatását. Összességében tehát megfigyelhető, hogy az inokulum minősége jobban befolyásol, mint a membrán anyaga a membránon kialakult biofilm (eltömődési réteg) mikrobiológiai összetétele szempontjából. A három hetes kísérletsorozat utolsó szubsztrát adagolási ciklusait követően az anódfelületi exoelektrogén biofilmeket ciklikus voltammetria segítségével is megvizsgáltuk, melyek ciklikus voltammogramjait a 33. ábra mutatja.



33. ábra PSEBS-SU22 és Nafion-115 membránokkal ellátott cellák ciklikus voltammogramjai (A: I. futtatás tavaszi inokulummal, B: II. futtatás őszi inokulummal)

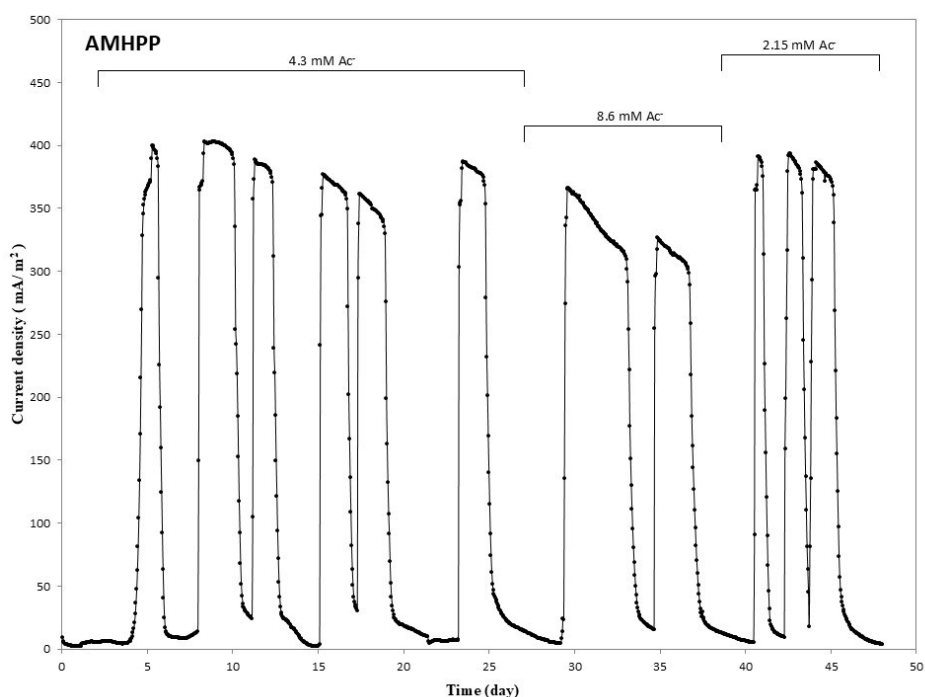
A 33. ábrán látszódik, hogy az I. és II. futtatások egymással összevetve eltérő profilú voltammogramokat eredményeztek (vagyis az inokulum hatás itt is tetten érhető). Azonban az is megfigyelhető, hogy az alkalmazott membrán típusától függetlenül a CV diagramok jelentősebb átfedést mutatnak (I. és II. futtatásokon belül), vagyis a membránok az elektródfelületi biofilmek működése szempontjából összességében kis

mértékű hatást gyakoroltak (hasonló bioelektrokatalitikus folyamatok). A redox csúcsok azonos képződési potenciálon lettek regisztrálva és nincs nagy eltérés a redox áramcsúcsok között. Következésképp elmondható, hogy az anód felületén kialakult biofilmek az egyes cellákban hasonlóan fejlődtek ki, függetlenül a MÜC rendszerben alkalmazott membrántól.

4.2 Kereskedelmi forgalomban kapható ioncserélő membránok vizsgálata MÜC-ban

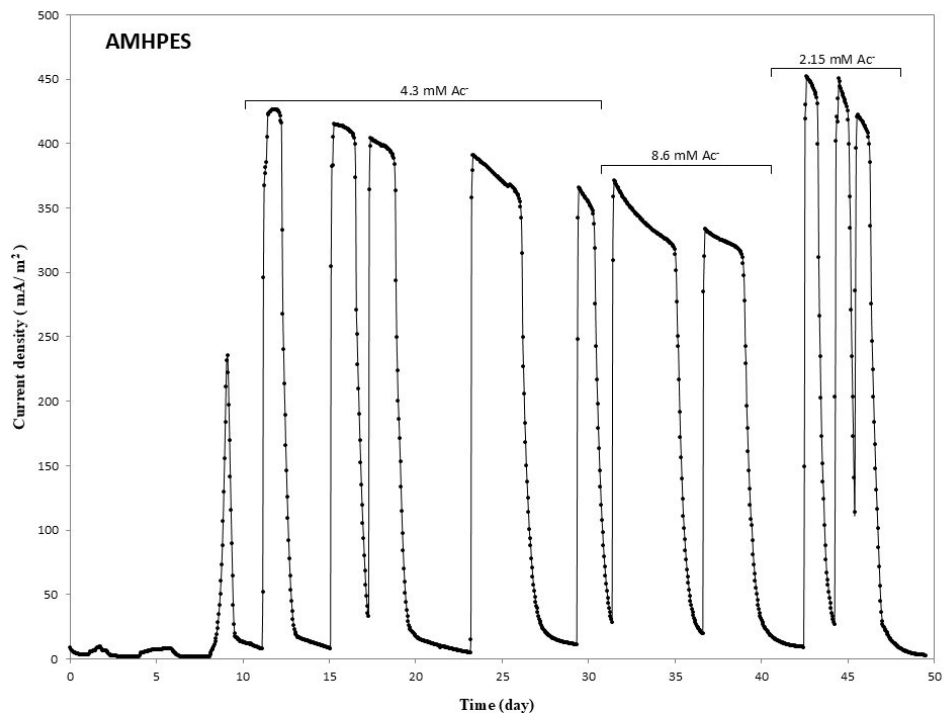
4.2.1 AMHPES, AMHPP, CMHPES és CMHPP membránokkal ellátott MÜC rendszerek teljesítmény mutatóinak összehasonlító értékelése

A 34. ábra a Mega vállalat által gyártott Ralex[®] anion- és kation cserélő membránokkal ellátott MÜC rendszerek több, mint 7 hetes üzemideje alatt dokumentált feszültség (zárt áramkörben, ellenálláson keresztül az elektródok között mért feszültség) – idő diagramjai láthatók, bemutatva a szubsztrát koncentrációtól való függést.



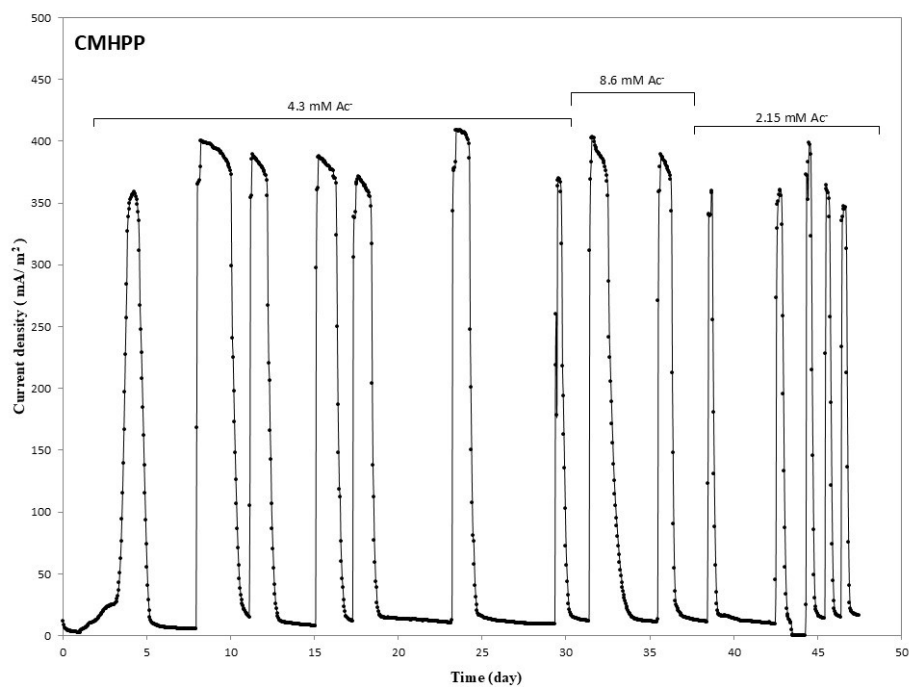
34.A ábra Ralex[®] AMHPP membránnal ellátott mikrobiális üzemanyagcella áramsűrűség-idő lefutását bemutató diagram

34.A ábra mutatja az AMHPP membránnal ellátott MÜC áramsűrűség-idő lefutását. Az ábrán feltüntettem az egyes szubsztrát beadagolások során alkalmazott szubsztrát koncentrációkat. Megállapítható, hogy 2.15 és 4.3 mM acetát koncentrációknál a csúcsáramsűrűség közel azonos. 8.6 mM acetát koncentráció esetén a csúcsáramsűrűség csökken.



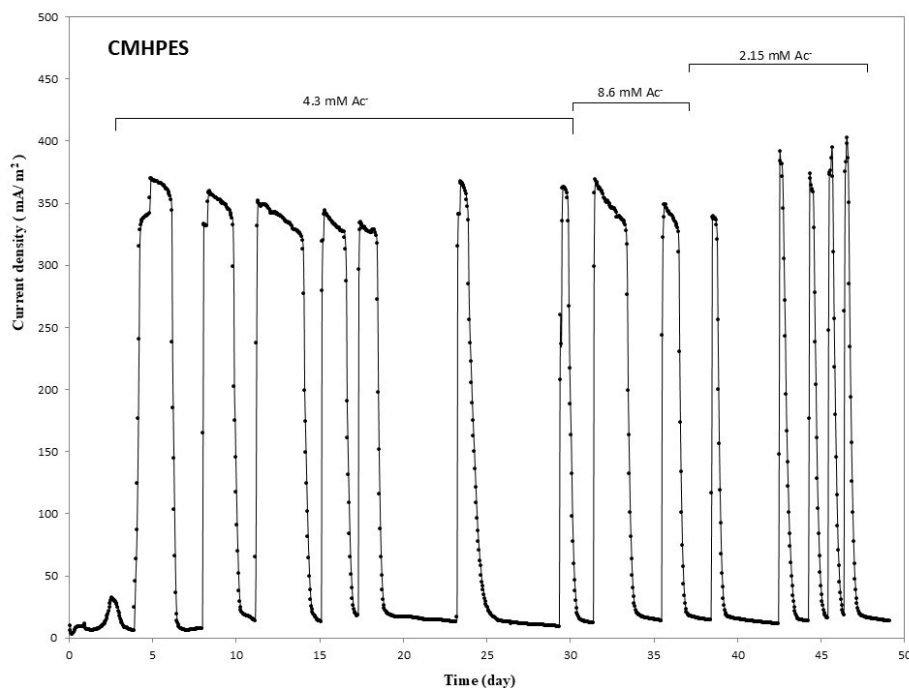
34.B ábra Ralex® AMHPES membránnal ellátott mikrobiális üzemanyagcella áramsűrűség-idő lefutását bemutató diagram

34.B ábra mutatja az AMHPES membránokkal felszerelt MÜC áramsűrűség-idő diagramját, melyen bejelöltem az alkalmazott szubsztrát koncentrációkat. Ezen cella esetén a 2.15 mM szubsztrát koncentrációnál csúcsáramsűrűség növekedést lehetett megfigyelni.



34.C ábra Ralex® CMHPP membránnal ellátott mikrobiális üzemanyagcella áramsűrűség-idő lefutását bemutató diagram

34.C ábra mutatja be a CMHPP membránnal felszerelt MÜC áramsűrűség-idő összefüggését. E cella esetén a csúcsáramsűrűség értékek egymáshoz közeli értékeket adtak.



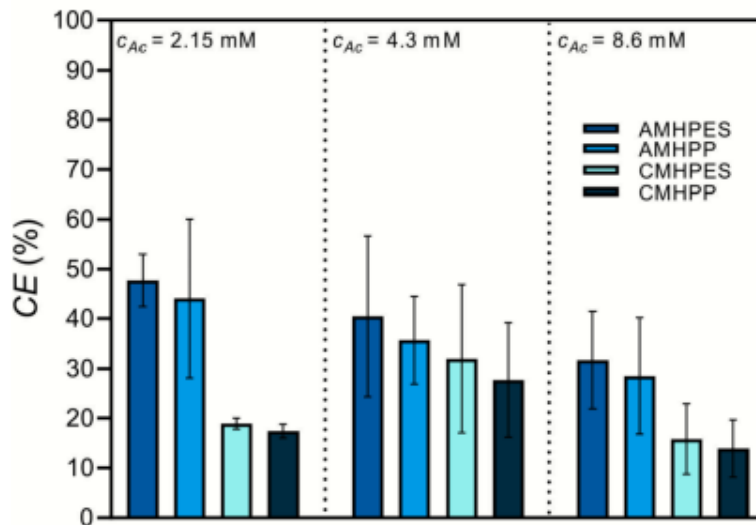
34.D ábra Ralex® CMHPES membránnal ellátott mikrobiális üzemanyagcella áramsűrűség-idő lefutását bemutató diagram

34.D ábra mutatja be a CMHPES membránnal ellátott MÜC áramsűrűség-idő lefutását. Ezen ábrán is jelöltem az egyes szubsztrát értékeket. E cella esetén már jelentkezik kis mértékű csúcsáramsűrűség emelkedés a 2.15 mM acetát értékeknél.

Megfigyelhető, hogy minden egyes cella esetén a detektált csúcsáram érték maximumok 350-450 mA/m² között ingadoztak. Az adaptációs időszak 4-7 nap között változott. Az üzemeltetés megszakítás nélkül történt, és ezen cellák esetében is rátáplálásos módban történt az acetát szubsztrát adagolása.

A szubsztrát koncentráció változtatásával várható a válaszjelben bekövetkező változás, ugyanis bizonyos mennyiség alatt a szubsztrátnak is lehet limitáló hatása az EAB-okra nézve (Tardy et al., 2017), valamint a kevert kultúrák inokulum forrásokban gyakran fellelhető egyéb, nem EAB mikroorganizmusok (amelyek úgyszintén fogyasztják a szubsztrátot) is okozhatnak a mért cellafeszültséget befolyásoló hatást. Érdeemes szintén figyelemmel lenni a membránon „átszivárgó” szubsztrát mennyiségére is, amely csökkenti az anódtérben elérhető szubsztrát mennyiségét (Pereira et al., 2022), így csökkentve az adott cella hatékonyságát és energetikai mutatóit.

A Coulombikus hatásfok értékek a szubsztrát koncentráció és az alkalmazott Ralex[®] membrán függvényében a 35. ábrán láthatók.



35. ábra CE% értékek AMHPES, AMHPP, CMHPES és CMHPP membránokkal ellátott MÜC rendszerekben a beadagolt szubsztát koncentrációja függvényében

Statiztikai vizsgálat (t-próba) segítségével sikerült igazolni, hogy a CE értékek tekintetében szignifikáns eltérés volt tapasztalható alacsony (2.15 mM) szubsztát koncentráció jelenlétben az anion- és kation cserélő membrános rendszerek között (AMHPES, AMHPP vs. CMHPES, CMHPP), amely hatás a nagyobb (4.3 mM) szubsztát koncentráció mellett már nem volt kimutatható (lásd 2. és 4. táblázatok, pirossal jelölve a szignifikáns eltéréseket ($p < 0.05$) az egyes összehasonlított esetek között).

2. táblázat T-próba eredménye Ralex® membránokkal működtetett MÜC rendszerek CE értékeinek vizsgálata alapján, 2.15 mM acetát koncentráció esetén

CE (%)	Levene-próba (varianciák különböznek szignifikánsan?)	Két mintás t-próba (átlagok különböznek szignifikánsan?)
AMHPES vs. AMHPP (2.15 mM)	nem	nem
AMHPES vs. CMHPES (2.15 mM)	igen	igen
AMHPES vs. CMHPP (2.15 mM)	igen	igen
AMHPP vs. CMHPES (2.15 mM)	igen	igen
AMHPP vs. CMHPP (2.15 mM)	igen	igen
CMHPES vs. CMHPP (2.15 mM)	nem	nem

A 2. táblázat további tanulsága, hogy az anion cserélő membránokkal felszerelt MÜC CE értékek tekintetében nincs szignifikáns különbség. Ez a megállapítás érvényes a kation cserélő membránokkal felszerelt MÜC rendszerekre is.

A statisztikai elemzés során felhasznált adatok leíró jellegű összegzését a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat 2.15 mM szubsztrát koncentráció jelenlétében Ralex® membránokkal felszerelt MÜC rendszer CE statisztikai elemzésének összegzése. Means: várható (átlag) érték; N: elemzésbe bevont numerikus adatok száma; Std.Dev.: szórás; Minimum és Maximum az elemzésbe bevont numerikus adatok minimum és maximum értékei.

Variable	Descriptive Statistics (Spreadsheet2)				
	Valid N	Mean	Minimum	Maximum	Std.Dev.
CE (AMHPES, 2.15 mM)	3	47,65870	41,66420	52,01735	5,36693
CE (AMHPP, 2.15 mM)	3	44,09524	27,54899	59,38198	15,95382
CE (CMHPES, 2.15 mM)	5	18,99428	17,76403	20,42158	0,98502
CE (CMHPP, 2.15 mM)	5	17,38691	14,99660	18,33303	1,39437

A 4. táblázat szerint szignifikáns eltérés egyik membránnal működtetett MÜC között sem volt kimutatható a 4.3 mM szubsztrát koncentráció érték mellett, vagyis ekkor az egyes rendszerek statisztikailag azonos hatékonysággal (CE) voltak jellemezhetők.

4. táblázat T-próba eredménye Ralex® membránokkal működtetett MÜC rendszerek CE értékeinek vizsgálata alapján, 4.3 mM acetát koncentráció esetén

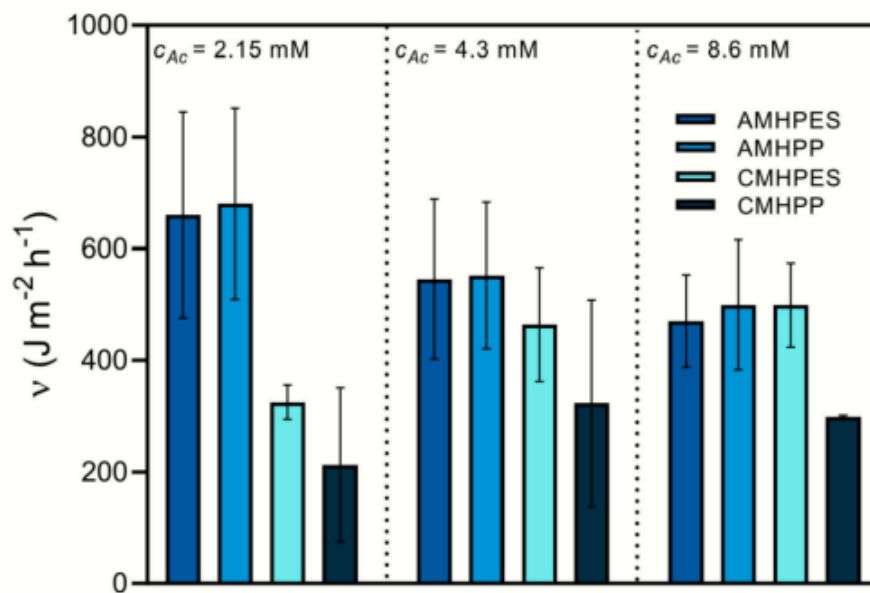
CE (%)	Levene-próba (varianciák különböznek szignifikánsan?)	Két mintás t-próba (átlagok különböznek szignifikánsan?)
AMHPES vs. AMHPP (4.3 mM)	nem	nem
AMHPES vs. CMHPES (4.3 mM)	nem	nem
AMHPES vs. CMHPP (4.3 mM)	nem	nem
AMHPP vs. CMHPES (4.3 mM)	nem	nem
AMHPP vs. CMHPP (4.3 mM)	nem	nem
CMHPES vs. CMHPP (4.3 mM)	nem	nem

A 4.3 mM szubsztrát koncentrációnál vizsgált CE összegző statisztikai alapadatait az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat 4.3 mM szubsztrát koncentráció jelenlétében Ralex® membránokkal felszerelt MÜC rendszer CE % statisztikai elemzésének összegzése. Means: várható (átlag) érték; N: elemzésbe bevont numerikus adatok száma; Std.Dev.: szórás; Minimum és Maximum az elemzésbe bevont numerikus adatok minimum és maximum értékei.

Variable	Descriptive Statistics (Spreadsheet80)				
	Valid N	Mean	Minimum	Maximum	Std.Dev.
CE (AMHPES, 4.3 mM)	5	40,52493	26,01346	67,77717	16,17228
CE (AMHPP, 4.3 mM)	6	35,68900	26,05381	51,16394	8,82073
CE (CMHPES, 4.3 mM)	7	31,95631	13,10831	56,67103	14,88041
CE (CMHPP, 4.3 mM)	7	27,67928	10,67123	49,47174	11,45136

A fajlagos energia kihozatali sebesség alapján az egyes rendszerek viselkedésének összehasonlítását a 36. ábra mutatja be.



36. ábra Fajlagos energia kihozatali sebesség értékek a beadagolt szubsztrát koncentráció függvényében AMHPES, AMHPP, CMHPES és CMHPP membránokkal felszerelt MÜC rendszerekben

A CE kapcsán bemutatott elemzés mintájára a fajlagos energia kihozatali sebesség esetén is elvégzésre került az eredmények statisztikai kiértékelése. Ezen értékelés során is a 2.15 mM és 4.3 mM szubsztrát koncentrációra adott eredmények tekintetében kerültek az egyes Ralex® membránokkal installált MÜC rendszerek összehasonlításra (mivel csak ezen kondíciók mellett állt rendelkezésre a statisztikai elemzéshez legalább szükséges három adat, lásd 34. ábra).

A MÜC rendszerekben 2.15 mM szubsztrát koncentrációhoz tartozó fajlagos energia kihozatali sebességeken elvégzett t-próba eredményét a szignifikancia értékek tekintetében az 6. táblázat mutatja be.

6. táblázat T-próba eredménye Ralex® membránokkal működtetett MÜC-k fajlagos energia kihozatali sebesség értékeinek vizsgálata alapján alacsony (2.15 mM) szubsztrát koncentráció jelenlétében

v (J/m ² h)	Levene-próba (varianciák különböznek szignifikánsan?)	Két mintás t-próba (átlagok különböznek szignifikánsan?)
AMHPES vs. AMHPP (2.15 mM)	nem	nem
AMHPES vs. CMHPES (2.15 mM)	igen	igen
AMHPES vs. CMHPP (2.15 mM)	nem	igen
AMHPP vs. CMHPES (2.15 mM)	igen	igen
AMHPP vs. CMHPP (2.15 mM)	nem	igen
CMHPES vs. CMHPP (2.15 mM)	igen	nem

A fenti 6. táblázat adatai szerint – a korábbi, CE, mint függő változó tekintetében végzett Tukey-teszt eredményeihez hasonlóan itt is – szignifikáns különbségeket ($p < 0.05$) találtunk az anion- illetve a kation cserélő membrános rendszerek között, azonban sem az anion cserélő membrános, sem pedig a kation cserélő membrános cellák nem mutattak szignifikáns eltérést egymástól ($p > 0.05$).

A 6. táblázatban prezentált eredmények mögött húzódó adatok főbb jellemzőit a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat 2.15 mM szubsztrát koncentráció jelenlétében, Ralex® membránokkal felszerelt MÜC rendszerek fajlagos energia kihozatali sebesség értékeinek leíró statisztikája. Means: várható (átlag) érték; N: elemzésbe bevont numerikus adatok száma; Std.Dev.: szórás; Minimum és Maximum az elemzésbe bevont numerikus adatok minimum és maximum értékei.

Variable	Descriptive Statistics (Spreadsheet2)				
	Valid N	Mean	Minimum	Maximum	Std.Dev.
v (AMHPES, 2.15 mM)	3	660,4667	527,2000	871,3000	184,6988
v (AMHPP, 2.15 mM)	3	680,7000	482,9000	787,9000	171,5008
v (CMHPES, 2.15 mM)	5	328,5080	289,0000	355,1000	28,0164
v (CMHPP, 2.15 mM)	5	213,3400	62,8000	381,7000	137,6232

Magasabb (4.3 mM) szubsztrát koncentrációnál ugyan azt a tendenciát mutatják a Ralex® membránokkal felszerelt MÜC rendszerek, mint ami a CE % eredményeknél ismertetésre került, vagyis nincs szignifikáns eltérés sem az egyes membránok, sem pedig azok csoportjai között (8. táblázat).

8. táblázat T-próba eredménye Ralex® membránokkal működtetett MÜC-k fajlagos energia kihozatali sebesség értékeinek vizsgálata alapján 4.3 mM szubsztrát koncentrációk esetén

v (J/m ² h)	Levene-próba (varianciák különböznek szignifikánsan?)	Két mintás t-próba (átlagok különböznek szignifikánsan?)
AMHPES vs. AMHPP (4.3 mM)	nem	nem
AMHPES vs. CMHPES (4.3 mM)	nem	nem
AMHPES vs. CMHPP (4.3 mM)	nem	nem
AMHPP vs. CMHPES (4.3 mM)	nem	nem
AMHPP vs. CMHPP (4.3 mM)	nem	nem
CMHPES vs. CMHPP (4.3 mM)	nem	nem

A 8. táblázatban listázott statisztikai kiértékelésbe bevont adatok leíró jellegű tulajdonságait a 9. táblázat tartalmazza.

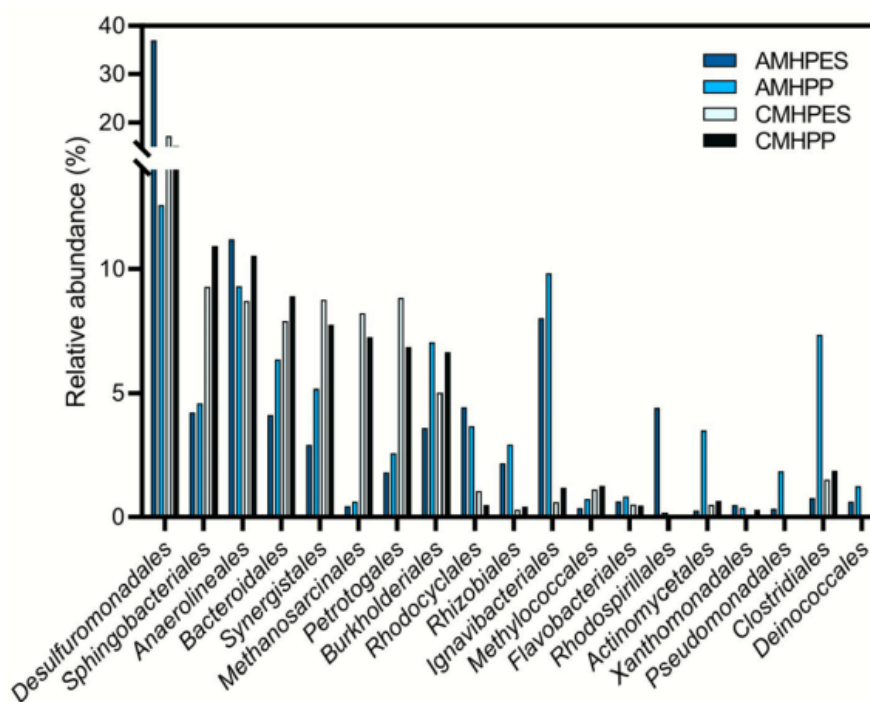
9. táblázat 4.3 mM szubsztrát koncentráció jelenlétében, Ralex® membránokkal felszerelt MÜC rendszerek fajlagos energia kihozatali sebesség értékeinek leíró statisztikája. Means: várható (átlag) érték; N: elemzésbe bevont numerikus adatok száma; Std.Dev.: szórás; Minimum és Maximum az elemzésbe bevont numerikus adatok minimum és maximum értékei.

Variable	Descriptive Statistics (Spreadsheet80)				
	Valid N	Mean	Minimum	Maximum	Std.Dev.
v (AMHPES, 4.3 mM)	5	545,7000	365,4000	736,1000	143,3065
v (AMHPP, 4.3 mM)	6	552,1500	324,0000	670,2000	131,3445
v (CMHPES, 4.3 mM)	7	464,0571	299,2000	583,4000	102,0653
v (CMHPP, 4.3 mM)	7	323,2857	153,7000	635,4000	185,2412

A statisztikai kiértékelések eredményeit, ha összevetjük az egyes membránok k_s értékeivel (AMHPES: $2.16 \pm 0.93 \cdot 10^{-6}$, CMHPES: $2.13 \pm 0.53 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$, AMHPP: $1.96 \pm 0.25 \cdot 10^{-6}$, CMHPP: $1.43 \pm 0.12 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$). Valamint figyelembe vesszük azt a tényt, hogy nem volt szemmel látható katód oldali mikrobiális proliferáció a kísérletek alatt, akkor élhetünk azzal a feltételezéssel, hogy a szubsztrát döntően az anódtérben maradt. A relatíve magas anódtérbeli szubsztrát koncentráció az EAB-ok működését limitálhatták az által, hogy közvetlenül az anód környezetében felgyülemlt protonok a megfelelő működéshez szükséges pH tartományhoz képest alacsonyabb pH értékű környezetet alakítottak ki (J. R. Kim et al., 2007). Ez egy lehetséges magyarázatként szolgálhat a MÜC rendszerek megfigyelt működésének szubsztrát koncentráció-függése vonatkozásában.

4.2.2 AMHPES, AMHPP, CMHPES és CMHPP membránokkal működtetett MÜC rendszerek anód- és membránfelületi mikrobaprofiljának értékelése

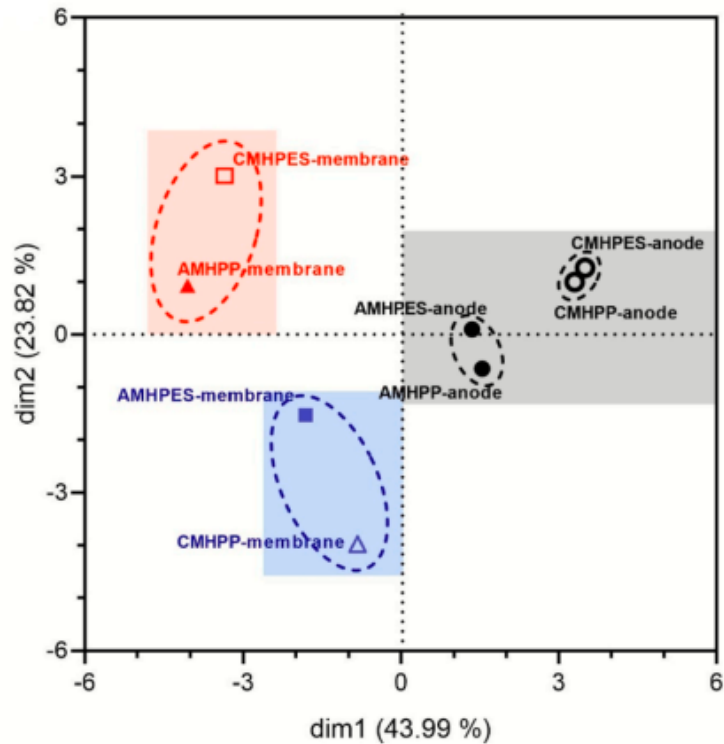
A Ralex[®] anion és kation cserélő membránokkal működtetett MÜC rendszerek anódján kialakult elektro-aktív biofilmeket érintő metagenomikai analízis eredményét azok mikrobiális összetétele tekintetében a 37. ábra mutatja be.



37. ábra különböző Ralex® membránokkal felszerelt MÜC rendszerek anódján képződött biofilmek metagenomikai vizsgálata a rendek szintjén

Jól látszódik, hogy a *Desulfuromonadales* (ezen belül nemzetség szinten pedig a *Geobacter*) viszonylag nagy relatív abundanciával rendelkezik (13-37%). Ezek között számos elektrokémiaailag aktív mikroorganizmus található, amelyek jelenléte és felszaporítása alapvető elemek MÜC rendszerekben (Szöllősi et al., 2015). A detektált mikroorganizmusok többsége fakultatív anaerob vagy obligát anaerob mikroba, amely várható eredmény MÜC anódos biofilmjétől. Az egyes mikrobák jellemzőit (oxigénhez való viszonyuk tekintetében) egyesével, mikrobiológiai könyvtárak segítségével ellenőriztem, mint pl.: bacdive.dsmz.de.

Az anódos biofilmek mellett a Ralex® ioncserélő membránok felületén kialakult biofilmek (membrán biofouling rétegek) mikrobaprofilját is főkomponens analízisnek alávetve jutottunk a 38. ábrához.



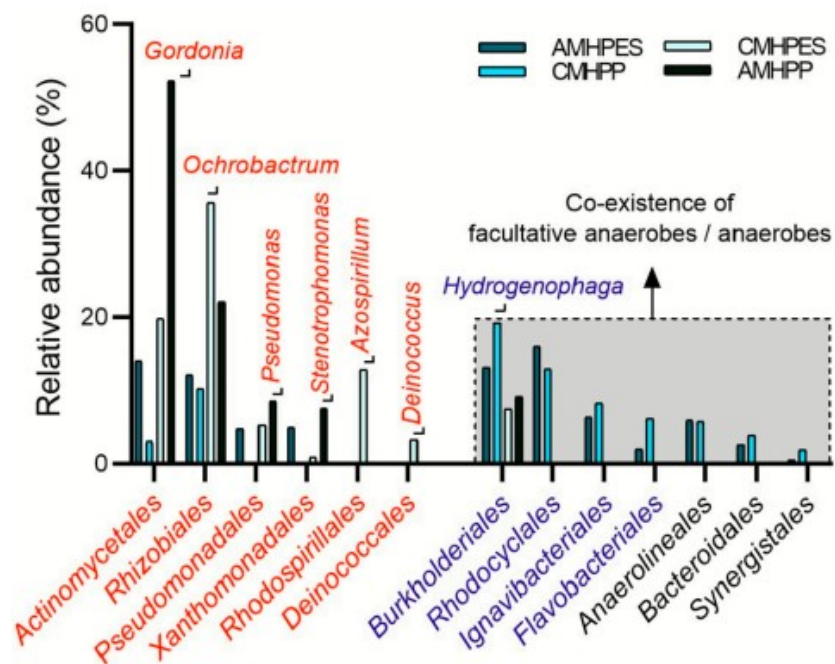
38. ábra Főkomponens analízis eredményei a Ralex[®] ioncserélő membránokkal működtetett MÜC rendszerek anódfelületi (szürke zóna), valamint membránfelületi biofilmjeinek (narancssárga és kék zónák) mikrobiális összetétele alapján

A PCA eredmények arra engednek következtetni (lásd szürke zóna a 38. ábrán), hogy a membrán típusa, vagyis, hogy anion- vagy kation cserélő (AMHPES, AMHPP vs. CMHPES-CMHPP) relatíve nagyobb hatást gyakorolt az anódos biofilm mikrobiális összetételére (jól láthatóan elkülönül a két csoport egymástól), mint az, hogy milyen polimer anyag felhasználásával készült az adott membrán (PP vs. PES).

A 38. ábrán az is megfigyelhető egyúttal, hogy a membránok anód oldali felületén lévő biofilmek vizsgálata szempontjából már egy árnyaltabb kép rajzolódik ki. Ha megvizsgáljuk a membránokat az oxigén átadási tényezőjük tekintetében (CMHPES: $11.9 \pm 0 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, AMHPP: $18.97 \pm 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, AMHPES: $5.52 \pm 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, CMHPP: $6.31 \pm 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$), különbséget találunk a CMHPES és AMHPP vs. AMHPES és CMHPP csoportok, mint egymáshoz mérten „nagyobb” és „kisebb” oxigénáteresztő képességű membránok között. Ezen csoportokat

a 38. ábrán rendre a narancssárga és a kék zónák reprezentálják s így következtetésként levonható, hogy a membránfelületi biofilmek mikrobakonzorcium összetételét befolyásolta az alkalmazott membrán oxigénátadási tényezőjének mértéke míg a membrán típusa (anionkationcserélő) vagy anyagi minősége (PP vagy PES) nem mutatott egyértelmű hatást e tekintetben.

A 38. ábra mutatja az egyes membránfelületi biofilmekben a rendek szintjén elkülönített aerob, fakultatív anaerob és obligát anaerob mikroorganizmusokat, azok relatív abundanciájával. A 37. és 39. ábrák tanulságait összevetve kirajzolódik egy olyan kép, miszerint az anaerob körülményeket igénylő mikroorganizmusok elsődlegesen az anódon telepednek meg, míg az aerob és fakultatív anaerob mikroorganizmusok inkább a membrán felületét preferálják.

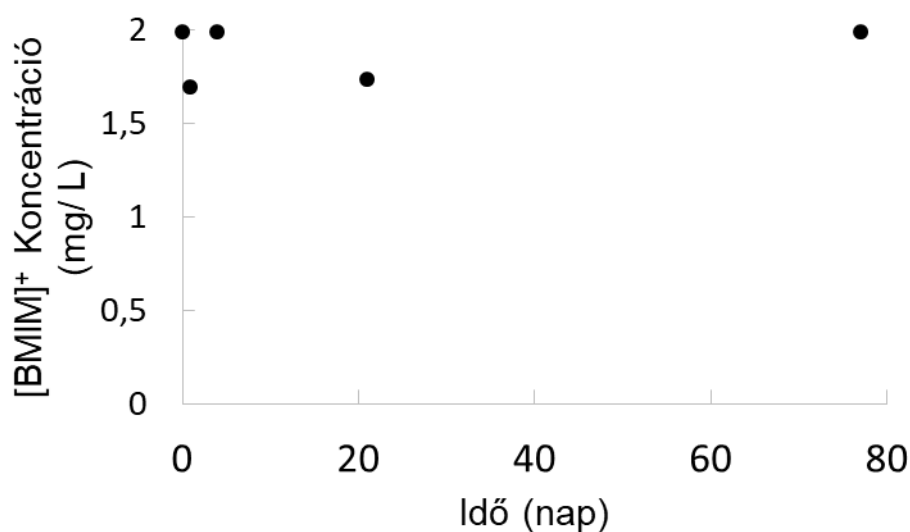


39. ábra Fontosabb aerob (piros), anaerob (fekete) és fakultatív anaerob (kék) mikroorganizmusok relatív abundanciája a rendek szintjén az egyes membránfelületi biofilm mintákban

4.3 Ionogél és Nafion-115 membránok összehasonlító vizsgálata MÜC-ban

4.3.1. Ionogél membrán stabilitás vizsgálata

Az ionogél membrán MÜC-ban történő alkalmazhatóságának első kulcskérdése volt annak időbeli stabilitása. A 3.3.2 alfejezetben leírt módszer szerint vizsgálva konklúzióként a 40. ábráról levonható, hogy a vizes közeg [BMIM]⁺ tartalma a >10 hét alatt (összességében) nem változott jelentősen, a kezdeti és végpont értékek csakugyan az 1.9-2 mg/L intervallumban mozogtak. Ez alapján elmondható, hogy az általam alkalmazott ionogél membrán az abiotikus körülmények között megfigyelt stabilitása alapján érdemesnek mutatkozott további, ténylegesen MÜC-ban történt kísérletek elvégzésére, lásd a következő (4.3.2) fejezetben leírtak szerint.



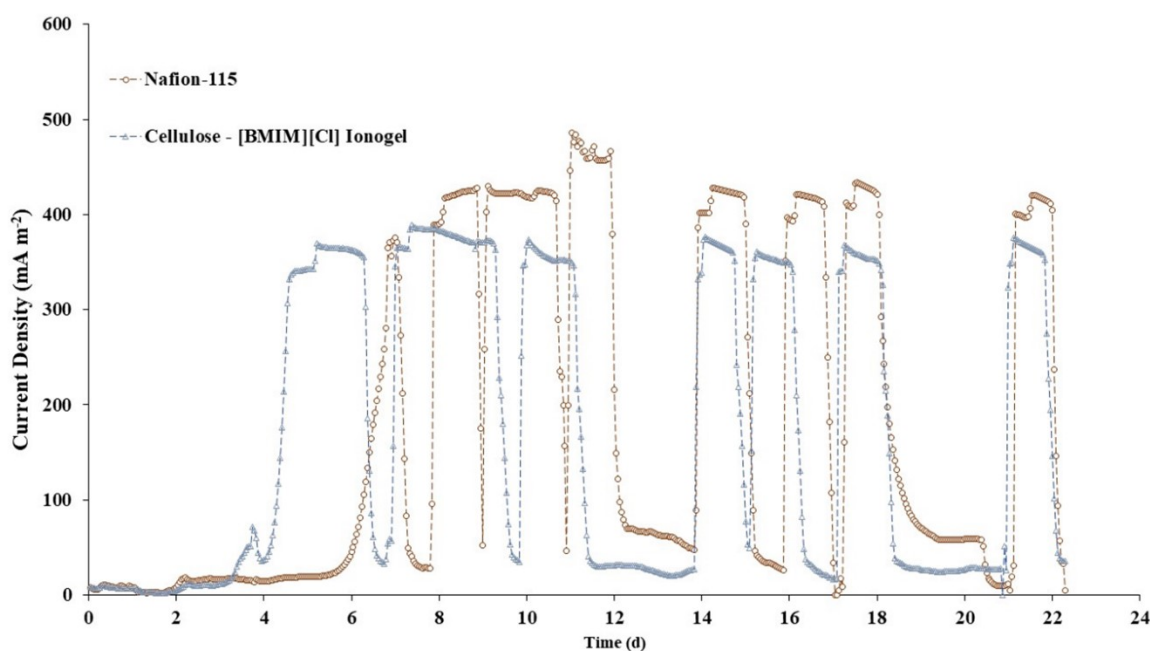
40. ábra Közel 11 hetes ionogél stabilitás vizsgálat adatpontjai

4.3.2 Ionogél vs. Nafion-115 membránokkal ellátott mikrobiális üzemanyagcellák teljesítmény jellemzői

A kísérletsorozat során két MÜC került összeszerelésre: az egyik az ionogél, a másik Nafion-115 polimer membránnal lett ellátva. Mindegyik cella kb. 3 hétig üzemelt különböző acetát szubsztrát koncentrációk mellett.

Adaptációs időszakban 5 mM koncentrációban történt a szubsztrát adagolás. A rendszer tesztelése érdekében 5-10-5 mM koncentrációk váltakozva kerültek alkalmazásra. A 14 napos adaptációs fázist követően 2.5 mM-os koncentrációban történt a szubsztrát adagolás a 22. napig.

A 41. ábra mutatja a két cella áramsűrűség diagramját a teljes mérési időszakra.

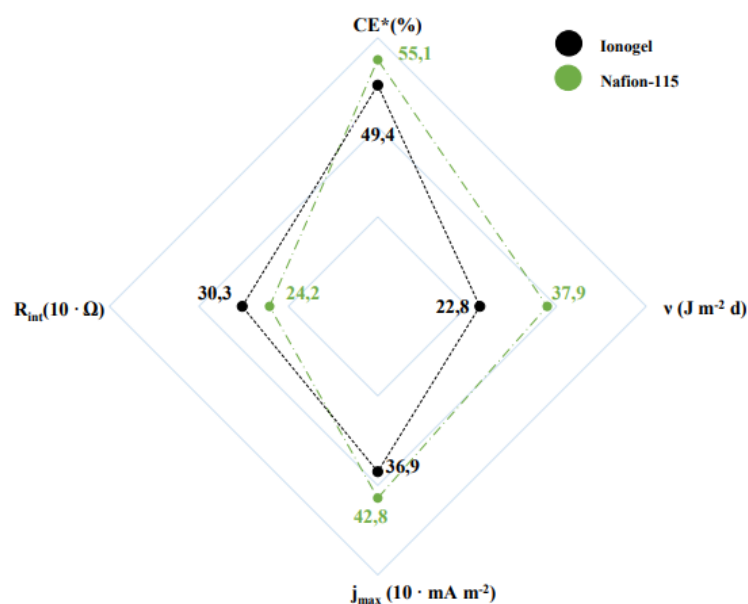


41. ábra Ionogél és Nafion 115 membránnal ellátott MÜC rendszerek összehasonlító diagramja

Az ábra jól mutatja, hogy az ionogéles cella mikrobaközössége gyorsabban adaptálódott, az áramtermelés már a 4. napon megkezdődött. A Nafion membránnal felszerelt cella (a korábbi kísérleteinkkel összhangban, a megszokott) 1 hetet vette igénybe. Az egyes cellák a beadagolt szubsztrát mennyiségre hasonló áramtermelési profillal reagáltak, azzal a különbséggel, hogy a Nafionnal ellátott MÜC relatíve magasabb csúcsokat, tehát nagyobb csúcsáram sűrűségeket produkált az üzemidő során.

A 42. összehasonlító diagram az adaptációs időszakot követő (2.5 mM szubsztrát koncentráció mellett) során nyert adatok átlagából számolt

cellahatékonyági jellemzőket mutatja, kiegészítve a cellák (a kísérletsorozat végén mért) belső ellenállás értékeivel (R_{int}).



42. ábra Ionogél és Nafion membránnal ellátott MÜC összehasonlító radar diagramja (2.5 mM acetát szubsztrát)

Az egyes rendszerek hatékonyság értékelése kapcsán – a Ralex[®] membránokkal ellátott MÜC rendszereknél végzett statisztikai elemzés mintájára – figyelembe véve az eredmények szórását is elmondható, hogy a Coulombikus-hatásfok és fajlagos energia kihozatali sebesség tekintetében, a 2.5 mM szubsztrát koncentráció esetén (utolsó 4 csúcs, steady-state a 41. ábrán) a CE értékek tekintetében nincs szignifikáns különbség ($p > 0.05$) a két MÜC között (10. táblázat). A kapott eredmények összhangban vannak az szakirodalomban mértekkel (Borole et al., 2011; Du et al., 2007).

10. táblázat – T-próba eredménye az ionogél és Nafion membránokkal működtetett MÜC-k CE értékeinek vizsgálata alapján, 2.5 mM szubsztrát koncentráció

CE (%)	Levene-próba (varianciák különböznek szignifikánsan?)	Két mintás t-próba (átlagok különböznek szignifikánsan?)
Nafion 115 vs. Ionogél (2.5 mM)	igen	nem

A 10. táblázat alapjául szolgáló adatok leíró statisztikai jellemzői a 11. táblázatban kerültek összefoglalásra.

11. táblázat 2.5 mM szubsztrát koncentrációnál ionogél és Nafion membránokkal üzemelő MÜC rendszer CE statisztikai elemzésének összegzése. Means: várható (átlag) érték; N: elemzésbe bevont numerikus adatok száma; Std.Dev.: szórás; Minimum és Maximum az elemzésbe bevont numerikus adatok minimum és maximum értékei.

Variable	Descriptive Statistics (Spreadsheet2)				
	Valid N	Mean	Minimum	Maximum	Std.Dev.
CE (Nafion 115, 2.5 mM)	4	55,05000	47,80000	63,10000	6,653570
CE (Ionogél, 2.5 mM)	4	49,37500	47,60000	51,50000	1,880381

Analóg módon, a fajlagos energia kihozatali sebesség adatokra is elvégezve a statisztikai elemzést a 12. táblázathoz jutunk.

12. táblázat T-próba eredménye az ionogél és Nafion membránokkal működtetett MÜC-k fajlagos energia kihozatali sebesség értékeinek vizsgálata alapján

v (J/m ² h)	Levene-próba (varianciák különböznek szignifikánsan?)	Két mintás t-próba (átlagok különböznek szignifikánsan?)
Nafion 115 vs. Ionogél (2.5 mM)	nem	igen

A fenti, 12. táblázatban megjelenített szignifikancia értékek alapján kijelenthető, hogy szignifikáns különbség ($p < 0.05$) adódik az ionogél és Nafion membránnal ellátott MÜC rendszerek hatékonysága között, vagyis elmondható, hogy alacsony (2.5 mM) szubsztrát koncentrációnál lényeges eltérés volt tapasztalható a két membránnal ellátott cella között, a Nafionnal ellátott MÜC javára.

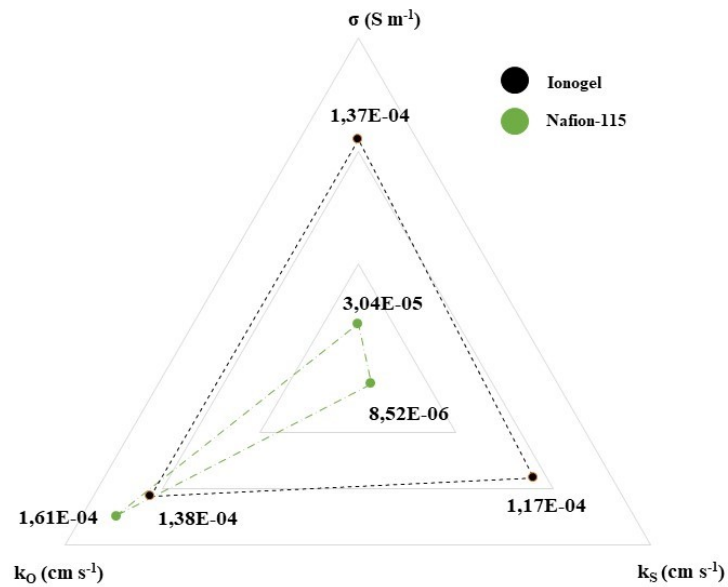
A 12. táblázat alapjául szolgáló adatok alap statisztikai jellemzőit a 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat 2.5 mM szubsztrát koncentráció jelenlétében ionogél és Nafion membránokkal felszerelt MÜC rendszer fajlagos energia kihozatali sebesség statisztikai elemzésének összegzése. Means: várható (átlag) érték; N: elemzésbe bevont numerikus adatok száma; Std.Dev.: szórás; Minimum és Maximum az elemzésbe bevont numerikus adatok minimum és maximum értékei.

Variable	Descriptive Statistics (Spreadsheet2)				
	Valid N	Mean	Minimum	Maximum	Std.Dev.
v (Nafion 115, 2.5 mM)	4	909,6500	685,1000	1006,800	151,7931
v (Ionogél, 2.5 mM)	4	547,2000	431,7000	668,700	129,2653

4.3.2 Ionogél vs. Nafion-115 membránok anyagátadási jellemzői

Vizsgáltuk az egyes membránok anyagátadási tulajdonságait, (Ionogél, k_s : $1.17 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$; k_o : $1.38 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, σ : $1.37 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$; Nafion-115, k_s : $8.52 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$; k_o : $1.61 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, σ : $1.37 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$), s a 48. ábrán foglaltam össze. Ez alapján elmondható, hogy az ionogéllal üzemeltetett MÜC alacsonyabb energetikai, hatékonysági jellemzői és az összességében magasabb belső ellenállás oka lehetett az ionogél membránra kiugróan magas szubsztrát átadási tényezője, amely vélhetően összefüggésben állt azzal, hogy – a később részletezettek szerint – még a katódtérben és a katódon is makroszkópikus szinten megfigyelhető biofilm (Milner & Yu, 2018) képződés történt.

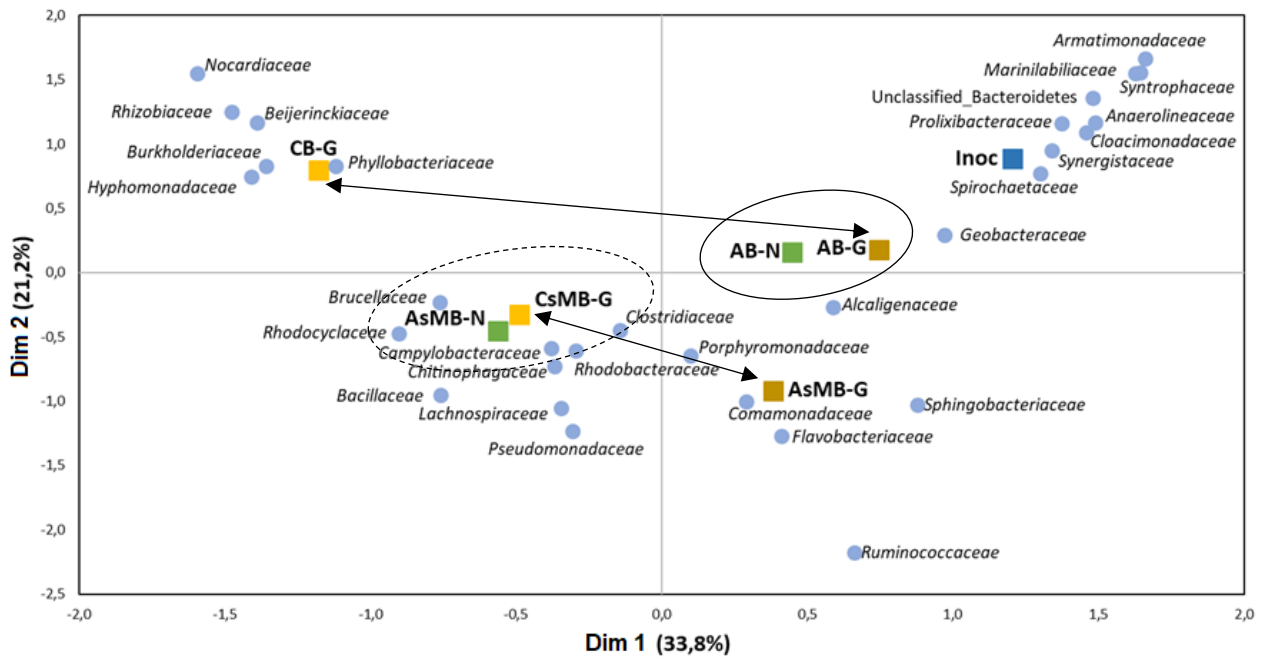


43. ábra Ionogél és Nafion-115 membránok k_S , k_O , és fajlagos vezetőképesség értékei

A 43. ábra tanulsága, hogy az ionogél membrán jobb ionvezető, mint a Nafion-115, s közel azonos oxigén átadási tényezővel rendelkezik a két nagyságrenddel rosszabb szubsztrát átadási tényezője mellett. E kísérletsorozat során a Nafion-115 membránra kapott eredmények összhangban vannak a korábban publikáltakkal (Koók et al., 2021).

4.3.3 Ionogél vs. Nafion-115 membránokkal ellátott mikrobiális üzemanyagcellák elektród- és membránfelületi biofilmjeinek metagenomikai vizsgálata

Az ezen cellák esetében történt metagenomikai vizsgálatok eredményeinek felhasználásával a 32. és 38. ábrák mintájára végzett összehasonlítást a 44. ábra mutatja be.

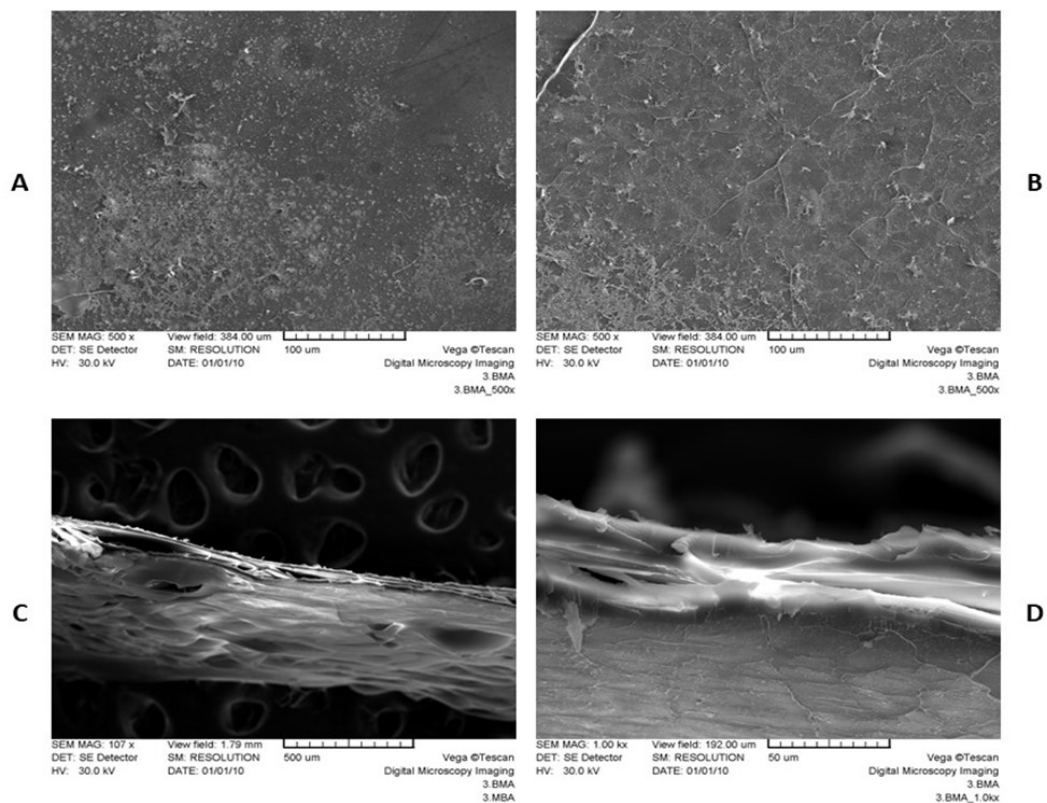


44. ábra Ionogél és Nafion-115 membránokkal ellátott MÜC-ban detektált mikrobiológiai térkép a család, mint taxinómiai egység szintjen (inokulum-Inoc; Ionogéles: anódfelületi AB-G, katódfelületi CB-G, anód irányú membrán felületi AsMB-G, katód irányú membrán felületi CsMB-G; Nafion: anódfelületi AB-N, anód irányú membrán felületi AsMB-N)

A fenti 44. ábrán jól látható, hogy az anód felületen kialakuló biofilmek (dim 1 pozitív oldalán bekarikázott páros) az inokulum összetételétől elkülönülnek. Ezekkel teljes ellentétben áll az ionogéles MÜC katódos biofilmje (vékony hártya fehéres árnyalattal), ami érthető annak tekintetében, hogy a katód folyamatosan oxigénben dús környezetben van, míg az anód anaerob körülmények között.

Érdekesség viszont, hogy a Nafion (anód felé néző) oldalán kialakult biofilm és az ionogél katód irányú felszínén fejlődött biofilmje nagyon erősen hasonlít egymásra (dim 1 negatív területén szaggatottan bekarikázott páros), miközben az ionogéles anód irányú ezektől jobban eltér. Ennek oka ugyan még további vizsgálatokat igényel, azonban lehetséges, hogy az ionogél membrán (talán csak bizonyos idő elteltével kialakuló pórusos) szerkezete (lásd 50. ábra) is szerepet játszhat a nagyfokú szubsztrát áteresztés mellett, amely elősegíti a mikroflóra növekedését a rendszer mindkét térrészében.

Az elektronmikroszkópos felvételek hidratált, tehát üzemeltetéshez hasonló állapotban készültek el. Az 45. ábrán jól láthatók (a feltételezéseink szerint) mikrobuborék nyomok („üregek”), amelyek valószínűleg az ionogél membrán készítés során a cellulóz/ionos folyadék massa levegőn történt kevertetése miatt maradtak hátra. Ha a kevertetés miatt visszamaradt mikrobuborékok sérültek meg a MÜC üzemeltetése során, akkor az megmagyarázhatja miért került át mikrobiológia a katódtérbe, amelynek elszaporodásában a membrán magas k_s értéke is segíthetett.



45. ábra Ionogéles membrán SEM felvételei, felszíni képek különböző nagyításban (A-B), keresztmetszeti képek különböző nagyításban (C-D)

Másik jelenség, ami az ionogél membrán helyenkénti túszerű átszakadását okozhatta, hogy csak az ionogéles membránra volt jellemző az anód oldali felületen relatív nagy abundanciával elszaporodott *Clostridium termitidis* (23.2%), amely egy cellulózbontó baktérium (Hethener et al., 1992).

A harmadik jelenség, ami miatt katód oldali proliferáció felléphetett, hogy a katolít nem került sterilizálásra (a kísérletsorozat nem steril körülmények között lett lefolytatva) s és az ionogéles membrán magas k_s értékének köszönhetően idővel akár elszaporodtak a külső forrásból/környezetből bejutó/jelenlévő mikroorganizmusok (is). Mivel azonban az ionogél membrán felületén megjelent biofilm, valamint a katód oldali biofilm mintában és az inokulum mintákban számos közös mikrobacsalád kimutatható volt, ezért ezen utóbbi mechanizmus (ha és amennyiben valóban hozzájárult) inkább egyfajta kiegészítő jelleggel történhetett.

4.4 Lehetséges irányok az ionogéleket érintő a kutatás folytatásaként

Az ionogél pontos szerkezete és a gél kialakulásának folyamata még nem teljesen ismert, ezért a korábban leírtakat figyelembe véve, még sok kutatási lehetőség áll rendelkezésre. Céлом ezzel foglalkozni a jövőben. Érdekes lehet különféle nagyműszeres analitikai eljárásokat (valamint kiegészítő jelleggel kisműszeres eljárásokat is) alkalmazni, pl.: NMR-, IR-spektroszkópiás vizsgálatok, EDXA, CT, melyekhez egyetemi/egyetemek közötti kooperációra lesz szükség. Érdekes irány lehet a továbbiakban nano méretű szemcsék (pl.: ezüst, réz, magnetit, palládium-klorid) diszpergálása az ionogél membránba, hogy így javítsuk az esetleges átadási jellemzőket és alakítsunk ki egyúttal antibakteriális hatást a biofouling visszaszorítására. Szintén lehetőségként kínálkozik, a membránok területéről kilépve, az ionogélek elektród kialakításhoz történő felhasználása. Az eddigieken túlmenően kutatási irányzat lehet az ionogél gyártási folyamat tovább fejlesztése, kihangsúlyozva az ionogél adta előnyöket más membránokkal szemben. Egyik ilyen előny, hogy az elkészített, de már használaton kívüli membránokat – kiszáritás után porítva – potenciálisan újra lehet oldani ionos folyadékban és így ismételtelen felhasználni membránkészítésre, ezzel is elősegítve egy hulladékszegény eljárás kialakítását.

Összefoglalás

A MÜC-ba szerelt membrán feladata elkülöníteni egymástól az aerob és anaerob térrészt, illetve biztosítani a két félcella közti iontranszportot. E membrán felszínét bizonyos idő elteltével beteríti a biológiai eredetű eltömődés (biofouling). A biofouling hatással van az alkalmazott cella teljesítményére ezért feltétlenül szükséges a vizsgálata és esetleges kezelése, visszaszorítása.

Többféle membrán került tesztelésre mikrobiális üzemanyagcellában. Ilyenek pl.: fejlesztési fázisban álló polimer membrán (PSEBS-SU22), kereskedelmi forgalomban kapható polimer membránok (anion- és kation cserélő Ralex[®] membránok, úgymint AMHPES, AMHPP, CMHPES, CMHPP), valamint saját fejlesztésű cellulóz-[BMIM][Cl] tartalmú ionogél membrán.

Vizsgáltam a korábban említett membránokkal felszerelt cellák teljesítmény mutatóit (pl.: CE, fajlagos energia kihozatali sebesség). Az egyes membránok anyagátadási tulajdonságait (pl.: k_s és k_o) kimértem. Az elektródok és membránok felületén megtelepedett mikrobák által kialakított biofilmeket összetétele meghatározásra került metagenomikai módszerrel.

A PSEBS-SU22 membránnal ellátott MÜC rendszerek esetén azt figyeltük meg, hogy a Nafion-115 membránnal ellátott cellákkal összemérhető teljesítményt produkáltak, bizonyos szubsztrát koncentráció (10 mM acetát) esetén felül is múlva azokat. Ilyen mutató pl. a fajlagos energia kihozatali sebesség ($337 \text{ J m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Ezen rendszerekben a membránfelületi biofilmek mikrobiológiai összetételét jelentősen meghatározta az inokulum forrás, s ehhez mérten másodlagos volt az alkalmazott membrán hatása.

A Ralex[®] membránokkal felszerelt cellák esetén a 2.15 és 4.3 mM acetát szubsztrát koncentrációk mellett kapott kísérleti adatok statisztikai értékelésével megállapítottuk, hogy az alacsonyabb koncentráció jelenlétében az anion cserélő membránok javára szignifikáns különbség lépett fel CE és v tekintetében. E különbség a koncentráció növekedésével már nem volt kimutatható. Anyagátadási tulajdonságai (azon belül is a k_o

értékek szerint) a membránoknak két csoportba voltak sorolhatók (CMHPES/AMHPP és AMHPES/CMHPP párosok), mint statisztikailag szignifikánsan „nagyobb” és „kisebb” oxigénáteresztő képességű membránok. A főkomponens analízis eredmények szerint a membrán típusa, vagyis, hogy anion- vagy kation cserélő az adott membrán az relatíve nagyobb hatást gyakorolt az anódfelületi biofilm mikrobiális összetételére, mint az, hogy milyen polimer anyag felhasználásával készült az adott membrán (PP vs. PES). A membránfelületi biofilmek mikrobaprofilját pedig inkább a membránok oxigénátadási tényezője befolyásolta.

A saját fejlesztésű ionogél membrán 87-13 m/m % arányban mikrokristályos cellulóz - [BMIM][Cl] keverékből 100 °C-on folyamatosan kevertetett merevítőre felvitt szolból készült. A kapott szol vízbe (mint antiszolvens) merítve szol-gél átalakulás játszódott le, s így fázis inverziós technikával ionogél membránt kaptunk. Az ionogél membránt hasznosítottuk MÜC-ban, mely cella 22 napon keresztül üzemelt változatos szubsztrát koncentrációk mellett. A 2.15 mM acetát szubsztrát jelenlétében produkált CE értékek az ionogéles és Nafion-115 membránnal felszerelt cellák között, statisztikai értelemben nem volt lényegi különbség. Viszont v tekintetében szignifikáns különbség volt kimutatható a Nafion-115 membránnal ellátott MÜC javára. Anyagátadási jellemzők tekintetében az ionogéles membrán k_s értéke volt kiugróan magas ($1.17 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$), amely vélhetően összefüggésben állt azzal, hogy még a katódtérben és a katódon is makroszkópikus szinten megfigyelhető biofilm képződés történt. A PCA szerint az elektródokon (anód, katód) kialakult biofilmek eltértek a membrán felületi biofilm összetételektől. Az ionogél membrán anód-felé néző oldalán nagy relatív abundanciával (23.2 %) jelent meg a *Clostridium termitidis* (23.2%) baktérium, amely cellulózbontó tulajdonsága révén hozzájárulhatott a membrán (egyelőre hipotézis szinten valószínűsített) degradációjához s átszakadásához, amely a membrán magas k_s értéke mellett magyarázata lehet a MÜC katód térrészén is tapasztalt jelentős mikrobiális proliferációnak.

Summary

Membranes utilized in MFC have to physically separate the aerobic and anaerobic half cells of the MFC from each other though have to ensure the iontransport. The aforementioned membranes surfaces will be covered by organic fouling matter (biofouling). This biofouling has some degree of effect on the utilized fuel cells performance thus, it is imperative to examine the biofouling and perhaps manage or halt its expansion.

Several kinds of membranes have been assessed in MFC. Like the PSEBS-SU22 membrane that is still under development, polymer membranes which are already commercially available (anion and cation exchange Ralex[®] membranes under the names of AMHPES, AMHPP, CMHPES, CMHPP) and lastly the self-developed cellulose based ionogel membrane containing [BMIM][Cl].

The aforementioned MFCs performance indicators (CE, specific energy production rate) were evaluated. The mass transfer properties (k_s and k_o) of the used membranes have been defined. The electrode- and membrane surface biofilms microbiological composition have been evaluated through metagenomical method.

The MFCs equipped with PSEBS-SU22 membranes compared to the Nafion-115 equipped MFCs had produced comparable performance. On certain substrate concentrations (10 mM) the PSEBS-SU22 fuel cells even outperformed it. Such indicator was the specific energy production rate ($337 \text{ J m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Within these systems the inoculum had the most effect on the microbial composition of the biofouling, comparatively the material of the membrane had secondary effect on the aforementioned microbial composition.

In case of the cells equipped with Ralex[®] membranes, by statistical evaluation of the experimental data obtained at 2.15- and 4.3-mM acetate substrate concentrations, we found that in the presence of the lower concentration, a significant difference appeared in favor of the anion exchange membranes in terms of CE and v . This difference was no longer detectable as the substrate concentration increased. The mass transfer properties of the membranes could be classified into two groups

(CMHPES/AMHPP and AMHPES/CMHPP pairs), as membranes with statistically significantly "higher" and "lower" oxygen fluxes.

According to the results of the PCA, the type of membrane whether the given membrane is an anion or cation exchanger, had a relatively greater effect on the microbial composition of the anode surface biofilm than the polymer material used to make the given membrane (PP vs. PES). The microbial composition of the biofilms on the membrane surfaces were more influenced by the oxygen transfer traits of the membranes.

The ionogel membrane was made from a mixture of microcrystalline cellulose and [BMIM][Cl] in a ratio of 87-13 m/m % while continuously stirred at 100 °C then applied to a polymer brace mesh. When the obtained sol was immersed in water (which is an antisolvent), a sol-gel transformation took place, and thus an ionogel membrane was obtained. The ionogel membrane was utilized in MFC, which were operated for 22 days with varied substrate concentrations. The CE values produced in the MFCs in the presence of 2.15 mM acetate substrate, the difference was not statistically significant between the ionogel and Nafion-115 membrane-equipped cells. In terms of v , a significant difference was demonstrated in favor of the MFC equipped with a Nafion-115 membrane. In terms of mass transfer properties, the k_s value of the ionogel membrane was exceptionally high ($1.17 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$), which was probably related to the fact that even in the cathode chamber and on the cathode, biofilm formation was observed at macroscopic level. According to PCA, the biofilms formed on the electrodes differed from the membrane surface biofilm compositions. The bacterium called *Clostridium termitidis* (23.2%) appeared with a high relative abundance on the surface of the ionogel membrane facing the anode. Due to the cellulose-degrading property of this bacterium, it may have contributed to the degradation and rupture of the membrane (just a hypothesis for now), which, in addition to the high k_s value of the membrane, may explain the significant microbial proliferation also experienced in the cathode chamber of the MFC.

Új tudományos eredmények

Tézispontok

1. Meghatároztam a Cseh Tudományos Akadémia által kifejlesztett PSEBS-SU22 ioncserélő membránnal ellátott (kevert kultúrákkal inokulált, acetát szubsztrátot hasznosító) mikrobiális üzemanyagcellák hatékonyság mutatóit, összehasonlítva a Nafion-115 membránnal. Továbbá, értékeltem az egyes membránok felületén kialakult eltömődési (biofouling) rétegek mikrobakonzorcium szintű jellemzőit főkomponens analízis segítségével.

• A Nafion-115 membránnal ellátott MÜC kiemelkedő adataira ($CE_{10\text{ mM}}$: 26.4 %, $v_{2.5\text{ mM}}$: $190\text{ J m}^{-2}\text{ h}^{-1}$, $E_{10\text{ mM}}$: 50 J) és PSEBS-SU22 membránnal ellátott MÜC kiemelkedő adataira ($CE_{15\text{ mM}}$: 26. %, $v_{10\text{ mM}}$: $337\text{ J m}^{-2}\text{ h}^{-1}$, $E_{10\text{ mM}}$: 79 J) alapozva azt a következtetést vontam le, hogy az optimális acetát szubsztrát koncentráció 10 mM-nál valósul meg. Általánosságban elmondható, hogy a PSEBS-SU22 membránnal ellátott MÜC a Nafion cellához képest szignifikánsan magasabb kinyert energiát és fajlagos energia kihazatali sebességet ért el.

• Metagenomikai vizsgálatot követő főkomponens analízis segítségével igazoltuk, hogy a membránfelületi biofilmek mikrobiológiai összetételét az alkalmazott membrán hatásához mérten jelentősebben befolyásolta az inokulum forrása.

Kapcsolódó publikáció: Koók, L., Žitka, J., **Szakács, S.**, Rózsenszki, T., Otmar, M., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2021). Efficiency, operational stability and biofouling of novel sulfomethylated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene cation exchange membrane in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 333, 125153. doi: 10.1016/j.biortech.2021.125153 **IF: 11.889**

2. Vizsgáltam kereskedelmi (Ralex®) anion és kation cserélő membránokkal felszerelt – kevert kultúrák s acetát szubsztrátot hasznosító – mikrobiális üzemanyagcellák működésének elektrokémiai jellemzőit, valamint az anód- és membránfelületi biofilmek, mint mikrobakonzorciumok összetételét az egyes membránok anyagátadási tulajdonságai tükrében, főkomponens analízist alkalmazva.

- Kimutattam, hogy Coulombikus-hatásfok tekintetében 2.15 mM acetát szubsztrát koncentráció jelenlétében Ralex® membránokkal felszerelt MÜC esetén az anion- és kation cserélő membrán csoportok között szignifikáns különbség jelent meg az anion cserélő membránnal felszerelt MÜC rendszerek irányába. 4.3 mM acetát koncentráció esetén a CE értékek között nem volt szignifikáns eltérés az egyes MÜC rendszerek között.

- A fajlagos energia kihozatali sebesség tekintetében összehasonlítólág értékelttem a Ralex® membránokkal felszerelt cellákat 2.15 mM acetát szubsztrát jelenlétében. Szignifikáns különbség volt megfigyelhető az anion cserélő membránnal felszerelt MÜC rendszerek javára. A 4.3 mM acetát szubsztrát koncentráció mellett szignifikáns különbség nem volt kimutatható.

- Az oxigén átadási tényezők tekintetében szignifikáns különbség volt kimutatható a CMHPES, AMHPP és AMHPES, CMHPP membránok alkotta csoportok között, mint „nagyobb”, illetve „kisebb” oxigénáteresztő képességű membránok. Továbbá megállapítottam, hogy a membrán típusa, vagyis, hogy anion- vagy kation cserélő (AMHPES, AMHPP vs. CMHPES-CMHPP) relatíve nagyobb hatást gyakorolt az anódos biofilm mikrobiális összetételére, mint az, hogy milyen polimer anyag felhasználásával készült az adott membrán (PP avagy PES).

Kapcsolódó publikáció: **Szakács, S.**, Koók, L., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2022). Studying microbial fuel cells equipped with heterogeneous ion exchange membranes: Electrochemical performance and microbial community assessment of anodic and membrane-surface biofilms. *Bioresource Technology*, 360, 127628. doi: 10.1016/j.biortech.2022.127628 IF: 11.4

3. Kidolgoztam – szakirodalomban megtalálható mikrokristályos cellulóz oldására alkalmas eljárásra alapozva – saját fejlesztésű ionogél membránkészítési módszert mikrobiális üzemanyagcellában történő hasznosításra, s vizsgáltam stabilitását.

•87-13 m/m % arányú mikrokristályos cellulóz - [BMIM][Cl] keverékéből 100 °C-on folyamatos (120 rpm) keverés mellett cellulóz kolloid oldatát (szolt) készítettem. A szolt PES hálón szétterítettem, majd adott mennyiségű szobahőmérsékletű antizsolvensbe merítettem 1 óra időtartamra, mely idő leteltével, támasztóréteggel merevített ionogélt kaptam.

•UV spektrometriás vizsgálaton keresztül, előzetes [BMIM][Cl]-ra való kalibrációt követően, mintegy 80 napos desztillált vízben történő vizsgálat során kimutattam, hogy az ionogél membrán stabilnak tekinthető és így alkalmas lehet MÜC-ban való alkalmazásra.

Kapcsolódó publikáció: **Szakács, S.**, Martínez, E. O., Koók, L., Santos, G. M., Alarcon, J. T., Jeison, D., Pientka, Z., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2024). Biofouling-focused assessment of a novel, cellulose-based ionogel membrane applied in a microbial fuel cell. *Bioresource Technology Reports*, 26, 101817. doi: 10.1016/j.biteb.2024.101817

4. Értékeltem a saját fejlesztésű ionogél membrán – kevert kultúrák, acetát szubsztrátot hasznosító – mikrobiális üzemanyagcellában történő alkalmazhatóságát, összehasonlítva a Nafion-115 membránnal, figyelembe véve az elektród- és membránfelületi biofilmek mikrobiológiai jellegzetességeit.

- Kimértmem, hogy az ionogél és Nafion-115 membránokkal ellátott MÜC rendszerek Coulombikus-hatásfok értékei 2.5 mM acetát szubsztrát koncentráció esetén ($46\pm 6\%$ és $55\pm 6\%$) nem eredményezett statisztikailag szignifikáns különbséget. A fajlagos energia kihozatali sebesség tekintetében megállapítottuk, hogy 2.5 mM acetát szubsztrát koncentráció esetén (rendre $608\pm 176\text{ Jm}^{-2}\text{h}^{-1}$ és $910\pm 152\text{ Jm}^{-2}\text{h}^{-1}$) volt szignifikáns különbség.

- Az energetikai jellemzők és a membránok anyagátadási tulajdonságaira alapozva (ionogél, k_s : $1.17\cdot 10^{-4}\text{ cms}^{-1}$; k_o : $1.38\cdot 10^{-4}\text{ cms}^{-1}$, R_{int} : $303\ \Omega$; Nafion-115, k_s : $8.52\cdot 10^{-6}\text{ cms}^{-1}$; k_o : $1.61\cdot 10^{-4}\text{ cms}^{-1}$, R_{int} : $242\ \Omega$) elmondható, hogy az ionogéllal üzemeltetett MÜC alacsonyabb hatékonyságának hátterében a magasabb cella ellenállás. Valamint az ionogél membrán nagyságrendekkel nagyobb szubsztrát átadási tényezője állhatott. A magas k_s érték vélhetően összefüggésben állt azzal, rendszer katód oldalán is fellépett makroszkópikus szintű biofilm képződés.

- A metagenomikai vizsgálattal kombinált összehasonlító analízis szerint az elektród- és membránfelületi biofilmek élesen eltértek az inokulum összetételétől, jelezve az adaptációs folyamat végbemenetelét. A katód oldali (membrán- és katódfelületi) proliferáció egyik magyarázata lehet az ionogél membrán anódoldali biofilmjében kimutatható nagy relatív abundanciával kimutatató *Clostridium termitidis* (23.2%) baktérium jelenléte, amely okozhatta a cellulóz-tartalmú membrán idővel lehetséges degradálódását.

Kapcsolódó publikáció: Szakács, S., Martínez, E. O., Koók, L., Santos, G. M., Alarcon, J. T., Jeison, D., Pientka, Z., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2024). Biofouling-focused assessment of a novel, cellulose-based ionogel membrane applied in a microbial fuel cell. *Bioresource Technology Reports*, 26, 101817. doi:10.1016/j.biteb.2024.101817

Novel scientific results

Theses points

1. I determined the efficiency indicators of the microbial fuel cells equipped with the PSEBS-SU22 ion exchange membranes developed by the Czech Academy of Sciences (inoculated with mixed cultures, using acetate substrate), in comparison with the Nafion-115 membrane. Furthermore, I evaluated the microbial consortium level characteristics of the biofouling layers formed on the surfaces of each membrane with the help of principal component analysis.

- The prominent values of MFCs equipped with Nafion-115 membranes ($CE_{10\text{ mM}}$: 26.4 %, $V_{2.5\text{ mM}}$: $190\text{ J m}^{-2}\text{ h}^{-1}$, $E_{10\text{ mM}}$: 50 J) and the prominent values of MFCs equipped with PSEBS-SU22 membranes ($CE_{15\text{ mM}}$: 26.2 %, $V_{10\text{ mM}}$: $337\text{ J m}^{-2}\text{ h}^{-1}$, $E_{10\text{ mM}}$: 79 J) encouraged me to conclude that the optimal acetate substrate concentration is achieved at 10 mM. In general, it can be said that the MFC with PSEBS-SU22 membrane achieved a significantly higher extracted energy and specific energy output rate compared to the Nafion cell.

- After a metagenomic study the principal component analysis verified that the microbiological composition of membrane surface biofilms was more significantly influenced by the source of the inoculum than the effect of the membrane.

Related publication: Koók, L., Žitka, J., **Szakács, S.**, Rózsenszki, T., Otmar, M., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2021). Efficiency, operational stability and biofouling of novel sulfomethylated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene cation exchange membrane in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 333, 125153. doi:10.1016/j.biortech.2021.125153 **IF: 11.889**

2. I investigated the electrochemical characteristics of the microbial fuel cells equipped with commercial (Ralex®) anion and cation exchange membranes - utilized mixed culture and acetate substrate - and the composition of the anode and membrane surface biofilms regarding the microbial consortium in the light of the mass transfer properties of the membranes, using principal component analysis.

- I showed that in terms of Coulombic efficiency in the presence of 2.15 mM acetate substrate concentration, in the case of MFC equipped with Ralex® membranes, a significant difference appeared between the anion and cation exchange membrane groups in the direction of MFC systems equipped with anion exchange membranes. In case of 4.3 mM acetate concentration, there was no significant difference between the CE values between the examined MFC systems.

- In terms of the specific energy output rate, I comparatively evaluated the MFCs equipped with Ralex® membranes in the presence of 2.15 mM acetate substrate. A significant difference was observed in favor of the MFC systems equipped with an anion exchange membrane. At the 4.3 mM acetate substrate concentration, no significant difference could be detected.

- Regarding the oxygen transfer properties, a significant difference was detected between the groups formed by CMHPES, AMHPP and AMHPES, CMHPP membranes, as membranes with "higher" and "lower" oxygen permeability groups. Furthermore, I found that the type of membrane, i.e. anion or cation exchanger (AMHPES, AMHPP vs. CMHPES-CMHPP) had a relatively greater effect on the microbial composition of the anodic biofilm than the polymer material used to make the given membrane (PP or PES).

Related publication: **Szakács, S.**, Koók, L., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2022). Studying microbial fuel cells equipped with heterogeneous ion exchange membranes: Electrochemical performance and microbial community assessment of anodic and membrane-surface biofilms. *Bioresource Technology*, 360, 127628. doi:10.1016/j.biortech.2022.127628 IF: 11.4

3. Based on a method available in literature which is suitable for dissolving microcrystalline cellulose, I developed an ionogel membrane preparation method for use in microbial fuel cell, then tested its stability.

- I prepared a colloidal cellulose solution (sol) from a mixture of 87-13 m/m % microcrystalline cellulose - [BMIM][Cl] at 100 °C under continuous stirring (120 rpm). I spread the sol on a PES mesh, then immersed it in a certain amount of antisolvent at room temperature for 1 hour, after which the ionogel stiffened with a support layer.

- Through UV spectrometric test (after a preliminary calibration) for [BMIM][Cl], I showed that the ionogel membrane can be considered stable and thus suitable for use in MFC.

Related publication: **Szakács, S.**, Martínez, E. O., Koók, L., Santos, G. M., Alarcon, J. T., Jeison, D., Pientka, Z., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2024). Biofouling-focused assessment of a novel, cellulose-based ionogel membrane applied in a microbial fuel cell. *Bioresource Technology Reports*, 26, 101817. doi:10.1016/j.biteb.2024.101817

4. I evaluated the applicability of the self-developed ionogel membrane in a mixed-culture microbial fuel cell using acetate substrate, in comparison with the Nafion-115 membrane while considering the microbiological characteristics of the biofilms on the electrode and membrane surfaces.

- I measured that the values of the Coulombic efficiency of the MFC systems equipped with ionogel and Nafion-115 membranes at 2.5 mM acetate substrate concentration ($47\pm 6\%$ and $55\pm 7\%$) did not result in a statistically significant difference. Regarding the specific energy output rate, we found that there was a significant difference in the case of 2.5 mM acetate substrate concentration (respectively $608\pm 176\text{ Jm}^{-2}\text{h}^{-1}$ and $910\pm 152\text{ Jm}^{-2}\text{h}^{-1}$).

- Based on the energetic- and the mass transfer properties of the membranes (Ionogel, k_s : $1.17\cdot 10^{-4}\text{ cms}^{-1}$; k_o : $1.38\cdot 10^{-4}\text{ cms}^{-1}$, R_{int} : $303\ \Omega$; Nafion-115, k_s : $8.52\cdot 10^{-6}\text{ cms}^{-1}$; k_o : $1.61\cdot 10^{-4}\text{ cms}^{-1}$, R_{int} : $242\ \Omega$) it can be said that the higher cell resistance and also the ionogel membranes orders of magnitude higher substrate transfer coefficient is behind the lower efficiency of the MFC operated with ionogel. The high k_s value was presumably related to the fact that macroscopic biofilm formation also occurred on the cathode side of the system.

- According to the comparative analysis combined with the metagenomic study, the biofilms on the electrode and membrane surfaces differed sharply from the composition of the inoculum, indicating the completion of the adaptation process. One explanation for the proliferation on the cathode side (membrane and cathode surface) can be the presence of the bacterium *Clostridium termitidis* (23.2%) detected with a high relative abundance in the biofilm on the anode side of the ionogel membrane, which could have caused the possible degradation of the cellulose-containing membrane over time.

Related publication: Kapcsolódó publikáció: **Szakács, S.**, Martínez, E. O., Koók, L., Santos, G. M., Alarcon, J. T., Jeison, D., Pientka, Z., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2024). Biofouling-focused assessment of a novel, cellulose-based ionogel membrane applied in a microbial fuel cell. *Bioresource Technology Reports*, 26, 101817. doi:10.1016/j.biteb.2024.101817

Irodalomjegyzék

- Abdi, H., & Williams, L. J. (2010). Principal component analysis. *WIREs Computational Statistics*, 2(4), 433–459.
<https://doi.org/10.1002/wics.101>
- Angioni, S., Millia, L., Bruni, G., Tealdi, C., Mustarelli, P., & Quartarone, E. (2016). Improving the performances of Nafion™-based membranes for microbial fuel cells with silica-based, organically-functionalized mesostructured fillers. *Journal of Power Sources*, 334, 120–127.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.014>
- Bakonyi, P. (2023). *Investigating the role of polymeric membranes in microbial fuel cells* [Habilitation thesis]. Pannon Egyetem.
- Bakonyi, P., Koók, L., Kumar, G., Tóth, G., Rózsenberszki, T., Nguyen, D. D., Chang, S. W., Zhen, G., Bélafi-Bakó, K., & Nemestóthy, N. (2018). Architectural engineering of bioelectrochemical systems from the perspective of polymeric membrane separators: A comprehensive update on recent progress and future prospects. *Journal of Membrane Science*, 564, 508–522. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.051>
- Bakonyi, P., Koók, L., Rózsenberszki, T., Tóth, G., Bélafi-Bakó, K., & Nemestóthy, N. (2020). Development and application of supported ionic liquid membranes in microbial fuel cell technology: A concise overview. *Membranes*, 10(1), 16.
<https://doi.org/10.3390/membranes10010016>
- Bideau, J. Le, Viau, L., & Vioux, A. (2011). Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.*, 40(2), 907–925.
<https://doi.org/10.1039/C0CS00059K>
- Borole, A. P., Hamilton, C. Y., & Vishnivetskaya, T. A. (2011). Enhancement in current density and energy conversion efficiency of 3-dimensional MFC anodes using pre-enriched consortium and continuous supply of electron donors. *Bioresource Technology*, 102(8), 5098–5104. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.045>
- Bubalo, M. C., Radošević, K., Redovniković, I. R., Halambek, J., & Srček, V. G. (2014). A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 99, 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.10.019>
- Cao, Y., Chen, Y., Sun, X., & Mu, T. (2014). Quantification of Ionic Liquids Concentration in Water and Qualification of Conjugated and Inductive Effects of Ionic Liquids by UV Spectroscopy. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 42(8), 1162–1169.
<https://doi.org/10.1002/clen.201300237>
- Cao, Y., Mu, H., Liu, W., Zhang, R., Guo, J., Xian, M., & Liu, H. (2019). Electricigens in the anode of microbial fuel cells: Pure cultures versus

- mixed communities. *Microbial Cell Factories*, 18(1), 39.
<https://doi.org/10.1186/s12934-019-1087-z>
- Chae, K. J., Choi, M., Ajayi, F. F., Park, W., Chang, I. S., & Kim, I. S. (2008a). Mass Transport through a Proton Exchange Membrane (Nafion) in Microbial Fuel Cells. *Energy & Fuels*, 22(1), 169–176.
<https://doi.org/10.1021/ef700308u>
- Chae, K. J., Choi, M., Ajayi, F. F., Park, W., Chang, I. S., & Kim, I. S. (2008b). Mass Transport through a Proton Exchange Membrane (Nafion) in Microbial Fuel Cells. *Energy & Fuels*, 22(1), 169–176.
<https://doi.org/10.1021/ef700308u>
- Chakraborty, I., Das, S., Dubey, B. K., & Ghangrekar, M. M. (2020). Novel low cost proton exchange membrane made from sulphonated biochar for application in microbial fuel cells. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122025. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122025>
- Childers, S. E., Ciuffo, S., & Lovley, D. R. (2002). *Geobacter metallireducens* accesses insoluble Fe(III) oxide by chemotaxis. *Nature*, 416(6882), 767–769. <https://doi.org/10.1038/416767a>
- Chung, K., & Okabe, S. (2009). Continuous power generation and microbial community structure of the anode biofilms in a three-stage microbial fuel cell system. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 83(5), 965–977. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-1990-z>
- Dhar, B. R., & Lee, H. S. (2013). Membranes for bioelectrochemical systems: challenges and research advances. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 34(13–14), 1751–1764.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2013.822007>
- Du, Z., Li, H., & Gu, T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. In *Biotechnology Advances* (Vol. 25, Issue 5, pp. 464–482). <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.05.004>
- Egorova, K. S., Gordeev, E. G., & Ananikov, V. P. (2017). Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine. *Chemical Reviews*, 117(10), 7132–7189.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00562>
- Fan, X., Liu, S., Jia, Z., Koh, J. J., Yeo, J. C. C., Wang, C.-G., Surat'man, N. E., Loh, X. J., Bideau, J. Le, He, C., Li, Z., & Loh, T.-P. (2023). Ionogels: recent advances in design, material properties and emerging biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 52(7), 2497–2527. <https://doi.org/10.1039/D2CS00652A>
- Fan, Y., Hu, H., & Liu, H. (2007). Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell

configuration. *Journal of Power Sources*, 171(2), 348–354.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.220>

fcxbattery.com. (n.d.).

Flimban, S. G. A., Ismail, I. M. I., Kim, T., & Oh, S.-E. (2019). Overview of Recent Advancements in the Microbial Fuel Cell from Fundamentals to Applications: Design, Major Elements, and Scalability. *Energies*, 12(17), 3390. <https://doi.org/10.3390/en12173390>

Fukaya, Y., Sugimoto, A., & Ohno, H. (2006). Superior Solubility of Polysaccharides in Low Viscosity, Polar, and Halogen-Free 1,3-Dialkylimidazolium Formates. *Biomacromolecules*, 7(12), 3295–3297. <https://doi.org/10.1021/bm060327d>

Galama, A. H., Hoog, N. A., & Yntema, D. R. (2016). Method for determining ion exchange membrane resistance for electro dialysis systems. *Desalination*, 380, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.018>

Geise, G. M., Hickner, M. A., & Logan, B. E. (2013). Ionic Resistance and Permselectivity Tradeoffs in Anion Exchange Membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(20), 10294–10301. <https://doi.org/10.1021/am403207w>

Gemünde, A., Lai, B., Pause, L., Krömer, J., & Holtmann, D. (2022). Redox Mediators in Microbial Electrochemical Systems. *ChemElectroChem*, 9(13). <https://doi.org/10.1002/celc.202200216>

Ghadge, A. N., & Ghangrekar, M. M. (2015). Development of low cost ceramic separator using mineral cation exchanger to enhance performance of microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, 166, 320–328. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.105>

Gubicza, L. (2008). *NEM KONVENCIONÁLIS KÖZEGEKBEN LEJÁTSZÓDÓ ENZIMKATALITIKUS ÉSZTEREZÉSI REAKCIÓK VIZSGÁLATA* [MTA doktori értekezés]. Pannon Egyetem.

Guo, P., Su, A., Wei, Y., Liu, X., Li, Y., Guo, F., Li, J., Hu, Z., & Sun, J. (2019). Healable, Highly Conductive, Flexible, and Nonflammable Supramolecular Ionogel Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(21), 19413–19420. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02182>

Guo, W., Ngo, H.-H., & Li, J. (2012). A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology*, 122, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.089>

Harnisch, F., Warmbier, R., Schneider, R., & Schröder, U. (2009). Modeling the ion transfer and polarization of ion exchange membranes in bioelectrochemical systems. *Bioelectrochemistry*, 75(2), 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.03.001>

- Hethener, P., Brauman, A., & Garcia, J.-L. (1992). *Clostridium termitidis* sp. nov., a Cellulolytic Bacterium from the Gut of the Wood-feeding Termite, *Nasutitermes lujae*. *Systematic and Applied Microbiology*, 15(1), 52–58. [https://doi.org/10.1016/S0723-2020\(11\)80138-4](https://doi.org/10.1016/S0723-2020(11)80138-4)
- Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). Ionic Liquids. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1(4), 223–236. <https://doi.org/10.1007/s100980050036>
- Hopson, C., Villar-Chavero, M. M., Domínguez, J. C., Alonso, M. V., Oliet, M., & Rodriguez, F. (2021). Cellulose ionogels, a perspective of the last decade: A review. *Carbohydrate Polymers*, 274, 118663. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118663>
- Horváth-Gönczi, N. N., Bagi, Z., Szuhaj, M., Rákhely, G., & Kovács, K. L. (2023). Bioelectrochemical Systems (BES) for Biomethane Production—Review. *Fermentation*, 9(7), 610. <https://doi.org/10.3390/fermentation9070610>
- Jolliffe, I. T., & Cadima, J. (2016). Principal component analysis: a review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2065), 20150202. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0202>
- Kadokawa, J., Murakami, M., & Kaneko, Y. (2008). A facile preparation of gel materials from a solution of cellulose in ionic liquid. *Carbohydrate Research*, 343(4), 769–772. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.01.017>
- Kim, J. R., Cheng, S., Oh, S.-E., & Logan, B. E. (2007). Power Generation Using Different Cation, Anion, and Ultrafiltration Membranes in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 1004–1009. <https://doi.org/10.1021/es062202m>
- Kim, K. Y., Yang, E., Lee, M. Y., Chae, K. J., Kim, C. M., & Kim, I. S. (2014). Polydopamine coating effects on ultrafiltration membrane to enhance power density and mitigate biofouling of ultrafiltration microbial fuel cells (UF-MFCs). *Water Research*, 54, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.045>
- Klindworth, A., Priesse, E., Schweer, T., Peplies, J., Quast, C., Horn, M., & Glöckner, F. O. (2013). Evaluation of general 16S ribosomal RNA gene PCR primers for classical and next-generation sequencing-based diversity studies. *Nucleic Acids Research*, 41(1), e1. <https://doi.org/10.1093/nar/gks808>
- Kokko, M., Epple, S., Gescher, J., & Kerzenmacher, S. (2018). Effects of wastewater constituents and operational conditions on the composition and dynamics of anodic microbial communities in bioelectrochemical systems. *Bioresource Technology*, 258, 376–389. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.090>

- Koók, L. (2022). *Ionos folyadék alapú membránok szerepe bioelektrokémiai rendszerek hatékonyságnövelésében* [PhD thesis]. Pannon Egyetem.
- Koók, L., Bakonyi, P., Harnisch, F., Kretzschmar, J., Chae, K. J., Zhen, G., Kumar, G., Rózsenberszki, T., Tóth, G., Nemestóthy, N., & Bélafi-Bakó, K. (2019a). Biofouling of membranes in microbial electrochemical technologies: Causes, characterization methods and mitigation strategies. *Bioresource Technology*, 279, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.001>
- Koók, L., Bakonyi, P., Harnisch, F., Kretzschmar, J., Chae, K.-J., Zhen, G., Kumar, G., Rózsenberszki, T., Tóth, G., Nemestóthy, N., & Bélafi-Bakó, K. (2019b). Biofouling of membranes in microbial electrochemical technologies: Causes, characterization methods and mitigation strategies. *Bioresource Technology*, 279, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.001>
- Koók, L., Dörgő, G., Bakonyi, P., Rózsenberszki, T., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Abonyi, J. (2020). Directions of membrane separator development for microbial fuel cells: A retrospective analysis using frequent itemset mining and descriptive statistical approach. *Journal of Power Sources*, 478, 229014. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229014>
- Koók, L., Kanyó, N., Dévényi, F., Bakonyi, P., Rózsenberszki, T., Bélafi-Bakó, K., & Nemestóthy, N. (2018). Improvement of waste-fed bioelectrochemical system performance by selected electro-active microbes: Process evaluation and a kinetic study. *Biochemical Engineering Journal*, 137, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.05.020>
- Koók, L., Kaufer, B., Bakonyi, P., Rózsenberszki, T., Rivera, I., Buitrón, G., Bélafi-Bakó, K., & Nemestóthy, N. (2019). 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*, 570–571, 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.063>
- Koók, L., Žitka, J., Szakács, S., Rózsenberszki, T., Otmar, M., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2021). Efficiency, operational stability and biofouling of novel sulfomethylated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene cation exchange membrane in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 333, 125153. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125153>
- Kretzschmar, J., Rosa, L. F. M., Zosel, J., Mertig, M., Liebetrau, J., & Harnisch, F. (2016). A Microbial Biosensor Platform for Inline Quantification of Acetate in Anaerobic Digestion: Potential and

- Challenges. *Chemical Engineering and Technology*, 39(4), 637–642. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500406>
- Kumar, R., Singh, L., Wahid, Z. A., & Din, M. F. M. (2015). Exoelectrogens in microbial fuel cells toward bioelectricity generation: A review. *International Journal of Energy Research*, 39(8), 1048–1067. <https://doi.org/10.1002/er.3305>
- Lee, S., Meng, W., Wang, Y., Wang, D., Zhang, M., Wang, G., Cheng, J., Zhou, Y., & Qu, W. (2021). Comparison of the property of homogeneous and heterogeneous ion exchange membranes during electro dialysis process. *Ain Shams Engineering Journal*, 12(1), 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.07.018>
- Lee, Y. J., Kwon, M. K., Lee, S. J., Jeong, S. W., Kim, H., Oh, T. H., & Lee, S. G. (2017). Influence of water on phase transition and rheological behavior of cellulose/ionic liquid/water ternary systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(22). <https://doi.org/10.1002/app.44658>
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., & Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environmental Science and Technology*, 40(17), 5181–5192. <https://doi.org/10.1021/es0605016>
- Logan, B. E., & Regan, J. M. (2006). Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology*, 14(12), 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2006.10.003>
- Lovley, D. R. (2006). Bug juice: Harvesting electricity with microorganisms. *Nature Reviews Microbiology*, 4(7), 497–508. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1442>
- Lozano, L. J., Godínez, C., de los Ríos, A. P., Hernández-Fernández, F. J., Sánchez-Segado, S., & Alguacil, F. J. (2011). Recent advances in supported ionic liquid membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 376(1–2), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.036>
- Lu, M., & Li, S. F. Y. (2012). Cathode reactions and applications in microbial fuel cells: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(23), 2504–2525. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.592744>
- Mallik, A. K., Shahruzzaman, Md., Zaman, A., Biswas, S., Ahmed, T., Sakib, Md. N., Haque, P., & Rahman, M. M. (2019). Fabrication of polysaccharide-based materials using ionic liquids and scope for biomedical use. In *Functional Polysaccharides for Biomedical Applications* (pp. 131–171). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102555-0.00004-2>

- Marr, P. C., & Marr, A. C. (2016). Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry. *Green Chemistry*, 18(1), 105–128. <https://doi.org/10.1039/C5GC02277K>
- Mega webpage. (n.d.).
- Megyeri, G. (2019). *LIGNOCELLULÓZ HIDROLÍZISE ÉS TOVÁBBHASZNOSÍTÁSA IONOS FOLYADÉKBAN ENZIMEK SEGÍTSÉGÉVEL* [PhD disszertáció]. Pannon Egyetem.
- Milner, E. M., & Yu, E. H. (2018). The Effect of Oxygen Mass Transfer on Aerobic Biocathode Performance, Biofilm Growth and Distribution in Microbial Fuel Cells. *Fuel Cells*, 18(1), 4–12. <https://doi.org/10.1002/fuce.201700172>
- Min, B., Cheng, S., & Logan, B. E. (2005). Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Research*, 39(9), 1675–1686. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.002>
- Nemestóthy, N. (2023). *Membrános gázszeperáció* [MTA doktori értekezés].
- Noori, Md. T., Ghangrekar, M. M., Mukherjee, C. K., & Min, B. (2019). Biofouling effects on the performance of microbial fuel cells and recent advances in biotechnological and chemical strategies for mitigation. *Biotechnology Advances*, 37(8), 107420. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.107420>
- Oliot, M., Galier, S., Roux de Balman, H., & Bergel, A. (2016). Ion transport in microbial fuel cells: Key roles, theory and critical review. *Applied Energy*, 183, 1682–1704. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.043>
- Palanisamy, G., Jung, H. Y., Sadhasivam, T., Kurkuri, M. D., Kim, S. C., & Roh, S. H. (2019). A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: Processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes. *Journal of Cleaner Production*, 221, 598–621. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.172>
- Pei, Y. C., Wang, J. J., Xuan, X. P., Fan, J., & Fan, M. (2007). Factors Affecting Ionic Liquids Based Removal of Anionic Dyes from Water. *Environmental Science & Technology*, 41(14), 5090–5095. <https://doi.org/10.1021/es062838d>
- Peng Wang, S. M. Z. P. C. I. E. and M. G. (2003). Gelation of Ionic Liquid-Based Electrolytes with Silica Nanoparticles for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 125(5), 1166–1167.
- Pereira, J., Pang, S., Borsje, C., Sleutels, T., Hamelers, B., & ter Heijne, A. (2022). Real-time monitoring of biofilm thickness allows for determination of acetate limitations in bio-anodes. *Bioresource*

- Technology Reports*, 18, 101028.
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101028>
- Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S., & Staiger, M. P. (2009). Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose. *Chemical Reviews*, 109(12), 6712–6728. <https://doi.org/10.1021/cr9001947>
- Pismenskaya, N. D., Pokhidnia, E. V, Pourcelly, G., & Nikonenko, V. V. (2018). Can the electrochemical performance of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes? *Journal of Membrane Science*, 566, 54–68. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.055>
- Potter, M. C. (1911). Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 84(571), 260–276. <https://doi.org/10.1098/rspb.1911.0073>
- Santoro, C., Arbizzani, C., Erable, B., & Ieropoulos, I. (2017). Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. *Journal of Power Sources*, 356, 225–244. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.109>
- Schröder, U. (2007). Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(21), 2619–2629. <https://doi.org/10.1039/b703627m>
- Scott, K. (2016). Electrochemical principles and characterization of bioelectrochemical systems. In *Microbial Electrochemical and Fuel Cells* (pp. 29–66). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-375-1.00002-2>
- Shin, S.-J., Balabanovich, A. I., Kim, H., Jeong, J., Song, J., & Kim, H.-T. (2009). Deterioration of Nafion 115 membrane in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 191(2), 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.101>
- Sleutels, T. H. J. A., ter Heijne, A., Kuntke, P., Buisman, C. J. N., & Hamelers, H. V. M. (2017). Membrane Selectivity Determines Energetic Losses for Ion Transport in Bioelectrochemical Systems. *ChemistrySelect*, 2(12), 3462–3470. <https://doi.org/10.1002/slct.201700064>
- Sulonen, M. L. K., Lakaniemi, A.-M., Kokko, M. E., & Puhakka, J. A. (2016). Long-term stability of bioelectricity generation coupled with tetrathionate disproportionation. *Bioresource Technology*, 216, 876–882. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.024>
- Szabó, L., Milotskyi, R., Sharma, G., & Takahashi, K. (2023). Cellulose processing in ionic liquids from a materials science perspective: turning a versatile biopolymer into the cornerstone of our sustainable

future. *Green Chemistry*, 25(14), 5338–5389.
<https://doi.org/10.1039/D2GC04730F>

Szakács, S., & Bakonyi, P. (2020). Considerations to Approach Membrane Biofouling in Microbial Fuel Cells. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 48(2), 51–53. <https://doi.org/10.33927/hjic-2020-27>

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

Szolloosi, A., Nguyen, Q. D., Kovacs, A. G., Fogarasi, A.-L., Kun, S., & Hegyesne-Vecseri, B. (2016). Production of low or non-alcoholic beer in microbial fuel cell. *Food and Bioproducts Processing*, 98, 196–200.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.01.012>

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

Takada, A., & Kadokawa, J. (2015). Fabrication and Characterization of Polysaccharide Ion Gels with Ionic Liquids and Their Further Conversion into Value-Added Sustainable Materials. *Biomolecules*, 5(1), 244–262. <https://doi.org/10.3390/biom5010244>

Tardy, G. M., Lóránt, B., Gyalai-Korpos, M., Bakos, V., Simpson, D., & Goryanin, I. (2021). Microbial fuel cell biosensor for the determination of biochemical oxygen demand of wastewater samples containing readily and slowly biodegradable organics. *Biotechnology Letters*, 43(2), 445–454. <https://doi.org/10.1007/s10529-020-03050-5>

Tardy, G. M., Lóránt, B., & Lóka, M. (2017). Substrate concentration dependence of voltage and power production characteristics in two-chambered mediator-less microbial fuel cells with acetate and peptone substrates. *Biotechnology Letters*, 39(3), 383–389.
<https://doi.org/10.1007/s10529-016-2256-3>

Torres, C. I., Marcus, A. K., & Rittmann, B. E. (2008). Proton transport inside the biofilm limits electrical current generation by anode-respiring bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, 100(5), 872–881. <https://doi.org/10.1002/bit.21821>

Truong, D. H., Dam, M. S., Bujna, E., Rezessy-Szabo, J., Farkas, C., Vi, V. N. H., Csernus, O., Nguyen, V. D., Gathergood, N., Friedrich, L., Hafidi, M., Gupta, V. K., & Nguyen, Q. D. (2021). 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, 119259. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119259>
- Wang, J., Luo, J., Feng, S., Li, H., Wan, Y., & Zhang, X. (2016). Recent development of ionic liquid membranes. *Green Energy and Environment*, 1(1), 43–61. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.05.002>
- Wang, Q., Garrity, G. M., Tiedje, J. M., & Cole, J. R. (2007). Naïve Bayesian Classifier for Rapid Assignment of rRNA Sequences into the New Bacterial Taxonomy. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(16), 5261–5267. <https://doi.org/10.1128/AEM.00062-07>
- Winfield, J., Gajda, I., Greenman, J., & Ieropoulos, I. (2016). A review into the use of ceramics in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 215, 296–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.135>
- Xu, J., Sheng, G.-P., Luo, H.-W., Li, W.-W., Wang, L.-F., & Yu, H.-Q. (2012). Fouling of proton exchange membrane (PEM) deteriorates the performance of microbial fuel cell. *Water Research*, 46(6), 1817–1824. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.060>
- Zhang, J., Zhang, W., Guo, J., Yuan, C., & Yan, F. (2015). Ultrahigh Ionic Liquid Content Supramolecular Ionogels for Quasi-Solid-State Dye Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 165, 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.244>
- Zhao, H., Baker, G. A., Song, Z., Olubajo, O., Crittle, T., & Peters, D. (2008). Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates. *Green Chemistry*, 10(6), 696. <https://doi.org/10.1039/b801489b>
- Zheng, B., Harris, C., Bhatia, S. R., & Thomas, M. F. (2019). Dissolution capacity and rheology of cellulose in ionic liquids composed of imidazolium cation and phosphate anions. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(7), 1751–1758. <https://doi.org/10.1002/pat.4607>
- Zhong, Z., Li, D., Zhang, B., & Xing, W. (2012). Membrane surface roughness characterization and its influence on ultrafine particle adhesion. *Separation and Purification Technology*, 90, 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.016>
- Zhou, M., Chi, M., Luo, J., He, H., & Jin, T. (2011). An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(10), 4427–4435. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.012>
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In *Scanning Microscopy for Nanotechnology* (pp. 1–40). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1

Publikációs lista

1. **Szakács, S.**, Bakonyi, P. (2020). Considerations to Approach Membrane Biofouling in Microbial Fuel Cells, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 48, 51–53.
doi: 10.33927/hjic-2020-27.
2. **Szakács, S.**, Koók, L., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2022). Studying microbial fuel cells equipped with heterogeneous ion exchange membranes: Electrochemical performance and microbial community assessment of anodic and membrane-surface biofilms. *Bioresource Technology*, 360, 127628.
doi: 10.1016/j.biortech.2022.127628 **IF: 11.4**
3. Koók, L., Žitka, J., **Szakács, S.**, Rózsenberszki, T., Otmar, M., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2021). Efficiency, operational stability and biofouling of novel sulfomethylated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene cation exchange membrane in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 333, 125153.
doi: 10.1016/j.biortech.2021.125153 **IF: 11.889**
4. **Szakács, S.**, Martínez, E. O., Koók, L., Santos, G. M., Alarcon, J. T., Jeison, D., Pientka, Z., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., & Bakonyi, P. (2024). Biofouling-focused assessment of a novel, cellulose-based ionogel membrane applied in a microbial fuel cell. *Bioresource Technology Reports*, 26, 101817.
doi: 10.1016/j.biteb.2024.101817

Köszönetnyilvánítás

Gratias omnes pro omnibus

2024. október 10. Veszprém

Szakács Szabolcs