

Pannon Egyetem

Doktori (Ph.D.) Értekezés

Koók László

2021



Pannon Egyetem
Vegyésmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

DOI:10.18136/PE.2021.805

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

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

Készítette:

Koók László
Okleveles vegyésmérnök

Témavezető:

Dr. Bakonyi Péter
Tudományos főmunkatárs



Pannon Egyetem
Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutatócsoport

Veszprém
2021

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

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

Írta:
Koók László

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

A jelen munkában 1-alkil-3-metilimidazólium kationból és hexafluorofoszfát ($[\text{PF}_6]^-$) vagy bisz-trifluorometil-szulfonil-imid ($[\text{NTf}_2]^-$) anionokból felépülő hidrofób IF-okat tartalmazó támasztóréteges ionos folyadékmembránokat (IFM) készítettem és alkalmaztam mikrobiális üzemanyagcellában (MÜC). Az enzimaktivitás és elektrokémiai mérések eredményei alapján megállapítottam, hogy az IF nem befolyásolta érdemben a biológiai apparátus fejlődését és működését, ugyanakkor a Nafion-hoz képest jelentős MÜC hatékonyságnövelés volt tapasztalható. A hatékonyság javulása visszavezethető volt az IFM használatakor tapasztalt alacsonyabb katódpotenciál veszteségekre, mely háttérben az anód- és katódtér között a membránon keresztüli kedvezőbb anyagtranszport állt.

Az IFM-ok anyagtranszfer tulajdonságait vizsgálva megállapítottam, hogy a szubsztrátvesztesség (acetát) kb. egy nagyságrenddel kisebb mértékű a Nafion-hoz képest, míg az oxigéntranszfer a vizsgált IF-ok esetében eltérő volt. A $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ IF a Nafion-nál alacsonyabb mértékű oxigénpermeációt eredményezett, míg $[\text{hmim}][\text{PF}_6]$ IF esetében ez szignifikánsan nagyobb volt. Ennek háttérben az IF fázison keresztüli víz részleges permeációja állt, ahogy az kiderült a protonátadási tulajdonságokból. A protonátadási és diffúziós tényező mindkét IFM esetében nagyobb volt a Nafion-hoz képest. A bemutatott eredmények alapot nyújthatnak az IFM-ok további kutatásához és fejlesztéséhez.

Abstract

Bioelectrochemical systems may play a key role in the development of technologies for renewable-based energy and value-added chemicals production. In this regard, efficient, optimized operation of the systems is essential. The overall reactor efficiency depends on the mass transfer processes through the membrane, separating the anode and cathode chambers. However, the frequently used proton selective membrane separators may limit the efficiency due to their insufficient mass transport characteristics. A novel approach to overcome this issue is the development of membranes containing ionic liquids (ILM) serving as a liquid but hydrophobic mass transfer media.

In this work microbial fuel cells (MFCs) were constructed and operated with ILMs made of 1-alkyl-3-methylimidazolium type ILs with hexafluorophosphate ($[\text{PF}_6]^-$) and bis-trifluoromethyl-sulphonyl-imide ($[\text{NTf}_2]^-$) anions. Based on enzyme activity measurements and electrochemical tests, the IL did not seem to affect the development and operation of the biological apparatus, nevertheless, significantly enhanced MFC efficiency could be observed using ILMs, compared to Nafion-MFC. The increase in the efficiency measures originated from the lower cathode potential losses for ILMs, which were related to the more beneficial mass transfer features through the membrane.

It turned out from the ILMs' mass transfer characteristics that compared to Nafion, the substrate (acetate) loss could be nearly decreased by one order of magnitude, while the oxygen transfer was different for the tested ILs. In fact, the $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ IL showed lower oxygen permeation compared to Nafion, but was higher in case of $[\text{hmim}][\text{PF}_6]$. It was shown from proton mass transfer measurements that the reason behind this effect was the permeation of water through the IL phase in the membrane. Nevertheless, the proton mass transfer and diffusion coefficients were higher in case of both ILMs compared to Nafion. The results presented here could provide a solid basis for the further R&D of ILMs.

Özet

Biyoelektrokimyasal sistemler, yenilenebilir enerjiye dayalı enerji ve katma değerli kimyasalların üretimi için teknolojilerin geliştirilmesinde önemli bir rol oynayabilir. Bunun için sistemlerin verimli çalışması ve optimizasyonu çok önemlidir. Genel reaktör verimliliği, anot ve katot odalarını ayırarak membran boyunca kütle transfer süreçlerine bağlıdır. Bununla birlikte, sıklıkla kullanılan proton seçici membranlı ayırıcılar, dezavantajlı kütle taşıma özelliklerinden dolayı verimliliği sınırlayabilir. Bu sorunun üstesinden gelmek için yeni bir yaklaşım, sıvı ancak suyla karışmayan bir kütle aktarım ortamı görevi gören iyonik sıvılar (IS) içeren iyonik sıvı membranların (ISM) geliştirilmesidir.

Bu çalışmada, mikrobiyal yakıt hücreleri (MFC'ler), hekzaflorofosfat ($[PF_6]^-$) ve bis-triflorometil-sülfonil-imid ($[NTf_2]^-$) anyonlar ile 1-alkil-3-metilimidazolyum tip IS'lerden yapılan ISM'lerle çalıştırıldı. Enzim aktivitesi ölçümlerine ve elektrokimyasal testlere dayanarak, IS'nin biyolojik aparatın gelişimini ve çalışmasını etkilemediği sonucuna varılabilir, ancak Nafion-MFC'ye kıyasla ISM'ler kullanılarak önemli ölçüde artmış MFC etkinliği gözlemlenebilir.

Verimlilik ölçülerindeki artış, membrandan daha faydalı kütle transferi süreçleriyle ilişkili olan ISM'ler için daha düşük katot potansiyel kayıplarından kaynaklanmıştır. ISM'lerin kütle transferi özelliklerinden, Nafion ile karşılaştırıldığında, substrat (asetat) kaybının bir derece azaltılabildiği, oksijen transferinin ise test edilen IS'ler için farklı olduğu ortaya çıktı. $[bmim][NTf_2]$ IS, Nafion'a kıyasla daha düşük oksijen geçirgenliği gösterirken, $[hmim][PF_6]$ durumunda daha yüksekti. Proton kütle transferi ölçümlerinden, bu etkinin arkasındaki nedenin, membrandaki IS fazından suyun nüfuz etmesi olduğu sonucuna varıldı. Bununla birlikte, proton difüzyonu, Nafion'a kıyasla her iki ISM durumunda daha yüksekti. Burada sunulan sonuçlar, ISM'lerin daha fazla Ar-Ge'si için sağlam bir temel sağlayabilir.

Tartalomjegyzék

Kivonat	1
Abstract	2
Özet	3
Jelölésjegyzék	6
Rövidítésjegyzék	8
BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS	10
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	12
1.1 Üzemanyagcellák, mint alternatív energiatermelő rendszerek.....	12
1.2 Bioelektrokémiai rendszerek.....	13
1.2.1 Mikrobiális üzemanyagcellák	14
1.2.2 Mikrobiális elektrohidrogenézis cellák	18
1.2.3 Bioelektroszintézis cellák.....	19
1.3 Exoelektrogén mikroorganizmusok	20
1.3.1 Jelentősebb törzsek.....	20
1.3.2 Sejten kívüli elektronátadási folyamatok	21
1.3.3 Biofilmek a bioelektrokémiai rendszerekben.....	22
1.4 Transzportfolyamatok bioelektrokémiai rendszerekben	24
1.4.1 Anódos transzportfolyamatok	24
1.4.2 Katódos transzportfolyamatok	26
1.4.3 Membránon keresztüli anyagtranszport	26
1.5 Membránok a bioelektrokémiai rendszerekben	28
1.5.1 Alkalmazott membránok és hatékonyságuk.....	29
1.5.2 Membrán eltömődés (fouling).....	33
1.6 Ionos folyadékok főbb transzportfolyamatai.....	35
1.6.1 Víz és ionos folyadékok kölcsönhatásai.....	36
1.6.2 Iontranszfer víz-ionos folyadék határfelületen és a tömbfázisban	37
2. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	38
2.1 Inokulumforrás és szubsztrátok.....	38
2.2 Mikrobiális üzemanyagcellák és működtetésük.....	39
2.3 Nyomonkövetési módszerek	40
2.3.1 Adatgyűjtés	40
2.3.2 Számítások	41
2.3.3 Polarizációs technikák.....	42
2.3.4 Elektrokémiai impedancia spektroszkópia.....	43
2.3.5 Dehidrogenáz enzimaktivitás mérés.....	44
2.4 Támasztóréteges ionos folyadékmembránok készítése	44
2.5 Membránjellemzési módszerek.....	47
2.5.1 Anyagátadási vizsgálatok.....	47
2.5.2 Kronopotenciometriás vezetőképesség mérés.....	48
2.5.3 Transzportszámok származtatása	50
2.5.4 Dielektromos tulajdonságok meghatározása	50
3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	52
3.1 Membránkészítés eredményei	52
3.1.1 Támasztóréteges ionos folyadékmembránok jellemzése	52
3.2 Alkalmazás mikrobiális üzemanyagcellában (I.)	55

3.2.1 Szubsztrát típus hatása és polarizációs analízis.....	55
3.2.2 Szubsztrát koncentráció hatása	61
3.3 Ionos folyadékmembránok anyagtranszport folyamatai	65
3.3.1 Acetát, mint szubsztrát permeációja.....	65
3.3.2 Oxigéntranszfer jellemzése	67
3.3.3 Protontranszfer folyamatok.....	72
3.4 Alkalmazás mikrobiális üzemanyagcellában (II.)	76
3.4.1 Cellafejlesztés fő irányvonalai	76
3.4.2 Áramtermelés és töltésbányászati hatások	77
3.4.3 Adaptáció követése enzimes és elektrokémiai módszerekkel	80
3.4.4 Elektropotenciálok vizsgálata	83
3.4.5 A belső ellenállás és komponenseinek jellemzése	85
3.4.6 Membrán vezetőképesség és ellenion transzportszámok	88
3.5 Kiemelt fejlesztési irányok.....	92
3.5.1 Támasztóréteges ionos folyadékmembránok stabilitása	92
3.5.2 Polimerizált ionos folyadék alapú membránok.....	93
ÖSSZEFOGLALÁS	97
SUMMARY	100
ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	102
Tézispontok.....	102
Thesis Statements.....	109
Irodalomjegyzék.....	112
Publikációs lista.....	128
Köszönetnyilvánítás	135

Jelölésjegyzék

A_{an}	anódfelület	[cm ² , m ²]
A_M	membrán felület	[m ²]
A_D	dehidrogenáz enzimaktivitás	[μg ml _{toluol} ⁻¹]
c_i	i komponens koncentrációja	[mol dm ⁻³]
CE	coulombikus hatásfok	[%]
CE^*	töltéskinyerési hatásfok	[%]
d	vastagság	[μm, cm]
D_i	diffúziós együttható i komponensre	[cm ² s ⁻¹]
E	kumulált energia	[J, kJ]
f	frekvencia	[mHz, kHz]
F	Faraday-állandó	[C mol ⁻¹]
i	áramsűrűség	[mA m ⁻²]
I	áramerősség	[mA, μA]
j	imaginárius egység	[-]
J	ionfluxus	[mol m ⁻² s ⁻¹]
k_i	anyagátadási tényező i komponensre	[cm s ⁻¹]
k_B	Boltzmann-állandó	[J K ⁻¹]
M	moláris tömeg	[g mol ⁻¹]
m_{KOI}	betáplált szervesanyagtartalom KOI-ekvivalens	[g]
n	alkilcsoport lánchossza	[-]
p	parciális nyomás	[atm]
P	teljesítmény	[mW]
P_d	teljesítménysűrűség	[mW m ⁻²]
Q	kinyert / elméleti töltés	[C]
q_i	i részecske elektromos töltése	[C]
r_i	i ion rádiusza	[nm]
R	ellenállás	[Ω, kΩ]
t	idő	[s, h]
t_i	i ion transzportszáma	[-]
T	abszolút hőmérséklet	[K]
U	feszültség	[mV, V]
$x_{IF,W}$	ionos folyadék móltörtje vízben	[mol mol ⁻¹]
Y_S	energia kihozatal	[kJ g _{KOI} ⁻¹ m ⁻²]
Z	impedancia	[Ω]

α	anion hidrofobicitási faktor	[-]
β	kation hidrofobicitási faktor	[-]
δ	veszteségi szög	[rad]
$\Delta_o H_m^0$	standard moláris oldáshő	[kJ mol ⁻¹]
ϕ	elektródpotenciál	[mV vs. ref]
ϵ	dielektromos permittivitás	[-]
ϵ'	dielektromos állandó	[-]
ϵ''	dielektromos veszteségi tényező	[-]
η	túlfeszültség	[mV]
κ	vezetőképesség	[mS cm ⁻¹]
λ	hullámhossz	[nm]
Λ°	moláris vezetőképesség	[S m ² mol ⁻¹]
μ_i	<i>i</i> komponens mobilitása	[m ² V ⁻¹ s ⁻¹]
Ψ	membránpotenciál	[V]
ψ_D	Donnan-potenciál	[V]
ν	pásztázási sebesség	[mV s ⁻¹]
ν_E	energiatermelési sebesség	[J m ⁻² h ⁻¹]
τ	műveleti idő	[h, d]
ω	körfrekvencia	[rad s ⁻¹]

Rövidítésjegyzék

AEM	Anioncserélő membrán
BER	Bioelektrokémiai rendszer
BES	Bioelektroszintézis cella
[bmim] ⁺	1-butil-3-metilimidazólium
CEM	Kationcserélő membrán
CV	Ciklikus voltammetria
DABCO	Diaza-biciklo-oktán
EAB	Elektrokémiailag aktív baktériumok
EIS	Elektrokémiai impedancia spektroszkópia
EET	Extracelluláris elektrontranszfer
EMF	Elektromotoros erő
EPA	Elektrokémiai potenciál ablak
EPS	Extracelluláris polimer alkotók
[hmim] ⁺	1-hexil-3-metilimidazólium
IF	Ionos folyadék
IFM	Ionos folyadékmembrán
KOI	Kémiai oxigénigény
MEC	Mikrobiális elektrohidrogenezis cella
MÜC	Mikrobiális üzemanyagcella
[NTf ₂] ⁻	Bisz-trifluorometil-szulfonil-imid
OCV	Nyíltköri feszültség
ORR	Oxigén redukciós reakció
PDDA	Polidiallil-dimetil-ammónium klorid
PEI	Poliéterimid
PEM	Protonszelektív membrán
PEMÜC	Polimer elektrolit membrános üzemanyagcella
PES	Poliéterszulfon
[PF ₆] ⁻	Hexafluorofoszfát
PIM	Polimer inklúziós membrán
PSEBS	Polisztirol-etilén-butilén-polisztirol
PVA	Polivinil-alkohol
SHE	Standard hidrogén elektród
SPEEK	Szulfonált poliéter-éter-keton
TF	Trifenil-formazán
TTC	Trifenil-tetrazólium-klorid

Mervének

Bevezetés és célkitűzés

Napjainkban már egészen közletről is figyelemmel kísérhetjük a megújuló energiaforrások és technológiák mérsékelt ütemű, de folyamatos térnyerését a különböző ipari szegmensekben. Az egyik legnagyobb volumenű, és többféle káros szennyezőanyag (pl. légköri CO₂) tekintetében legjelentősebb kibocsátású iparág az elektromos energiaszektor, melynek negatív velejárói az emberiség határtalanul növekvő energiaigényével párhuzamosan egyre nagyobb mértékben fejtik ki hatásukat mindennapi életünkre. Elektromos energia előállítására a nukleáris technológia mellett továbbra is döntő többségben földgáz és szén használatos, de a megújulók százalékos aránya is évről évre növekszik, jelenleg ez világviszonylatban ~28% [1].

Az elektromos energiaszektor számos olyan területet kiszolgál, ahol elterjedten alkalmazhatók lehetnek üzemanyagcellák, mint energiatermelő rendszerek. Az üzemanyagcellák kutatására és fejlesztésére hatalmas anyagi- és tudásforrás fordítódik napjainkban, melynek eredménye a technológia gyors növekedése és fejlődése. Alkalmazásuknak azonban sokszor a magas ár, a nemesfém katalizátorok használata, a működési körülmények (főként hőmérséklet), illetve az elektrolitok élettartama szab határt. Különleges típusaik biológiai katalizátort, enzimet vagy élő sejteket használnak fel az energiatermeléshez. Ezek a biológiai üzemanyagcellák (pl. mikrobiális üzemanyagcella, MÜC) ugyanakkor általában sokkal komplexebb elektrolit oldatokat igényelnek, egyrészt a biológiai apparátus megfelelő működését biztosítandó, másfelől pedig a beadagolt inokulum és szubsztrát okán, melyek sokszor valamilyen szennyvíz/hulladék-forrásból származnak. Ennek van pozitív és negatív következménye is: pozitívum, hogy az elektromos energiatermelés mellett egyúttal végbemegy a szubsztrát szervesanyag-tartalmának lebontása és energetikai felhasználása, viszont negatívum, hogy a komplex elektrolit-összetétel miatt a rendszerekben zajló transzportfolyamatok limitálhatják az elért hatékonyságot. Különösen igaz ez a cellákban az anolit/katolit oldatok szeparálására és szelektív töltéstranszfer megvalósítására alkalmazott membránon végbemenő átadási folyamatokra.

Ezt tovább bonyolítja a tény, hogy az anód és katód környezete jelentősen eltér – míg az anód anaerob működésű, addig a katódteret az esetek döntő többségében oxigénnel telíteni kell. Így nemcsak az ionos komponensek sajátos, egymáshoz

képesti transzportja növeli a komplexitást a hagyományos üzemanyagcellákhoz képest, de az oldott oxigén transzportja is felléphet egyidejűleg. A megoldást alapvetően a megfelelő membrán szeparátorok alkalmazása jelenti, ugyanakkor a cellákban legelterjedtebben a polimer elektrolit membrános üzemanyagcellák sémájára szilárd, protonszelektív membránt használnak. Míg az utóbbi rendszerekben ezek kiválóan működnek bizonyos feltételek mellett, addig a biológiai üzemanyagcellákban számos, főként transzportfolyamatokkal kapcsolatos probléma lép fel. Ennek kiküszöbölésére számos új membránt teszteltek az elmúlt kb. másfél évtized során, ugyanakkor a friss kutatások alapján nem lehet egyértelmű pozitív tendenciát megfigyelni az így működtetett rendszerek hatékonyságában.

A jelen kutatás célja a mikrobiális üzemanyagcellák hatékonyságnövelése érdekében alternatív membránok készítése és alkalmazása. A munkában hidrofób ionos folyadékokból (folyékony szerves sók) támasztóréteges ionos folyadékmembránok készítése és azok üzemanyagcellákban való felhasználása valósult meg. Az ionos folyadék, mint transzferközeg várhatóan a megszokott ioncserélő membránoktól eltérő transzport mechanizmusokat mutat, az irodalomban ugyanakkor erről csak korlátozott számú leírás található. Alkalmazásuk mikrobiális üzemanyagcellákban egészen újszerű, melynek mélyebb szintű elemzése pedig teljesen hiányzik a tudományos irodalomból.

A BER-ben alkalmazott membránokkal kapcsolatos problémák megközelítése komplex feladat. A különböző komponensek transzportja a membránon keresztül hatással lehet az anódon működő biológiai apparátusra, az anód és/vagy katód elektródpotenciáljára, az elektródokon végbemenő reakciók hatékonyságára és kinetikájára, és végső soron a teljes rendszer eredő teljesítményére. A kutatás során arra kerestük a választ, hogy az ionos folyadékmembránok alkalmasak lehetnek-e mikrobiális üzemanyagcellákban való felhasználásra, azok hatékonyságnövelésére, és amennyiben igen, úgy a hatás milyen ionos folyadék tulajdonságokra és transzport-karakterisztikára vezethető vissza.

1. Irodalmi áttekintés

Az alternatív energiatermelési módszerek irodalmi háttere kimeríthetetlen forrása és bizonyítéka a tudományos gondolkodás nagyfokú kreativitásának. Ezen belül pedig kiemelkedő szereppel bírnak az alapvetően nagy hatékonyságú, megújuló alapokon is működni képes rendszerek. Az üzemanyagcellák e halmazon belül képviselnek egy különösen előremutató technológiai trendet.

1.1 Üzemanyagcellák, mint alternatív energiatermelő rendszerek

Az üzemanyagcellák olyan technológiai elvre épülnek, mely szerint a hatékony energia – elsősorban elektromos áram – előállításának kulcsa a kémiai és elektromos energiaformák közvetlen egymásba alakítása. Ez a közvetlen energiaátalakítás kiküszöböli a klasszikus elektromos energia előállítás során megjelenő veszteségeket, melyek a többlépcsős kémiai-hő, hő-mechanikus és mechanikus-elektromos energiakonverziók korlátozott hatásfoka miatt az eredő folyamatban összeadódva jelennek meg.

Az ígéretes, XIX. században Grove által megalkotott első üzemanyagcellát [2] számos különböző típus követte, többek között:

- alkáli elektrolitos,
- polimer elektrolit membrános,
- direkt metanolos,
- foszforsavas,
- karbonátolvadékos,
- oxidkeramikus üzemanyagcellák

Ezen cellákban változatos üzemanyagokat/tüzelőanyagokat, valamint elektrolitokat használnak fel. Üzemanyagként nagyon gyakori a (általában nagy tisztaságú) hidrogén, metanol, földgáz, a rendszerek üzemi hőmérséklete pedig széles tartományban (mintegy 80 – 1000 °C) változik. Felhasználásuk is igen tág határok közt valósult meg az egyszerű elektronikai eszközök ellátásától kezdve a járműhajtáson keresztül az erőművi áramforrásokig [3].

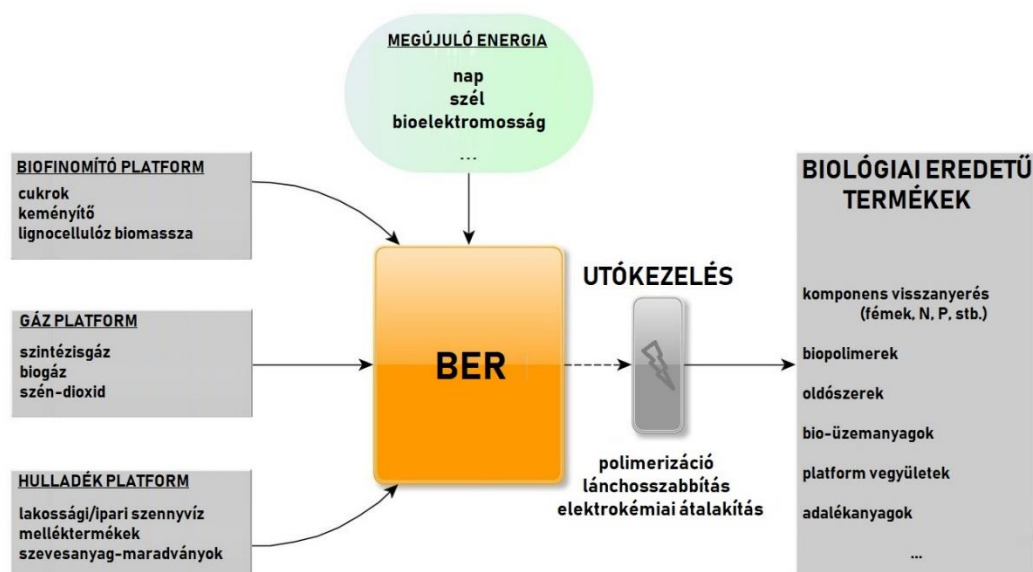
Az üzemanyagcellák egy speciális típusa mikrobák metabolikus folyamatait hasznosítja, mint biokatalizátort az oxidációs vagy redukációs elektródfolyamatokhoz [4,5]. Ezáltal sok esetben elkerülhető a nemesfém

katalizátorok alkalmazása, valamint a rendszerek enyhe, a biológiával összeegyeztethető körülmények között működtethetők. Az ilyen berendezések az ún. bioelektrokémiai rendszerekhez (BER) tartoznak, melyek a biológiai energiatermelést továbbgondolva egy egészen széles spektrumú, modern platformot képviselnek a fenntartható fejlődés támogatására.

1.2 Bioelektrokémiai rendszerek

A bioelektrokémiai rendszerek olyan elektrokémiai cellák, melyben mikrobák elektrokémiai aktív metabolizmusa, vagy enzimek felhasználása biztosítja a kémiai energia elektromos energiává alakulását akár az oxidációs, akár redukciós, vagy éppen mindkét részfolyamat biokatalizált megvalósításával [5]. Működésüket tekintve változatos feladatok ellátására alkalmasak, így pl. beszélhetünk áramtermelő, energiahordozót előállító, átalakító/ártalmatlanító, szenzorként üzemelő, elektro-szeparációs, elektro-szintetikus, CO₂ megkötő, stb. rendszerekről.

Ez a felhasználhatósági diverzitás alapozza meg a BER fenntartható ipari integrációjának praktikusságát, hiszen jellemzően mind az alapanyag kezelése, a befektethető energia típusa, mind pedig a termékpaletta szempontjából kihívást jelentő problémák megoldására nyújtanak lehetséges alternatívát (1.2.1 ábra) [6].



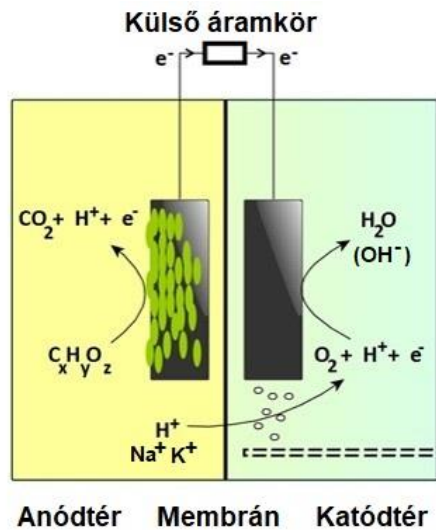
1.2.1 ábra – Bioelektrokémiai rendszerek illeszkedése a fenntartható ipari törekvésekhez

Az alapanyagok terén főként a melléktermékként, hulladékként egyébként is kezelendő anyagok dominálnak, melyet a BER-ben található mikrobák/mikrobaközösségek hatékonyan át tudnak alakítani valamilyen egyszerűbb terméké, energiahordozóvá. További energia befektetésével azonban a termékpaletta tágítható iparilag fontos komponensek/termékek előállítására felé. A BER-ek típusainak sokrétűsége miatt azonban sok esetben a befektetendő energiát is maga a BER (önmagában vagy csatoltan másik BER-hez) képes előállítani. Ez a vonás kiemelten fontossá teszi a BER kutatását, fejlesztését. A következőkben bemutatjuk a BER főbb alapvető típusait, azok sajátosságait.

1.2.1 Mikrobiális üzemanyagcellák

A mikrobiális üzemanyagcellák (MÜC) a BER legrégebb óta ismert és legintenzívebben kutatott típusa. Történelmileg a XX. század elejéig nyúlik vissza a kutatásuk, kezdve Michael Cressé Potter 1911-es megfigyelésével, miszerint *Saccharomyces cerevisiae* által szervesanyag lebontása közben a rendszerben lévő elektródok közt potenciálkülönbség lépett fel [7]. A terület azonban nem kapott lényegi figyelmet, így a 2000-es évek elején bekövetkezett 'újráfelfedezése' hozta csak el a bioelektrokémiai rendszerek kutatásában az első igazi áttörést. Mindez elsősorban Bruce Ernest Logan nevéhez fűződik, aki a MüC rendszerek jövőjét az elektromos áram-előállítással kapcsolt szennyvíztisztításban vizionálta [8–10].

Ennek hátterét az adja, hogy a MüC-ban lévő ún. exoelektrogén mikrobák anaerob körülmények között képesek a szubsztrát-lebontásból származó elektronokat egy sejten kívüli elektron akceptornak – jelen esetben az anódnak – átadni. A MüC áramtermelő működéséhez szükséges továbbá egy megfelelő redukciós reakció megvalósítása a katódon, valamint egy külső áramkör, amin keresztül megvalósul az elektronáramlás az anód felől a katód irányába (1.2.2 ábra). A rendszerben általában – de nem minden esetben – megtalálható egy jellemzően protonszelektív membrán, ami az elektroneutralitás fenntartásához szükséges iontranszfert biztosítja a térrészek között.



1.2.2 ábra – Mikrobiális üzemanyagcella felépítése és működési sémája

A redukciót tekintve a legelterjedtebb megoldás az oxigén redukciója, ami a cellakonstrukciótól függően lehet közvetlenül a levegő oxigénje, vagy oldott oxigén. E szempont alapján beszélhetünk egy- és kétkamrás MÜC-ről. Egykamrás rendszerekben ún. légkatódot alkalmaznak, ami külső oldalról levegővel érintkezik, belső fele pedig (általában) egy membránon keresztül az anolittal áll kapcsolatban. A kétkamrás rendszerekben a katód egy elektrolit oldatban helyezkedik el, és levegő beporlasztással biztosítjuk a megfelelő oldott oxigén-szintet. Mindkét rendszernek megvan az előnye és hátránya: általában véve egykamrás rendszereknél kisebb belső ellenállás mellett nagyobb áram- és teljesítménysűrűség érhető el a töltéskinyerési hatékonyság rovására, míg kétkamrás MÜC-ban nagyobb belső ellenállás és egyúttal jobb töltéskinyerési hatékonyság jellemző.

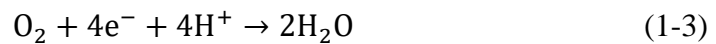
A végbemenő anódreakciók igen változatosak lehetnek, viszont a legtöbbször egyszerű komponensek, pl. hatékony, exoelektrogén-szelektáló acetát, vagy összetett, különböző forrásból származó szennyvizek kerülnek felhasználásra. Acetát esetében az anódreakció az 1-1 egyenlet szerint alakul:



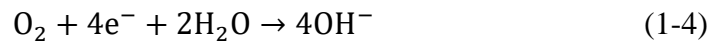
Az elektrokémiailag aktív mikrobák (EAB) által katalizált szubsztrát-lebontás során kialakuló anódpotenciál kiszámítható az 1-2 egyenlet alapján, mely érték a leggyakrabban alkalmazott acetát koncentráció ($c_{Ac} = 5 \text{ mM}$), $\text{pH} = 7$ és $T = 298 \text{ K}$ mellett $\phi_{An} = -0,296 \text{ V}$ (vs. SHE) szerint adódik,

$$\phi_{An} = \phi_{An}^0 - \frac{RT}{8F} \ln \left(\frac{c_{Ac}}{c_{HCO_3^-} [H^+]^9} \right) \quad (1-2)$$

ahol ϕ_{An}^0 a standard elméleti anódpotenciál (0,187 V vs. SHE), F a Faraday-állandó, $c_{HCO_3^-}$ a bikarbonát ionok koncentrációja, $[H^+]$ pedig a protonkoncentráció. Oxigénredukciós reakciót (ORR) megvalósító MÜC esetében a katódreakciót általában az 1-3 egyenlettel írják le, ugyanakkor valós rendszerekben az alacsony protonkoncentráció ($[H^+] < 10^{-6}$ M) ritkán elegendő az 1-3 reakció fenntartásához semleges közeli pH értéken.

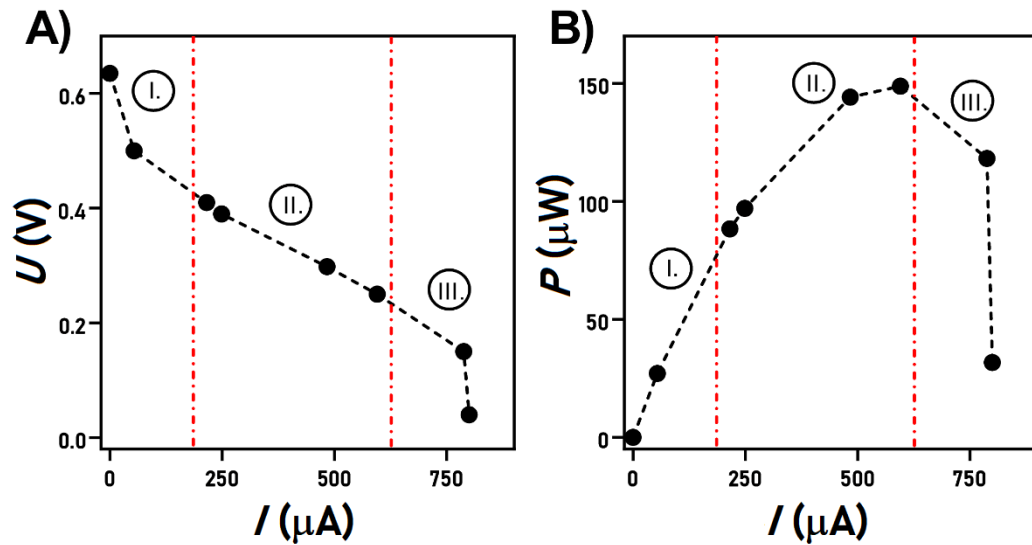


A gyakorlatban az 1-4 reakció megy végbe, melynek eredménye az, hogy a katolit pH-ja a működés során a keletkező OH^- ionok miatt növekszik.



Amennyiben $pH = 7$ és $pO_2 = 0,2$ atm értékeket feltételezünk, úgy a kialakuló katódpotenciál a MÜC-ban $\phi_{kat} = +0,81$ V (vs. SHE) lesz. Ennek értelmében egy acetáttal üzemelő MÜC esetében az elméleti maximális elérhető elektromotoros erő $EMF = \phi_{kat} - \phi_{an} \approx 1,1$ V.

Ugyanakkor ehhez az értékhez képest csak jóval alacsonyabb cellafeszültség (U) nyerhető ki olyankor, amikor áram folyik a rendszeren. Hogy mennyi és milyen típusú veszteség(ek) lép(nek) fel a MÜC működése során, azt gyakran az ún. polarizációs görbék felvételével szokták jellemezni. Elterjedt módszer a külső áramkörbe iktatott különböző ellenállás értékek mellett mért cellafeszültség rögzítése, majd az áramerősség (I) származtatása. Az így kapott I vs. U polarizációs görbe jellegzetes lefutására mutat példát az 1.2.3.A ábra.



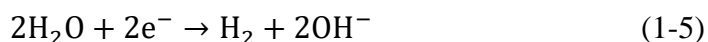
1.2.3 ábra – Polarizációs (A) és teljesítménysűrűség (B) görbék

Az $I=0$ pontban vett feszültség érték az ún. nyíltköri feszültség (OCV), ami ideális esetben az elméleti EMF-el egyenlő, a valóságban azonban ennél alacsonyabb érték. Amint áram kezd folyni a rendszeren, különböző veszteségformák jelennek meg. Nagy külső ellenállások mellett kis áram folyik a rendszeren, a feszültség pedig az OCV értékéről exponenciálisan csökken a növekvő áramerősséggel. Ebben a szakaszban (aktivációs polarizációs szakasz, I.) a sebességmeghatározó lépés a töltésátadás – jellemzően a sejt és az anód közt. Az ebből eredő feszültségvesztéséget aktivációs veszteségnek is nevezzük. Csökkentve a külső ellenállás mértékét, növekvő áram mellett további feszültségesés tapasztalható, melynek lineáris szakasza a rendszer bizonyos komponenseinek (elektrolit, elektródok, membrán, kivezetések, stb.) ohmos ellenállása miatt lép fel. Az ohmikus veszteség tartományában (II.) a feszültségcsökkenés meredeksége alapján a MÜC teljes belső ellenállása meghatározható. Tovább csökkentve a külső ellenállást eljutunk egy olyan tartományhoz, ahol már az anyagtranszport folyamatok (szubsztrát, reagens és mediátor) sebessége limitálja a cellareakció kinetikáját. Ezt a szakaszt koncentráció polarizációs szakasznak (III.) nevezzük, s jellemzően itt is további meredek feszültségcsökkenés tapasztalható. Amennyiben az áram függvényében vizsgáljuk a teljesítményt (P), vagy teljesítménysűrűséget (P_d), úgy jellemzően egy maximum értékkel jellemezhető görbét kapunk (1.2.3.B ábra), s általában olyan külső ellenállást célszerű alkalmazni, mely mellett ehhez a maximumhoz közel esik a cella teljesítménye.

A belső ellenálláson, feszültségen és teljesítmény-maximumon kívül a cellákat energetikai szempontból főként az elért áramsűrűség értékek, illetve az áramgörbék integráljának számításával a töltéskinyerési hatások (vagy Coulombikus hatások) alapján jellemzik. Az anódon végbemenő folyamatok vizsgálatára elterjedt módszer a ciklikus voltammetria, ahol az anódpotenciált egy adott tartományban pásztázva az anódfelületen megtalálható redox-aktív komponensek (pl. sejt – anód elektronátlépést biztosító redox citokróm komplexek) azonosíthatók és mennyiségileg jellemezhetők. A belső ellenállás egyes komponenseinek (elektrolit, töltésátlépés, diffúzió) származtatásához elektrokémiai impedancia spektroszkópia használható, ahol a váltóáramú gerjesztő jelre adott válaszból nyerünk ki információt.

1.2.2 Mikrobiális elektrohidrogenézis cellák

A MÜC rendszerek egyik sarkalatos pontja a kinyerhető elektromos energia viszonylag csekély mértéke a rendszer ráfordításaihoz képest (protonszelektív membrán, platina katód katalizátor használata, stb.). Ezért a MÜC kifejlesztését hamarosan követte az olyan technológiák megjelenése, ahol a kialakuló cellafeszültség kinyerés helyett gyakorlatilag befektetésre kerül energiaigényesebb elektrokémiai reakciók megvalósításához. Ezek a rendszerek a külső áramkörben nem fogyasztót, hanem segédenergiát, jellemzően külső tápegységet vagy potenciosztátot alkalmaznak. Az egyik legszélesebb körben kutatott ilyen rendszer az ún. mikrobiális elektrolízis cella (MEC), melyben a cél segédenergia hozzáadásával és az anódon keletkező elektronokkal a katódon víz redukciójának megvalósítása az 1-5 reakció szerint.



A működés előnye, hogy elektromos áram helyett egy felhalmozható, ismert energiahordozót hozunk létre, ráadásul ezt – kétkamrás rendszerekben legalábbis – rendkívüli tisztaság mellett érjük el, azaz a termék gázelegy zömében hidrogént tartalmaz. Továbbá a MEC a hidrogén előállításának egy rendkívül ígéretes módja, hiszen – amennyiben pl. acetát oxidációja történik az anódon – valamivel több, mint 0,1 V segéd feszültség befektetésével elméletileg elérhető a hidrogén leválás (a

hidrogén standard potenciálja 7-es pH-n $-0,414\text{ V vs. SHE}$). Ez az érték jóval alacsonyabb, mint a víz elektrolíziséhez szükséges feszültség ($1,23\text{ V}$). Annak ellenére, hogy a valóságban számos jelentős veszteség fellép MEC rendszerekben, és ennek következtében a reális szükséges segéd feszültség legtöbbször a kb. $0,6\text{--}1,2\text{ V}$ tartományba esik, a MEC mégis ígéretes megoldás, hiszen a potenciálisan kisebb energiabefektetés mellett párhuzamosan nyerhetünk ki magas tisztaságú terméket és valósíthatunk meg csatolt szennyvízkezelést.

A MEC esetében mindkét elektródtérben anaerob körülményeket biztosítunk, katódként pedig a platina mellett elterjedtek a különböző nikkell alapanyagú elektródok. A külső tápfeszültség alkalmazása helyett elterjedt módszer az anódpotenciál szabályozása (pl. $0,2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ értéken).

1.2.3 Bioelektroszintézis cellák

A két alapvető BER-t követve közvetlenül adódott a gondolat, hogy a biológiai elektro-katalízis felhasználható-e szélesebb körű redukációs folyamatokban is. Ennek lehetősége egy merőben új módszert nyújt különböző vegyületek katódos bioelektroszintézisére. Az EAB-ok valóban képesek a sejten kívüli elektrontranszfert nemcsak leadási, hanem felvételi irányban is véghezvinni. Így a katódon a hozzáférhető elektronok redukáló erőt biztosítanak a mikroba szintetikus folyamataikhoz. Az így működő rendszereket bioelektroszintézis celláknak hívjuk (BES).

Az előállítható termékek többek között:

- metán
- alkoholok, mint etanol, butanol, propanol, 2,3-butándiol, stb.
- rövid szénláncú szerves savak
- ammónia

A technológia egyik nagy előnye, hogy szénforrásként CO_2 kerül felhasználásra, így a hasznos termék előállításán túl a nemkívánatos CO_2 áramokat is képes átalakítani.

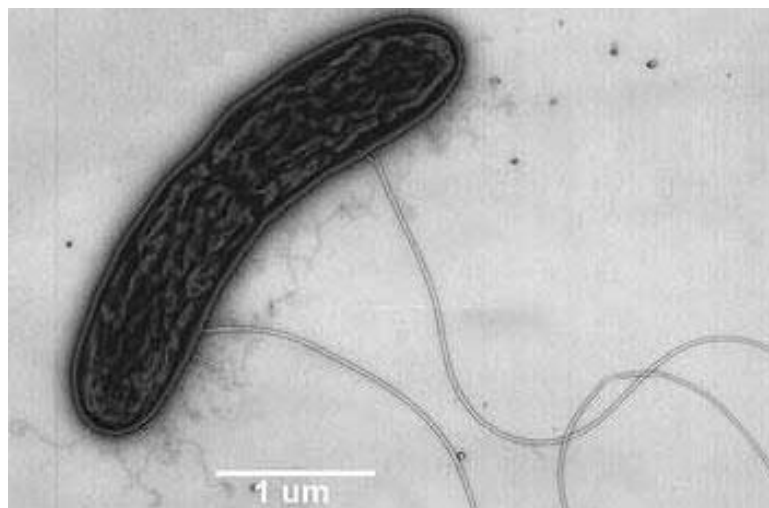
1.3 Exoelektrogén mikroorganizmusok

A BER-ben végbemenő folyamatok kulcsa a bioelektrokatalízis, melyre az ún. exoelektrogén mikrobák képesek. Speciális tulajdonságuk, hogy anaerob környezetben extracelluláris elektrontranszfert (EET) valósítanak meg, s ez által a metabolikus folyamatokban keletkező elektronokat egy külső elektron akceptor számára átadják [11]. BER esetében ez a fő elektron akceptor az anód (noha az elektronvándorlásnak az anód előtti és utáni akceptorai is vannak).

1.3.1 Jelentősebb törzsek

A BER-ben fellelhető exoelektrogének zömében, de nem kizárólag fakultatív vagy obligát anaerob törzsek, főként Gram-negatívok. A legfontosabb és egyben legszélesebb körben kutatott mikrobák a *Geobacter* nemzetséghez tartoznak [12]. A *Geobacter sulfurreducens* alighanem a legtöbbet említett törzs a vonatkozó szakirodalomban. Ennek számos oka van, többek között az, hogy e mikroba rendkívül változatos környezetben fellelhető, elektrokémiai rendszerekben pedig kiváló adaptációs tulajdonságokat mutat [13]. Ideális tápanyagforrása az acetát, melyet pl. MÜC-ben alkalmazva a lebontással párhuzamosan prompt áramtermelést érhetünk el. Ugyanakkor rugalmasan képes igazodni különféle szubsztrátokhoz, úgymint cukrokhoz, szerves savakhoz, alkoholokhoz, vagy éppen egészen komplex összetételű szennyvizekhez [14].

A hatékony áramtermelés kulcsa a változatos, különböző anódpotenciálok mellett aktiválódó, külső membránba ágyazott *c*-citokróm rendszer, valamint a sejtek képessége az elektromos kapcsolat megvalósítására (a többi sejt és az anód között) fehérje alapú filamentumok, ún. pílusok segítségével (akár cm-es skálán történő elektromos kapcsolat) (1.3.1 ábra).



1.3.1 ábra – *Geobacter sulfurreducens* mikroszkópos képe. A jellegzetes pílusok hálózata a sejtek közötti elektromos kapcsolat közvetítője [15]

Egy másik elterjedten kutatott nemzetség a fakultatív anaerob *Shewanella*, melynek több tagja is képes hatékony EET megvalósítására. Például a *Shewanella oneidensis* az elektródpotenciáltól függően képes a direkt, elektród-citokróm kapcsolat alapú és a mediátor molekulákkal (pl. flavinok) történő EET-re is [16–18]. Noha ezek az elsődleges EET mechanizmusok *Shewanella* esetében, azonban a pílusok kialakítására is alkalmasak megfelelő környezetben [19].

Az itt kiemelt példákon kívül számos mikroba képes természetesen EET-re. Legtöbbjük a *Proteobacteria* és *Firmicutes* törzsek közül kerül ki, viszont annak vizsgálata, hogy vajon van-e egy jól behatárolható niche, ahonnan a különböző feladatra alkalmas exoelektrogének kikerülnek, azt mutatta, hogy nincs ilyen jól körülhatárolható kategória [20]. Ez a megfigyelés is kiemeli az exoelektrogének rugalmas adaptációs képességének fontosságát.

1.3.2 Sejten kívüli elektrontranszfer folyamatok

A BER működésének alapja az EET hatékony megvalósítása, mely több úton is végbe mehet. Megkülönböztethetünk mediált és direkt EET folyamatokat, attól függően, hogy az elektron valamilyen redox szállító (mediátor) molekula segítségével jut el a sejtől az anódig, vagy az átadás közvetlen sejt-elektrod kapcsolat segítségével történik.

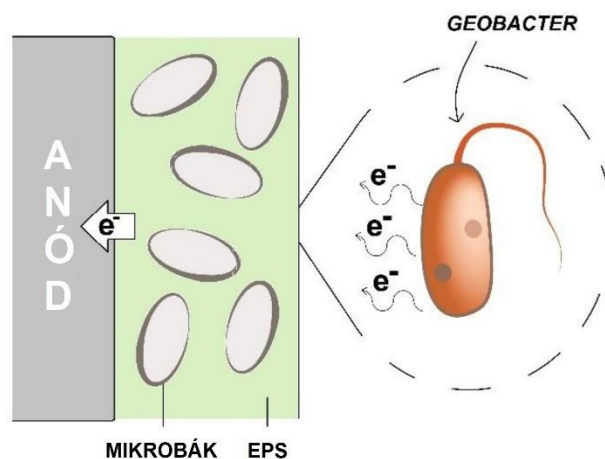
Sok esetben használnak olyan mikrobát, mely külsőleg hozzáadott mediátor nélkül nem képes EET-t megvalósítani, ilyenkor valamilyen redox-aktív molekula, pl. metilénkék hozzáadása szükséges. Ezek a módszerek ugyanakkor általában nem előnyösek a vegyszer hozzáadás és sokszor azok toxikus hatása miatt. Ugyanakkor a gyakori inokulum-forrásokban számos – hozzáadott mediátor nélkül is EET-kompatibilis – EAB található. Azon törzsek, melyek mediált elektron transzferre képesek, maguk szintetizálják a mediátor molekulákat, mely sokszor egyszerű huminsav, illetve leggyakrabban 1,4-dihydroxi-2-naftasav vagy 2-amino-3-dikarboxi-1,4-naftokinon. Ezek a molekulák a sejtek citokrómjairól átveszik az elektront, és redukált formában az anód felületéhez jutnak, ahol az elektront átadják, majd a sejthez visszajutva a ciklus újraindul.

A direkt EET során két fő mechanizmussal találkozhatunk. Az egyik mód a közvetlen sejt-anód kapcsolat kialakítása, s kvázi direkt kapcsolat megvalósítása a mikrobák külső membránjaiban található citokrómok és az elektród között. Míg a mediált EET nem csak az anóddal közvetlen kapcsolatban lévő mikrobák számára tesz lehetőséget az 'anód-respirációra', hiszen a biofilm elektródtól távolabbi rétegeiből indult mediátorok is az anódhoz diffundálhatnak, addig a direkt EET során csupán az anóddal érintkező sejtek vesznek abban részt. A direkt EET egy különösen érdekes módja a pólusokkal történő mechanizmus, ahol ezek a fehérje alapú filamentumok mintegy 'nanohuzal' módjára biztosítják az elektronvezetést. Ezt továbbá nem csak a sejt és az anód között, de az egyes sejtek között is teszik, ezáltal az elektronvezetés a korábban bemutatott mechanizmusokhoz képest jóval kiterjedtebb távolság-skálán is megvalósulhat.

1.3.3 Biofilmek a bioelektrokémiai rendszerekben

Az exoelektrogén mikrobák általában akkor hatékonyak egy BER-ben, mikor biofilmet képesek kialakítani az elektródfelületen, ezáltal egy biokatalizátor réteget hoznak létre [21]. Ehhez olyan elektród anyagot célszerű alkalmazni, mely kompatibilis a biológiával (pl. szén alapú elektródok), megfelelő fajlagos felületet biztosít a mikrobák szaporodásához és jó elektromos vezető. A biofilm kialakulása az elektródon ezután több lépcsőben történik, úgymint (i) sejtadhézió, (ii) extracelluláris polimerek (EPS) termelésével egy ún. mátrix kialakítása a sejtek körül, ezáltal mikrokolónia képzése, (iii) további EPS és sejtnövekmény útján

kifejlett biofilm formáció, (iv) majd az érett biofilm külső régióiban a sejtek leválása, illetve azok újbóli adhéziója az elektródon [22]. Az ekképpen kifejlődő biofilm (1.3.2 ábra) általában jó vezetőképességgel rendelkezik, aminek eredménye az, hogy az anód polarizációs ellenállását csökkenti, illetve javítja az elektródreakció kinetikáját [23].



1.3.2 ábra – Anódfelületen kialakult biofilm felépítésének és működésének semája

Azt, hogy a keletkező biofilmben milyen mikrobák lesznek jelen, illetve milyen lesz a mikrobatorzsek egymáshoz viszonyított eloszlása, számos tényező határozza meg. Az inokulumforrás alapvető faktor a BER variabilitását tekintve, de emellett az elektródpotenciál, működtetési mód, szubsztrát típus és koncentráció, külső ellenállás mértéke, hidrodinamikai viszonyok, stb. is befolyásolják a biofilm kialakulását és diverzitását. Éppen emiatt olyan biofilm-növesztési módszerekre van szükség, melyek jól reprodukálhatók és hatékonyan működő rendszerek összeállítását teszik lehetővé.

Az egyik legelterjedtebb ilyen módszer a *Geobacter*-szelektív biofilm-növesztés. Ennek során a cél *Geobacter*-ben gazdag biofilm kialakítása, melynek két fő hajtóereje van: egy a felnövesztés alatt fixen tartott anódpotenciál (0,2 V vs. Ag/AgCl) és a jól megválasztott szubsztrát (acetát) [24,25]. Előnye a jó reprodukálhatóság és a nagyfokú szelektív képesség (kiemelkedő *Geobacter* abundancia-növekmény), hátránya viszont, hogy a technikailag nagyobb ráfordítást igényel egy egyszerű (pl. külső terheléses) cella működtetéséhez képest a potenciosztát és referencia elektród használatának szükségessége miatt.

1.4 Transzportfolyamatok bioelektrokémiai rendszerekben

A BER-ben végbemenő transzportfolyamatok alapvetően komplex jellegűek. Nemcsak az elektródokon lejátszódó heterogén katalitikus reakciók bonyolítják a leírást, de általában az elektrolitok (főként az anolit) is heterogén rendszerek, számos komponens található meg bennük, változatos koncentrációkban. A biofilmmel borított elektród felületén a katalizátorréteg sem konvencionális jellegű, hanem egy főként extracelluláris polimerekből és sejtekből álló mátrix, amiben a reakciót a számos paraméterre érzékeny bioelektrokatalízis jelenti. Továbbá a működés során az EET mechanizmus önmagában is összetett, sokszor pontos részleteiben nem is ismert (pl. pólusok általi vezetés egzakt mechanizmusa) [26,27]. Mindemellett a szeparátorral, membránnal is felszerelt cellákban annak típusa determinálja az ion- és egyéb anyagtranszferet. A főbb transzportfolyamatok tárgyalását a következőkben a cellák térrészei szerint felosztva ismertetjük.

1.4.1 Anódos transzportfolyamatok

Ahogy korábban említésre került, a BER működésének alapja a sejt és az anód közötti elektrontranszfer megvalósítása, mely különböző módokon történhet. Amennyiben mediált EET-ről beszélünk, úgy a mediátor transzportja diffúzióval történik a biofilmen belül. Ezt megszabja a mediátor koncentrációja, valamint a biofilm szerkezete is (pl. EPS/mikroba arány, vastagság). Ugyanakkor ahhoz, hogy egyáltalán EET menjen végbe, a szubsztrátnak el kell jutnia a sejtekhez. A tömbfázisban, a biofilm felszínéig ez főként konvekcióval és diffúzióval történik, majd diffúzióval a szubsztrát eljut a mikrobákhoz. A biológiai oxidáció során keletkező termékek transzportja szintén fontos szempont. Az elektronok a már tárgyalt EET útján teszik ezt, a keletkező CO₂ oldott formába kerül, a protonok viszont általában diffúzióval nem tudnak megfelelő ütemben kijutni a biofilmből (a mérsékelt koncentráció-gradiens, mint hajtóerő következtében) [28]. Akkumulációjuk az anód környezetében egyrészt inhibíciós hatást fejthet ki a mikrobákra, másrészt növeli a szubsztrát oxidációjához szükséges potenciált [28]. A hatékony protontranszport megvalósításához a puffer (általában foszfát puffer oldat, PBS) konjugált bázisának protonálódása szükséges (1-6 egyenlet).



A felsorolt folyamatok egyértelműen azt mutatják, hogy a biofilm vastagsága és az egyes komponensek (pl. puffer) általi átjárhatósága kulcsfontosságú mind az elektrontranszfer, mind pedig a biofilmen keresztüli anyagtranszfer szempontjából.

Egy általánosan alkalmazott, szennyvíz-alapú anolit ionos összetétele egészen komplex lehet. Az anolit tömbfázisban ezen ionok elektromigráció útján valósítják meg az áramvezetést, mely egy 'i' ionra a J_i^{mig} elektromigrációs fluxussal jellemezhető (1-7 egyenlet).

$$J_i^{mig} = -\Lambda_i^0 c_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \quad (1-7)$$

Az 1-7 egyenletben c_i jelöli az 'i' ion koncentrációját, ϕ pedig az elektromos potenciált. Λ_i^0 az 'i' ion moláris vezetőképessége, mely arányos a D_i diffúziós állandóval és az ion n_i töltésével (1-8 egyenlet).

$$\Lambda_i^0 = D_i n_i^2 \frac{F^2}{RT} \quad (1-8)$$

A moláris vezetőképesség továbbá függ az anolit összetételétől is, mivel az egyes ionok közt fellépő kölcsönhatások befolyásolják az ionok mobilitását [29]. A tömbfázisban általánosan megtalálható ionok koncentráció-arányaira és moláris vezetőképességekre ad példát az 1.1 táblázat.

1.1 táblázat – Szennyvíz-alapú anolit tömbfázist alkotó legfőbb ionok koncentrációja és moláris vezetőképessége [30]

Kationok	c (M)	Λ^0 ($10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$)	Anionok	c (M)	Λ^0 ($10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$)
H ⁺	$1,6 \cdot 10^{-8}$	349,6	OH ⁻	$6,3 \cdot 10^{-7}$	198
K ⁺	$0,26 \cdot 10^{-3}$	73,5	Cl ⁻	$6,34 \cdot 10^{-3}$	76,3
Na ⁺	$3,1 \cdot 10^{-3}$	50,1	H ₂ PO ₄ ⁻	$0,08 \cdot 10^{-3}$	36
Ca ²⁺	$2,1 \cdot 10^{-3}$	118,9	HPO ₄ ²⁻	$0,37 \cdot 10^{-3}$	114
Mg ²⁺	$0,33 \cdot 10^{-3}$	106	SO ₄ ²⁻	$1,42 \cdot 10^{-3}$	160
NH ₄ ⁺	$1,8 \cdot 10^{-3}$	73,5	CH ₃ COO ⁻	$10 \cdot 10^{-3}$	40,9

1.4.2 Katódos transzportfolyamatok

Általánosságban elmondható, hogy az abiotikus BER katódreakció és transzportfolyamatai valamivel egyszerűbben leírhatók az anódosokhoz képest, ugyanakkor itt is meg kell említeni néhány fontos szempontot. Ebben a részben az oxigénredukciós katódreakciót járjuk körül.

Az oxigénredukcióhoz (1-4 egyenlet) megfelelő katód katalizátorra és megfelelő levegő beporlasztásra (kétkamrás rendszerek) vagy gázdifúziós elektród kialakításra (légkatódos MÜC) van szükség. A katalizátor az esetek zömében manapság is platina, mely az ORR szempontjából előnyös. Az oxigén megfelelő diszpergálása sem okoz gondot kétkamrás rendszerben. Mégis, sokszor az ORR hatékonysága (és kinetikája) limitáló folyamat a MÜC-ban. Ennek oka többek közt az alacsony hőmérséklet és elektrolit koncentráció, de főként a semleges közeli pH [31]. A katódon keletkező OH^- a működés során akkumulálódik a rendszerben, ezáltal a katolit pH-ja (az anolit pH csökkenésével párhuzamosan) emelkedik. Ez a pH növekmény a katód környezetében koncentrációs túlfeszültséget okoz, mely végső soron a katódreakció hatékonyságát rontja, ezért az OH^- ionok katódtól a tömbfázis felé történő transzportjának intenzifikálása általános cél [32]. Ez támogatható a keverés növelésével a katódtérben, mely hatására a diffúziós határreteg vastagsága a katódfelületnél csökken, ezáltal az elektródfelületi / tömbfázisbeli koncentrációgradiens hatására az OH^- transzportja gyorsabban megvalósul [33]. Továbbá például CO_2 hozzáadásával is segíthető a pH emelkedésének kiküszöbölése, mivel a CO_2 a hidroxiddal karbonátot és bikarbonátot képez [34]. Légekátódos rendszerekben továbbá kritikus lehet a víz transzportjának megfelelő egyensúlya is a katalizátorréteg felé – egyrészt a membrán-katód kialakítás miatt szükséges a hidratált állapot, másfelől viszont a túl sok víz eltömíti a gázdifúziós réteget, és ún. katód-elárasztáshoz (magnövekedett anyagtranszfer ellenállás) vezet [35].

1.4.3 Membránon keresztüli anyagtranszport

A membrán által biztosított, elsősorban ionos kapcsolat a BER elektrolitjai között alapvető a rendszer működése szempontjából. Az ionok áramlását (fluxusát)

általánosan három tényező határozza meg: a koncentráció-gradiensek okozta diffúzió, az elektromos potenciálkülönbségből adódó elektromigráció, illetve a közeg fő tömegével való konvektív transzport, melyet összefoglalva a Nernst-Planck egyenlet (1-9 egyenlet) ír le:

$$J_i = -D_i \left(\nabla c_i + \frac{n F c_i}{RT} \nabla \phi \right) + c_i v \quad (1-9)$$

ahol D_i az 'i' ion diffúziós állandója, n az ion töltése, v pedig a folyadék áramlási sebessége. A BER-ben a membránon keresztüli iontranszportot illetően az első két tag releváns, azaz az ionok mozgását és annak irányát a rendszerben fellépő koncentráció-gradiensek és az elektromos tér tulajdonságai határozzák meg.

A BER membrántranszport folyamatai a korai irodalmi sémák szerint nemes egyszerűséggel a H^+ anód felől a katód felé történő transzportjára szorítkoznak [5,10]. Az elektrolitok gyakori komplexitása ugyanakkor nem teszi lehetővé, hogy olyan letisztult mechanisztikus modellt vázoljunk fel, mely pl. egy adott ion – vagy, ahogy számos helyen hivatkozzák, tisztán proton – membránon keresztüli transzportját feltételezi az elektroneutralitás biztosítására. Épp ellenkezőleg: a valós rendszerek sokszor szöges ellentétben állnak az effajta működéstől. A leggyakrabban alkalmazott membránok jelenleg is protonszelektív, vagy kationcserélő membránok, melyeken, mint kiderült, a protontranszfer csak ritkán valósul meg önmagában, általában az egyéb kationok transzportja dominál (ennek háttere az 1.5 fejezetben kerül részletes kifejtésre) [29]. Ez alapvetően nem ideális a cellák működése szempontjából, hiszen a csekély mértékű protontranszfer azok felhalmozódásához vezethet az anód környezetében, s adott anolit pH alatt az EAB inhibeálódhatnak. Emellett pedig a protonszelektív membránokon transzportálódó kationok elfoglalják azok funkciós csoportjait, s ennek hatása megnövekedett anyagtranszfer ellenállás formájában nyilvánul meg. Az anionok transzportjának megvalósítása a katód felől az anód felé egy lehetséges megoldás ennek kiküszöbölésére, anioncserélő membránok használatával [29]. Ugyanakkor itt számolni kell a jelentősebb mértékű szubsztrátvesztéssel, mivel számos esetben valamilyen szerves sav kerül betáplálásra, mely negatív töltése miatt a membránon átjuthat. Ez megelőzhető a hajtóerő megszüntetésével, a katódtérbe való együttes adagolással, ekkor viszont egyrészt a vegyszer felhasználás mértékét növeljük,

másrészt pedig a katódon a szerves anyagok megjelenése a Pt katalizátor inaktiválását okozhatja [36]. Továbbá az ORR mellett megjelenő szervesanyag-oxidáció miatt kialakuló ún. kevert potenciál csökkenti a katódos reakció hatásfokát [37]. Az is megjegyzendő ugyanakkor, hogy a szubsztrátokra nézve a protonszelektív/kationcserélő membránok is áteresztők lehetnek, ennek jellemzése célszerű feladat.

A reaktánsok közül egy másik fontos komponens MÜC rendszerekben az oxigén, melynek transzportja a katódtértől az anód felé nyilvánvaló hátrányokkal jár. Ezek közül az egyik legfontosabb az, hogy az oxigén az anódnál általában sokkal preferáltabb elektron akceptor, így az átdiffundáló oxigén potenciálisan csökkenti a töltéskinyerési hatásfokot. Másfelől pedig a nagyobb mennyiségű permeáló oxigén inhibeáló hatású lehet az anaerob EAB-ra. Továbbá a kevert kultúras rendszerekben az oxigén elősegítheti az aerob mikrobákból álló fouling réteg kialakulását a membrán felszínén, mely megnövekedett anyagtranszport veszteségeket eredményez a rendszerben [38,39].

1.5 Membránok a bioelektrokémiai rendszerekben

Amennyiben egy BER alapvető felépítését vesszük figyelembe, általában egyszerű és konzisztens sémával találkozunk: két elektródtér, a benne lévő elektródok, áramkör, membrán. Sok esetben azonban felmerül annak kérdése, hogy feltétlenül szükséges-e a membrán használata, mely sokszor a legköltségesebb része a celláknak. Természetesen előfordulnak olyan esetek, ahol nincs szükség egy szelektív szeparátor beépítésére, főként az olyan rendszereknél, ahol nem egy konkrét termék előállítása, vagy minél hatékonyabb energiatermelés a cél, hanem pl. szennyvíztisztítás, remediáció, stb. Ilyenkor vagy az anód-katód távolság növelésével lehet csökkenteni a membrán hiányának negatív hatásait, vagy valamilyen nem-szelektív szeparátort alkalmaznak (pl. sóhíd).

Ugyanakkor a membrán használata lehetővé teszi, hogy a két elektrolit közt tervezhető anyagtranszport menjen vége, s ezáltal általában a cellák eredő hatásfoka is nagyobb. Amennyiben pedig katódos termék előállítása a cél, úgy az elektródterek elválasztása tisztább terméket és egyszerűbb downstream műveleteket eredményez. Mivel a BER technológia jövője egyértelműen ebbe az

irányba mutat, így a membránok alkalmazása egy szükséges velejárója a cellák tervezésének, s várhatóan a hatékony működés ellensúlyozza a bevitt többlet költség és ellenállás mértékét.

1.5.1 Alkalmazott membránok és hatékonyságuk

Ahogy azt korábban tárgyaltuk, a BER rendszerek sémája elsősorban protonok és pozitív ionok áramlására épül az anódtértől a katódtér felé. Ez egyrészt praktikus szempontokon alapszik, hiszen a mikrobiális oxidáció során az anódtérben keletkeznek protonok (1-1 egyenlet), melyek közvetlen transzportja a katódtérbe előnyös (kielégíti az elektroneutralitás elvét, és megelőzi az anolit pH-csökkenését). A protonszelektív membránok (PEM) alkalmazása tehát adott. Másfelől a PEM használata egy kényelmes analógiával kapcsolja össze a BER (főként MÜC) és a polimer elektrolit membrános üzemanyagcellák (PEMÜC) világát. Az utóbbiakban már jól ismert és hatékonyan működő perfluorozott szulfonsav PEM, a Nafion vált a MÜC rendszerekben is a legelterjedtebben alkalmazott membránná [40,41]. Ugyanakkor a párhuzam nem feltétlenül helytálló: míg a PEMÜC esetében valóban tisztán protontranszferről beszélhetünk, addig a MÜC működése során ez csak korlátozott körülmények közt teljesül. A komplex anolit nemcsak sokféle pozitív töltésű iont – főként Na^+ , K^+ , Ca^{2+} és Mg^{2+} – tartalmaz, de ezek mennyisége is nagyságrendekkel nagyobb, mint a protonoké egy átlagos BER-ben. Ennek okán a protonok transzportja elenyésző mértékű lesz egészen addig, amíg a katolitban nem lesz akkora az egyes kationok koncentrációja, hogy termodinamikailag kedvezőbbé váljon a H^+ diffúzió.

Többféle megoldás született a kationtranszport okozta problémák (protonakkumuláció az anolitban, PEM kationok által elfoglalt funkciós csoportjai, stb.) kezelésére. A kationcsélő membránok (CEM) használata a – természetesen végbemenő – membránon keresztüli kationtranszfer kinetikáját segítheti. Míg a Nafion alapvetően H^+ -szelektív, a valóságban tökéletes szelektivitással nem számolhatunk, így az optimális működéstől kifejezetten távol kell helytállnia. A CEM-ok azonban pontosan ilyen feladatra készültek. Különböző CEM anyagokat használnak már elterjedten BER-ben, többek között kereskedelmi forgalomban kapható típusokat (CMI-7000, Fumasep) [42,43], de széles körben található kísérleti stádiumban lévő CEM-ok is, pl. szulfonált poliéter-éter-keton (SPEEK),

polisztirol-etilén-butilén-polisztirol blokk kopolimer (PSEBS), polietilén-poli(sztírol-ko-divinilbenzol), stb. membránok [44–46]. A CEM használatának egy fő hátránya azonban, hogy a H^+ /kation transzport arányon nem változtat jelentős mértékben (különösen a nagy permszelektivitású membránok esetén).

Mivel a nagymértékű kationtranszfer, ahogy láttuk, több hátránnyal jár, így jogosan merül fel a kérdés: alkalmazhatók-e anioncserélő membránok (AEM) BER-ben? A válasz egyértelműen igen, hiszen termodinamikai megfontolások alapján belátható, hogy nemcsak az elektrolitok közti pH-eltolódás mérsékelhető AEM használatával, de az iontranszfer típusa a BER-ben megszokott elektrolit összetétel mellett a cellák energetikai veszteségeit is meghatározza, s AEM mellett ez a veszteség elméletileg kisebb. Ennek megközelítéséhez a már korábban ismertetett Nernst-Planck egyenlet (1-7 egyenlet) lehet segítségünkre, azaz, hogy az ionfluxust az adott ion koncentrációja és annak töltése az adott elektromos mező tulajdonságaival együtt határozza meg. Egy CEM esetében az alacsony H^+ /kation arány miatt a kationtranszport a preferált folyamat. Amennyiben azonban a katoliban a kationok koncentrációja elér egy adott, kellően nagy értéket, úgy az elektromigrációs és diffúziós hajtóerők egyensúlyba kerülnek, ezáltal a H^+ transzportja válik energetikailag kedvezőbbé [47]. Ekkorra azonban a cellareakció jelentős része általában már lezajlott. AEM esetében a katódodon keletkező OH^- ionok transzportja válik dominánssá a reakció előrehaladtával, mely koncentrációja általában összemérhető az elektrolitban az egyéb anionokéval [43]. Ez a szempont azért kiemelten fontos, mert a membránpotenciált (Ψ) meghatározó, anolit és katolit oldali ún. Donnan-potenciálok ($\psi_{D,an}$ és $\psi_{D,kat}$) CEM és AEM esetében is a koncentrációarányoktól függenek (1-10 és 1-11 egyenletek) [47],

$$\text{CEM: } \psi_{D,an} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H^+]_{an} + [kation]_{an}}{Q_M} \right) \text{ és } \psi_{D,kat} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[H^+]_{kat} + [kation]_{kat}}{Q_M} \right) \quad (1-10)$$

$$\text{AEM: } \psi_{D,an} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[OH^-]_{an} + [anion]_{an}}{Q_M} \right) \text{ és } \psi_{D,kat} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[OH^-]_{kat} + [anion]_{kat}}{Q_M} \right) \quad (1-11)$$

ahol Q_M a membrán eredő töltése. A membránpotenciál innen 1-12 szerint a kétoldali Donnan-potenciálok különbségeként adódik [47].

$$\Psi = \psi_{D,an} - \psi_{D,kat} \quad (1-12)$$

Ebből látszik, hogy míg a CEM esetében a membránpotenciál főként az egyéb kationok által lesz meghatározott, addig AEM esetében Ψ értéke kb. fele-fele arányban függ az OH^- és egyéb anionok koncentrációjától. Következésképp a membránpotenciál mindkét esetben negatív ($\Psi < 0 \text{ V}$) lesz (amennyiben CEM esetében csak a protonokat vennénk figyelembe, Ψ pozitív lenne). Ezen a ponton pedig világos, hogy az iontranszfer energetikája a transzportált ion töltésétől és a transzport irányától fog függeni: a negatív membránpotenciál értelmében a membránon keresztül pozitív töltésű ion transzportja energiaigényes folyamat, míg a negatív töltésű ion energiát nyer a transzport során. Így a koncentrációviszonyokból adódik, hogy az AEM kifejezetten jó választás lehet BER-ben való alkalmazásra, hiszen az iontranszfer során a különböző veszteségek (pl. pH-eltolódás miatti feszültségvesztés) egy részét kompenzálhatjuk. A gyakorlatban többféle AEM is eredményesen szerepelt BER-ben, például AMI-7001, Fumasep, poliéterimid (PEI), polivinil-alkohol - polidiallil-dimetil-ammónium klorid kompozit (PVA-PDDA), vagy éppen diaza-biciklo-oktán (DABCO) jellegű anyagok [48–50].

Egyes eljárásoknál (MÜC, MEC, ionkoncentrációs cellák, stb.) hatékonyan alkalmazhatók bipoláris membránok, melyeknek elsősorban a pH-eltolódás csökkentése terén tulajdonítottak fontos szerepet [51,52]. Ugyanakkor több kutatás is megmutatta, hogy a bipoláris membránok nem egyértelműen nyújtanak előnyt a cellák hatékonysága szempontjából, s használatuk inkább specifikus feladatokra ajánlható, semmint általánosan [46,53].

A polimer ioncserélő membránok mellett gyakran alkalmaznak kerámia szeparátorokat ion- és víztranszfer közegnek. Elsősorban az olcsó előállítás miatt lehetnek kedvezők egyszerű kialakítású energiatermelő cellák gazdaságos összeállításához [54]. A hosszútávú működés és az anolit szeparátoron keresztüli kipárolgása egykamrás rendszerekben komoly kihívás, és általában a kerámia felületére valamilyen hidrofób anyag felvitele szükséges, ami plusz ellenállással és anyagköltséggel járhat [55]. Ennek ellenére teljesítmény tekintetében biztató eredmények találhatók az irodalomban e téren. Említést érdemelnek továbbá a pórusos és egyéb nem-szelektív anyagok, melyek ismét csak alacsony költségük miatt lehetnek előnyösek egyszerű rendszerekben, ugyanakkor precízen tervezhető

és leírható anyagtranszferet nem tesznek lehetővé [56]. A gyakran alkalmazott membrántípusok alapvető tulajdonságait az 1.2 táblázat tartalmazza.

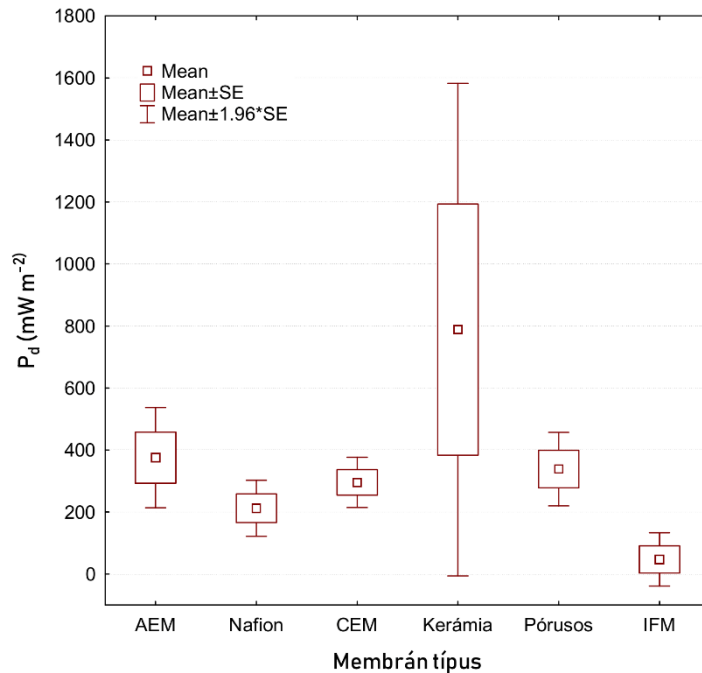
1.2 táblázat – MÜC-ban gyakran alkalmazott membránok és alapvető tulajdonságaik [29]

	CEM	AEM	bipoláris	nanoszűrő	ultraszűrő	mikroszűrő
Típus	pórusmentes, ionszelektív			pórusos, ionszelektív	pórusos, nem ionszelektív	
Pórusméret (Å)		/		10-100	100-1000	1000-10 ⁴
Vágási érték (Da)		/		250-2000	2000-5*10 ⁵	/
Visszatartás szintje		atomok		kisméretű részecskék, cukrok, sók	fehérjék, poliszacharidok, vírusok	szilárd anyagok, baktériumok

A jelen munka szempontjából kiemelt kutatási irány az ionos folyadék (IF) alapú membránok készítése és BER-ben való alkalmazása. Ezek a szobahőmérsékleten általában folyékony sók jellemzően – de nem kizárólag – szerves kationból és szervetlen anionból állnak, és mint sók, kifejezetten jó vezetőképességgel rendelkeznek, így elektrokémiai szempontból is érdekes elektrolitok. Korábbi kutatásokban hatékonyan alkalmazták őket támasztóréteges folyadékmembránok formájában pl. gázszeparációs eljárásokra, akár oldott enzimmel kombinálva az IF fázisban [57,58]. MÜC-ban való felhasználásukra mind támasztóréteges ionos folyadékmembrán (IFM), mind polimer inklúziós membrán (PIM) sor került, erre a célra kizárólag hidrofób ionos folyadékok voltak alkalmasak [59,60]. Az ígéretes működésen túl azonban csekély kézzel fogható információ áll rendelkezésre az IF-ok BER-ben való alkalmazásáról, úgymint pl. a proton- és iontranszfer mechanizmusa, egyéb anyagátadási tulajdonságok, illetve hogy amennyiben hatással vannak a cellák hatékonyságára, az milyen tulajdonságuknak tudható be. A jelen munka célja ennek az űrnek a betöltésére való kísérlettétel volt.

Felmerülhet a témában érdeklődők számára, hogy amennyiben ilyen sokféle membrán/szeparátor került hatékonyan alkalmazásra BER-ben, bizonyára tehető valamiféle ajánlás arra, hogy milyen típusú membránokat célszerű használni és intenzívebben kutatni. Az utóbbi 10-15 év kifejezetten membrán-szempon- tús kutatásainak summája azonban nem ad egyértelmű választ erre a kérdésre, amint az kiderült egy általunk nemrégiben publikált, nagy irodalmi adatbázist feldolgozó,

gyakori minták adatbányászatra épülő elemzésből [61]. Például, amennyiben áttekinthetjük az egyes membrántípusokkal kapott MŰC teljesítménysűrűségeket, azt kapjuk, hogy nem lehet egyértelműen kitüntetni valamelyik kategóriát a nagy, átlapoló szórások miatt (1.5.1 ábra).



1.5.1 ábra – Különböző membránokkal üzemelő MŰC rendszerek teljesítménysűrűségének alakulása az irodalmi adatok alapján [61]

Kerámia szeparátorok esetében ez különösen jelentős, itt a limitált kísérleti adatokban nagyságrendi különbségeket közöltek. Ennek háttérében az áll, hogy a MŰC rendszerek nagyfokú diverzitással jellemezhetők. A felépítés, elektród anyagok, fajlagos felületek értelmezése, szubsztrátok, működtetés, stb. mind-mind különbözők lehetnek. Éppen ezért általános javaslat, hogy a jövőben a fontos MŰC paraméterek körültekintően definiálva legyenek, valamint a kísérletek egy általánosan elfogadott standard kivitelezéssel, de legalábbis részben ezt követve valósuljanak meg.

1.5.2 Membrán eltömődés (fouling)

Az eltömődés vagy fouling jelenség esetén a membrán felületét vagy belsejét valamilyen anyag elfedi/eltömíti, mely hatására a transzmembrán folyamatok

hatékonysága és/vagy a membrán stabilitása csökken. Általában elmondható, hogy minden membrános művelet során számolnunk kell az eltömődéssel. Különösen jelentős problémát okozhat, amennyiben a membrán összetett folyadékfázisokkal érintkezik, mint ahogy az történik BER-ben is. A jelenség megközelítése (BER-ben) általában három irányból történik: a membrán és annak tulajdonságai, az elektrolitok összetétele, valamint a mikrobiológiával kapcsolatos sajátosságok mentén.

A membránnal kapcsolatos tulajdonságok közül az egyik legalapvetőbb a felületi érdesség, a morfológia. Általában elmondható, hogy a minél egyenletesebb felszínű membránok preferáltak BER-ben, mely esetében a fouling – főként biofouling – kisebb mértékű lehet [56]. Emellett nagyon fontos a membrán nedvesíthetősége, mely azt mutatja meg, hogy a membrán mennyire hidrofób/hidrofil. E tekintetben azt mondhatjuk, hogy a hidrofil membránok élveznek előnyt, ugyanis a biofouling réteget képző mikrobák és EPS hidrofób jelleget mutatnak [62]. A harmadik kiemelt membrántulajdonság a felületi töltés. Mivel a biofoulingot is kialakító sejtek eredő töltése általában negatív, így a negatív töltésű membránok jobb eséllyel állnak ellen az eltömődésnek is [63].

A mikrobiológiai oldalról megközelítve a jelenséget, azt mondhatjuk, hogy a biofouling akkor jelentős, ha a mikrobák számára preferált a membrán felületén való növekedés. Ennek általában a legfőbb oka az oldott oxigén membránon keresztüli transzportja, mely kedvez a kevert kultúrák rendszereiben az aerob törzsek szaporodásának a membrán felületén [39]. Eszerint a hatékony oxigén-visszatartó membránok nemcsak a jó hatásfok szempontjából előnyösek, hanem a biofoulingot is képesek lehetnek visszaszorítani [64]. Az elektrolit oldatokban lévő komponensek közül a Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok a legfőbb komponensek, melyek kémiai foulingot okozhatnak a membrán felületén adott formában (pl. foszfát) való kiválás útján. A jelen kutatásban vizsgált ionos folyadékmembránok alapvető tulajdonsága, hogy az IF potenciális toxicitása (de legalábbis nem biokompatibilis jellege) miatt a membrán felülete feltehetően nem optimális környezet a mikrobák szaporodásához. Ennek konkrét vizsgálata ugyanakkor még megvalósítandó feladat.

1.6 Ionos folyadékok főbb transzportfolyamatai

Az ionos folyadékok olyan szerves sók, melyek 100 °C alatti olvadásponttal rendelkeznek. Számos előnyös tulajdonságuk között szerepel jó kémiai és termikus stabilitásuk, gyakorlatilag elhanyagolható gőztenziójuk, illetve a kation és anion paramétereinek változtatásával való nagyfokú variálhatóságuk és funkcionális finomhangolhatóságuk. Nem-konvencionális oldószerként számos típusú reakció során bizonyultak hatékonyak, többek között szintetikus, hidrolitikus, polimerizációs, vagy akár biokatalitikus folyamatokban [65–67]. Az elektrokémiában való felhasználásuk elsősorban elektródfelületen végbemenő heterogén elektrontranszfer folyamatok közegeként terjedt el, köszönhetően a jellemzően nagy vezetőképességüknek, változatos viszkozitásuknak és széles elektrokémiai potenciálablakuknak (EPA) [68]. Ez utóbbi azt jelenti, hogy tág potenciál-tartományban használhatók az IF oxidációja/redukciója nélkül. Ugyanakkor elektrolitként és szeparátorként is alkalmazzák őket, pl. fémek elektrodepozíciójára, kondenzátorként, elektrokémiai szenzorként, vagy éppen akkumulátorokban (pl. Li-ion akkumulátorok) [69].

Szeparátor formában való felhasználásra három mód terjedt el: támasztóréteges ionos folyadékmembrán (IFM), polimer inklúziós membrán (PIM) és polimerizált ionos folyadékból készített membrán. Az első esetben valamilyen, jellemzően pórusos támasztóréteg pórusaiban és felületén kerül rögzítésre az IF. PIM készítése során az IF és valamely monomer keverékét készítik el, majd a polimerizáció során az IF bezáródik a kialakuló szilárd polimerbe. Továbbá számos IF önmaga is polimerizálható, mely megvalósítható a kationokon (szabad aniont hagyva a polimerben) vagy az anionon keresztül is (szabad visszamaradó kation) [70,71]. Az a kérdés, hogy ezek az IF membránok alkalmasak lehetnek-e bioelektrokémiai rendszerekben szeparátornak, elsősorban az IF oldószer- és töltéstranszfer, illetve határfelületi transzport tulajdonságainak vizsgálatával válaszolható meg. A következőkben főként a támasztóréteges ionos folyadékmembránok szempontjából folytatjuk a gondolatmenetet.

1.6.1 Víz és ionos folyadékok kölcsönhatásai

Tekintve, hogy az IFM-okkal bioelektrokémiai rendszerekben vizes közegek elválasztását valósítjuk meg, fontos szempont a víz és IF kölcsönös oldhatósága egymásban. Általában véve hidrofób, vízzel nem elegyedő IF-ok használhatók ilyen esetekben, mely visszaszorítja mind az IF kioldódását a membránból, mind a víz beoldódását (vízfelvétel) az IF-ba. Ugyanakkor a leggyakoribb hidrofób IF-ok, úgymint pl. 1-alkil-3-metilimidazólium ($[C_n\text{mim}]^+$), trioktilmetilammónium ($[\text{mtoa}]^+$), trihexil(tetradecil)foszfónium ($[P_{66,14}]^+$) és 1-butil-1-metilpirrolidínium ($[\text{Pyrr}_{14}]^+$) kationokból és hexafluorofoszfát ($[\text{PF}_6]^-$), bisz-trifluorometil-szulfonilimid ($[\text{NTf}_2]^-$), vagy dicianamid ($[\text{DCA}]^-$) anionokból felépülő IF-ok mégis jelentős mértékű kölcsönhatásba léphetnek vízzel adott mértékű kölcsönös elegyedésük miatt [72–75]. A kölcsönhatást hidrofób IF-ok esetén feltehetően nem a rövid hatótávú H-híd kötések dominálják, sokkal inkább a nagyobb hatótávú elektrosztatikus effektusok [76].

A másodlagos kölcsönhatásokon túl továbbá meg kell említeni az IF lehetséges hidrolitikus folyamatait is. A felsoroltak közül ez a jelenség általában elenyésző, de pl. $[\text{PF}_6]^-$ anion esetén jelentős lehet a hőmérséklet növelésével [77]. Ennek terméke hidrogén-fluorid lesz, mely potenciálisan kártékony lehet bioelektrokémiai rendszerekben. Figyelembe véve azonban az IF mennyiségeket, amik általában előfordulnak IFM-ban, ez a jelenség elsősorban a membránstabilitás szempontjából érdekes. Egy másik gyakran használt hidrofób IF anion, az $[\text{NTf}_2]^-$ is mutat némi vízzel való elegyedést, de ez kisebb mértékű, mint $[\text{PF}_6]^-$ esetében [78]. Ez utóbbi IF-nál megfigyelték, hogy egy adott hosszúságú lag-fázis után, mely alatt az IF fázisban elér egy kritikus értéket a vízkoncentráció, a víztranszfer ún. mikroklaszterekben folyamatos lesz [77].

A vízzel való elegyedés mértéke nem csupán az IF saját tulajdonságaitól függ, hanem egyéb paraméterek is befolyásolhatják. Ezek közül talán a legfontosabb a különböző oldott ionos komponensek hatása. Hidrofil ionos folyadékoknál megfigyelték, hogy az oldott, kozmotróp hatású sók által az ionos folyadék oldhatósága vízben mérsékelhető, ez az ún. kisózás [79,80]. Hidrofób ionos folyadékoknál ez egy kedvező hatás lehet, ugyanakkor megállapították, hogy míg ez nagyobb sókoncentrációnál valóban teljesül, addig az alacsony sókoncentrációk éppen ellenkező, besózási hatást fejtenek ki [81]. Éppen ezért a koncentráltabb

pufferek vagy hozzáadott sók használata BER-ben pozitív hatású lehet nemcsak az elektrolit vezetőképességére, de az IFM stabilitására is.

1.6.2 Iontranszfer víz-ionos folyadék határfelületen és a tömbfázisban

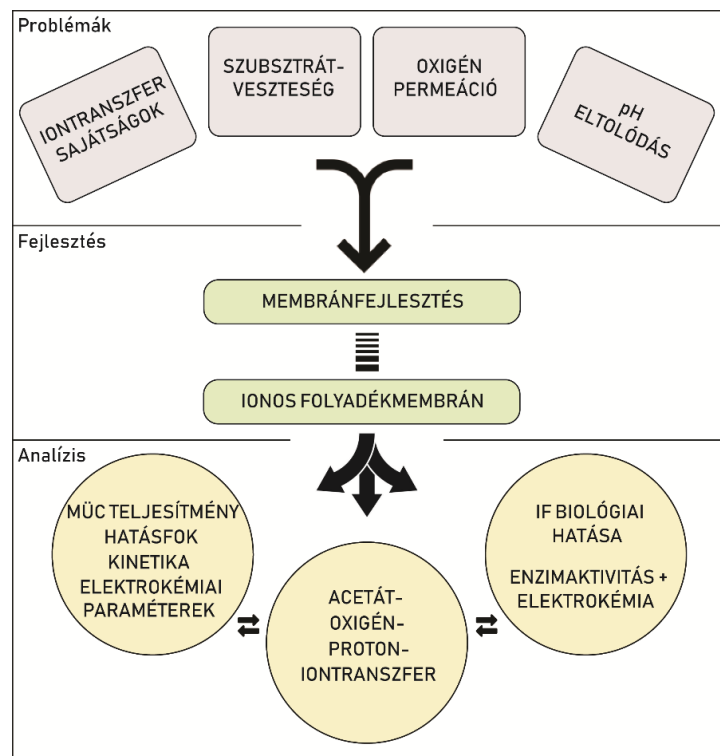
Az ionok és protonok transzportfolyamatainak pontos mechanizmusa nem minden esetben ismert, s sok esetben az irodalmi adatok is kimerülnek a tisztán szimulációs eredetű közleményekben. A meglévő tudásbázis alapján azonban annyit biztonsággal elmondhatunk, hogy az iontranszfer különböző karakterisztikával jellemezhető az IF tömbfázisában és a vizes fázis – ionos folyadék határfelületeken.

A határfelületi anyagtranszfer elsősorban a protonok szempontjából érdekes. Elektrokémiai és izotópos vizsgálatok kimutatták, hogy nagy hidrofobicitású IF (trihexil(tetradecil)foszfónium trisz(pentafluoroetil)trifluorofoszfát, [P_{666,14}] [FAP]) és vizes fázis határán a protonok és alkáli fémionok transzportja eltérő mechanizmussal megy végbe. A protonok esetében a megállapítás szerint a határfelületi átlépés az IF ionjainak anizotróp rendeződése során kialakult 'hézagok' irányába történik, még hozzá [FAP]⁻-H⁺ átmeneti formában [73]. Ugyanakkor a hidratált alkáli fémionoknál ez a folyamat nem megy végbe azok nagyobb mérete miatt. Ez a jelenség kiemeli a lehetőséget az IFM BER-ben való használatára, hiszen ahogy korábban láttuk, a kationok protonokhoz képest kedvezőbb transzportja a proton- és kationszelektív membránokon jelentős, hatékonyságot limitáló probléma. A H⁺ felgyorsított határfelületi transzportja mérsékelheti ezt a hatást, főként, ha figyelembe vesszük, hogy a protonok diffúziója az IF tömbfázisban is gyorsabb, mint az alkáli fémionoké.

A tömbfázisbeli diffúziós transzportfolyamatok erősen függenek az IF viszkozitásától és a transzportálódó ion méretétől [77]. Protonok esetében az ionos folyadékok nem-poláris alkilláncai lassíthatják a diffúziót [82]. Az alkáli fémionok esetében a transzportot feltehetően az IF-ban kialakuló víz mikroklaszterek határozzák meg, főként itt történik a diffúziójuk. Az ionos folyadék szelektivitása a kis méretű ionok diffúziós sebességére nincs jelentős hatással, ugyanakkor nagyobb méretű ionok esetében már meghatározó tényező lehet [77,83]. Ez utóbbi effektus érdekes lehet az anolitban található és a membránon potenciálisan permeálódó komponensek (pl. acetát) tekintetében.

2. Anyagok és módszerek

Mivel a MÜC alapjában véve kifejezetten komplex rendszernek tekinthető, fontos szempont volt a kísérletekben is változatos vizsgálati módszerek felvonultatása, illetve ezek ötvözése. A következőkben bemutatott anyagok és technikák a kiindulási pontként felvetett problémák minél részletesebb megválaszolását igyekeznek támogatni. E folyamat logikai áttekintése a 2.1 ábrán látható.



2.1 ábra – A felvetett problémák megközelítésének és kísérletes tanulmányozásának logikai diagramja

2.1 Inokulumforrás és szubsztátok

Inokulumként az első kísérletekben a Pálhalmi Agrospeciál Kft. biogáz üzeméből származó anaerob elfolyót használtuk, melynek kezdeti KOI és pH értéke 17 g l⁻¹ és 7,5 volt. A második MÜC kísérleti szakaszban a Bakonykarszt Víz- és Csatornamű Zrt. veszprémi szennyvíztisztító telepének anaerob rothasztójából származó elfolyó iszapot alkalmaztuk mikrobaforrásként [84]. Ennek a mintának a kezdeti KOI és pH értéke 43,5 g l⁻¹ és 7,7 volt. Az iszapokat felhasználás előtt

homogenizáltuk, majd a szilárd anyagokat finomszűréssel eltávolítottuk. Felhasználás előtt pufferrel megfelelő arányokban kevertük az inokulumokat, majd N_2 -el anaerobizáltuk 15-20 perces átbuborékolatással.

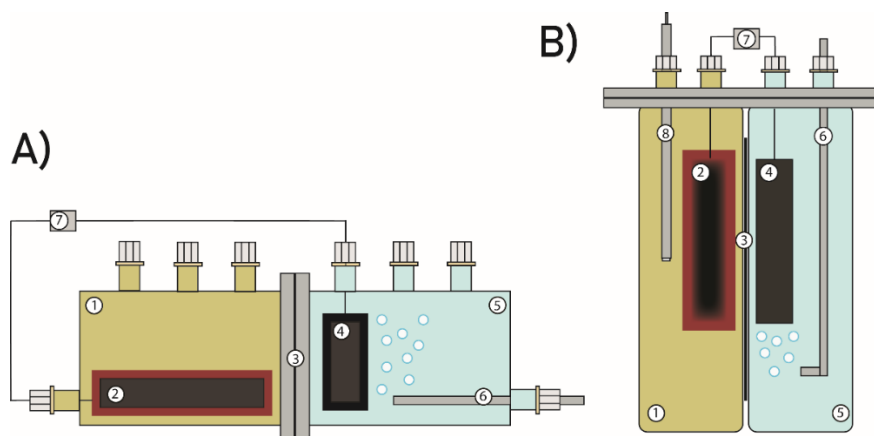
A jelen kutatásban egyszerű szubsztrátokat alkalmaztunk a rendszer egyszerűsítése érdekében. A kísérletek első szakaszában glükóz és acetát került felhasználásra, míg a második szakaszban csupán acetátot tápláltunk be a cellákba különböző koncentrációkban. A betáplálások általánosan 1 ml betáp térfogattal valósultak meg, ahol a betáp a kívánt anolitbeli koncentráció eléréséhez szükséges anyagmennyiséget pufferben oldva, oxigén-mentesítve tartalmazta.

2.2 Mikrobiális üzemanyagcellák és működtetésük

Az első kísérletekben hengeres kialakítású, plexiből készült cellákat alkalmaztunk (2.2.1.A ábra), melyek térfogata 60 ml volt félcellánként. Az anód és katód 64 cm^2 ($8 \times 4 \text{ cm} \times 2$) látszólagos felületű szénszövet volt, mely $0,5 \text{ mm}$ átmérőjű Ti vezetékkel volt kivezetve. Anolitiként a Pálhalmi Agrospeciál Kft. biogáz üzeméből származó anaerob elfolyó és 50 mM -os foszfát pufferoldat ($\text{pH} \approx 7,2$) keverékét használtuk $15 \text{ ml} - 45 \text{ ml}$ arányban, míg a katolit tisztán pufferoldat volt. A katódtérbe folyamatos levegő beporlasztás történt. A felhasznált membránok hasznos felülete $A_M = 7 \text{ cm}^2$ volt. A külső áramkörbe egy $R_k = 100 \Omega$ nagyságú ellenállás került. A kívánt szubsztrát koncentrációk 1 ml szubsztrát oldat adagolásával lettek beállítva az anolit térfogatra vonatkoztatva.

A kísérletek második fázisában egy továbbfejlesztett reaktortípus alkalmaztunk (2.2.1.B ábra). A reaktor félcellánként 160 ml hasznos térfogatú plexi elemekből épült fel, melyek között helyezkedett el a 8 cm átmérőjű membrán, melynek hasznos, a folyadékfázisokkal érintkező felülete $A_M \approx 20 \text{ cm}^2$ volt. Az anód 26 cm^2 felületű szénfilc volt (Zoltek PX35, Zoltek, USA), a katód pedig egy 8 cm^2 felületű Pt/C papír elektród, mely $0,3 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ katalizátort tartalmazott (FuelCellsEtc, USA). Az elektródok titán huzallal kerültek kivezetésre. Az anolit 10 v/v\% inokulumot tartalmazott, a további része 50 mM -os foszfát pufferoldat volt. A katolit ebben az esetben is levegőztetett, 50 mM -os foszfát pufferoldat volt. A külső ellenállás értéke a mérések első szakaszában $1 \text{ k}\Omega$, a későbbiekben pedig 100Ω volt.

Mindkét üzemanyagcella típus szakaszosan és 37 °C-on termosztálva működött. Az egyes működési ciklusok az acetát lebontásának következtében fellépő feszültségugrástól indultak és a feszültségjel kezdeti érték közelébe való visszatérésekor értek véget. A ciklusok között a katolít rendre lecserélésre került. A MÜC kísérletekben két párhuzamosan futó reaktor üzemelt, az eredmények az egyes reaktorokból származó adatok átlagaként kerültek feltüntetésre.



2.2.1 ábra – A kísérletek első (A) és második (B) szakaszában használt mikrobiális üzemanyagcellák sematikus ábrája. Jelölések: 1 – anolit; 2 – anód; 3 – membrán; 4 – katód; 5 – katolít; 6 – levegő bevezetés; 7 – külső áramkör ellenállással; 8 – referencia elektród

2.3 Nyomonkövetési módszerek

A MÜC rendszerek komplexitása miatt a nyomonkövetést is igyekeztünk minél diverzebb technikákkal, több szinten megvalósítani. Ezért a klasszikus elektromos paramétereken keresztüli jellemzés mellett különböző elektrokémiai és enzimes teszteknek vetettük alá a cellákat. Így a levont következtetések köre bővíthető, valamint a konklúziókat több szinten is megerősíthetjük.

2.3.1 Adatgyűjtés

A MÜC külső ellenállásán eső feszültség 5 perces mintavételezéssel lett rögzítve analóg-digitális jelátalakítást követően (National Instruments, USA). Az adatokat LabView szoftver segítségével dolgoztuk fel. Az adatgyűjtés végével a

feszültség-idő adatokból óraátlagokat készítettünk, a további számításokhoz ezeket az átlagokat használtuk fel. Átlagolás előtt a feszültség adatokból szűrésre kerültek az azt befolyásoló mérések okozta kiugró/eltűnő jelek (polarizáció, EIS, stb.).

A polarizációs mérések adatgyűjtése szintén az adatgyűjtő kártya és szoftver segítségével valósult meg. A diszkrét elektródpotenciál értékeket referencia elektród potenciáljával szemben digitális multiméter használatával mértük. A ciklikus voltammogramok és impedancia spektrumok rögzítését a felhasznált potenciosztát/galvanosztát saját szoftverével (PSTrace 5.7) végeztük.

2.3.2 Számítások

A külső ellenálláson eső feszültség (U) ismeretében Ohm törvénye alapján meghatározható a pillanatnyi áramerősség (I), majd ennek felhasználásával kiszámítható a pillanatnyi teljesítmény (P , 2-1 egyenlet).

$$P = I^2 R_k \quad (2-1)$$

A 2-2 és 2-3 egyenletek és az anódfelület felhasználásával ezután megadható az áramsűrűség (i) és a teljesítménysűrűség (P_d).

$$i = \frac{I}{A_{an}} \quad (2-2)$$

$$P_d = \frac{I^2 R_k}{A_{an}} \quad (2-3)$$

A fajlagos mutatók kiszámításához a pillanatnyi áramerősség és teljesítmény értékek görbe alatti területére volt szükségünk. A kumulált energiát (E) egy adott ciklus teljesítmény-idő görbéjének integráljaként számítottuk ki (2-4 egyenlet).

$$E = \int_{\tau_0}^{\tau_v} P dt \quad (2-4)$$

Az egyenletben τ_0 és τ_v a ciklus kezdetéhez tartozó időt és a műveleti időtartam végét jelenti. A kumulált energia és a szubsztrátban foglalt szervesanyag KOI ekvivalense (m_{KOI}) ismerete alapján az energiatermelési sebesség (v_E) és az energia kihozatal (Y_S) is meghatározható (2-5 és 2-6 egyenletek).

$$U_E = \frac{\int_{\tau_0}^{\tau_v} P dt}{A_{an}(\tau_v - \tau_0)} \quad (2-5)$$

$$Y_S = \frac{\int_{\tau_0}^{\tau_v} P dt}{m_{KCl} A_{an}} \quad (2-6)$$

A MÜC töltéskinyerési hatásfoka (CE^*) megmutatja a beadott mennyiségű szubsztrát szervesanyag-tartalmából kinyert töltések (Q_v) arányát az elméletileg elérhető maximális töltésmennyiséghez képest (Q_{th}) a 2-7 egyenlet szerint.

$$CE^* = 100 \cdot \frac{Q_v}{Q_{th}} = 100 \cdot \frac{M_{O_2} \int_{\tau_0}^{\tau_v} I dt}{F b m_{KCl}} \quad (2-7)$$

A 2-7 egyenletben M_{O_2} az oxigén moláris tömege, F a Faraday-állandó, b pedig a kicserélődött elektronok száma per mol O_2 . Az egyenletekben szereplő integrálokat minden esetben téglalap módszer használatával közelítettük.

2.3.3 Polarizációs technikák

A polarizációs módszerek viszonylag egyszerű, roncsolásmentes eljárások, melyek a MÜC jellemzésekor alapvető fontosságúak. A teljes cellapolarizáció során első körben a külső áramkörben lévő ellenállást eltávolítottuk, majd kb. 2 óra elteltével az anód és katód közt mért potenciálkülönbség beállt a nyíltköri feszültség (OCV) értékére, melyet rögzítettünk. Ezután a külső áramkörbe különböző mértékű ellenállásokat helyeztünk ($R_k = 47 \text{ k}\Omega - 10 \text{ }\Omega$ tartományban) a nagyobb értékektől a kisebbek felé haladva. Ellenállásonként ~20 percet biztosítottunk a kialakuló feszültségértékek stabilizálódásához, majd feljegyeztük azokat. A feszültség és az ellenállás ismeretében Ohm törvénye alapján kiszámítható az áramerősség. Az $U-I$ polarizációs görbék lineáris szakaszára illesztett egyenes meredekségéből a MÜC teljes belső ellenállása (R_b) meghatározható [85].

A ciklikus voltammetria (CV) hatékony módszer egy adott elektródon végbemenő potenciálfüggő redox folyamatok jellemzésére. Méréseink során az anód munkaelektrodként szolgált, a katód volt a segédelektrod, valamint az anódtérben elhelyezésre került egy Ag/AgCl (3 M KCl) referencia elektród az anód közelében. Az elektródokat a mérést végző PalmSens3 (Palmsens, Hollandia)

potenciosztát/galvanosztát megfelelő bemeneteihez csatlakoztattuk. A CV során $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ pásztázási sebességet alkalmaztunk, a lefedett anódpotenciál tartomány pedig $\phi_{an} = (+)0,25 - (-)0,65 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) volt. A mérés szoftveres háttérét a PSTrace 5.7 program biztosította. A CV mérések minden esetben ún. *non-turnover* módban lettek megvalósítva, a szubsztrát lebontása utáni fázisban.

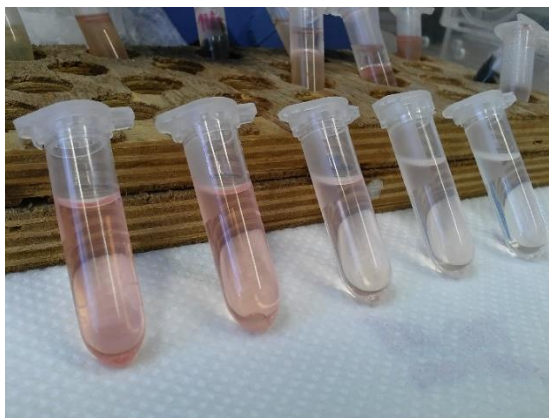
Az ionos folyadékok elektrokémiai potenciálablakának (EPA) meghatározásához szintén polarizációs eljárást alkalmaztunk. A munkaelektrod egy platina szál volt ($d = 1 \text{ mm}$), segédelektrodként pedig grafitrudat használtunk ($d = 3 \text{ mm}$). Az IF referencia elektród általi szennyeződésének (KCl kioldódás) elkerülése végett nem Ag/AgCl referencia elektród, hanem egy Ag szálból álló pszeudo-referencia elektród került a mérőrendszerbe [86]. A három, IF-ba merülő elektród egy potenciosztát/galvanosztáthoz (Elektroflex, Szeged) lett csatlakoztatva, és a potenciálpásztázás 250 mV-os lépcsőkben történt, majd a beállt áramerősségek feljegyzésre kerültek. Innen az EPA a pozitív és negatív elektródpotenciál-tartományokban fellépő áramok közti potenciál-szakaszként definiálható [86].

2.3.4 Elektrokémiai impedancia spektroszkópia

Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérések teljes cellás, 2-elektrodos üzemmódban történtek. Ekkor az anód töltötte be a munkaelektrod szerepét, míg a katód volt a segéd- és referencia elektród is [87]. Az elektródokat egy PalmSens3 potenciosztáthoz csatlakoztattuk. A biológiai apparátus károsodásának elkerülése érdekében egy alacsony, 10 mV amplitúdójú szinuszos AC gerjesztő jelet alkalmaztunk [88]. A vizsgált frekvencia-tartomány $f = 50 \text{ kHz} - 1 \text{ mHz}$ volt. A mérések a szubsztrát-lebontási fázis csúcsán lettek végrehajtva. Mérés előtt a cellák legalább 2 órán keresztül OCV-n üzemeltek. A rögzített impedancia spektrum pontjaira ekvivalens áramköri modellt illesztettünk az EIS Spectrum Analyzer szoftver segítségével (ABC Chemistry). A kapott eredmények modellillesztés pontosságát is figyelembe véve kerültek megadásra.

2.3.5 Dehidrogenáz enzimaktivitás mérés

A dehidrogenáz enzimaktivitás (A_D) mérése a trifenil-tetrazólium-klorid (TTC) trifenil-formazánná (TF, vörös színű) történő redukcióján alapszik [89]. Az anolit tömbfázisból vett 300 μl térfogatú mintákat 1350 μl Luria-Bertani tápközeghez adagoltuk Eppendorf csövekben, majd 150 μl 5 g l^{-1} koncentrációjú TTC oldatot adtunk az elegyhez. Az anódos minták esetében az anód alsó feléből levágtunk egy 2,2 \times 0,5 \times 0,2 cm nagyságú darabot, majd ezt felaprítva adtuk a reakcióelegyhez. Az így elkészített minták 20 percen keresztül 200 rpm-en rázatva voltak, ezt pedig egy 12 h hosszú inkubációs szakasz követte 37 °C-on [90]. 12 h elteltével a redukció leállításra került 100 μl cc. kénsav hozzáadásával. A kialakult TF-t ezután 0,5 ml toluol felhasználásával extraháltuk a reakcióelegyből 200 rpm rázatási sebesség és 30 min extrakciós idő alkalmazásával. Ezután az elegyet 5 percig 4000 rpm-en centrifugáltuk, majd a felülúszót (toluolos fázis) elvettük és $\lambda = 492 \text{ nm}$ hullámhosszon fotometráltuk. Ezután A_D értékét $\text{mg TF ml}^{-1}_{\text{toluol}}$ mértékegységben adtuk meg. A kalibrációhoz különböző koncentrációjú TF oldatokat készítettünk toluolban oldva (2.3.1 ábra).



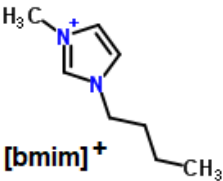
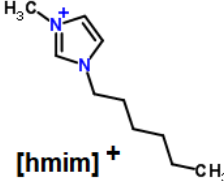
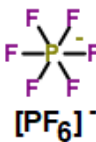
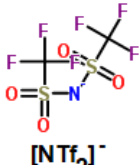
2.3.1 ábra – Kalibráló oldatok dehidrogenáz enzimaktivitás meghatározására

2.4 Támasztóréteges ionos folyadékmembránok készítése

Az ionos folyadékok legfontosabb tulajdonsága a kísérletek szempontjából a vízzel való elegyedés mértéke. Mivel vizes fázisban használjuk fel a membránt, így hidrofób IF-okat választottunk, azok közül is a különböző kutatásokban számos

alkalommal hivatkozott $[\text{PF}_6]^-$ és $[\text{NTf}_2]^-$ hidrofób anionokkal. Az IF-ok imidazólium kationt tartalmaztak különböző 1-alkil lánchosszal, $[\text{PF}_6]^-$ esetén $[\text{bmim}]^+$ és $[\text{hmim}]^+$, $[\text{NTf}_2]^-$ esetén pedig $[\text{bmim}]^+$ formában. Ezek a kombinációk azért praktikusak, mert ismeretes, hogy a hexafluorofoszfát az $[\text{NTf}_2]^-$ anionnál higroszkóposabb, így ezt a hatást a hosszabb alkilánc kompenzálhatja [91–93]. Ezen hatások jellemzésére elsősorban az IF anion- és kation hidrofobicitási faktorok (α és β), az IF vízben való oldhatósága ($\log x_{\text{IF,W}}$), valamint a standard moláris oldáshő ($\Delta_{\text{O}}H_m^0$) alkalmas [93,94]. Az IF-ok szerkezete és alapvető tulajdonságai a 2.1 táblázatban találhatók.

2.1 táblázat – $[\text{hmim}][\text{PF}_6]$, $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ és $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ionos folyadékok alapvető tulajdonságai

Tulajdonság	$[\text{hmim}][\text{PF}_6]$	$[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$	$[\text{bmim}][\text{PF}_6]$
Moláris tömeg (g mol ⁻¹)	312,24	419,36	284,18
*Sűrűség (g cm ⁻³)	1,2932	1,4366	1,37
*Viszkozitás (mPa*s)	496,4	50,9	382
** α	-2,28	-2,911	-2,28
** β	1,2	0,67	0,67
** $\log x_{\text{IF,W}}$	-3,36	-3,51	-2,92
*** $\Delta_{\text{O}}H_m^0$ (kJ mol ⁻¹)	12,7	7,1	12,6
Kationok szerkezete			
Anionok szerkezete			

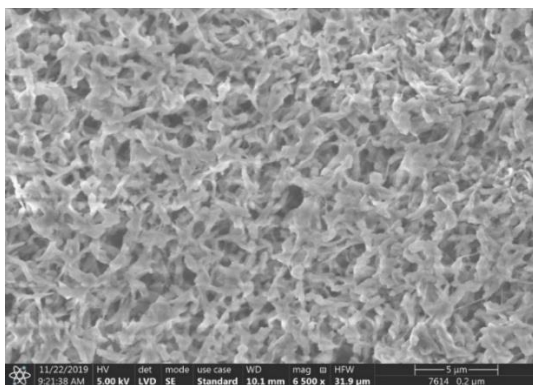
* a [95] referencia alapján, 25°C hőmérsékleten és 0,1 Mpa nyomáson

** a [93] referencia alapján, 25°C hőmérsékleten

*** a [94] referencia alapján, 25°C hőmérsékleten

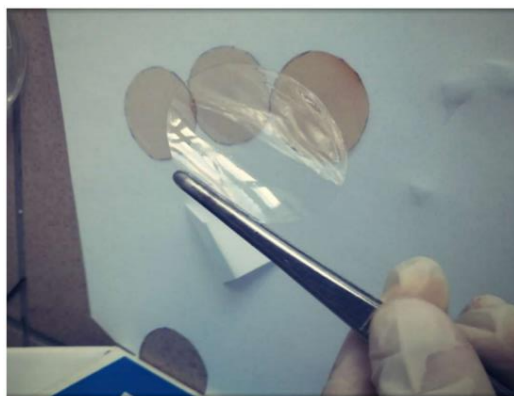
Az IFM-ok elkészítése a használt ionos folyadékok ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$: 1-butil-3-metilimidazólium hexafluorofoszfát; $[\text{hmim}][\text{PF}_6]$: 1-hexil-3-metilimidazólium hexafluorofoszfát; $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$: 1-butil-3-metilimidazólium bisz-trifluorometil-

szulfonil-imid) viszonylag alacsony viszkozitása miatt vákuumos módszerrel történt [96]. Támasztóréteggént 0,22 μm pórusátmérőjű, ~75 % porozitású polivinilidén-difluorid (PVDF, Durapore) membránt használtunk [97,98]. A membránok átmérője az első kísérletekben 4,5 cm volt, míg a továbbfejlesztett reaktorba 8 cm átmérőjű membrán került. A mikropórusos PVDF elektronmikroszkópos képe a 2.4.1 ábrán látható.



2.4.1 ábra – PVDF támasztóréteg elektronmikroszkópos képe

Az elkészítés során a Petri-csészébe kimért IF-okat (kb. 2 ml/4 ml a kisebb/nagyobb membránok esetén) 16 órán keresztül vákuumoztuk a szennyezők eltávolítása érdekében. A PVDF-et 1 órán keresztül vákuumoztuk, majd vákuum alatt az IF-ot szeptumon keresztül a membrán teljes felületére fecskendeztük. Egyes kísérletekben a vákuumozott támasztóréteget vákuum alatt az ionos folyadékba ejtettük. Ezután további, legalább 2 óra vákuumozást biztosítottunk az IF membrán pórusaiban való rögzítéséhez. Az elkészült membránok felületéről a felesleges IF-ot zsírpapírral óvatosan eltávolítottuk, majd jellemeztük a rögzített IF mennyiségét tömegméréssel. Az elkészített membránra mutat példát a 2.4.2 ábra.



2.4.2 ábra – Elkészült támasztóréteges ionos folyadékmembrán

2.5 Membránjellemezési módszerek

2.5.1 Anyagátadási vizsgálatok

Az átadási folyamatokat egy kétkamrás üvegcellában végeztük el, melybe 9,62 cm² felületű membrán minták kerültek. A membrán két oldala 55-55 cm³ folyadék fázissal érintkezett. Protontranszfer vizsgálatánál az egyik félcellában ioncserélt víz volt (katolit, pH = 7), míg a másik cellában lévő ioncserélt vízhez NaOH-ot adagoltunk pH = 8,5 értékig (anolit). A pH érték csökkenését pH elektróddal követtük nyomon. A mért eredmények alapján a protonátadási tényező (k_{H^+}) meghatározható a 2-8 egyenlet szerint [99]:

$$k_{H^+} = -\frac{V}{2 A t} \ln \left(\frac{c_{1,0} + c_{2,0} - 2c_2}{c_{1,0}} \right) \quad (2-8)$$

ahol V az oldat térfogata, A_M a membrán felülete, $c_{1,0}$, $c_{2,0}$ és c_2 a proton koncentráció kezdetben a katolitban és az anolitban, valamint az anolitban t idő elteltével. A proton diffúziós állandó (D_{H^+}) a membrán vastagságának (d) ismeretében kiszámítható (2-9 egyenlet).

$$D_{H^+} = k_{H^+} d \quad (2-9)$$

A D_{H^+} , valamint a proton elektromos töltésének ($q_{H^+} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C) felhasználásával pedig kiszámítható a proton elektromos mobilitása (μ_{H^+}) az Einstein-egyenlet szerint (2-10 egyenlet).

$$\mu_{H^+} = \frac{D_{H^+} q_{H^+}}{k_B T} \quad (2-10)$$

Az acetát átadási mérések ugyanebben a rendszerben lettek kivitelezve. Az anolitban a kezdeti acetát koncentráció $c_{1,0} = 10$ mM volt, míg a katolit desztillált víz volt. A katolitba diffundáló acetát mennyiségét (c_2) gázkromatográfiásan követtük nyomon, továbbá az anolitban időben változó acetát koncentráció miatt a protonra használt anyagátadási tényező képlete is módosult acetát esetében (k_A) a 2-11 egyenlet szerint [100].

$$k_A = -\frac{V}{2 A t} \ln \left(\frac{c_{1,0} - 2c_2}{c_{1,0}} \right) \quad (2-11)$$

A diffúziós állandó (D_A) ez esetben is k_A és a membránvastagság szorzatából adódott.

Az oxigén átadási tényező (k_O) meghatározásához katolitiként nitrogén felhasználásával oxigénmentesített, anolitiként pedig levegőbevezetéssel oxigénnel adott hőfokon telített ($c_{1,0}$) desztillált vizet használtunk. A katolitba diffundáló oxigén mennyiségét (c_2) a katolit oldott oxigén tartalma formájában oxigén szenzor segítségével határoztuk meg, k_O értékét pedig a 2-12 egyenlet segítségével származtattuk [100].

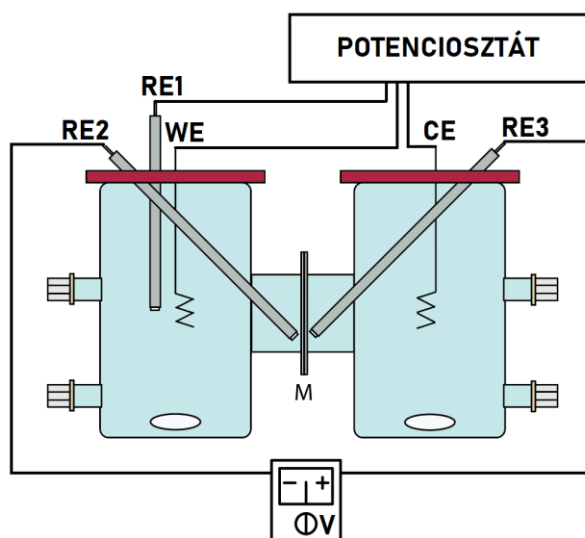
$$k_O = -\frac{V}{A t} \ln \left(\frac{c_{1,0} - c_2}{c_{1,0}} \right) \quad (2-12)$$

Az oxigén diffúziós állandó (D_O) k_O és a membránvastagság szorzatából adódott.

2.5.2 Kronopotenciometriás vezetőképesség mérés

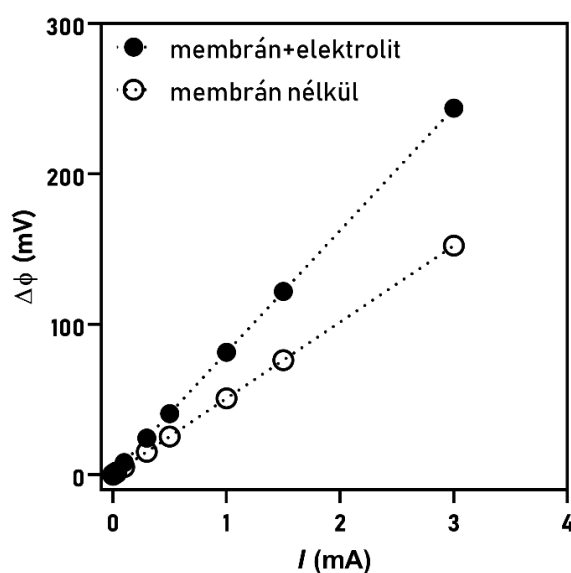
A membránok vezetőképességének (κ) meghatározása kronopotenciometriás technikával történt, mely során a 2.5.1 ábrán látható mérőcellában a két Pt spirál elektród között adott mértékű áramerősségeket generáltunk, s vizsgáltuk az ennek hatására a membrán két oldalán elhelyezett Ag/AgCl elektródok közt fellépő potenciálkülönbséget [53]. A cellában a membrán hasznos átmérője 2 cm volt. A Pt spirálok 2 cm hosszúságúak és 0,5 cm átmérőjűek voltak.

A félcellákba 250-250 ml elektrolit oldat került, melyet mágneses keverővel folyamatosan kevertettünk. Elektrolit oldatként különböző koncentrációjú KCl oldatot használtunk, $c_{KCl} = 0,05 - 0,5$ M tartományban. A kronopotenciometria elvégzéséhez a munkaelektrodként használt Pt elektród mellé egy Ag/AgCl referencia elektródot (RE1) helyeztünk. Segédelektrodként a szemközti térrészben elhelyezett Pt elektródot használtuk. A galvanosztikus szabályzást egy PalmSens3 (PalmSens, Hollandia) potenciosztát/galvanosztát biztosította. A mérés szoftveres környezetét a PSTrace 5.7 szoftver nyújtotta. Az áramerősségeket a bioelektrokémiai rendszerekben releváns, membránfelületre vonatkoztatott 10^{-3} -1 mA cm⁻² tartományban szabályoztuk. Áramerősség értékenként 2 perc mérési időt biztosítottunk, mely elegendőnek bizonyult a potenciálkülönbségek stabilizálódásához minden elektrolit koncentráció mellett.



2.5.1 ábra – Vezetőképesség mérésnél használt cella és elektród elrendezés (jelölések: M: membrán; CE: segédelektród; WE: munkaelektród; RE: referencia elektród)

A membrán két oldalán elhelyezett Ag/AgCl elektródok (RE2, RE3) közti potenciálkülönbség ($\Delta\phi$) rögzítését digitális multiméterrel valósítottuk meg. A méréseket elvégeztük membrán jelenlétében és membrán nélkül is. Az eredmények tipikus alakulását a 2.5.2 ábrán is megfigyelhetjük.



2.5.2 ábra – Példa kronopotenciometriás mérések során kapott eredményekre (Nafion115; $c_{KCl} = 0,05$ M)

A kapott egyenesek meredeksége alapján meghatározhatjuk a vizsgált membrán ellenállását, majd származtatjuk a fajlagos vezetőképességet a 2-13 egyenlet szerint.

$$\kappa = \left(\frac{\Delta\phi A_M}{I d} \right)^{-1} \quad (2-13)$$

Bizonyos esetekben a vezetőképesség 50 mM-os foszfát pufferben is mérve lett, az erre vonatkozó procedúra a korábbiakban leírtakkal azonos.

2.5.3 Transzportszámok származtatása

A transzportszámok meghatározására is a vezetőképesség mérésnél bemutatott cellát alkalmaztuk, viszont itt az elektródokat tekintve csupán a membrán két oldalán elhelyezett Ag/AgCl elektródokat tartalmazta a rendszer. Az ionáramlást a két félcella közti koncentrációgradiens biztosította. A két félcellába $c_1 = 0,05$ M és $c_2 = 0,01$ M koncentrációjú HCl, NaCl, illetve KCl oldatokat helyeztünk, a vizsgált iontól függően. Az elektródok közt fellépő potenciálkülönbséget digitális multiméterrel rögzítettük, mely alapján – időbeli stabilizálódás után – az i ion transzportszáma (t_i) a 2-14 egyenlet alapján meghatározható [101].

$$t_i = \frac{\left\{ \frac{\Delta\phi F}{R T \ln\left(\frac{c_1}{c_2}\right)} + 1 \right\}}{2} \quad (2-14)$$

2.5.4 Dielektromos tulajdonságok meghatározása

Az IF dielektromos tulajdonságainak meghatározásához a Pannon Egyetem Villamosmérnöki és Információs Rendszerek Tanszék munkatársa Dr. Göllei Attila segítségét, illetve a tanszék munkatársai által készített berendezést használtuk fel. A készülék a mikrohullámok IF-ban való abszorpciójából származó fázisváltozás mérése alapján működik.

A berendezésben egy magnetron segítségével mikrohullámot bocsátunk át a vizsgált IF mintán állandó hőmérsékleten. A fáziseltolódást az oda-vissza irányú hullámok között 4 db detektor rögzíti és küldi a PC-nek feldolgozásra. Az üres

mintatartóhoz képest érzékelt hullám-eltolódást egy dugattyús léptetőmotor kompenzálja, majd a dugattyú pozíció-különbségével (Δx) arányosítja a dielektromos állandót (ε') a 2-15 egyenlet szerint [102]:

$$\varepsilon' = 1 + \frac{\alpha \lambda^2}{\lambda_T \pi^2 d^2} \operatorname{tg}(\beta \Delta x) \quad (2-15)$$

ahol α a hullámvezetőre jellemző dimenzió (hossz), λ és λ_T a hullámhossz vákuumban és a hullámvezetőben, d a mintatartó átmérője, és $\beta = 2\pi/\lambda_T$. A dielektromos veszteségi tényező továbbá 2-16 szerint határozható meg az 1-es és 3-as detektorok jeleiből adódó U_1/U_3 állóhullám arányból.

$$\varepsilon'' = \frac{\alpha \lambda^2}{\lambda_T \pi^2 d^2} \sqrt{\frac{U_1}{U_3}} \quad (2-16)$$

A fajlagos vezetőképesség (κ) meghatározásához felhasználható a 2-17 egyenlet, feltéve, hogy a dipólus rotáció elhanyagolható az ionvezetéshez képest [103]:

$$\varepsilon'' = \frac{\kappa}{\varepsilon_0 \omega} \quad (2-17)$$

ahol ε_0 a vákuum permittivitása, ω pedig az alkalmazott hullám körfrekvenciája. Meghatározható továbbá a dielektrikumra egy ún. veszteség tangens - $\operatorname{tg}(\delta)$ -, amely a dielektrikumok osztályozására is alkalmas (2-18 egyenlet).

$$\operatorname{tg}(\delta) = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \quad (2-18)$$

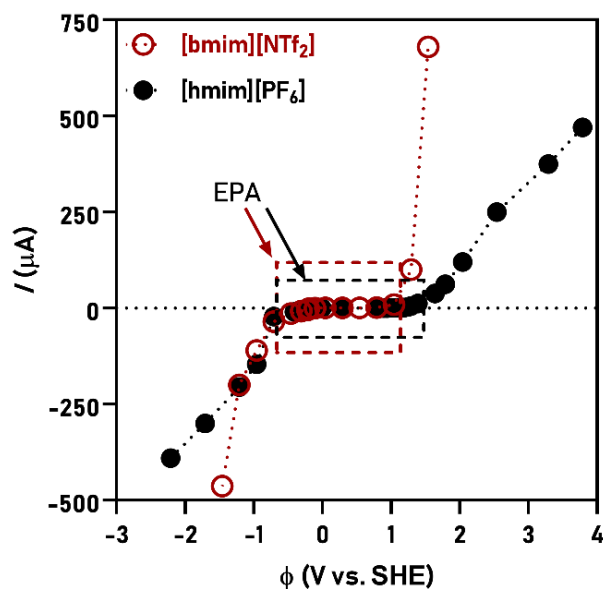
3. Eredmények és értékelésük

3.1 Membránkészítés eredményei

A kísérletes munka első részében az ionos folyadékmembránok elkészítése volt a feladat. Ezt három fő paraméter határozza meg: a támasztórétegnek használt membrán típusa, tulajdonságai, a megfelelő ionos folyadékok használata, valamint a membránkészítés módja.

3.1.1 Támasztóréteges ionos folyadékmembránok jellemzése

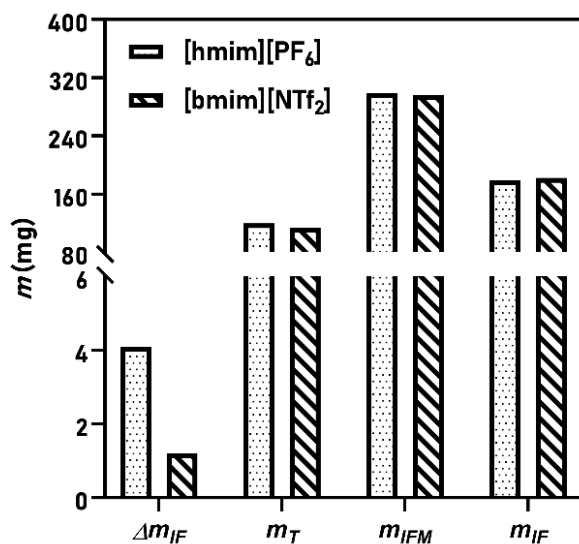
Az IF-okkal szemben támasztott követelmények közé tartozik, hogy – mivel elektrokémiai rendszerekben kerülnek felhasználásra – az előforduló potenciáltartományokban elektrokémiailag stabilak maradjanak, ne menjen végbe rajtuk redukció/oxidáció. Ennek vizsgálatára az elektrokémiai potenciálablak (EPA) meghatározása szolgál, melyet a két IF esetén rögzítettünk (3.1.1 ábra).



3.1.1 ábra – [bmim][NTf₂] és [hmim][PF₆] ionos folyadékok elektrokémiai stabilitásvizsgálata

Megfigyelhető, hogy mindkét IF egy hozzávetőlegesen 2 V széles potenciálablakon belül stabil maradt. Negatív tartományban egységesen -0,7 V (vs. SHE) értéknél folyt áram a rendszerben, míg pozitív tartományban a [bmim][NTf₂] esetén +1,25 V (vs. SHE), [hmim][PF₆] esetén pedig +1,5 V (vs. SHE) volt a felső határ. Ezek alapján az IF-ok várhatóan stabilak maradnak a BER-ben is, mivel a működési potenciálok e tartományon belül alakulnak. Továbbá a különböző elektrokémiai mérés technikák sem eredményeznek ezt meghaladó elektródpotenciálokat. Így az IF feltehetően nem szenved redox átalakulást sem a membránban, sem abból kioldódva az elektródfelületen.

Az IFM-ok elkészítése során a kezdetben fehér membránok fokozatosan áttetszővé váltak az IF-al való érintkezés után. Az elkészült membránok vastagságát analóg mikrométerrel lemérve rendre $d = 115-117 \mu\text{m}$ értéket kaptunk, az IF típusától függetlenül. A kísérletek e fázisában a tömegmérés az egyik legfontosabb eljárás, ez alapján megtudhatjuk nemcsak azt, hogy mekkora az elkészült membrán tömege és a rögzített IF mennyisége, de azt is, hogy az előkezelés (vákuumozás) során mennyi szennyező (főként víz) távozott az IF-okból. A mérések eredményét a 3.1.2 ábra foglalja össze.



3.1.2 ábra – Ionos folyadék szennyezők, támasztóréteg, elkészült ionos folyadékmembrán és rögzített ionos folyadék tömegei [hmim][PF₆] és [bmim][NTf₂] esetében

Az adatok alapján három megállapítást tehetünk. Egyrészt a Δm_{IF} tömegcsökkenés az IF előkezelése során arányos a két anion eltérő higroszkóposságával, a $[PF_6]^-$ anionos IF-ból több mint 3-szoros vízmennyiség volt eltávolítható. Ezzel kapcsolatban az is megjegyzendő, hogy ez a mennyiség $[hmim][PF_6]$ és $[bmim][NTf_2]$ esetében a kezelt IF össztömegének 0,17 és 0,05 %-a, tehát rendkívül alacsony értékről beszélünk. Másfelől az elkészült IFM és rögzített IF tömegek alakulása azt mutatta, hogy a megkötött IF mennyisége független volt az ionos folyadék típusától. A kész, 4,5 cm átmérőjű membránok tömege ~ 300 mg volt mindkét IF esetében. Harmadrészt pedig megállapítható, hogy a membránok felületre vonatkoztatott IF-tartalma ($11-11,5$ mg cm^{-2}) jól illeszkedik az irodalmi adatokhoz [57,59].

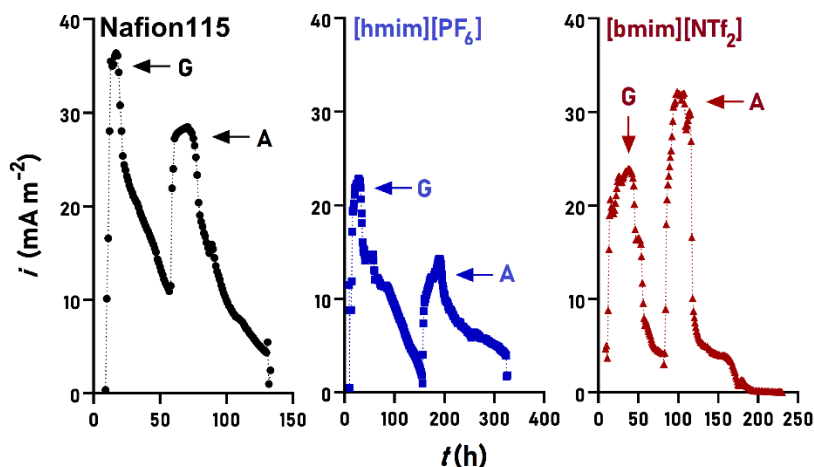
3.2 Alkalmazás mikrobiális üzemanyagcellában (I.)

Csekély számban ugyan, de elérhető tudományos közlemények IFM-ok MÜC-ban való felhasználásának témakörében. Mindössze egy kutatócsoport foglalkozott behatóbban a kérdéskörrel a Cartagena-i Egyetemen, s itt is elsősorban polimer inklúziós membránok formájában használták fel az ionos folyadékokat a katód felületére rétegezve egykamrás MÜC-ban [60,104,105]. Munkáikban a főbb IF-ok többek között metil-trioctil-ammónium, 1-alkil-3-metilimidazólium tributil-metil-foszfónium és triizobutil-metil-foszfónium kationokból, valamint klorid, tetrafluoroborát, hexafluorofoszfát, bisz-trifluorometil-szulfonil-imid, tozilát és metilszulfát anionokból épültek fel. Az eredmények érdekesek és olvasottak, a MÜC rendszerek fejlesztésének egy előremutató irányzatához tették le az alapot. Éppen ezért kiemelten fontos az alapvető MÜC változók és az IF kapcsolatát a rendszerhatékonyság és anyagtranszfer szempontjából is mélyebben megvizsgálni.

3.2.1 Szubsztrát típus hatása és polarizációs analízis

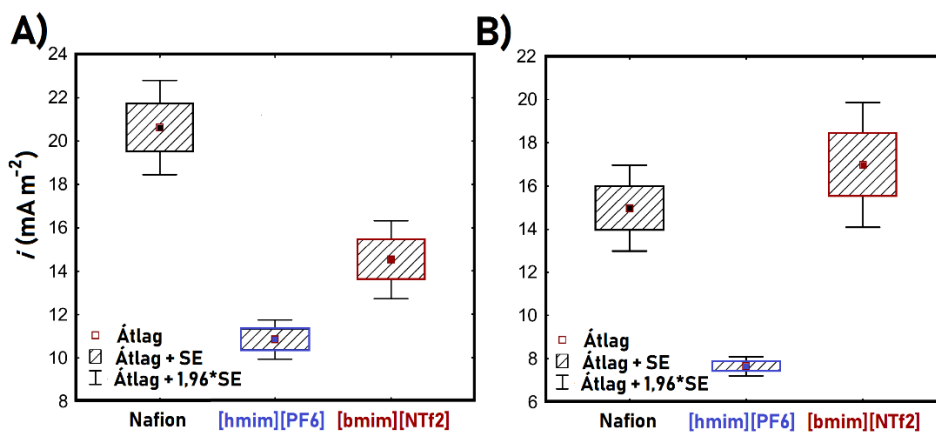
Az első kísérletekben a kialakult biofilm szubsztrát-lebontási tulajdonságait vizsgáltuk különböző szubsztrátok és membránok jelenlétében. A két legalapvetőbb szubsztrát, acetát és glükóz került felhasználásra 5 mM (acetát) és 2,5 mM (glükóz) koncentrációban. A glükóz esetében lassabb lebontást feltételezünk, így a kisebb koncentrációval megelőzhetjük a nemkívánatos veszteségeket, továbbá a két szubsztrátnál kapott áramgörbék műveleti ideje is hasonló lesz. E feltételezés az alkalmazott koncentrációk esetében valóban teljesül (3.2.1 ábra).

Mind glükóz, mind acetát esetében egyértelmű áramsűrűség csúcsok adódtak, melyek közül legmagasabb csúcsértéket a Nafion-MÜC ($36,5 \text{ mA m}^{-2}$) és a [bmim][NTf₂]-MÜC (32 mA m^{-2}) produkált glükóz, illetve acetát mellett (3.2.1 ábra). A [hmim][PF₆]-MÜC esetében elnyúlóbb, hosszabb lecsengésű csúcsokat rögzítettünk, 23 mA m^{-2} (glükóz) és 15 mA m^{-2} (acetát) csúcsáramsűrűségek mellett.



3.2.1. ábra – Glükóz és acetát mellett kapott MÜC áramgörbék különböző membránok esetében

Az áramtermelési tendenciák közt tapasztalt különbségek statisztikai értelmezéséhez az egytényezős varianciaanalízis jó alapot biztosít. Az áramsűrűség görbék elezése megmutatta, hogy glükóz esetén a Nafion-MÜC átlagos áramsűrűsége ($20,6 \text{ mA m}^{-2}$) szignifikánsan nagyobb volt ($p \ll 0,05$) a másik két membránnal üzemelő MÜC-höz képest ($10,8 \text{ mA m}^{-2}$ és $14,5 \text{ mA m}^{-2}$ [hmim][PF₆]-MÜC és [bmim][NTf₂]-MÜC esetében) (3.2.2 ábra). Acetát esetében ugyanakkor az átlagos lefutást tekintve is a [bmim][NTf₂]-MÜC teljesített legjobban ($i_{\text{átlag}} = 17 \text{ mA m}^{-2}$). A Nafion-MÜC átlagos áramsűrűség értéke ezt követte 15 mA m^{-2} értékkel, szignifikáns különbség ugyanakkor nem volt kimutatható ($p = 0,245$). A [hmim][PF₆]-MÜC $7,7 \text{ mA m}^{-2}$ nagyságú átlagos áramtermelése szignifikánsan elmaradt a másik két membránhoz képest ($p \ll 0,05$).



3.2.2. ábra – Áramgörbék statisztikai elemzése glükóz (A) és acetát (B) esetében

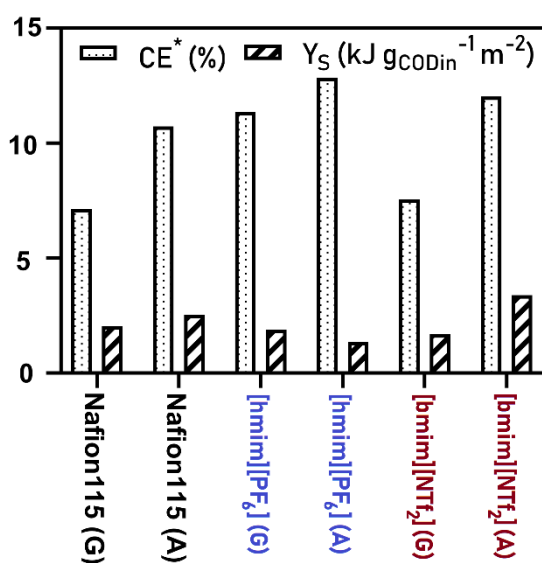
Hasonló MÜC rendszerek irodalmi adataival összevetve a főbb elektromos mutatókat (3.1 táblázat) azt tapasztaljuk, hogy az eredmények nagyságrendileg megfelelnek az egyéb kutatásokban közölt értékeknek. Az eltéréseknél azt is figyelembe kell vennünk, hogy az egyes rendszerek jelentősen eltérhetnek több tekintetben, mint például a geometriai paraméterek, működtetési mód, szubsztrát koncentrációk, inokulum, stb.

3.1 táblázat – Áram- és teljesítménysűrűség értékek irodalmi összehasonlítása

Membrán	Specifikáció	i (mA m ⁻²)	P_d (mW m ⁻²)	P_d^* (mW m ⁻³)	Ref.
Nafion	5 mM acetát, <i>G. sulfurreducens</i>	1,17- 5,93	0,257- 1,175	-	[106]
Nafion	10 mM glükóz, grafit anód, <i>R. ferrireducens</i>	28-74	5,1-13,5	-	[107]
GEFC perfluoroszulfonsav membrán (Nafion analóg)	20 mM acetát	140	59	-	[108]
	10 mM glükóz	110	43	-	
Nafion	0,1-0,5 mM glükóz	200-320	2-5,1	-	[109]
	1 mM acetát	170	1,45	-	
Nafion	árpafeldolgozási szennyvíz,	-	-	115	[59]
[omim][NTf ₂] IFM		-	-	61	
[omim][PF ₆] IFM	1,17 g _{KOI} L ⁻¹	-	-	200	
Nafion	5 mM acetát	28,5	0,52	60,2	jelen munka
	2,5 mM glükóz	36,4	0,85	98,7	
[hmim][PF ₆] IFM	5 mM acetát	14,3	0,13	32,3	
	2,5 mM glükóz	22,9	0,33	38,8	
[bmim][NTf ₂] IFM	5 mM acetát	32,3	0,67	77,2	
	2,5 mM glükóz	23,9	0,37	42,6	

* az anolit térfogatára vonatkoztatva

Mivel az eredmények viszonylag jól illeszkednek az irodalmi adatokhoz, így megállapíthatjuk, hogy rendszerünk működőképes volt, s a kapott értékek – előzetes optimalizálás hiányában – kielégítőek. Az áramsűrűség görbék maximális és átlagértékei alapján, noha a cellák pillanatnyi energiatermelési kinetikájára következtethetünk, a cellahatékonyság jellemzéséhez i értékeinek műveleti idő szerinti lefutását (integrálját) szükséges figyelembe vennünk. E hatékonysági mutatók tekintetében az IFM-ok szintén jól teljesítettek a MÜC-ban. A töltéskinyerési hatások mindkét szubsztrát esetén magasabbak voltak az IFM-ok esetében, mint Nafion használata mellett (3.2.3 ábra).

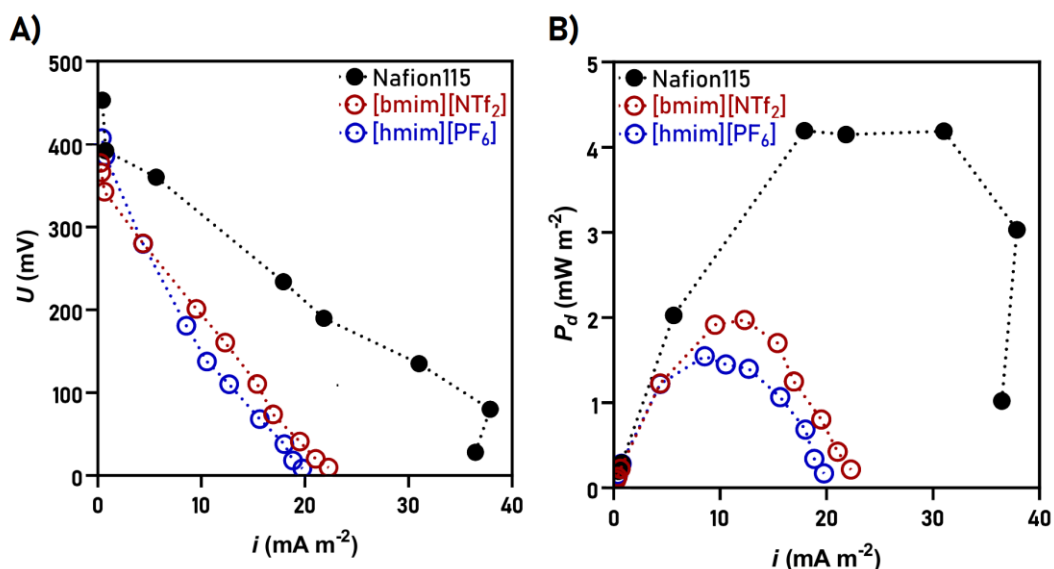


3.2.3. ábra – Glükóz és acetát mellett kapott MÜC hatékonysági mutatók különböző membránok esetében

A legmagasabb értéket a [hmim][PF₆]-MÜC produkálta acetát mellett, szám szerint 12,85 %-ot, míg a [bmim][NTf₂]-MÜC szorosan mögötte végzett 12,02 %-kal. A legalacsonyabb értéket a Nafion-MÜC mutatta (7,12 %) glükóz esetében. Az energia kihozatal már kissé árnyaltabb képet mutatott (3.2.3 ábra), a legnagyobb kihozatal azonban itt is acetát mellett adódott (3,39 kJ g_{KOI}⁻¹ m⁻², [bmim][NTf₂]-MÜC).

A tapasztalt különbségek feltárása érdekében érdemes megvizsgálni a cellák polarizációs tulajdonságait is. Ez a viszonylag egyszerű módszer alkalmas a MÜC belső ellenállásának meghatározására a külső áramkörben adott tartományban változtatott ellenállás mellett mért feszültségek rögzítésével. Esetünkben azt tapasztaltuk, hogy mind a polarizációs áramsűrűség, mind a teljesítménysűrűség

jelentősen nagyobbak mutatkozott a Nafion membránt alkalmazó cella esetében (3.2.4.A-B ábra). Nafion esetében a maximális teljesítménysűrűség $P_d = 4,2 \text{ mW m}^{-2}$ értéknek adódott, míg a [hmim][PF₆]-MÜC és [bmim][NTf₂]-MÜC $P_d \approx 1,4$ és $2,0 \text{ mW m}^{-2}$ körül teljesített. Ennek eredményeképpen a belső ellenállások is arányosan alakultak: Nafion esetében $R_b = 1,32 \text{ k}\Omega$, [hmim][PF₆]-MÜC és [bmim][NTf₂]-MÜC esetében pedig $R_b = 2,71 \text{ k}\Omega$ és $2,5 \text{ k}\Omega$.



3.2.4 ábra - MÜC polarizációs (A) és teljesítménysűrűség görbék különböző membránok esetében ($c_{Ac} = 5 \text{ mM}$ betáplálás maximális áramtermelés szakaszában mérve)

A bemutatott – acetát bioelektrokémiai oxidációja mellett mért – polarizációs görbék, noha rendkívül praktikusak a belső ellenállás meghatározásához, egy dolgot nem magyaráznak meg maradéktalanul: a két IFM esetében tapasztalt különbségeket. A MÜC belső ellenállása a két IFM mellett kvázi egyformának adódott, míg az előzőekben látható volt, hogy a [bmim][NTf₂]-MÜC jóval nagyobb energia kihazatalt és csúcsáramokat mutatott acetát mellett. Annak kiderítésére, hogy az áramsűrűség csúcsoknál tapasztalt különbségek ténylegesen az IF-ok közti különbségekre vezethetők-e vissza, egy IF nélküli, egyszerű PVDF membrán is tesztelésre került MÜC-ben polarizációs mérés céljából. Ennek eredménye jelentősen nagyobb belső ellenállást mutatott ($R_b = 4,56 \text{ k}\Omega$), mely közvetve alátámasztja az IF-ok szerepét.

Mivel a polarizációs mérések segítségével a két IFM-MÜC között tapasztalt különbségek nem magyarázhatók közvetlenül, így az IF-ok mélyrehatóbb vizsgálata következett. A fajlagos vezetőképességek meghatározását az IF-ok dielektromos tulajdonságainak mérésén keresztül valósítottuk meg. Röviden összefoglalva a dielektromos permittivitás (ϵ) leírja a kapcsolatot a dielektrikumban külső elektromos mező - és az így kialakuló töltéseloszlás - hatására bekövetkező töltésmozgás között (3-1 egyenlet) [103]:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3-1)$$

ahol j az imaginárius egység ($j = \sqrt{-1}$).

A mérések eredményei azt mutatták, hogy az ionos folyadékok között lényeges eltérés van a fajlagos vezetőképességüket tekintve, valamint a [bmim][NTf₂] a veszteség tangens alapján 'jobb' dielektrikum a [hmim][PF₆]-hoz képest (3.2 táblázat). Ez alapján elmondható, hogy a két IFM-MÜC mutatói közt tapasztalt különbségek arányosak az IF-ok fajlagos vezetőképességeinek eltéréseivel.

3.2 táblázat - Polarizációs és dielektromos permittivitás mérések eredményei

Membrán	MÜC tulajdonságok		IF tulajdonságok	
	R_b (k Ω)	R^2 (-)	$tg(\delta)$ (-)	κ (mS cm ⁻¹)
Nafion115	1,32	0,974	-	-
[hmim][PF ₆]	2,50	0,976	0,0319	0,218
[bmim][NTf ₂]	2,71	0,963	0,345	2,835
PVDF	4,56	0,975	-	-

A vezetőképesség értékeket irodalmi adatokkal összevetve jó egyezést tapasztaltunk. Li és mtsai [110] mérései alapján [hmim][PF₆] ionos folyadék fajlagos vezetőképessége szobahőmérsékleten $\kappa = 0,388$ mS cm⁻¹, ami viszonylag közel van a mérési eredményeinkhez (0,218 mS cm⁻¹). Az eltérés a két adat között valószínűleg annak a következménye, hogy a kísérleteinkben a homogén hőmérséklet biztosítása nehézkes volt az alacsony térfogatok miatt. Tekintve, hogy a [PF₆]⁻ -tartalmú IF-ok hővezetőképessége magasabb az [NTf₂]-típusú IF-okhoz képest [111], a vezetőképességre [hmim][PF₆] esetében e módszerrel feltehetően felébecsült értéket kaptunk. A [bmim][NTf₂] IF-ra a mérés jól visszaadja az irodalmi adatokat [112,113]. A két IF fajlagos vezetőképessége – legalábbis azok egymáshoz képesti alakulása – az IF-ok fizikai-kémiai tulajdonságait is figyelembe

véve a vártak szerint adódott. Ennek egyik legfontosabb paramétere a z IF-ok reológiája, elsősorban a viszkozitás és a moláris vezetőképesség kapcsolata, melyre fordított arányosság feltételezhető a Walden-szabály értelmében (3-2 egyenlet) [114]. A [bmim][NTf₂] esetében tapasztalt nagyobb κ ilyen értelemben tehát – az IF kisebb viszkozitása miatt – megalapozott. Továbbá a rövidebb kation-lánchossz is ezt a tendenciát erősíti a [hmim][PF₆]-al szemben [115].

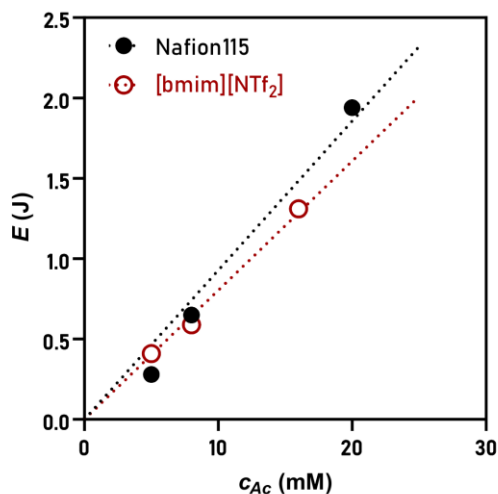
$$\Lambda^0 = \frac{\text{konst.}}{r\eta} \quad (3-2)$$

3.2.2 Szubsztrát koncentráció hatása

Amennyiben az alkalmazott IF ionvezető tulajdonsága meghatározza az adott membránnal üzemelő MÜC hatékonyságát, úgy közvetlenül felvetődik a szubsztrát koncentráció kérdése is, hiszen a lebontott szubsztrát mennyiségével arányosan változik a cellareakció végbemeneteléhez a membránon keresztül transzportálandó töltések száma is. Ezen aspektus vizsgálatára Nafion115 és [bmim][NTf₂] membránokkal felszerelt és acetáttal üzemelő cellák kerültek összeállításra, mivel (i) e két membrán használata mellett a MÜC áramtermelési kinetikája nagyon hasonló volt, (ii) a [bmim][NTf₂] vezetőképessége jóval nagyobbak adódott a [hmim][PF₆]-hoz képest, valamint (iii) acetát használatával magasabb töltéskinyerési hatások voltak elérhető. A beállított kezdeti acetát koncentrációk Nafion115 esetén $c_{Ac} = 5-8-20$ mM, míg [bmim][NTf₂] membrán esetén $c_{Ac} = 5-8-16$ mM voltak. Ezen értékek jól lefedik azt a tartományt, melynek vizsgálata az irodalomban is ajánlott [116–118]. Megjegyzendő, hogy az IFM-MÜC kezdeti eredményeinél már látható volt, hogy Y_S és v_E a vizsgált tartományban nem függ c_{Ac} -tól, így a műveleti idő csökkentésére a Nafion-nál használt 20 mM-os maximális acetát koncentráció helyett alacsonyabb, 16 mM-os értéket alkalmaztunk.

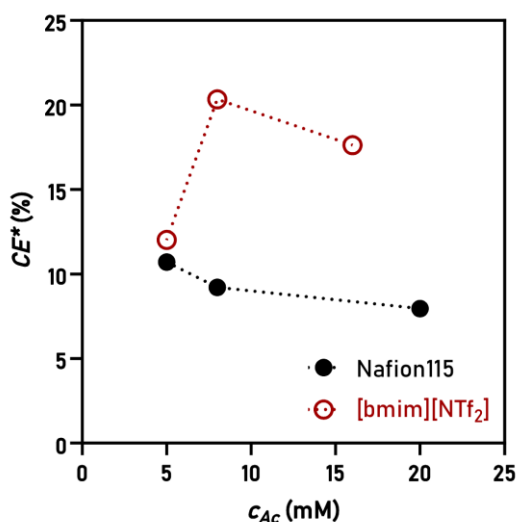
Első körben érdemes ellenőrizni, hogy a kiválasztott szubsztrát koncentráció tartományban van-e arányos kapcsolat a betáplálás és a kinyerhető energia között. Ha megvizsgáljuk a különböző membránokkal üzemelő cellák eredményeit, azt tapasztaljuk, hogy lineáris összefüggés van az acetát koncentráció és a kumulált energia között, tehát a kijelölt tartomány mindkét membrán esetén megfelelő az analízisre, más szóval a telítési tartomány alatt vagyunk (3.2.5 ábra). Amennyiben

tovább növelnék a szubsztrát koncentrációját, egy adott érték felett E értéke már nem függene c_{Ac} -tól (telítési tartomány), ez esetben pedig a koncentráció-függés vizsgálata nem lenne releváns.



3.2.5 ábra - Kumulált energia alakulása a betáplált acetát koncentráció függvényében

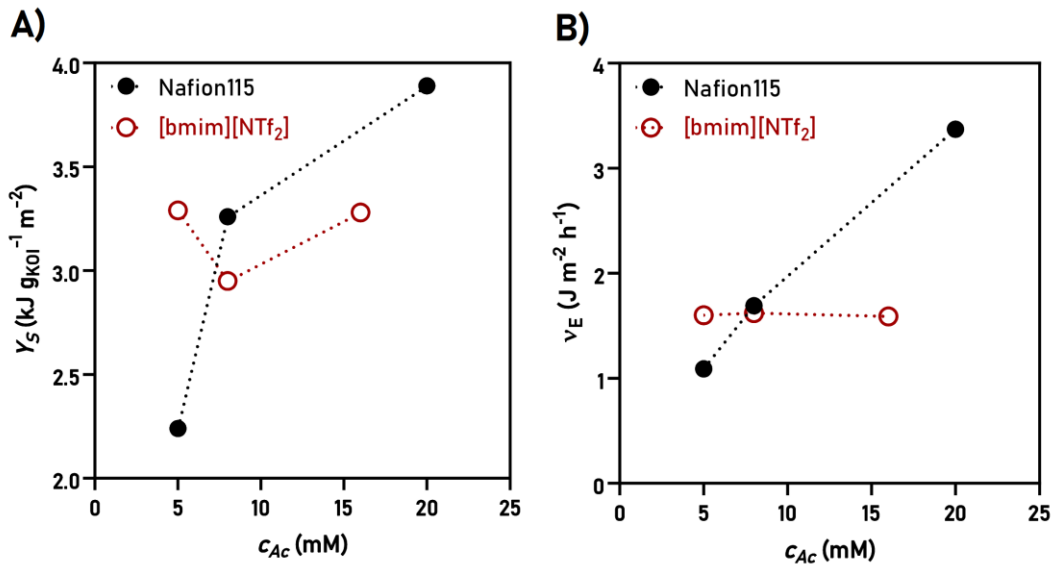
A fajlagos mennyiségek tekintetében a töltéskinyerési hatások érdekes eredményeket szolgáltat. Látható, hogy a $c_{Ac} = 5$ mM koncentrációnál a két MÜC hasonló CE^* értékeket produkált ($CE^* \approx 11-12\%$), majd növelve a koncentrációt a Nafion-MÜC fokozatosan csökkenő tendenciát mutat, szemben a [bmim][NTf₂]-MÜC-al, ahol a nagyobb koncentrációknál az 5 mM-nál kapott értékhez képest jobb hatások volt elérhető (3.2.6 ábra).



3.2.6 ábra - Töltéskinyerési hatások alakulása a betáplált acetát koncentráció függvényében

A jelenségre kézenfekvő magyarázat, hogy a Nafion esetében, noha a csúcsáramok nagyobbak voltak, az áramtermelési fázisok jóval rövidebbnek adódtak, mint az IFM esetében, ahol alacsonyabb értéken ugyan, de hosszabb műveleti idővel történt az áramtermelés. A Nafion esetében a csökkenő tendenciának több oka is lehet, mint például (i) az intenzív áramtermelés miatt az anód környezetében felhalmozódó protonok miatti EAB-gátlás, (ii) a nagyobb szubsztrát koncentráció és a telített EAB-metabolizmus miatti jelentősebb szubsztrátvesztés a membránon keresztül vagy akár (iii) nagyobb koncentrációknál a hosszabb műveleti idő miatt jelentősebb oxigén mennyiség permeációja a katódtérből az anódtérbe, ezúton preferáltabb elektron akceptor (valamint potenciális inhibitor) megjelenése. Az első eset a mért pH változások alapján nem valószínű, az anódtérben 6,5 alatti végső pH értéket nem tapasztaltunk ekkora áramtermelés mellett (rendre pH = 6,5-6,8 között adódtak membrántól függetlenül). Továbbá a [bmim][NTf₂] alkalmazásakor a töltéskinyerési hatások minden koncentrációnál legalább azonos, vagy nagyobb értékű volt a Nafion-hoz képest. A másik két aspektus azonban mindenképpen további figyelmet érdemel.

A következőkben célszerű tanulmányozni az energiatermelés hatékonyságát, illetve annak kinetikáját is. Az energia kihozatalát tekintve a 3.2.5 ábra tanulsága alapján a CE^* értékekhez képest más tendenciát várunk, hiszen Y_S számításánál a nagyobb áramerősség értékek preferáltak (négyzetes függés). A számítások igazolják is ezt, hiszen a Nafion-MÜC valóban egy szélesebb skálán növekvő $c_{Ac} - Y_S$ összefüggést mutat a [bmim][NTf₂]-MÜC-al szemben (3.2.7.A ábra). Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy alacsony szubsztrát koncentrációnál a [bmim][NTf₂]-MÜC jóval nagyobb energia kihozatalt produkált, nagyobb koncentrációknál pedig adott szóráson belül tartotta ezt az értéket. Erre magyarázatot ad az energiatermelési sebesség alakulása (3.2.7.B ábra), ahol egyértelműen látszik, hogy a [bmim][NTf₂] esetében v_E - azaz az energiatermelés kinetikája - telítésben van, nem függ a szubsztrát koncentrációjától, míg Nafion esetében még nem érte el a telítést.



3.2.7 ábra - Energia kihozatal (A) és energiatermelési sebesség (B) a betáplált acetát koncentráció függvényében

Összességében tehát elmondható, hogy alacsony szubsztrát koncentráció mellett a [bmim][NTf₂] membrán használata gyorsabb energiatermelési kinetikával nagyobb energia kihozatalt eredményezett, mindezt a Nafion-MÜC-al azonos töltéskinyerési hatásokkal. Növelve a szubsztrát koncentrációt a Nafion használata magasabb energia kihozatalt és energiatermelési sebességet eredményezhet, de ennek – feltehetően a membránon keresztüli anyagtranszport következtében – a töltéskinyerési hatások csökkenése az ára. Az optimális eredő hatékonyságot tehát a [bmim][NTf₂] membrán és $c_{Ac} = 5$ mM használata mellett biztosíthatjuk.

3.3 Ionos folyadékmembránok anyagtranszport folyamatai

Egy membrán elsődleges feladata minden esetben a permszelektív szeparáció biztosítása különböző fázisok között. A membránnal érintkező fázisok lehetnek nagyon egyszerűek, alacsony számú permeáló komponenssel (pl. hidrogén üzemanyagcella), illetve igen összetettek is. A MÜC rendszerek esetében ez utóbbi eset áll fenn. Számolnunk kell egyrészt az anolit egy részét alkotó - általában szennyvíz eredetű - inokulum, valamint a szubsztrátok ionos és nem-ionos komponenseivel, másrészt pedig a gyakran alkalmazott pufferek (zömében foszfát pufferoldat) ionjaival. A legfontosabb permeáló komponensek, melyeket célszerű számba venni kétkamrás MÜC esetében, töltéssel rendelkező komponensek - proton, kationok (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), anionok (OH^- , CH_3COO^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , Cl^-), oldott oxigén, illetve a víz. Ezek közül is kiemelt szerepet tölt be a protonok, az oxigén és az acetát, mint elterjedten alkalmazott szubsztrát membránon keresztüli anyagtranszportja, hiszen az a MÜC hatékonyságát közvetlenül meghatározza.

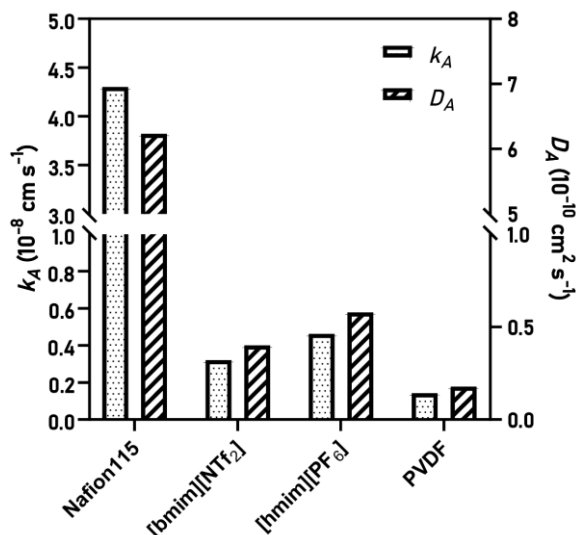
3.3.1 Acetát, mint szubsztrát permeációja

Az acetát permeációjának vizsgálata azért bír hangsúlyos szereppel, mert egyrészt a katódtérbe való transzportja által csökken az EAB számára elérhető tápanyag mennyisége, s ezáltal a MÜC fajlagos mutatói is (CE^* , Y_S). Másfelől pedig a szerves anyagok hatással lehetnek a katódpotenciálra, ezáltal közvetve az ORR hatékonyságára, mely negatívan befolyásolhatja a hatásfokot. Továbbá a katólitban a szervesanyag jelenléte a mikrobiológiai szennyezők megjelenésének is kedvezhet. Sokszor ez az aspektus fel sem merül az általános MÜC témakörök taglalásakor, hiszen a leggyakrabban alkalmazott protoncserélő membránok használata, mint hivatkozási pont, mellőzi az acetát – és egyéb szerves anionok – permeációját. Viszont a valóságban e membránok permszelektivitása, noha magas, mégis számottevő nem-ideális vonással rendelkeznek.

Kim és mtsai [100] több típusú ioncserélő és pórusos membrán acetát-permeációs viselkedését vizsgálta MÜC kutatások részeként. Eredményeikben egyértelmű volt az acetát anyagtranszfer jelenléte Nafion117, CMI-7000 proton- és

kationszelektív membránokon keresztül. Ráadásul a Nafion esetében tapasztaltak nagyobb acetát átadási tényezőt ($k_A = 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$) a CMI-7000 kationcserélő membránhoz képest ($k_A = 1,42 \cdot 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$).

Méréseink eredménye igazolta az acetát transzportját Nafion membránon keresztül, mely jól visszaadta az irodalmi k_A és D_A értékeket (3.3.1 ábra). Továbbá az is megállapítható, hogy mindkét alkalmazott ionos folyadék, valamint a PVDF membrán is jóval kisebb acetát átadást mutatott a Nafion-hoz képest (3.3.1 ábra). A [bmim][NTf₂] membránhoz képest átlagosan 13,4-szer, míg a [hmim][PF₆] membránhoz képest 9,3-szor nagyobb acetát átadási tényezők adódtak a Nafion esetében. Ez a megfigyelés rendkívül előnyös az IFM-ok alkalmazását tekintve, továbbá részben alátámasztja a töltéskinyerési hatások kapcsán bemutatott érvelést.



3.3.1 ábra - Acetát átadási tényező és diffúziós állandó különböző membránokra

Az IFM-ok alacsony k_A és D_A értékeinek hátterében több dolog is állhat. Egy értelemszerűen adódó szempont lehet az acetát megoszlása az anolit és az IF, mint egymással nem elegyedő fázisok között. Korábbi tanulmányokból az derül ki, hogy rövid szénatomláncú szerves savak és savmaradékok [NTf₂]⁻ és [PF₆]⁻ típusú IF-ok és víz közti megoszlása csekély, azaz az acetát a vizes fázisban maradási preferálja. Ráadásul az IF-al való acetát extrakciós munkákból kiderült, hogy a folyamat elsősorban – az IF anion koordinációs képességén túl – a kation erős hidrofobicitásától függ, a [bmim]⁺ és [hmim]⁺ kationok viszont nem kifejezetten ebbe a kategóriába tartoznak [119,120]. Továbbá az ionos folyadékok magasabb

viszkozitása, illetve az ionos folyadékban belüli kedvezőbb elektrosztatikus és szterikus kölcsönhatások is szerepet játszhatnak a kisebb mértékű acetát transzportban. Nafion esetében szintén elektrosztatikus kölcsönhatások - illetve azok erősségének változása - a levalószínűbb okozója az acetát permeációjának, ugyanis a Nafion-ban lévő (hidrofil funkciós csoportokat összekötő) vizes mikrokörnyezetbe jutó töltéssemleges komponensek részben leárnyékolhatják a membránban rögzített $R-SO_3^-$ csoportok és a transzportálódó CH_3COO^- ionok közötti elektrosztatikus taszítást [121]. A PVDF esetében tapasztalt értékek pedig magyarázhatók azzal, hogy a hidrofób membránban nagy számban vannak jelen a gázfázissal kitöltött - ezáltal 'vak' - pórusok, melyek a transzport szempontjából semlegesek.

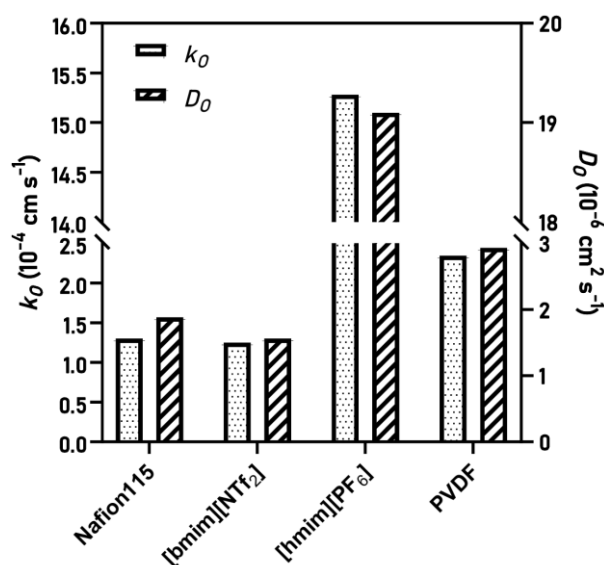
Az eredmények alapján egyértelműen látszik, hogy az alkalmazott IF-ok az acetát transzportja - s így a MÜC eredő hatékonysága - szempontjából kedvezőbb elektrolit tulajdonságokkal bírnak a Nafion-hoz képest. A továbbiakban érdemes megvizsgálni egy másik fontos reaktánst, mely közvetlen hatással van CE^* értékére, ez pedig nem más, mint az oldott oxigén.

3.3.2 Oxigéntranszfer jellemzése

Az oxigén szerepe egy- és kétkamrás, elektrolitba merülő és légkatódos MÜC rendszerek esetén is kiemelt fontosságú. Permeációja a katód felől az anód felé – egyéb katódos reagens hiányában – elkerülhetetlen velejárója a MÜC működésének. Negatív hatását a cella hatékonyságára úgy fejt ki, hogy (i) az anódnál hatékonyabb elektron akceptorként viselkedik, (ii) csökkenti az obligát és fakultatív anaerob mikrobák elektrokatalitikus aktivitását, illetve (iii) kevert kultúrák rendszerekben indukálhatja a membrán anód felőli oldalán a *biofouling* megjelenését. Éppen ezért a membrán nélkül üzemelő cellák általában kerülendők, s érdemesebb megfizetni a nagyobb töltéskinyerési hatásfok árát a membrán miatti megnövekedett belső ellenálláson és a sajátos töltéstranszfer okozta anolit-katolit pH-eltolódáson keresztül.

Több ízben vizsgálták korábban az oxigén permeációját Nafion-on keresztül két vizes fázis között, melynek eredménye általában számottevő k_o értéket mutatott, $1,3 - 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ tartományban [41,100]. Ez az érték elegendő ahhoz, hogy a membrán anód oldali felületén aerob sejtekből és EPS-ből álló biofouling réteg

jelenjen meg, ahogy az nemrég publikált tanulmányainkból is kiderült [38,122]. Méréseink eredményei szerint a Nafion oxigén átadási tényezője valóban $k_O = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ -nak adódott, míg [bmim][NTf₂] IFM esetében valamivel alacsonyabb érték volt elérhető ($k_O = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) (4.3.2 ábra). A [hmim][PF₆] IFM viszont jelentősen permeábilisabb volt az oxigénre nézve ($k_O = 15,28 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$), a szimpla PVDF membrán pedig mérsékelt értéket ($k_O = 2,34 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) mutatott (3.3.2 ábra).



3.3.2 ábra - Oxigén átadási tényező és diffúziós állandó különböző membránokra

Az IF-ok alapvetően alacsony O₂ oldhatósággal jellemezhetők, noha a két alkalmazott IF tekintetében nincs konszenzus az irodalmi forrásokban, melynek oka a – főként szimulációs kísérletekből – rendelkezésre álló adatok ambivalens jellege [123–125]. Kijelenthető azonban, hogy a [NTf₂]⁻ anion és a [hmim]⁺ kation várhatóan kedvez az oxigén beoldódásának. Ugyanakkor, amennyiben ezek az oldhatóságok valóban csekélyek, akkor a köztük lévő minimális eltérések nem magyarázzák az IF-ok k_O és D_O mért értékei közti különbséget.

Onnan célszerű megközelíteni a kérdést, hogy a Nafion, [bmim][NTf₂] IFM és a PVDF membránok mind egy nagyságrenddel alacsonyabb mértékű oxigén transzfert mutattak a [hmim][PF₆] IFM-hoz képest. Tehát a [hmim][PF₆] valamilyen tulajdonsága miatt – feltehetően az anyagtranszport mechanizmusaira visszavezethetően – eltérő viselkedést mutat. Az irodalmi O₂ oldhatósági adatokból való kiindulás nem vezet eredményre a fent említett okokból kifolyólag. Viszont

elképzelhető olyan eset, amely során nem magán a [hmim][PF₆] fázison keresztül permeál nagyobb mértékű oxigén, hanem egy, az IF-al heterogén keveréket alkotó, oxigént az IF-nál nagyobb mértékben oldó fázissal, praktikusán vízzel. Ennek gyanúja megalapozott, hiszen a [PF₆]⁻ anionnal és imidazólium kationnal rendelkező ionos folyadékoknál korábban megfigyelték, hogy egy kritikus koncentrációt elérve a vizes fázis – így vele együtt az oldott komponensek – dinamikus klaszterek formájában konstans permeációra képes (hasonlóan a fordított ozmózisnál és egyéb ioncsere folyamatokban használt homogén membránokhoz) [77,126]. [NTf₂]⁻ esetében az eredő IF hidrofobicitás nagyobb, így kevésbé jellemző ez a jelenség. Ilyen jellegű eltérés könnyen magyarázhatja a kiugró k_O / D_O értékeket [hmim][PF₆] IFM esetében.

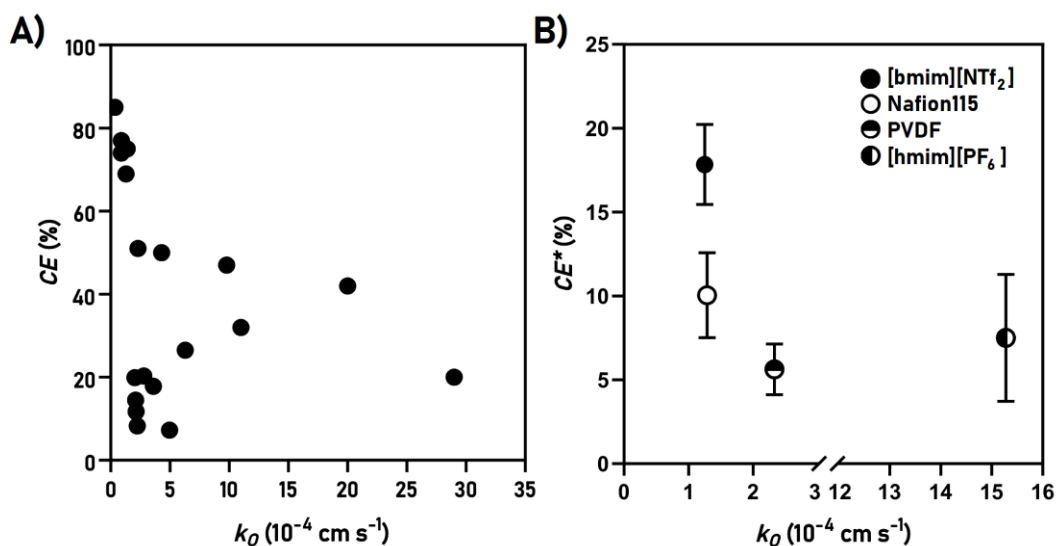
Az oxigéntranszfer kapcsán egy további megfigyelés is kifejtést érdemel: a k_O értékek és a MŰC hatékonysága közti kapcsolat vizsgálata. Noha több MŰC-ban alkalmazott membránra elérhető k_O adatok az irodalomban, a cellahatékonyság függését e paramétertől részleteiben nem ismert. Ezért egy adatbázist állítottunk össze olyan publikációk alapján, melyben a cellák hatásfoka (általában coulombikus hatásfok formájában, CE) és a használt membránok oxigén átadási tényezői is ismertek (3.3 táblázat).

3.3 táblázat - Cellahatékonyág és oxigéntranszfer adatok különböző MÜC rendszerekre

Membrán	d (cm)	k_o (10^{-4} cm s $^{-1}$)	CE (%)	Specifikáció (MÜC típus / anód / szubsztrát)	Hiv.
Nafion	0,0175	2,3	51 ± 5	SC /	[127]
SPSEBS	0,018	0,359	85 ± 7	szénszövet / szennyvíz	
Nafion	0,0191	2,8	20,3	DC / szénfilc- acél / 0,5 mM acetát	[41]
Nafion	0,019	2,05	19,9	légkatódos SC	[128]
UFM-10k	0,04	2,24	8,3	/ szénpapír /	
UFM-5k	0,04	2,14	11,7	100-300 mg l $^{-1}$	
UFM-1k	0,04	2,11	14,5	kongó vörös,	
MFM	0,02	4,98	7,25	500 mg _{KOI} l $^{-1}$ glükóz	
Nafion	0,019	1,3	69	DC / szénpapír / 20 mM acetát	[100]
AEM	0,046	0,94	54 - 72		
CEM	0,046	0,94	41 - 54		
UFM-1k	0,0265	0,41	38 - 49		
Nafion	0,019	4,3	50 ± 3,1	DC / szénpapír / 20 mM acetát	[129]
CEM	0,0002	9,8	47 ± 7		
Cellulóz	0,00136	11	32 ± 5		
PP100	0,0045	20	42 ± 2,1		
Nafion	0,019	1,4	74,7 ± 4,6	DC / grafit rúd / 10 mM acetát	[130]
MFM	0,013	5,9	38,5 ± 3,5		
Nafion	0,0145	1,31	10,1 ± 2,3*	DC / szénszövet / 5 mM acetát	Jelen munka
PVDF	0,0125	2,34	5,6 ± 1,5*		
[bmim][NTf $_2$]	0,0115	1,25	17,8 ± 2,4*		
[hmim][PF $_6$]	0,0117	15,28	7,5 ± 3,8*		
Nafion	0,0178	3,6	17,8 ± 4,3	DC / szénfilc / 0,5 mM acetát	[131]
Anodisc CM	0,00635	6,3	26,5 ± 1,9		
J-Cloth	0,03	29	30 ± 10	légkatódos SC / szénszövet / 1 g l $^{-1}$ acetát	[99]
Üvegszál	0,1	0,5	70		

*A csillagozott értékek töltéskinyerési hatásokban értendők. Rövidítések: AEM – anioncserélő membrán; CEM – kationcserélő membrán; CM – kerámia membrán; DC – kétkamrás; MFM – mikroszűrő membrán; PP – polipropilén; SC – egykamrás; SPSEBS – szulfonált poliszitirén-etilén-butilén-poliszitirén kopolimer; UFM – ultraszűrő membrán.

Megállapítható, hogy az adatok viszonylag változatos MÜC rendszerek méréseiből származnak, ennek megfelelően kellően diverz mintahalmazt nyújtanak. Amennyiben eltekintünk az oxigén permeáció mértékét meghatározó komplex összefüggésektől és paraméterektől, és ábrázoljuk a k_O értékek függvényében a coulombikus hatásfokokat, az adatok érdekes eloszlását láthatjuk (3.3.3.A ábra). Az vehető észre, hogy kifejezetten magas hatásfokok csak alacsony k_O értékeknél - ahol az oxigén membránon keresztüli permeációja kisebb mértékű - érhetőek el. Továbbá az ebben a tartományban lévő pontok egy fordítottan arányos összefüggést sejtetnek a k_O és CE között. Nagyobb k_O értékeknél azonban ez a kapcsolat gyengülni látszik, mivel az adatok szerint k_O jelentős növekedése nem okoz arányos csökkenést a coulombikus hatásfokban.



3.3.3 ábra - Az oxigén permeáció hatása a MÜC hatékonyságára különböző membránok esetében. (A): k_O és coulombikus hatásfok kapcsolata irodalmi adatok alapján; (B): töltéskinyerési hatásfok függése k_O értékétől

Tovább erősítik ezt a megfigyelést a jelen munkában vizsgált membránokkal kapott eredmények, melyek hasonló trendet mutattak a k_O - CE^* adatpárokra (3.3.3.B ábra). Az irodalmi adatok és a saját kísérletek tapasztalata alapján azzal a feltételezéssel élhetünk, hogy az oxigén transzport egy szűk, alacsony k_O tartományban (egészen kb. $k_O \approx 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ értékig) szignifikáns hatással van a MÜC hatásfokára (ezt a tartományt nevezhetjük *kinetikus tartomány*-nak), míg ennél nagyobb mértékű oxigén permeáció már nincs további jelentős negatív hatással CE / CE^* értékére. Ez utóbbi akár az oxigén-telítés vagy a transzport -

felhasználódás dinamikus egyensúlyának kialakulásának következménye is lehet (*telítési tartomány*). Ilyen jellegű összefüggést a mi kutatócsoportunk írt le elsőként, jelentősége pedig az, hogy ez alapján az új membránokkal szemben támasztott oxigéntranszfer követelmények a 'minél kisebb, annál jobb' ökölszabály helyett egy ajánlott k_O -tartomány formájában is megfogalmazhatók [132].

Láthattuk, hogy az oxigén transzportja bizonyos esetekben kulcsfontosságú szempont is lehet a MÜC működése során. Nafionhoz képest a [bmim][NTf₂] IFM esetében alacsonyabb k_O érték volt tapasztalható, mely előnyös lehet a felhasználás során. A [hmim][PF₆] mellett tapasztalható fokozottabb oxigén permeáció kérdése, illetve az oxigéntranszfer IF-on keresztüli vízpermeációval való megvalósulása továbbra is nyitott kérdés maradt. Ahogy a következő fejezetben bemutatjuk, érdekes módon éppen a protontranszfer vizsgálata során kapott megerősítést e hipotézis.

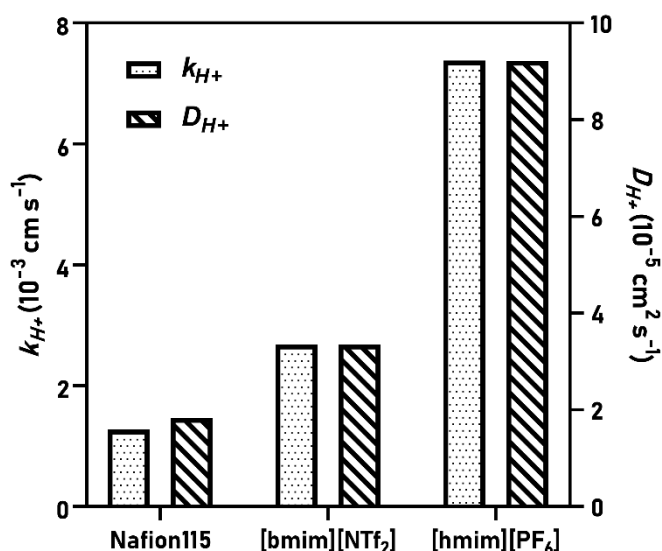
3.3.3 Protontranszfer folyamatok

A protontranszfer a MÜC és egyéb BER technológiák egy igen sokoldalú kérdése. Gyakorlatilag minden alapvető irodalomban a cellák működési sémája szerint a membránon keresztül protonok vándorolnak a katód irányába, ahol oxigénnel és elektronokkal egyesülve víz keletkezik [5,11]. Ugyanakkor valós rendszerekben többnyire nem proton transzportjával megy végbe a töltés kiegyenlítődé, mivel a protonok koncentrációja a szokványos MÜC anolitokban 4-5 nagyságrenddel az egyéb kationok koncentrációja alatt van. Továbbá a katódon semleges közeli pH értékeken víz helyett OH⁻ ionok keletkeznek [29].

Ugyanakkor azt is célszerű figyelembe venni, hogy a kiemelten stabil és hatékony cellákban a stacionárius működés során a protontranszfer valóban meghatározó tényezővé válik. Ennek oka, hogy a permeált kationok koncentrációja a katoliban elér egy olyan értéket, ami felett már energetikailag kedvezőbb a protonok transzfere a további kationok helyett [47]. A probléma az, hogy ekkorra a katolit pH értéke már jelentősen bázikus lehet (pH ≈ 10-13), mely eredő hatása pH egységenként körülbelül 59 mV feszültségvesztés formájában manifesztálódik. Mindazonáltal a megvalósuló protontranszfer elősegíti az EAB hatékony működését is azáltal, hogy az anód lokális környezetének a felhalmozódó protonok

miatti savasodása mérséklődik. Fontos szempont továbbá az is, hogy a vizsgált aprotikus ionos folyadékok esetében a protontranszfer mechanizmusa nem tisztázott, és irodalom sem igazán lelhető fel a témakörben. Ezen okokból kifolyólag a protontranszfer vizsgálata mindenképpen érdekes és ajánlott.

Ennek egy egyszerű és hatékony módja a protonátadási tényezők és diffúziós állandók mérése pH gradiens módszerrel. Méréseink azt mutatták, hogy a k_{H^+} és D_{H^+} értékek is Nafion esetében bizonyultak a legalacsonyabbnak, míg a [bmim][NTf₂] IFM esetében a k_{H^+} a Nafion-hoz képest 2-szer, a D_{H^+} pedig 80 %-kal volt nagyobb. Továbbá a [hmim][PF₆] IFM eredményei jóval meghaladták a többi membránál tapasztalt értékeket (3.3.4 ábra).



3.3.4 ábra - Protonátadási tényező és diffúziós állandó különböző membránokra

Az eredmények alapján több következtetést is levonhatunk. Az egyik az, hogy - számos eddig bemutatott pozitív tulajdonságuk mellett - az IFM-ok hatékonyabb protontranszfert biztosítottak a Nafion-hoz képest. A másik pedig a [hmim][PF₆] IFM esetében tapasztaltakból következik. Ha jobban megvizsgáljuk D_{H^+} értékét ($D_{H^+} = 9,22 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), észrevehető, hogy egészen közel esik a releváns hőfokon vízben mért proton diffúziós állandóhoz ($D_{H^+} = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [133,134]. Ezen kívül, ha az adatok alapján az Einstein-féle diffúziós egyenletet (2-10 egyenlet) felhasználva kiszámítjuk a proton elektromos mobilitását, $\mu_{H^+} = 3,59 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

¹ adódik, mely gyakorlatilag visszaadja a vízben mért értéket ($\mu_{H^+} = 3,62 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [135,136].

Ennek alapján beigazolódni látszik a [hmim][PF₆] esetében tapasztalt magas k_o / D_o értékek magyarázatául szolgáló felvetésünk. Tehát feltehetően – az irodalmi utalásoknak megfelelően [77,126] – a kisebb hidrofobicitású [hmim][PF₆] IF-ban egy adott víztartalom elérése felett vízpermeációval kell számolnunk, mely egyben transzport közege is lesz több fontos komponensnek, például oxigénnek és protonoknak. Ez a jelenség egyébként nem ritka a nem-szelektív, vagy nagy vízfelvételű membrán anyagok témakörében. A 3.4 táblázatban a saját és irodalmi adatokból látszik, hogy a protonoknak ilyen jellegű transzportja a membránok változatos típusainál is megfigyelhető.

3.4 táblázat – Proton átadási és diffúziós tényezők, valamint elektromos mobilitás adatok különböző membránok esetében

Membrán	k_{H^+} ($10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$)	D_{H^+} ($10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	μ_{H^+} ($10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Hiv.
Nafion115	1,27	1,83	0,713	
[bmim][NTf ₂]	2,68	3,35	1,30	Jelen munka
[hmim][PF ₆]	7,38	9,22	3,59	
CMI-7000	2,02	9,29	3,62	
UFM	2,82	9,31	3,63	[56]
SPEEK	4,66	9,32	3,63	
üvegszál	0,94	9,40	3,66	
textil	30,27	9,08	3,54	[99]

A két felhasznált IF használatával MÜC-ban elért eredmények közti különbségek megmutatkoztak a hatásfokon, fajlagos vezetőképességben, oxigénpermeációs tulajdonságban, s megjelent a proton - és víz - transzport aspektusában is. Az adatok alapján azt feltételezhetjük, hogy a [bmim][NTf₂] IF-ban nagyobb hidrofobicitása miatt nem alakulnak ki a [hmim][PF₆]-hoz hasonló dinamikus vízklaszterek, hanem a protontranszfer valamely más mechanizmus útján valósul meg. Azt is kizárhatjuk, hogy az IF-ban kisebb víz-klaszterekkel közlekedik a proton, mivel a mért proton diffuzivitások két nagyságrenddel

nagyobbak, mint a víz diffuzivitása a [bmim][NTf₂]-ben [137]. Kézenfekvő a szerves kation imidazólium-gyűrűjének 2-es pozícióját megvizsgálni, itt ugyanis egy savas proton található, mely elképzelhető, hogy közreműködik a protontranszferben [138,139]. Azonban erre aprotikus IF-ok esetében nem, vagy csak speciális körülmények között van példa. Továbbá [bmim][NTf₂] IF-al végzett deuterio-ecetsav gradiens átadási NMR vizsgálatunk is azt mutatta ki, hogy az imidazólium-gyűrűn nincs H⁺ - D⁺ kicserélődés. Az azonban ismert, hogy aprotikus ionos folyadékokban az ionvándorlás feltehetőleg *vehicle*-mechanizmus útján valósul meg, továbbá [bmim][NTf₂] IF-ban az anizotróp kation-anion struktúra miatt az anionoknak nagy szabad mozgástere alakul ki, s ez feltételezhetően szerepet játszik a protonok IF-ban való transzportjában [73,140,141]. Ennek bizonyítása azonban még további kutatómunkát igényel.

Egy további érdekességre is célszerű rávilágítani. A bemutatott mérési eredmények azon túl, hogy az alkalmazott IF-okban először mutatták be a kedvező protontranszfer lehetőségét, egyben igazolták is az irodalomban már megfigyelt jelenséget, hogy Nafion-ban a víz csatornák geometriája miatt a proton mobilitás a vízben mérthez képest alacsonyabb lehet [142]. Az anyagtranszport vizsgálatokat összegezve tehát megmutattuk, hogy az IFM-ok Nafion-hoz képest kedvezőbb acetát átadással rendelkeznek, illetve láttuk, hogy a [bmim][NTf₂] alacsonyabb oxigén átadást biztosít, ami javítja a MÜC hatékonyságot. Protontranszfer szempontjából pedig mindkét IFM előnyösebb volt a Nafion-nál, s láthattuk, hogy a proton transzportja eltérő a két IF esetén.

3.4 Alkalmazás mikrobiális üzemanyagcellában (II.)

Az előzőekben láthattuk, hogy sikeresen üzemeltethetünk MÜC rendszereket ionos folyadékmembránokkal. Ugyanakkor az is látható volt, hogy a cellák átlagos áram- és teljesítménysűrűségei nem különösebben magasak. A polarizációs görbékről pedig látszott, hogy viszonylag magas belső ellenállás mellett az elérhető OCV érték is az elméletinek körülbelül fele/harmada. Továbbá az alkalmazott cellakonstrukcióban több mérés technika megvalósítása is csak nehezen vagy egyáltalán nem volt kivitelezhető, márpedig a kutatás során ennek igénye felmerült. Ebből kifolyólag esedékes volt egy továbbfejlesztett reaktor kialakítása.

3.4.1 Cellafejlesztés fő irányvonalai

Cél volt, hogy az új rendszerben az elektródok a membránhoz közel és azzal párhuzamosan helyezkedjenek el, mely hatékonyság szempontjából kedvezőbb kialakítás. A legelterjedtebb geometria az úgynevezett H-cella, de ebben az esetben a két cellát összekötő és a membránt tartó köztes rész plusz távolságot jelent az elektródok közt. Ezért korábbi tapasztalatok alapján két egymáshoz simuló félcella adta a reaktor végső formáját. A külön felszerelhető fedlap egyszerűsíti a mintavételezést, betáplálást vagy akár az elektródok eltávolítását. A fedlap kialakítása továbbá lehetővé teszi referencia elektródok könnyű és precíz elhelyezését is. Ezáltal számos mérési technikával tudtuk bővíteni a vizsgálódás körét az IFM-ok területén, s mindemellett a rendszer teljesítménye is növelhető volt.

A korábbi cellához képest több geometriai változtatást is eszközöltünk. Az egyik legfontosabb a membránméret növelése az anód felületéhez képest, melynek lényege, hogy a membrántranszfer minél kevésbé befolyásolja az anódos folyamatok hatékonyságát, egyúttal pedig növeljük a várható teljesítményt [143]. A két konstrukció részletes geometriai paramétereinek összehasonlítását a 3.5 táblázat tartalmazza.

3.5 táblázat – A két alkalmazott MÜC konstrukció geometriai paraméterei

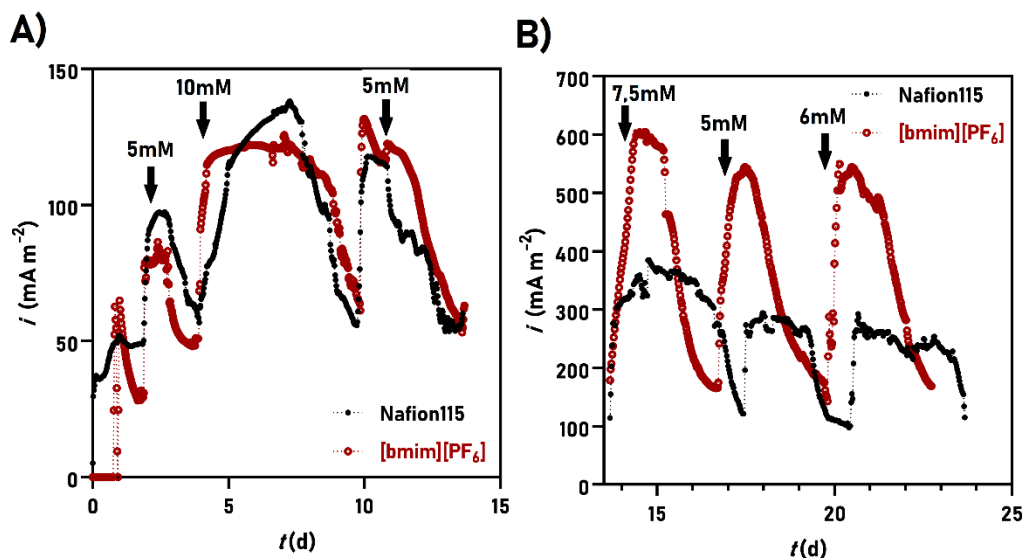
	MÜC I.	MÜC II.
V (cm ³)	60	160
A_{an} (cm ²)	64	26
A_{kat} (cm ²)	64	8
A_M (cm ²)	7	20
d_{an} (mm)	~2	5
A_{an}/V (cm ² cm ⁻³)	~1	0,1625
A_M/V (cm ² cm ⁻³)	0,117	0,125
A_{an}/A_M (cm ² cm ⁻²)	9,142	1,3
anód-membrán táv. (cm)	1-9 (merőleges elhelyezés)	1 (párhuzamos elhelyezés)

Egy további fontos kritérium volt az elektródok elhelyezése a rendszerben. Az első reaktorban a membránnal párhuzamos elhelyezés a henger félcellák mérete miatt csak nagyon kis anódfelületet biztosított volna, ezért vízszintesen lett behelyezve az anód. Ez azért nem feltétlenül előnyös megoldás, mert az anód-membrán távolság (és a két elektród közti távolság) fordítottan arányos a teljesítménnyel [144]. Az anód vastagsága az új elektród anyagnak köszönhetően (szénfilc) növelhető volt, ami az irodalmi adatokból ismerve szintén javítja a rendszer által elérhető teljesítményt [145]. Az új reaktorban a membránfelület-anolit térfogat arányt csak elhanyagolható mértékben változtattuk, így a membrántranszfer folyamatok szempontjából a fajlagos átadási felület a két rendszerben megegyezik. A Pt katalizátort tartalmazó szénpapír az új rendszerben lehetővé tette a katódfelület csökkentését is. Összességében a sokoldalú átalakítás eredményeként hatékonyabb MÜC működést vártunk.

3.4.2 Áramtermelés és töltéskinyerési hatások

A továbbfejlesztett rendszerben első körben arra voltunk kíváncsiak, hogy milyen hatékonyságot érhetünk el Nafion és IFM használatával. Erre a célra ebben a kísérletsorozatban [bmim][PF₆] IF-ot alkalmaztunk, hogy a [PF₆]⁻ aniont tartalmazó membránnál tapasztalt kiemelkedő protonátadási tulajdonságok hatását tovább vizsgáljuk, a kation lánchossz rövidítése pedig a kisebb viszkozitás következtében várhatóan könnyebb membránkészítést tesz lehetővé. A korábban vizsgált $c_{Ac} = 5-20$ mM acetát koncentrációt tovább finomítottuk az alacsonyabb

koncentráció-tartományban, így a vizsgált koncentrációk végül $c_{Ac} = 2, 5, 6, 7,5, 10,$ és 12 mM voltak. Az áramtermelés lefutása a 3.4.1.A-B ábrán látható.

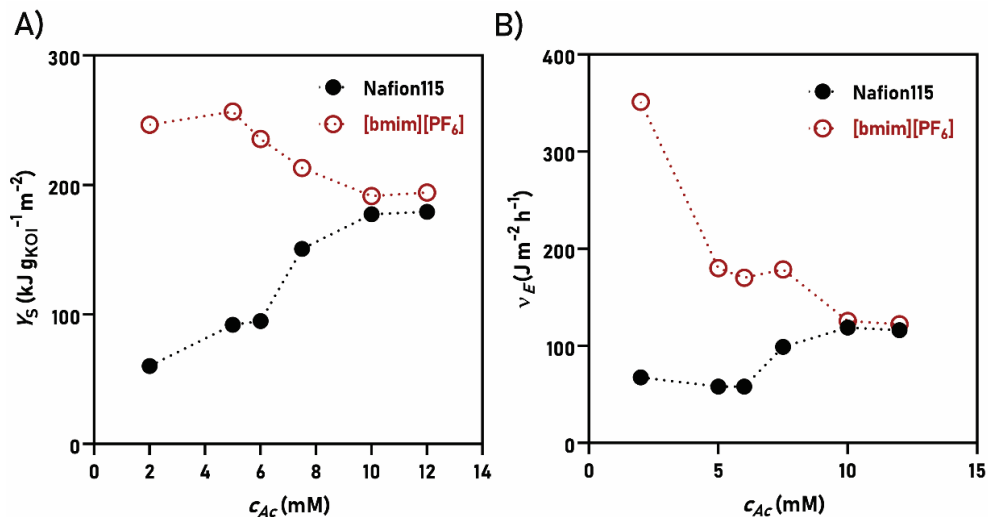


3.4.1 ábra – MÜC áramsűrűség görbék Nafion115 és [bmim][PF₆] membránok esetében különböző acetát koncentrációk mellett (A: $R_k = 1$ k Ω ; B: $R_k = 100$ Ω)

Megfigyelhető, hogy mindkét rendszer a vártak szerint reagált az acetát betáplálásra, prompt áramtermelés volt tapasztalható. A cellák működésének első szakaszában, a külső áramkörben $R_k = 1$ k Ω ellenállást alkalmaztunk, ennek alapja az előző kísérletsorozatban tapasztalt MÜC belső ellenállás értékek 10^3 Ω -os nagyságrendben való változása volt (a maximális teljesítmény pedig $R_k = R_b$ mellett várható). Ennek megfelelően az áramsűrűségek is egy nagyságrenddel nagyobbak, mint a kezdeti kísérletekben tapasztaltuk. A 3.4.1.A ábrán megfigyelhető, hogy a cellák általi áramtermelés első közelítésre igen hasonlóan alakult. Mivel a cellák hatékonyak bizonyultak, és a polarizáció alapján belső ellenállásuk is $R_b \sim 10^2$ Ω értékre csökkent, így a továbbiakban $R_k = 100$ Ω mellett üzemeltek (3.4.1.B ábra). Ebben a szakaszban már jelentős különbségek mutatkoztak a különböző membránnal üzemelő MÜC-ök között. Szembetűnően magasabb átlagos áramsűrűségeket ért el a [bmim][PF₆]-MÜC a Nafion-oshoz képest, a szignifikáns eltérést pedig t-próbával igazoltam ($p \ll 0,05$ adódott mindegyik csúcs esetében a [bmim][PF₆]-MÜC javára). Míg előbbi akár $540-600$ mA m^{-2} csúcstartományban teljesített, addig utóbbi $280-390$ mA m^{-2} tartományban teljesített. Az acetát lebontás műveleti ideje a két rendszerben az áramsűrűség csúcsok alapján minimális

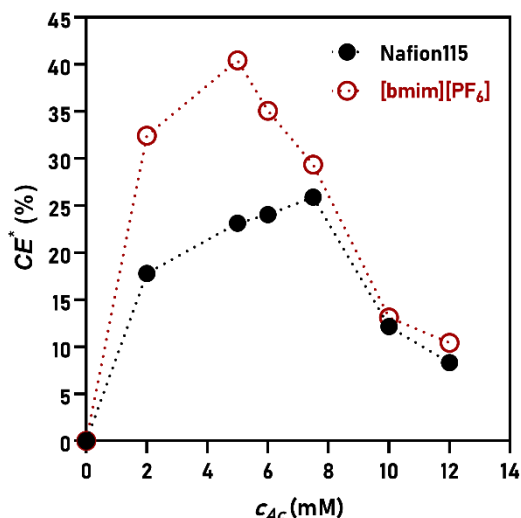
eltéréseket leszámítva hasonló, azaz várhatóan a kinetikai jellegű fajlagos paraméterek közti eltérések a rendszerek teljesítményével arányosak.

A hatékonyság elemzésére célszerű a fajlagos mutatók alakulásának áttekintése. Az energia kihozatal viszonylatában a 3.4.2.A ábra alapján érdekes következtetéseket vonhatunk le. Egyrészt megfigyelhető, hogy az alacsonyabb szubsztrát koncentrációk mellett az IFM-MÜC sokkal hatékonyabbnak bizonyult a Nafion-MÜC értékeihez képest, másrészt pedig az is látszik, hogy az acetát koncentráció növelésével a két rendszer energia kihozatala hasonló értékekhez tart. Az IFM esetében a maximális Y_S a $c_{Ac} = 5$ mM értéknél adódott, míg Nafion alkalmazásával $c_{Ac} = 10$ mM értéktől tapasztalható. Az energiatermelés kinetikája is hasonló trendet mutatott (3.4.2.B ábra), v_E értékei IFM esetében alacsonyabb acetát koncentrációknál jóval nagyobbak voltak a Nafion-hoz képest, míg növelve az acetát koncentrációt, hasonló v_E -t mutatott a két rendszer.



3.4.2 ábra – Energia kihozatal (A) és energiatermelési sebesség (B) a betájtalt acetát koncentráció függvényében

Az itt tapasztaltak összhangban vannak a korábban bemutatottakkal, ahol szintén az IFM ([bmim][NTf₂]) jobb hatékonysága mutatkozott meg $c_{Ac} = 5$ mM mellett. Az is kihangsúlyozandó, hogy a [bmim][PF₆] IFM és az optimalizált cellakonstrukció mellett a vizsgált acetát koncentráció-tartományban mind Y_S , mind pedig v_E tekintetében az IFM-MÜC volt hatékonyabb. Ez jól kivehető a töltéskinyerés lefutásából is (3.4.3 ábra), melyen a finomabb koncentráció-felbontásnak köszönhetően látszik, hogy CE^* az acetát koncentráció függvényében egy maximummal rendelkező görbét követ mindkét rendszerben.



3.4.3 ábra – Töltéskinyerési hatások alakulása a betáplált acetát koncentráció függvényében

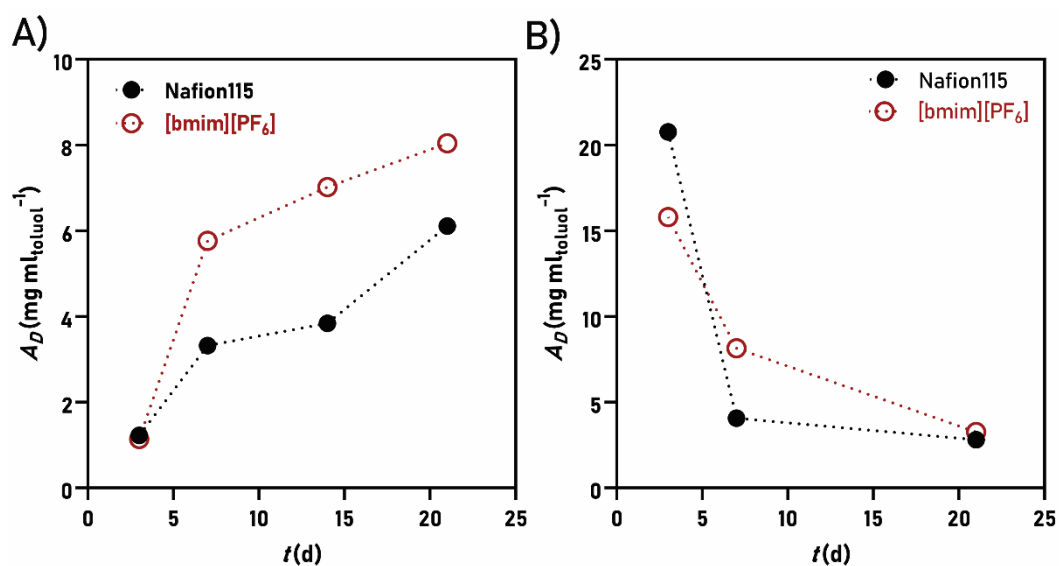
IFM esetében az optimum itt is $c_{Ac} = 5$ mM-nál jelentkezik, míg Nafion-nál $c_{Ac} = 7,5$ mM-nál. Alacsonyabb koncentrációknál az IFM-MÜC töltéskinyerési hatásfoka $CE^* = 30-40$ % tartományban változott, míg a Nafion-MÜC mindössze $CE^* = 17-26$ %-os hatásfokot mutatott. Ez az elért magasabb hatásfok-tartomány egyrészt közvetlen visszaigazolása a cellafejlesztés sikerességének, másrészt jól mutatja, hogy reaktor-technikailag is kedvezőbben működő cellában az IFM használata jelentős hatékonyságnövelést eredményezhet.

3.4.3 Adaptáció követése enzimes és elektrokémiai módszerekkel

Olyan kutatásokban, ahol egy biológiai rendszerben annak valamely abiotikus elemét változtatjuk, a precíz analízis és a megfelelő következtetések levonása érdekében célszerű megvizsgálni a vizsgálat tárgyának (membrán) hatását a biológiai apparátusra (biofilm- és tömbfázisbeli mikrobák az anódtérben). Ahogy láttuk az áramtermelési görbék alapján, a két membránnal működő MÜC között jelentős különbségek adódtak. Megfigyelhettük azt is, hogy a membrán anyagtranszport tulajdonságai ebben nagy szerepet játszottak. Ugyanakkor az a kérdés is felmerül, hogy ez vajon tisztán membrántranszport jellegű hatás, avagy a biológiai aktivitás és működés alapvetően eltérő a két rendszerben (a membrán típusától függetlenül).

Ennek egyik aspektusa a biofilm fejlődésének időbeli nyomonkövetése, melyre számos módszer alkalmazható az elektrokémiai vizsgálatoktól kezdve a molekuláris biológiai eljárásokon keresztül egészen a különböző mikroszkópiás technológiákig. A jelen munkában erre a célra egy közvetlen mintavételen alapuló enzimes módszert választottunk, a dehidrogenáz enzimaktivitás mérését, aminek alapján a mintában a metabolikus aktivitás - és annak változása - egyszerűen követhető. A méréseket az anódfelületi mintákon és a tömbfázisban is elvégeztük, mivel az eredményes biofilmnövesztés velejárója a biofilmben lévő metabolikus aktivitás növekedése, valamint annak párhuzamos csökkenése a tömbfázisban.

A dehidrogenáz enzimaktivitás tesztek eredményeit láthatjuk a 3.4.4.A-B ábrákon. Pontosan a vártaknak megfelelő trendeket kaptunk: az anódfelületen az első 3 hétben vett mintákban folyamatos növekedés tapasztalható A_D értékeiben (3.4.4.A ábra), míg a tömbfázisban a kezdeti magas metabolikus aktivitás fokozatosan csökken egy minimális értékre (3.4.4.B ábra) mindkét rendszer esetében.

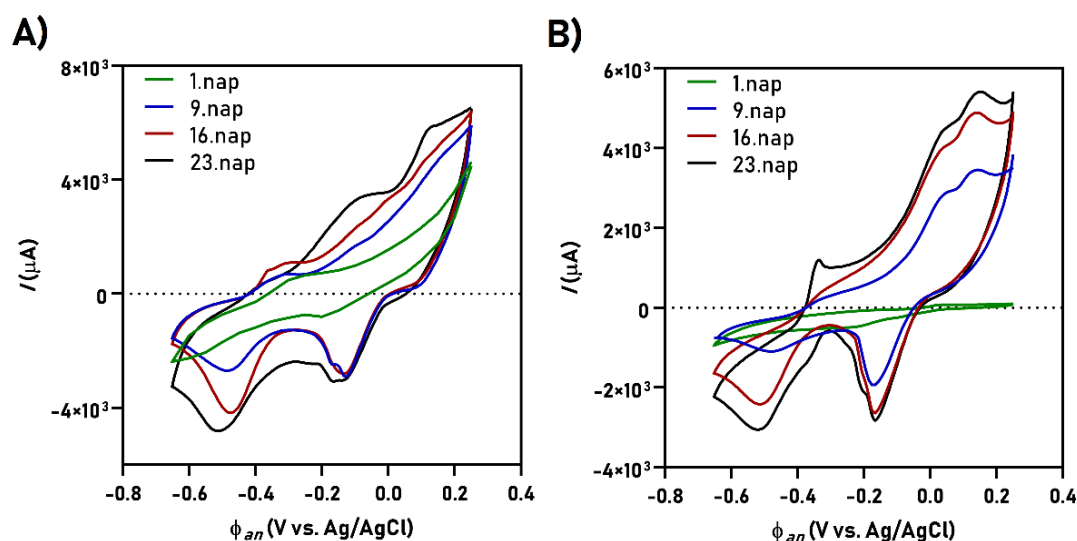


3.4.4 ábra – Dehidrogenáz enzimaktivitás időbeli változása az anódfelületen (A) és a tömbfázisban (B) Nafion115 és [bmim][PF₆] membránok esetében

Ez alapján elmondható, hogy a két rendszerben a sejtek metabolikus aktivitása a biofilmben és a tömbfázisban megegyező lefutást követett, tehát a membránnak nem volt hatása a biológiai folyamatok trendjére - legalábbis azok aktivitását tekintve. A membrán biológiára gyakorolt egyéb hatásainak kizárására érdemes

megválaszolni azt a kérdést, hogy a két rendszerben az anódon ugyanazok a folyamatok mennek-e végbe. Erre standard megoldást jelent a ciklikus voltammetria, mely segítségével feltérképezhetjük az anódon végbemenő redox-aktív folyamatokat.

A mérési eredmények azt mutatták, hogy a két anódfelületi biofilm redox-tulajdonságai is egészen hasonlóak a két membránnal működő rendszerben, mivel a voltammogramokon látható redox csúcsok gyakorlatilag azonos anódpotenciálknál jelentkeztek (3.4.5.A-B ábra).



3.4.5 ábra – Anódos ciklikus voltammogramok időbeli alakulása Nafion115 (A) és [bmim][PF₆] (B) membránok esetében

Az is megfigyelhető továbbá, hogy a biofilmnövekedés során a CV görbék egyre nagyobb csúcsáramokat értek el, ami alátámasztja a dehidrogenáz enzimaktivitás-változásban tapasztalt trendet.

Az IFM-MÜC esetében az első napon kb. -1 mA redukciós csúcsáram figyelhető meg $\phi_{an} = -0,51$ V környékén, majd a 9. napon már oxidációs csúcsok adódtak $\phi_{an} = -0,35$, $+0,03$ és $+0,16$ V-nál 0,25, 2,8 és 3,5 mA csúcsáramokkal. További redukciós csúcsok találhatóak $\phi_{an} = -0,18$ és $-0,47$ V-nál (2, illetve 1 mA csúcsáramokkal). Az előbbi a 23. npra $\phi_{an} = -0,18$ és $-0,2$ V-nál lévő átlapoló csúcsokat foglalt magában, tehát ekkorra már legalább 3 jól elkülöníthető redox rendszer volt az anódokon, mely jól jellemzi a kevert kultúras rendszereket. A Nafion-MÜC esetében minimális eltérésekkel, de hasonló eredményeket kaptunk,

így megállapíthatjuk, hogy a két rendszerben feltehetően ugyanazon folyamatok mentek végbe az anód felületén.

Az anódos folyamatok mechanizmusát tekintve pedig megemlítendő az is, hogy a különböző pásztázási sebességnél felvett CV görbéken kapott csúcsáramok a pásztázási sebesség gyökével voltak arányosak, ami a rendszerben uralkodó diffúziós limitációkra utal [146,147]. Tehát az elektrontranszfer folyamat - legalábbis annak sebességmeghatározó része - az anódon redox mediátor vegyületek közvetítésével mehetett végbe [148]. Erre utal továbbá a több redox rendszer jelenléte a CV görbék alapján, valamint a csúcsáramok potenciál-eltolódása a pásztázási sebesség változtatásával, mely azt jelzi, hogy a rendszert kvázi-reverzibilis és lassú elektrontranszfer jellemzi [149]. Mivel világosan látszik, hogy mindkét rendszerben a növekvő áramtermeléssel párhuzamosan a redox csúcsok területe is változik, így megállapítható, hogy a redox mediátorok az exoelektrogén mikrobák által termelődtek.

Ebben a fejezetben megállapítottuk, hogy a biofilmfejlődés hasonló ütemben történt a két rendszerben, valamint az anódos folyamatok megegyeztek a membrántól függetlenül. Így a tapasztalt különbségek valóban a membrántranszport folyamatok eredményeként adódtak. A következőkben ennek további bemutatására teszünk kísérletet az elektródpotenciálok vizsgálatával.

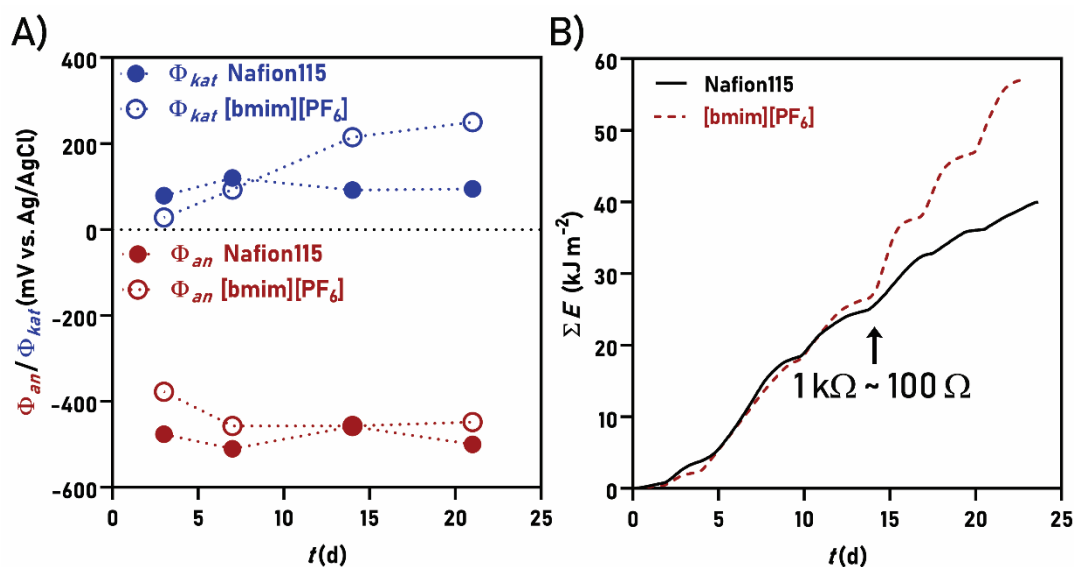
3.4.4 Elektródpotenciálok vizsgálata

A MÜC működése során az elektródpotenciálok alakulása az egyik legfontosabb mutató, mely egyben jelzi is a rendszerben uralkodó hatékonyság-limitáló tényezőket. Az anódpotenciál alapvetően meghatározza a kialakuló és aktív bioelektrokémiai működés módját (mikrobaszelekció a biofilmben, aktív redox rendszerek szabályozása, stb.). Általában két alkalmazott stratégiát használnak az anódpotenciál kezelésére: a szubsztrát-lebontás tulajdonságai és a külső ellenállás mértékének együttes hatására ϕ_{an} értéke beáll egy adott értékre, vagy potenciosztát segítségével ϕ_{an} -t egy fix értéken tartják. Az előbbi technikailag egyszerűbben kivitelezhető, de nagyobb szabadsági fokot biztosító módszer, míg az utóbbi a bevitt - szabályozáshoz szükséges - többletenergia árán jól reprodukálható biofilmnövesztésnek, és ezzel alapvetően kevésbé diverz rendszerek kialakításának

kedvez. A membránon végbemenő transzportfolyamatok ϕ_{an} tekintetében is kritikusak lehetnek, elég a H^+ /kationok egymáshoz képesti permeációjára vagy az oxigéntranszferre gondolni.

A katódpotenciálokat általában nem szabályozzák külön a MÜC rendszerekben, mivel viszonylag egyszerűen leírható reduktív folyamatok mennek végbe a katódon. Ennek ellenére – főként O_2 -reduktív katódreakció esetén – általában az tapasztalható, hogy az elméletileg várt katódpotenciál értékhez képest a valós potenciálok jóval alacsonyabbak, a $pH = 7$ mellett várható $+0,805$ V (vs. SHE) helyett sokszor csak $+0,1-0,2$ V (vs. SHE) érhető el. A ϕ_{kat} alakulását a katalizátor tulajdonsága és a reaktánsok koncentrációja mellett jelentős mértékben a membránon keresztüli transzportfolyamatok szabják meg.

Mindezek fényében mérési eredményeink érdekes következtetésre vezetnek. Ahogy a 3.4.6.A ábrán látható, a cellák teljes működése során az anódpotenciálok mindkét membrán alkalmazásával egészen hasonló értékeket vettek fel. Noha a jelen kísérletekben az anód potenciálja nem volt szabályozva, a kapott adatok igazolják, hogy az anódos folyamatok között nem volt különbség a két rendszerben.



3.4.6 ábra – MÜC elektródpotenciálok időbeli változása (A) és kumulált energiatermelése (B) Nafion115 és [bmim][PF₆] membránok esetében

A katódpotenciálok vizsgálata azonban már más eredményre vezet. Noha ϕ_{kat} kezdetben igen közel esett egymáshoz mindkét membrán esetében, az idő előrehaladtával a [bmim][PF₆]-MÜC jelentősen magasabb katódpotenciállal

rendelkezett a Nafion-MÜC-hoz képest (3.4.6.A ábra). Míg Nafion alkalmazásával ϕ_{kat} a harmadik napon mért +79 mV (vs. Ag/AgCl) értékről a 3. hét végére +93 mV (vs. Ag/AgCl)-ra nőtt, addig a [bmim][PF₆]-MÜC esetében +250 mV (vs. Ag/AgCl) potenciált is elért. Ez számottevő különbség, ha figyelembe vesszük a várható elméleti ϕ_{kat} értéket, melyhez viszonyítva a Nafion-MÜC esetében 502 mV, IFM-MÜC esetében pedig 345 mV katódos veszteség volt tapasztalható. Az is megfigyelhető, hogy a katódpotenciálok közti jelentősebb különbségek megjelenése arányos az energiatermelés hatékonyságával (3.4.6.B ábra).

Tekintve, hogy a két rendszerben az anódos folyamatok egyformák, amint azt megmutattuk, illetve, hogy a membránt leszámítva minden egyéb MÜC paraméter azonos, megállapíthatjuk, hogy a katódpotenciálok - és így a teljesítmény - különbségei a membránon keresztül végbemenő transzportfolyamatokra vezethetők vissza. A bemutatott anyagtranszport folyamatok sajátosságaival együttesen a jelen adatok egyértelműen alátámasztják az alkalmazott IFM-ok pozitív hatását a MÜC hatékonyságára. Mivel láthattuk, hogy a rendszerekben jelentős veszteségek léphetnek fel, továbbá ez csökkenthető IFM használatával, így a következőkben célszerű e veszteségeket konkretizálni és számszerűsíteni.

3.4.5 A belső ellenállás és komponenseinek jellemzése

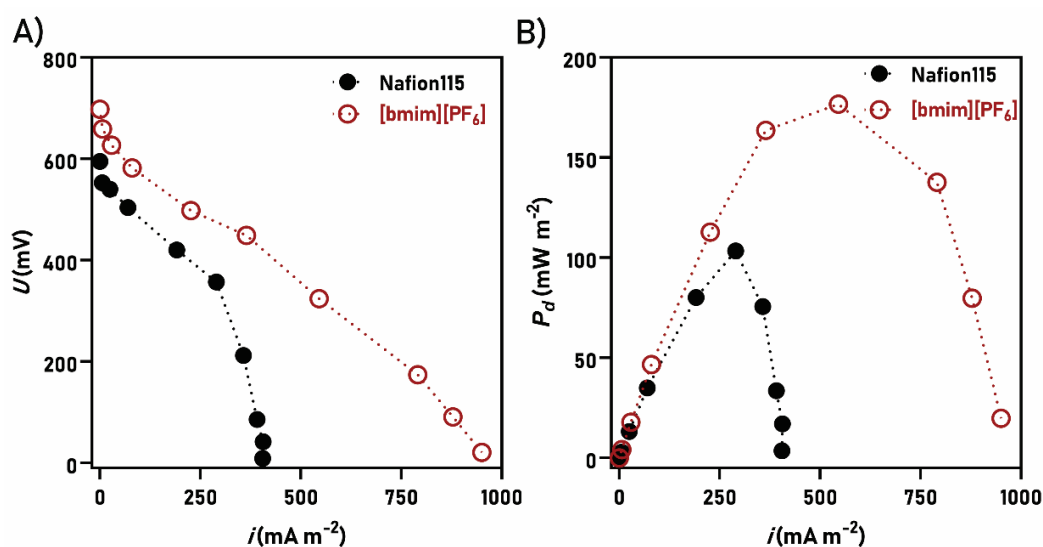
A belső ellenállás a MÜC rendszerek egyik legalapvetőbb jellemzője. Ahogy láthattuk, a cellák belső ellenállása a 10³ nagyságrendben mozgott. Az új rendszertől alapvetően alacsonyabb értéket várunk, valamint a cella optimalizálása után elképzelhető az is, hogy R_b és a maximális P_d meghatározásán túl további információk is levonhatók lesznek a polarizációs mérések alapján.

A teljes cellapolarizáció a 6., 14. és 21. napon lett elvégezve, s az volt tapasztalható, hogy az IFM-MÜC általában nagyobb teljesítménysűrűséget és alacsonyabb belső ellenállást produkált (3.6 táblázat).

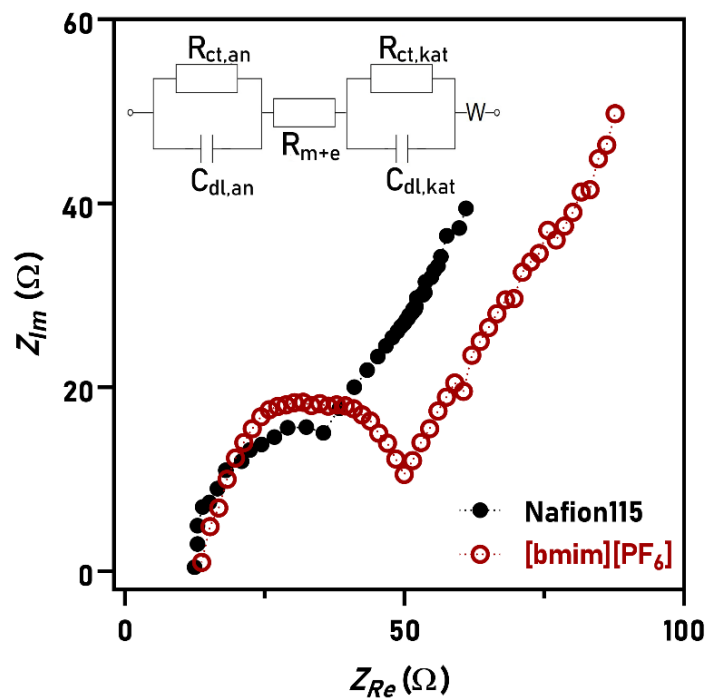
3.6 táblázat – Belső ellenállás, maximális polarizációs áram- és teljesítménysűrűség értékek alakulása

idő (nap)	Nafion-MÜC			[bmim][PF ₆]-MÜC		
	R_b (Ω)	i_{max} (mA m ⁻²)	P_d (mW m ⁻²)	R_b (Ω)	i_{max} (mA m ⁻²)	P_d (mW m ⁻²)
6.	789	280	78	581	208	40
14.	302	564	99	253	841	191
21.	303	406	103	268	950	177

A cellafejlesztés láthatóan meghozta a hatását, hiszen R_b értéke minden esetben kisebb volt, mint a korábbiakban. A második hétre mindkét cellában jelentősen csökkent a belső ellenállás a kiindulásihoz képest, ami a sikeres adaptáció jele is. A helyzet ezután nem változott jelentősen, a Nafion- és IFM-MÜC végül $R_b = 303 \Omega$ és 268Ω érték környékén állandósult. Maga az ellenállás értékek közti különbség nem is annyira szembeötlő, viszont az áram- és teljesítménysűrűség adatok már annál inkább. A Nafion-MÜC $i = 280\text{-}564 \text{ mA m}^{-2}$ tartományban érte el a maximális polarizációs áramsűrűségét, míg a [bmim][PF₆]-MÜC megközelítette az 1 A m^{-2} értéket. A Nafion-MÜC $P_d = 103 \text{ mW m}^{-2}$ maximális teljesítménysűrűségét $i = 290 \text{ mA m}^{-2}$ mellett adta le, az IFM-MÜC esetében pedig a maximális $P_d = 191 \text{ mW m}^{-2}$ közel kétszer akkora, $i = 566 \text{ mA m}^{-2}$ mellett volt elérhető. Ez a jelentős különbség tovább részletezhető, ha figyelembe vesszük a polarizációs- és teljesítménysűrűség görbék alakját (3.4.7.A-B ábra).

**3.4.7 ábra** – MÜC polarizációs (A) és teljesítménysűrűség (B) görbék Nafion115 és [bmim][PF₆] membránok esetében

Az ábrákon jól látható, hogy a [bmim][PF₆]-MÜC által elérhető OCV jóval magasabb, közel 700 mV, Nafion-MÜC esetében ez az érték csak 600 mV. Az aktivációs veszteségek a nagy ellenállások mellett hasonló áramsűrűség- és feszültség-tartományban változnak a két rendszerben, ami a cellák már bemutatott, hasonló töltésátlépési karakterisztikájából következik. Az aktivációs polarizáció szakaszában nagyjából $\eta_{akt} = 100-120$ mV veszteséget szenved mindkét MÜC. Az ohmikus szakasz meredekebb és szűkebb áramsűrűség-tartományban tapasztalható a Nafion-MÜC esetén, valamint az is megfigyelhető, hogy a koncentrációs túlfeszültségek itt nagyobbak ($\eta_{konc} \approx 380$ mV), a feszültség meredeken csökken a növekvő áramsűrűséggel (ugyanakkor teljesítmény 'overshoot' egyik rendszerben sem jelentkezett). A polarizációs görbék azt vetítik előre, hogy az anyagtranszferrel kapcsolatos veszteség a legszámottevőbb a cellákban. Ennek számszerűsítése céljából kételektrodos EIS méréseket végeztünk a rendszerekben a 21. napos polarizációs mérést követően. A kapott Nyquist-diagramok a 3.4.8 ábrán láthatók.



3.4.8 ábra – Különböző membránnal üzemelő cellák Nyquist-diagramjai és ekvivalens áramkörü modellje

Az impedancia spektrumokon jól kivehetők a különböző frekvencia-tartományokra jellemző folyamatok és impedanciáik. A teljes belső ellenállás felbontható komponenseire a 3-2 egyenlet szerint.

$$R_b = R_{m+e} + R_{ct} + R_d \quad (3-2)$$

A nagy frekvenciánál mért értékek alapján az ohmikus ellenállás (R_{m+e}) hasonló a két rendszerben, míg töltéstranszfer ellenállás (R_{ct}) már jobban eltér, a [bmim][PF₆]-MÜC esetén valamivel magasabb. Az illesztés eredményeit a korábban mért teljes belső ellenállással összevetve, valamint a diffúziós ellenállást (R_d) ezek ismeretében megbecsülve, a belső ellenállás és annak komponensei a következőképpen alakultak (3.7 táblázat).

3.7 táblázat – Belső ellenállás komponensei az egyes rendszerekben

Cella	R_b (Ω)	R_{m+e} (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_d (Ω)
Nafion-MÜC	302 ± 17	12,4 ± 1,9	35,7 ± 11,1	253,9 ± 4
IFM-MÜC	268 ± 11	13,7 ± 0,9	41,1 ± 7,3	213,2 ± 2,8

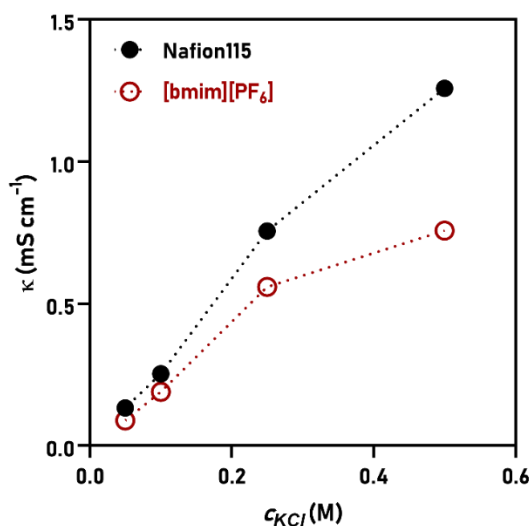
Ahogy azt a polarizációs görbék is elővetítették, a rendszerekben a diffúziós ellenállások domináltak, 84 és 79 %-át tették ki a Nafion- és [bmim][PF₆]-MÜC-ban. Míg az ohmikus és töltésátlépési tagok – ha kicsivel is, de – a [bmim][PF₆]-MÜC-ban voltak nagyobbak, addig a diffúziós veszteségek közel 20 %-kal voltak csökkenthetők az IFM segítségével Nafion-hoz képest. Ez arányban van a katódpotenciáloknál tapasztalt különbségekkel is, tehát összességében elmondható, hogy a nagyobb hatékonyság háttérében jelentős szerepet játszottak a kedvezőbb anyagtranszport tulajdonságok.

3.4.6 Membrán vezetőképesség és ellenion transzportszámok

Ioncserélő membránok esetében általában az alapvető információk közt szerepel a DC vezetőképesség, jellemzően 0,5 M-os NaCl vagy KCl oldatban mérve. Ugyanakkor a MÜC rendszerek területén ez sokszor félrevezető adat, mivel ilyen koncentrációk nem gyakoriak a bioelektrokémiai rendszerekben. Márpedig a vezetőképesség jelentősen alacsonyabb lehet csökkentve az elektrolit

koncentrációt. Éppen ezért a MÜC számára fejlesztett membránoknak vezetőképesség szempontjából is meg kell felelniük az egyéb, hatékony ioncserélő membránok által diktált mércének.

A vezetőképesség mérésére viszonylag egyszerű és hatékony technika a kronopotenciometriás meghatározás, mely során 5 elektród (3 referencia elektród, valamint egy munka és egy segédelektrod) és egy potenciosztát/galvanosztát segítségével a membránon folyó áramerősséget precízen szabályozhatjuk. A vizsgált áramerősség tartományt célszerű a bioelektrokémiai rendszerekben általában érvényes nagyságrendben tartani, mely esetünkben 10^{-3} -1 mA cm⁻² volt a membránfelületre vonatkoztatva. Az elektrolit a standard méréseknél is használt KCl volt, melynek koncentrációi $c_{KCl} = 0,05$ -0,5 M voltak. A kapott eredmények a 3.4.9 ábrán láthatók.

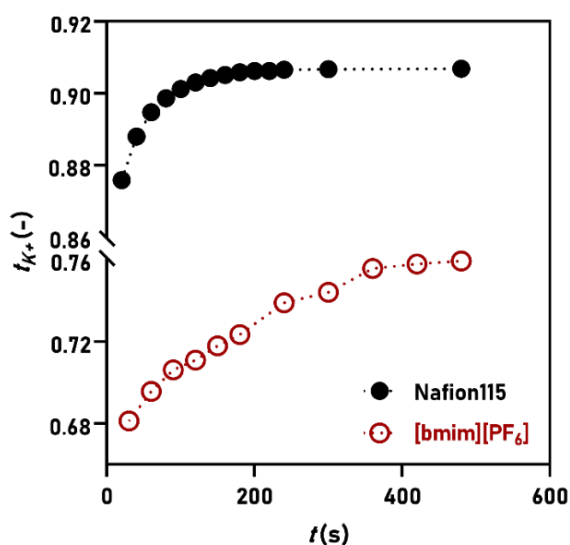


3.4.9 ábra – Vezetőképesség változása az elektrolit koncentráció függvényében Nafion115 és [bmim][PF₆] membránok esetében

Megfigyelhetjük, hogy amennyiben a standard mérési pontot ($c_{KCl} = 0,5$ M) vesszük tekintetbe, úgy kifejezetten jelentős eltérés van a két membrán vezetőképessége között, a Nafion-é kb. 40 %-kal nagyobb. Ugyanakkor csökkentve a koncentrációt a MÜC-ban jellemzőbb értékek irányába, az eltérés is csökken, és – noha a Nafion vezetőképessége végig magasabb – azt mondhatjuk, hogy a [bmim][PF₆] IFM összehasonlítható a Nafion-nal κ tekintetében. Ez a következtetés továbbá összhangban van az ismertetett R_{m+e} értékekkel, ahol láttuk, hogy a két

rendszer hasonló impedanciát mutat nagy frekvenciáknál, minimális különbséggel a Nafion javára.

Amennyiben az IFM vezetőképessége összemérhető a Nafion-éval alacsony elektrolit koncentrációnál, érdemes azt is megvizsgálni, hogy a főbb ellenionokra nézve a transzportszámok hogyan alakulnak. Ennek szerepe azért lehet fontos, mert láthattuk korábban, hogy az IFM esetében főleg a kedvezőbb anyagtranszport tulajdonságok számlájára írható a hatékonyabb cellaműködés. Mint tudjuk, a Nafion számára kifejezetten kedvezőtlen a MŰC rendszerekben alkalmazott anolitok összetétele, és zömében Na^+ és K^+ kationok transzportja valósul meg a protontranszfer helyett a töltés-kiegyenlítés érdekében a működés egy jelentős szakasza során [40,47]. Ez végső soron diffúziós veszteségekhez vezethet, amit a Nafion-nál tapasztalt magas permszelektivitás tovább ront. A transzportszámok vizsgálatával megvizsgálhatjuk, hogy az egyes ellenionok mekkora hányadban biztosítják a membránon folyó ionáramot. Erre a célra egyszerű mérési módszert biztosít a membrán két oldalán elhelyezett Ag/AgCl elektródok közt a koncentrációgradiens – és a kialakuló iontranszfer – hatására fellépő potenciálkülönbség nyomon követése és a transzportszámok meghatározása. A transzportszámok az iontranszport megindulásával egy állandó értékre állnak be, ezt az értéket vesszük figyelembe. Példaként a K^+ ionok transzportszámainak alakulása a két membrán esetében a 3.4.10 ábrán látható.



3.4.10 ábra – K^+ ionok transzportszám stabilizálódása az idő függvényében

Megfigyelhető, hogy a t_{K^+} értéke jóval nagyobb Nafion esetében ($t_{K^+} \approx 0,91$), tehát javarészt a K^+ ellenionok transzportálódnak a membránon keresztül, az elvárásoknak megfelelően, hiszen a Nafion nagy permszelektivitású. Az IFM esetében azonban jóval alacsonyabb a K^+ transzportszám, tehát a membránon keresztüli töltéstranszferben a Cl^- is nagyobb részt vesz ki. A $t_{K^+} \approx 0,75$ érték jól mutatja, hogy az ionvándorlás (diffúzió) mértéke az ionok méretével arányos ($r_{K^+}/r_{Cl^-} = 0,762$), azaz nem tapasztalható számottevő ion-szelektivitás a [bmim][PF₆] IF-nál. Ez a következtetés összhangban van a korábban tapasztaltakkal, miszerint a [PF₆]⁻ aniont tartalmazó IF-on keresztül az ionok főként víz közvetítésével közlekednek. Hasonló eredményre jutunk Na⁺ ionok vizsgálata során is (3.8 táblázat), továbbá megfigyelhető, hogy a [bmim][PF₆] esetén tapasztalt proton transzportszám hasonló a Nafion esetében mért értékkel. Tehát olyan esetekben, mikor tényleges protontranszfer zajlik a MÜC-ban, a [bmim][PF₆] kiváló transzfer közegként funkcionál.

3.8 táblázat – H⁺, Na⁺ és K⁺ transzportszámok Nafion115 és [bmim][PF₆] membránokra

Membrán	t_{K^+}	t_{Na^+}	t_{H^+}
Nafion115	0,907	0,910	0,978
[bmim][PF ₆]	0,747	0,761	0,933

Olyan körülmények közt viszont, ahol a kationok transzportja teszi ki a membránon keresztüli iontranszfer jelentősebb részét, a [bmim][PF₆] IF előnyösebb közeg, hiszen míg a Nafion-on szinte csak a kationok szállítják a töltést, addig az IF esetében a kationok mellett ellentétes töltésű ionok is nagyobb mértékben diffundálhatnak. Ez a hatékonyabb diffúziós kinetikán túl elősegíti a fellépő pH-eltolódás mérséklését is a homogénebb ion-eloszlás következtében az anolit és katolit között.

3.5 Kiemelt fejlesztési irányok

Az előző fejezetekben szisztematikusan bemutattuk, hogy különböző n -alkil-3-metilimidazólium kationt ($n = 4, 6$), valamint $[\text{PF}_6]^-$ és $[\text{NTf}_2]^-$ anionokat tartalmazó IF-ok alkalmasak támasztóréteges folyadékmembránok kialakítására, valamint Nafion-nal szemben kedvező alternatívát jelenthetnek MÜC rendszerekben való felhasználásra. Az IFM-cellák jobb hatékonysága visszavezethető volt az ionos folyadékban végbemenő anyagtranszfer folyamatok jellegére, alapvető tulajdonságaira. Annak érdekében, hogy ezt kamatoztatni tudjuk, a membránkészítés hatékonyságát is célszerű optimalizálni.

3.5.1 Támasztóréteges ionos folyadékmembránok stabilitása

A támasztóréteges folyadékmembránok speciális transzportközeget biztosítanak az ionoknak, azáltal, hogy az elektrolitokkal nem elegyedő, de mégis könnyen átjárható fázist alkotnak. Ugyanakkor ezen előnyükben rejlik gyengeségük is. A feltételezésünk az, hogy hidrofób, vízzel nem elegyedő IF használata mellett nem kell számolni az IF kimosódásával a támasztórétegből, hiszen az IF és a támasztóréteg hidrofób karaktere, valamint a kapilláris erők elegendő stabilitást biztosítanak. Ez egy ideig valóban így van, viszont a vizes fázissal való érintkezés idejének előrehaladtával, valamint az elektrolit komplex összetételének hatására számolnunk kell a besózás jelenségével is [126].

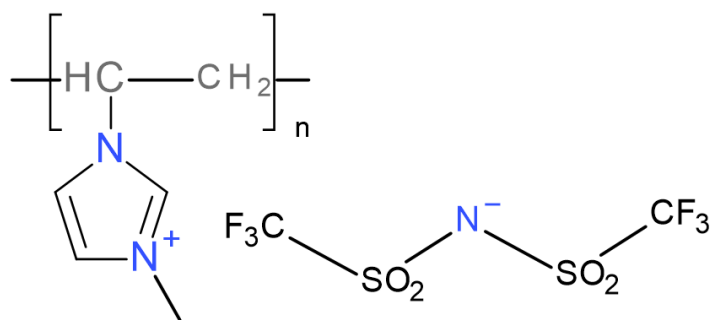
Az IF pórusokból való kimosásának elkerülése érdekében több dolgot is tehetünk. Az legalapvetőbb módszer a megfelelő támasztóréteg (pórsuméret, hidrofobicitás, porozitás) és vízzel nem elegyedő IF alkalmazása. Ezen kívül pedig hatékony eljárás lehet a membrán felületének bevonása egy kiegészítő réteggel, ami az ionoknak átjárható, de az ionos folyadékot nem engedi távozni a pórusokból. A bevonatképző anyag lehet például szilikon, polidopamin, de akár különböző biopolimerek is [63,150].

3.5.2 Polimerizált ionos folyadék alapú membránok

Az IFM-ok stabilitásának növelése, mint láttuk, kulcskérdés a felhasználás szempontjából, tehát célszerű egyszerű és hatékony technikákat számba venni e feladatra. Viszonylag egyszerű eljárás az IF polimerbe zárása, ezáltal ún. polimer inklúziós membránok kialakítása. Az így kialakított membránok általában kiváló stabilitással rendelkeznek, és nagyobb mennyiségű IF megkötésére képesek, mint amennyit a támasztóréteg pórusaiban általában rögzíteni lehet. Ugyanakkor a polimer inklúziós membránok fő hátrányai, hogy jellemzően rontja az anyagtranszfer kinetikát a rendszerben a javarészt szilárd fázisú elektrolit, másfelől pedig az ion-, illetve protontranszfer mechanizmus még nem teljesen világos e membránokon keresztül. A felhasznált polimer anyaga és a polimerizáció körülményei ráadásul plusz változót hoznak a membrántranszport összefüggéseibe. Továbbá a polimerizáció során az esetleges oldószermaradékok megfelelő mértékben eltávolításra kell, hogy kerüljenek, ellenkező esetben MÜC-ban ennek káros hatásai lehetnek.

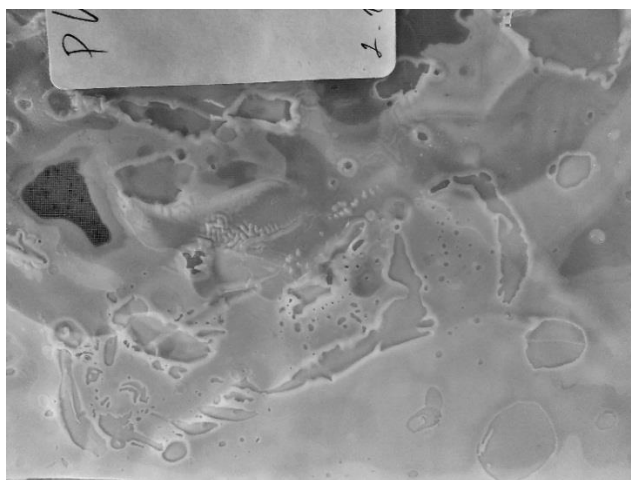
Sokkal precízebb megoldást jelenthet közvetlenül az ionos folyadékot polimerizálni, ezáltal a transzport közel saját anyaga képezi a stabilitást biztosító polimer támaszt is. Mivel megmutattuk, hogy – legalábbis aprotikus IF-ok esetén – az anionnal való kölcsönhatás határozza meg várhatóan a protontranszfer hatékonyságát, a polimerizált ionos folyadék, mint membrán kifejezetten hatékony megoldás lehet, ugyanis ez esetben a kationok közötti polimerizációval egy stabil polimer lánc és részben szabadon mozgó anionok alkotják a membránt. Protikus IF-ok felhasználására pedig a fordított eset is megoldható.

A polimerizált IF-ból kialakított membrán ötlete a jelen kutatás során is felmerült. Első körben kationnak az imidazólium típust választottuk, illetve az NTf₂⁻ anionnal tettünk próbát. A cél a kationon keresztüli polimerizációval poli(1-vinil-3-metilimidazólium) bisz-trifluorometil-szulfonil-imid ([PVMIm]⁺ [NTf₂]⁻, 3.5.1 ábra, [151,152]) kialakítása volt, melyet a Cseh Tudományos Akadémia munkatársa, Jan Žitka állított elő.



3.5.1 ábra – A $[PVMIm]^+ [NTf_2]^-$ szerkezeti képlete

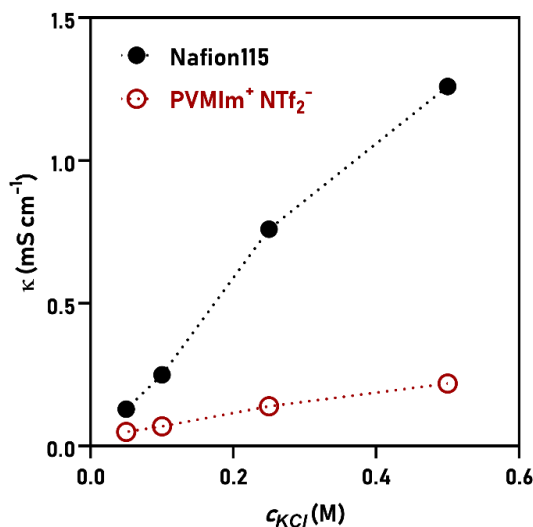
A polimer vékony rétegben készült el, ezért szerkezeti stabilitás céljából a polimer egy poliéterszulfon (PES) hálóra való öntéssel került megerősítésre. A polimert folyamatosan nedvesítve kell tartani, kiszáradás esetén törékennyé válik. E célból a membrán végig egy polietilén tasakban nedvesítve volt tárolva. Sajnos azt tapasztaltuk, hogy ez a módszer inhomogenitásokat eredményez a membrán anyagában, mind vastagság, mind pedig felületi érdesség szempontjából, noha maga a polimer nem károsodott mindeközben (3.5.2 ábra).



3.5.2 ábra – A $[PVMIm]^+ [NTf_2]^-$ membránon jelentkező strukturális inhomogenitás

Mivel az egyenletes vastagság fontos szempont a membrán vizsgálatának során, ezért a következőkben a polimert nem ioncserélt víz, hanem a monomer ionos folyadék oldattal nedvesítve tároltuk. Ez eredményesnek bizonyult, ugyanis a membrán felülete így egyenletes maradt hosszabb időn keresztül is. Így az átlagban $d = 408 \mu\text{m}$ vastagságú membrán már alkalmas volt alapvető tesztek elvégzésére. Első körben vezetőképességi vizsgálatnak vetettük alá a polimert. Azt

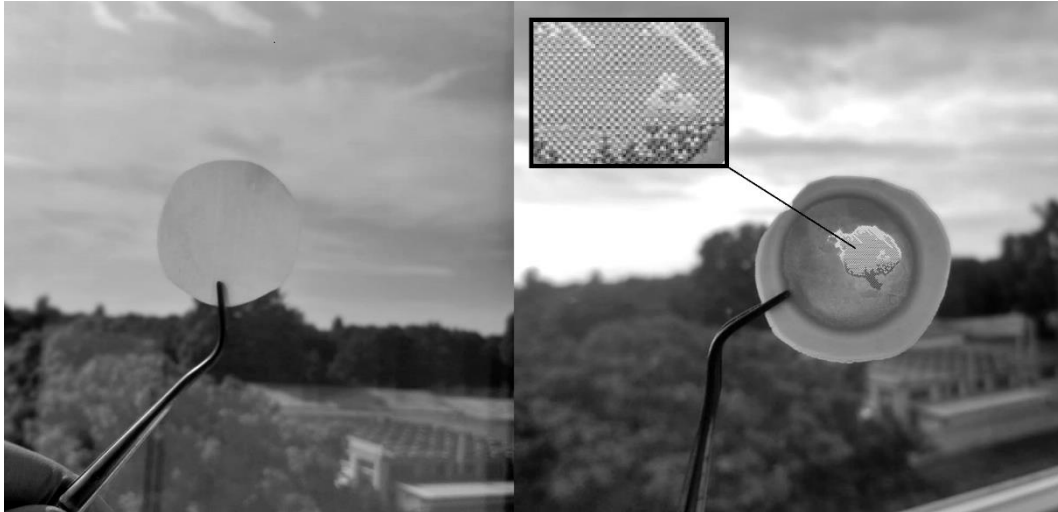
tapasztaltuk, hogy a $[\text{PVMIIm}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ membrán vezetőképessége nagy elektrolit koncentrációknál jelentősen alacsonyabb volt a Nafion-nal összevetve (3.5.3 ábra).



3.5.3 ábra – Nafion115 és $[\text{PVMIIm}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ vezetőképessége különböző koncentrációjú KCl oldatokban

Ugyanakkor azt is megfigyelhetjük, hogy a KCl koncentráció csökkenésével a két membrán vezetőképessége közti különbség csökken, majd a MÜC szempontjából kifejezetten érdekes, legalacsonyabb koncentráció-tartomány elérésekor a kezdeti 5,8-szoros különbség helyett már csak 2,5-szer jobb vezető a Nafion.

Az érdekesség kedvéért elvégeztünk egy mérést nem KCl standard oldatot, hanem a MÜC-ban alkalmazott 50 mM-os foszfát puffert alkalmazva. Ez esetben már egészen más értékeket kaptunk: a Nafion vezetőképessége $\kappa = 1,03 \text{ mS cm}^{-1}$ volt, míg a $[\text{PVMIIm}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ membránra $\kappa = 2,45 \text{ mS cm}^{-1}$ adódott. Ez azt sugallja, hogy a $[\text{PVMIIm}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ membrán alkalmas ionvezető lehet olyan rendszerekben, ahol kifejezetten alacsony elektrolit koncentrációkat alkalmazunk. Ez a megfigyelés kifejezetten érdekessé tette a $[\text{PVMIIm}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ további vizsgálatát anyagátadás és MÜC hatékonyság szempontjából, azonban azt tapasztaltuk, hogy miután a membrán néhány órát eltölt a vizes fázissal érintkezve, a polimer szerkezete fellazul és levál a támasztórétegről, ahogy az a 3.5.4 ábrán is látszik.



3.5.4 ábra - [PVMIm]⁺ [NTf₂]⁻ membrán vizes fázisban való felhasználás előtt és után

A szerkezeti károsodás sebessége arányos volt a vizes fázisban lévő elektrolit koncentrációval, tehát végső soron az oldatban jelenlévő anionok (Cl⁻, PO₄³⁻, stb.) által lecserélődik az [NTf₂]⁻ anion és a polimer vízzeloldhatóvá válik. A lehetséges megoldásokra és alternatívákra vonatkozólag jelenleg is folyik kutatás.

Összefoglalás

A bioelektrokémiai rendszerek kutatása és fejlesztése a megújuló alapú energiatermelés és környezetbarát, fenntartható kémiai technológia területeinek igen jelentős részét teszi ki. A technológia sokoldalúságának köszönhetően egy jól körülhatárolt iparba illeszkedési koncepció alakult ki, melyben a bioelektrokémiai rendszerek meghatározó szerepet játszanak a hulladék- és melléktermék kezeléstől azok feldolgozásán és energetikai hasznosításán keresztül egészen a hasznos vegyületek (bioüzemanyagok, platform vegyületek, stb.) előállításáig. A bioelektrokémiai rendszerek jövője jelenleg attól függ, hogy mennyire hatékonyan működő reaktorokat tudunk készíteni, s mennyire lehet növelni azok gazdaságosságát. Mivel jellemzően e berendezések viszonylag összetettek, így fontos, hogy minden egyes aspektus szempontjából a lehető legteljesebb optimalizálást hajtsuk végre.

Ahogy az irodalmi áttekintésben bemutatásra került, az egyik ilyen fontos aspektus a cellákban használt szeparátor (általában membrán) és az azon keresztüli anyagtranszport folyamatok tulajdonságai. A bioelektrokémiai rendszerekben használt elektrolitok – főként az anolit – komplex összetétele és a működtetési paraméterek következtében a két félcella közt végbemenő, ideálistól eltérő anyagtranszfer különféle veszteségeket idéz elő, mely hatás kompenzálására a klasszikusan alkalmazott protonszelektív membrán (pl. Nafion) nem alkalmas. Mikrobiális üzemanyagcellákban (MÜC) ennek eredménye számottevő szubsztrátvesztés, majd ebből adódóan limitált energia kihozatal, a töltéskinyerési hatások csökkenése, pH-eltolódás az anolit és katolit között, illetve a membrán funkció csoportjainak nagyrészt az anolit kationjai általi elfoglalása és azok transzportja protonok helyett. Az irodalomban fellelhető számos fejlesztési irányzat között is kiemelten érdekes az ionos folyadékmembránokban (IFM) rejlő potenciál, hiszen az ionos folyadékok (IF) folyékony sókként elektrokémiaileg is speciális transzportközegként szolgálhatnak.

A jelen dolgozat célja az volt, hogy az ionos folyadékok mikrobiális üzemanyagcellákban szeparátorként való alkalmazhatóságát vizsgálja támasztóréteges ionos folyadékmembránok formájában. A kiválasztott IF-ok rendre butil- és hexil-imidazólium ($[bmim]^+$, $[hmim]^+$) kationból és hexafluorofoszfát ($[PF_6]^-$) vagy bisz-trifluorometil-szulfonil-imid ($[NTf_2]^-$) anionból épültek fel. Ezek

az IF-ok hidrofób jellegük miatt várhatóan alkalmasak vizes közegben való felhasználásra.

A munka kísérleti részének első fázisában [hmim][PF₆] és [bmim][NTf₂] IFM került tesztelésre mikrobiális üzemanyagcellában acetát és glükóz szubsztrátok alkalmazása mellett, referenca membránnak pedig Nafion115 protonszelektív membránt választottam. A mérések eredményeiből kiderült, hogy mindkét IFM esetében nagyobb töltéskinyerési hatékonyság és energia kihozatal volt elérhető Nafionhoz képest. A hasonló áramtermelési kinetikai jellege miatt a későbbiekben [bmim][NTf₂] IFM és Nafion115 felhasználásával vizsgáltam az acetát koncentráció hatását a főbb hatékonysági paraméterekre. Megállapítottam, hogy az optimális MÜC működés $c_A = 5$ mM acetát koncentráció mellett biztosítható, ahol az IFM-MÜC mind energia kihozatal, mind pedig energiatermelési sebesség tekintetében meghaladta a Nafion-MÜC mutatóit, a töltéskinyerési hatékonyság pedig azonos volt a két rendszerben. A Nafion esetében az energia kihozatal és az energiatermelési sebesség is növelhető az acetát koncentráció emelésével, ugyanakkor ez esetben a töltéskinyerési hatékonyság jelentősen romlik, mely megfigyelés mögött feltehetően anyagtranszport-beli sajátosságok és a hosszabb műveleti idő hatása áll.

A munka második fázisában az IFM-ok és Nafion főbb anyagtranszfer tulajdonságait vizsgáltam, elsősorban az acetát-, oxigén- és proton anyagátadási tényezők és diffúziós állandók formájában. Acetát esetében megállapítottam, hogy mindkét ionos folyadék hatása egy jelentős, általánosan egy nagyságrendnyi csökkenés a k_A acetát átadási tényező értékében Nafion-hoz képest, azaz IFM használatával alacsonyabb szubsztrát-permeációból eredő veszteségek biztosíthatók MÜC-ban. Az oxigénátadási tényező [bmim][NTf₂] esetében a Nafion-nál tapasztalt értéknél alacsonyabb volt, ami előnyös volt a töltéskinyerési hatékonyság szempontjából. A [hmim][PF₆] IFM esetében azonban az oxigéntranszfer mértéke jóval nagyobb volt a másik két membránhoz képest. Ennek magyarázatát abban feltételeztük, hogy az IF fázison keresztül az irodalomban is említett víz mikroklaszterek képesek permeálni, ezek pedig jobban oldják az oxigént is az IF-hoz képest. A protontranszfer vizsgálatánál ez bebizonyosodni látszott, mivel a [hmim][PF₆] IFM esetén a proton diffuzivitás és elektromos mobilitás értékei a vízben mért értékekkel gyakorlatilag megegyezett. Ebből arra

következtettünk, hogy a protonokat – s így az oldott oxigén jelentős részét is – az IF-on keresztül transzportálódó víz közvetíti.

A kísérletes munka harmadik fázisa egy reaktorfejlesztési lépésből állt, amiben egy praktikusabb geometriájú és variálhatóságú reaktor konstrukciót adaptáltunk, valamint elektródként is várhatóan hatékonyabb alapanyagokat alkalmaztunk. Az új konstrukció sikeressége egyértelműen megmutatkozott a rendszerek hatékonysági mutatóiban. A folytatásban [bmim][PF₆] alapú IFM esetében is kimutattam a korábban [bmim][NTf₂]-nél tapasztalt jelentősen nagyobb energia kihozatalt és energiatermelési sebességet Nafion-MÜC-höz képest alacsony acetát koncentrációk mellett. Dehidrogenáz enzimaktivitás és ciklikus voltammetriás vizsgálatokkal megállapítottam a különböző membránokkal üzemelő reaktorokban az anódfelületi biofilm redox tulajdonságainak azonosságát. A nagyobb hatékonyság [bmim][PF₆] IFM esetében visszavezethető volt a kedvezőbb membránon keresztüli anyagtranszfer folyamatok miatti jelentősen kisebb katódpotenciál veszteségekre, melyet az elektródpotenciálok és elektrokémiai impedancia spektroszkópiás mérések is alátámasztottak.

A dolgozat utolsó részében bemutattam olyan aspektusokat, melyek mindenképpen további kutatást igénylenk majd a jövőben, úgymint az IFM-ok stabilitásvizsgálata, valamint az IF-ok polimerizációjával előállított membránokban rejlő lehetőségek. Összességében elmondható, hogy az 1-alkil-3-metilimidazólium kationok és [PF₆]⁻ vagy [NTf₂]⁻ anionok kombinációjából álló IF-ok támasztóréteges folyadékmembrán formájában alkalmasak lehetnek mikrobiális üzemanyagcellákban való felhasználásra és a rendszer hatékonyságának növelésére a kedvező anyagtranszport folyamatok révén. Az itt bemutatott és neves nemzetközi folyóiratokban közölt eredmények a kapott független hivatkozások száma (összesen 56 db független hivatkozás a Scopus-ban 2021.11.15-én, kizárólag a dolgozat téziseit megalapozó cikkekre) arra enged következtetni, hogy a tématerület jelentős érdeklődésre tart számot.

Summary

The R&D of bioelectrochemical systems (BES) play a key role in renewable energy production as well as in eco-friendly, sustainable chemical industry. Thanks to the wide application spectrum of BES, an industrial concept has been outlined, in which BES can be used as a platform not only for the treatment of waste sources and by-products, but also for their energetic utilization and the production of various value-added chemicals, such as biofuels or platform molecules. The future of BES technology relies heavily on the engineering of efficient and economic reactors. Since these systems are fairly complex in structure and operation, several aspects need to be taken into account for improving efficiency.

The presented literature overview highlighted the importance of separators / membranes and related transport processes in BES. Due to the composition of the used electrolytes (mainly anolytes), severe mass transfer losses may occur between the anode and cathode chambers of the reactor, and Nafion, a widely used proton selective membrane usually fails to overcome or reduce these losses. In microbial fuel cells (MFC), this may lead to substrate leakage through the membrane and thus, limited energy yield/electron recovery, pH-splitting and passivation of the membranes' functional groups. Among directions of development, significant attention has been paid towards ionic liquid membranes (ILM), which may act as excellent charge transfer media due to their chemical composition.

The aim of the current work was to investigate the applicability of ILM for BES. The ionic liquids were composed of buthyl- and hexyl-imidazolium ($[bmim]^+$, $[hmim]^+$) cations and hexafluorophosphate ($[PF_6]^-$) or bis-trifluoromethyl-sulfonyl-imide ($[NTf_2]^-$) anions. Given their hydrophobic nature, these ionic liquids are expected to be efficient in aqueous environment.

In the first phase, $[hmim][PF_6]$ and $[bmim][NTf_2]$ ILM were tested in MFC by using acetate and glucose as substrates, while Nafion115 was used as a reference membrane material. The results showed that both ILM led to higher electron recovery and energy yield compared to Nafion. Afterwards, due to their similar current generation kinetics, the efficiency parameters were further studied with $[bmim][NTf_2]$ and Nafion using acetate. It was found that an acetate concentration of 5 mM was optimal for the operation, where the ILM-MFC exceeded Nafion-MFC's energy yield and energy production rate, while maintaining equal electron

Summary

recovery efficiency in the two systems. In case of Nafion, a decrease could be observed by increasing the acetate concentration, which was presumably the result of specific transport characteristics, as well as longer operational time.

Acetate, oxygen and proton transfer characteristics through the various membranes were examined in the second phase of the work. Both ILM showed a k_A acetate mass transfer coefficient decrease by one order of magnitude compared to Nafion, thus, substrate loss could be minimized by using ILM. [bmim][NTf₂] showed a lower oxygen transfer coefficient compared to Nafion, which led to increased electron recovery. [hmim][PF₆], however, was characterized with higher k_O , which was presumed to be the consequence of water microclusters formation in the ionic liquid phase. This assumption was supported by the outcomes of proton transfer measurements, since the proton diffusion constant and the electric mobility of protons in the IL was equal to the values measured in water. Thus, it was concluded that proton – and in a given extent, oxygen – transport occurs via the water phase permeating through the ionic liquid.

In the third phase of the experiments, an MFC reactor design with more advantageous geometry and variability was constructed, in addition to the use of more efficient electrode materials. The benefit of the better reactor design was reflected in the increase of the efficiency parameters of the MFC. The significant increase of energy yield and energy production rate in the limiting acetate concentration range was shown by using [bmim][PF₆] ILM. It was demonstrated by dehydrogenase activity assays and cyclic voltammetry that the various membranes do not alter the development and properties of the anodic biofilm. The enhanced efficiency of [bmim][PF₆]-MFC compared to Nafion could be attributed to the reduced cathodic losses due to more beneficial membrane transfer processes, supported by electrode potential measurements and impedance spectroscopy.

A final section was dedicated to underline the aspects which should be further studied, such as the stability of ILMs, or the polymerization of ILs to obtain solid membranes. Overall, it can be said that ionic liquids containing imidazolium-type cations and [PF₆]⁻ or [NTf₂]⁻ anions, can be applied in MFC as ILMs in order to enhance their efficiency. The notable number of the independent citations (56, Scopus, as of 2021.11.15) to the thesis-related publications also indicate that the investigated topic is of a considerable interest among membrane scientists and biotechnologists.

Új tudományos eredmények

Tézispontok

I. Megállapítottam, hogy [bmim][NTf₂] és [bmim][PF₆] ionos folyadékmembránok használata alacsony acetát koncentrációk mellett ($c_{Ac} \leq 5$ mM, limitáló tartomány) alkalmas mikrobiális üzemanyagcellák hatékonyságnövelésére, melynek eredménye nagyobb energia kihozatal, energiatermelési sebesség és töltéskinyerési hatások. Az optimális $c_{Ac} = 5$ mM koncentráció mellett:

(i) az energia kihozatal [bmim][NTf₂] esetében 50 %-kal, míg [bmim][PF₆] esetében 178%-kal haladta meg a Nafion-MÜC értékeit,

(ii) az energiatermelési sebesség Nafion-MÜC adataihoz képest [bmim][NTf₂] esetében 66 %-kal volt nagyobb, [bmim][PF₆] esetében pedig 3-szoros növekmény volt tapasztalható,

(iii) a töltéskinyerési hatások [bmim][NTf₂] esetében közel megegyező volt a Nafion-MÜC hatásokkal, [bmim][PF₆] esetében pedig 75%-kal nagyobb CE^* adódott.

Kapcsolódó publikációk:

L Koók[✉], N Nemestóthy, P Bakonyi, G Zhen, G Kumar, X Lu, et al. Performance evaluation of microbial electrochemical systems operated with Nafion and supported ionic liquid membranes. *Chemosphere* 2017 (175) 350-355.

L Koók, B Kaufér, P Bakonyi, T Rózsenszki, I Rivera, G Buitrón et al. Supported ionic liquid membrane based on [bmim][PF₆] can be a promising separator to replace Nafion in microbial fuel cells and improve energy recovery: A comparative process evaluation. *Journal of Membrane Science* 2019 (570-571) 215-225.

II. Közvetlen metabolikus aktivitás (dehidrogenáz enzimaktivitás) méréssel, valamint közvetve ciklikus voltammetriás bioelektrokémiai aktivitásméréssel megmutattam, hogy az ionos folyadékmembrán alkalmazása nem befolyásolja a biofilm kialakulásának lefutását, illetve a biológiai apparátus aktivitását, és membrántípustól függetlenül megegyező redox tulajdonságokkal rendelkező biofilmek alakultak ki az anód felületén. Ez alapján az ionos folyadékmembrán használatának hatékonyságnövekedésben való megnyilvánulása nem biológiai tényezők eltéréséből ered.

(i) a dehidrogenáz enzimaktivitás mérések egyértelműen kimutatták az elektródfelületi metabolikus aktivitás növekedését, valamint a tömbfázisban annak csökkenését.

(ii) a ciklikus voltammogrammok időbeli alakulása – az enzimes tesztekkel összhangban – időben növekvő elektródfelületi redox aktivitást mutatott, valamint az áramcsúcsok potenciáljai alapján megállapítottam, hogy az anódfelületen membrántípustól független azonos redox rendszerek alakultak ki a biofilmben.

(iii) a ciklikus voltammogrammok alapján mindkét membrán esetében a biofilmekben való, elektrokémiailag aktív mikrobák által szintetizált mediátor diffúziója volt a sebességmeghatározó lépés az anódos folyamatokat tekintve.

Kapcsolódó publikáció:

L Koók, B Kaufer, P Bakonyi, T Rózsenberszki, I Rivera, G Buitrón et al. Supported ionic liquid membrane based on [bmim][PF₆] can be a promising separator to replace Nafion in microbial fuel cells and improve energy recovery: A comparative process evaluation. *Journal of Membrane Science* 2019 (570-571) 215-225.

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

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

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

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

Kapcsolódó publikáció:

L Koók, B Kaufer, P Bakonyi, T Rózsenberszki, I Rivera, G Buitrón et al. Supported ionic liquid membrane based on [bmim][PF₆] can be a promising separator to replace Nafion in microbial fuel cells and improve energy recovery: A comparative process evaluation. *Journal of Membrane Science* 2019 (570-571) 215-225.

IV. A reaktánsok membránon keresztüli anyagátadási tényezői alapján megállapítottam, hogy az acetát permeálódása miatti szubsztrátvesztés jelentősen csökkenthető mind [hmim][PF₆], mind [bmim][NTf₂] ionos folyadékot tartalmazó membrán használatával. A töltéskinyerési hatékonyság szempontjából hátrányos oxigénátadás mértéke Nafion-hoz képest csökkenthető volt [bmim][NTf₂] ionos folyadék felhasználásával, míg [hmim][PF₆] esetében az oxigénátadási tényező jelentősen nagyobb volt. Saját adatok és irodalmi adatok alapján meghatároztam az oxigénátadási tényező és a mikrobiális üzemanyagcella töltéskinyerési hatékonysága közti kapcsolatot, mely egy kinetikus és telítési szakszra osztható k_O függvényében.

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

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

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

Kapcsolódó publikációk:

L Koók, N Nemestóthy, P Bakonyi, A Gölle, T Rózsenberszki, P Takács, et al. On the efficiency of dual-chamber biocatalytic electrochemical cells applying membrane separators prepared with imidazolium-type ionic liquids containing [NTf₂]⁻ and [PF₆]⁻ anions. *Chemical Engineering Journal* 2017 (324) 296-302.

P Bakonyi, L Koók, T Rózsenberszki, G Tóth, K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy. Development and Application of Supported Ionic Liquid Membranes in Microbial Fuel Cell Technology: A Concise Overview. *Membranes* 2020 (10) 16.

V. A proton anyagátadási és diffúziós tényezők alapján megállapítottam, hogy mind a [bmim][NTf₂], mind pedig a [hmim][PF₆] ionos folyadékok felhasználásával készült folyadékmembrán kedvezőbb protontranszfer közegként szolgál a Nafion-hoz képest. A proton diffúziós állandók alapján származtatott proton elektromos mobilitás értékek alátámasztották, hogy a protontranszfer [hmim][PF₆] esetén az ionos folyadékon keresztül permeáló víz mikroklasztereken keresztül valósul meg. [bmim][NTf₂] esetén ez kevésbé valószínű, így a proton-ionos folyadék kölcsönhatás eredményezi a Nafion-hoz képest nagyobb proton diffuzivitást.

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

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

Kapcsolódó publikáció:

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

Thesis Statements

I. I have demonstrated that the using ionic liquid membranes containing [bmim][NTf₂] and [bmim][PF₆] enhanced the MFC performance at limiting acetate concentrations ($c_{Ac} \leq 5$ mM), resulting in higher energy yield, energy production rate and charge recovery efficiency. At the optimal $c_{Ac} = 5$ mM concentration:

(i) The energy yield exceeded the value obtained in the MFC operated with Nafion membrane by 50% and 178 % by using ionic liquid membranes based on [bmim][NTf₂] and [bmim][PF₆], respectively,

(ii) Compared to Nafion-MFC, the energy production rate was 66 % and 3-fold higher in case of [bmim][NTf₂] and [bmim][PF₆] ionic liquid membranes, respectively,

(iii) The charge recovery efficiency was fairly equal for Nafion and [bmim][NTf₂], while it exceeded Nafion's CE^* by 75% in case of [bmim][PF₆].

Related publications:

L Koók[✉], N Nemestóthy, P Bakonyi, G Zhen, G Kumar, X Lu, et al. Performance evaluation of microbial electrochemical systems operated with Nafion and supported ionic liquid membranes. *Chemosphere* 2017 (175) 350-355.

L Koók, B Kaufer, P Bakonyi, T Rózsenberszki, I Rivera, G Buitrón et al. Supported ionic liquid membrane based on [bmim][PF₆] can be a promising separator to replace Nafion in microbial fuel cells and improve energy recovery: A comparative process evaluation. *Journal of Membrane Science* 2019 (570-571) 215-225.

II. Using direct metabolic activity (dehydrogenase enzyme activity) and indirect cyclic voltammetric bioelectrochemical activity assays, I demonstrated that the use of ionic liquid membranes does not affect the course of biofilm formation nor the activity of the biological apparatus. Uniform redox characteristics of the biofilms formed on the anode surface was shown, regardless of the membrane type. Thus, it could be concluded that the performance enhancement observed by using ionic liquid membrane, did not originate from differences in biological aspects.

(i) The increase of the metabolic activity at the electrode surface, as well as its decrease in the bulk liquid phase could be unambiguously concluded from dehydrogenase enzyme activity tests.

(ii) The time course of cyclic voltamograms – in good agreement with enzyme activity data – followed an increasing trend, indicating the increasing redox activity at the electrode surface. Moreover, I have concluded based on the formal potentials related to the obtained current peaks, that regardless of the membrane type, uniform redox systems could form in the biofilm.

(iii) Based on the voltamograms, each systems' anodic reaction rate was limited by the diffusion of redox mediator shuttle molecules synthesized by the electrochemically active microbes.

Related publication:

L Koók, B Kaufer, P Bakonyi, T Rózsenberszki, I Rivera, G Buitrón et al. Supported ionic liquid membrane based on [bmim][PF₆] can be a promising separator to replace Nafion in microbial fuel cells and improve energy recovery: A comparative process evaluation. *Journal of Membrane Science* 2019 (570-571) 215-225.

III. By determining the individual electrode potential values in the maximal substrate-degrading phase of MFC operation, I have demonstrated that the overall performance of the MFC is proportional to the value of the cathode potential drop. It turned out that the ionic liquid membranes (based on [bmim][PF₆]) was more advantageous in this aspect. The differences in the cathode potentials originate in the differing losses due to distinct mass transport characteristics through the membranes. This conclusion was further supported by electrochemical impedance spectroscopy data.

(i) It turned out from the electrode potential measurements, that the anode potentials developed towards the same value regardless of the membrane type, while the differences in the cathode potential values increased over time. The cathode potential was 345 mV lower than the expected theoretical value for the [bmim][PF₆]-MFC, while the potential drop was significantly higher in case of Nafion-MFC (502 mV).

(ii) The differences between the cathode potentials were proportional to the actual MFC performance. Since there were no qualitative difference in the biological aspects of the MFCs operating with the two membrane types, the performance enhancement observed with ionic liquid membrane can be explained by the specific mass transport features of the membrane.

(iii) I have concluded based on whole cell electrochemical impedance spectroscopy measurements that regardless of the membrane, the total internal resistance was dominated by its diffusion resistance component. Moreover, the diffusion resistance was lower in case of the MFC equipped with ionic liquid membrane.

Related publication:

L Koók, B Kaufer, P Bakonyi, T Rózsenberszki, I Rivera, G Buitrón et al. Supported ionic liquid membrane based on [bmim][PF₆] can be a promising separator to replace Nafion in microbial fuel cells and improve energy recovery: A comparative process evaluation. *Journal of Membrane Science* 2019 (570-571) 215-225.

IV. I have concluded based on the mass transfer coefficients of the reactants, that the substrate loss due to the permeation of acetate through the membrane could be significantly lowered by using ionic liquid membranes with both [hmim][PF₆] and [bmim][NTf₂]. The oxygen transfer, which reduces the charge recovery efficiency in MFCs, could be moderated by using [bmim][NTf₂] compared to Nafion's k_O and D_O , while [hmim][PF₆] showed higher oxygen transfer coefficient. I have described the relationship between oxygen mass transfer coefficients and MFC charge recovery efficiency, incorporating literature data, as well. The relationship could be presented by two regions, a kinetic and a saturated k_O interval.

(i) Compared to Nafion, the ionic liquid membranes showed 13.4-times ([bmim][NTf₂]) and 9.3-times ([hmim][PF₆]) lower acetate transfer coefficient. Thus, the substrate loss can be minimized by using ionic liquid membranes.

(ii) [bmim][NTf₂] presented lower oxygen permeation compared to Nafion, which directly affects the charge recovery efficiency of the MFC. The oxygen transfer was, however, more pronounced in case of [hmim][PF₆], which could be due to the higher miscibility of this ionic liquid with water, and thus, the permeating water microclusters could dissolve more oxygen, and deliver it through the ionic liquid phase.

(iii) The role of k_O on the charge recovery (and Coulombic) efficiency of an MFC can be highly significant within a relatively narrow kinetic k_O range (up to $k_O \approx 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$), while its effect decreases through a saturation range with increasing k_O values.

Related publications:

L Koók, N Nemestóthy, P Bakonyi, A Gölle, T Rózsenberszki, P Takács, et al. On the efficiency of dual-chamber biocatalytic electrochemical cells applying membrane separators prepared with imidazolium-type ionic liquids containing [NTf₂]⁻ and [PF₆]⁻ anions. *Chemical Engineering Journal* 2017 (324) 296-302.

P Bakonyi, **L Koók**, T Rózsenberszki, G Tóth, K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy. Development and Application of Supported Ionic Liquid Membranes in Microbial Fuel Cell Technology: A Concise Overview. *Membranes* 2020 (10) 16.

V. Based on the proton mass transfer coefficients and diffusivities, I have concluded that the membranes based on both [bmim][NTf₂] and [hmim][PF₆] ionic liquids serve as a better proton transfer medium than Nafion. The electric mobility value for protons, derived from diffusivity values by using the Einstein-equation, supported the assumption that proton transfer occurs with the permeating water microclusters through the [hmim][PF₆] ionic liquid. However, it does not seem to be the valid mechanism in case of [bmim][NTf₂] ionic liquid, thus, actual proton-ionic liquid interactions can be presumed.

(i) The [bmim][NTf₂] ionic liquid showed 2-times higher proton transfer coefficient and 80 % higher proton diffusivity compared to Nafion. In this ionic liquid, actual proton-ionic liquid interactions can be presumed, as the measured proton diffusivities are two orders of magnitude higher than the water diffusivity in [bmim][NTf₂]. This confutes the proton transfer mechanism with permeating water through the ionic liquid phase.

(ii) The significantly higher proton transfer coefficient and proton diffusivity in case of [hmim][PF₆] could be explained by the proton transfer mechanism driven by water microclusters permeating through the ionic liquid phase. This was supported by the proton electric mobility data (conformity with literature data obtained from measurements in water).

Related publication:

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

Irodalomjegyzék

- [1] IEA, Global Energy Review 2020, Paris, 2020. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020>.
- [2] W.R. Grove, XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 14 (1839) 127–130. doi:10.1080/14786443908649684.
- [3] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells - Fundamentals and Applications, Fuel Cells. 1 (2001) 5–39.
doi:10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::aid-fuce5>3.0.co;2-g.
- [4] D.R. Lovley, Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches, Current Opinion in Biotechnology. 17 (2006) 327–332.
doi:10.1016/j.copbio.2006.04.006.
- [5] B.E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, Microbial fuel cells: Methodology and technology, Environmental Science and Technology. 40 (2006) 5181–5192.
doi:10.1021/es0605016.
- [6] F. Harnisch, C. Urban, Electrobiorefineries: Unlocking the Synergy of Electrochemical and Microbial Conversions, Angewandte Chemie - International Edition. 57 (2018) 10016–10023. doi:10.1002/anie.201711727.
- [7] M.C. Potter, Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds, Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences. 84 (1911) 260–276. doi:10.1098/rspb.1911.0073.
- [8] B.E. Logan, Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation, Water Science and Technology. 52 (2005) 31–37.
doi:10.2166/wst.2005.0495.
- [9] B. Min, B.E. Logan, Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell, Environmental Science and Technology. 38 (2004) 5809–5814. doi:10.1021/es0491026.
- [10] H. Liu, R. Ramnarayanan, B.E. Logan, Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell, Environmental Science and Technology. 38 (2004) 2281–2285. doi:10.1021/es034923g.
- [11] D.R. Lovley, Bug juice: Harvesting electricity with microorganisms, Nature

- Reviews Microbiology. 4 (2006) 497–508. doi:10.1038/nrmicro1442.
- [12] A. Szöllosi, J.M. Rezessy-Szabó, Á. Hoschke, Q.D. Nguyen, Novel method for screening microbes for application in microbial fuel cell, *Bioresource Technology*. 179 (2015) 123–127. doi:10.1016/j.biortech.2014.12.004.
- [13] D.R. Bond, D.R. Lovley, Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes, *Applied and Environmental Microbiology*. 69 (2003) 1548–1555. doi:10.1128/AEM.69.3.1548-1555.2003.
- [14] B.E. Logan, Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells, *Nature Reviews Microbiology*. 7 (2009) 375–381. doi:10.1038/nrmicro2113.
- [15] S.E. Childers, S. Ciuffo, D.R. Lovley, *Geobacter metallireducens* accesses insoluble Fe(III) oxide by chemotaxis, *Nature*. 416 (2002) 767–769. doi:10.1038/416767a.
- [16] R. Starwalt-Lee, M.Y. El-Naggar, D.R. Bond, J.A. Gralnick, Electrolocation? The evidence for redox-mediated taxis in *Shewanella oneidensis*, *Molecular Microbiology*. 00 (2020) 1–11. doi:10.1111/mmi.14647.
- [17] D.F. Liu, W.W. Li, Potential-dependent extracellular electron transfer pathways of exoelectrogens, *Current Opinion in Chemical Biology*. 59 (2020) 140–146. doi:10.1016/j.cbpa.2020.06.005.
- [18] E. Marsili, D.B. Baron, I.D. Shikhare, D. Coursolle, J.A. Gralnick, D.R. Bond, *Shewanella* secretes flavins that mediate extracellular electron transfer, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 105 (2008) 3968–3973. doi:10.1073/pnas.0710525105.
- [19] M.Y. El-Naggar, G. Wanger, K.M. Leung, T.D. Yuzvinsky, G. Southam, J. Yang, W.M. Lau, K.H. Nealson, Y.A. Gorby, Electrical transport along bacterial nanowires from *Shewanella oneidensis* MR-1, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 107 (2010) 18127–18131. doi:10.1073/pnas.1004880107.
- [20] C. Koch, F. Harnisch, Is there a Specific Ecological Niche for Electroactive Microorganisms?, *ChemElectroChem*. 3 (2016) 1282–1295. doi:10.1002/celec.201600079.
- [21] A.E. Franks, N. Malvankar, K.P. Nevin, Bacterial biofilms: The powerhouse of a microbial fuel cell, *Biofuels*. 1 (2010) 589–604. doi:10.4155/bfs.10.25.
- [22] K. Kierek-Pearson, E. Karatan, Biofilm development in bacteria, *Advances in*

- Applied Microbiology. 57 (2005) 79–111. doi:10.1016/S0065-2164(05)57003-5.
- [23] R.P. Ramasamy, Z. Ren, M.M. Mench, J.M. Regan, Impact of initial biofilm growth on the anode impedance of microbial fuel cells, *Biotechnology and Bioengineering*. 101 (2008) 101–108. doi:10.1002/bit.21878.
- [24] Y. Liu, F. Harnisch, K. Fricke, R. Sietmann, U. Schröder, Improvement of the anodic bioelectrocatalytic activity of mixed culture biofilms by a simple consecutive electrochemical selection procedure, *Biosensors and Bioelectronics*. 24 (2008) 1006–1011. doi:10.1016/j.bios.2008.08.001.
- [25] B.H. Kim, H.S. Park, H.J. Kim, G.T. Kim, I.S. Chang, J. Lee, N.T. Phung, Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electrochemical cell, *Applied Microbiology and Biotechnology*. 63 (2004) 672–681. doi:10.1007/s00253-003-1412-6.
- [26] S.M. Strycharz-Glaven, R.M. Snider, A. Guiseppi-Elie, L.M. Tender, On the electrical conductivity of microbial nanowires and biofilms, *Energy and Environmental Science*. 4 (2011) 4366–4379. doi:10.1039/c1ee01753e.
- [27] D.R. Lovley, D.J.F. Walker, Geobacter Protein Nanowires, *Frontiers in Microbiology*. 10 (2019) 2078. doi:10.3389/fmicb.2019.02078.
- [28] C.I. Torres, A.K. Marcus, B.E. Rittmann, Proton transport inside the biofilm limits electrical current generation by anode-respiring bacteria, *Biotechnology and Bioengineering*. 100 (2008) 872–881. doi:10.1002/bit.21821.
- [29] M. Olliot, S. Galier, H. Roux de Balmain, A. Bergel, Ion transport in microbial fuel cells: Key roles, theory and critical review, *Applied Energy*. 183 (2016) 1682–1704. doi:10.1016/j.apenergy.2016.09.043.
- [30] S. Le Bonté, M.N. Pons, O. Potier, P. Rocklin, Relation between conductivity and ion content in urban wastewater, *Revue Des Sciences de l'Eau*. 21 (2008). doi:10.7202/019165ar.
- [31] F. Zhao, F. Harnisch, U. Schröder, F. Scholz, P. Bogdanoff, I. Herrmann, Challenges and constraints of using oxygen cathodes in microbial fuel cells, *Environmental Science and Technology*. 40 (2006) 5193–5199. doi:10.1021/es060332p.
- [32] S.C. Popat, D. Ki, B.E. Rittmann, C.I. Torres, Importance of OH⁻ transport from cathodes in microbial fuel cells, *ChemSusChem*. 5 (2012) 1071–1079. doi:10.1002/cssc.201100777.

- [33] Y. Yuan, S. Zhou, J. Tang, In situ investigation of cathode and local biofilm microenvironments reveals important roles of OH⁻ and oxygen transport in microbial fuel cells, *Environmental Science and Technology*. 47 (2013) 4911–4917. doi:10.1021/es400045s.
- [34] C.I. Torres, H.S. Lee, B.E. Rittmann, Carbonate species as OH⁻ carriers for decreasing the pH gradient between cathode and anode in biological fuel cells, *Environmental Science and Technology*. 42 (2008) 8773–8777. doi:10.1021/es8019353.
- [35] H. Rismani-Yazdi, S.M. Carver, A.D. Christy, O.H. Tuovinen, Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview, *Journal of Power Sources*. 180 (2008) 683–694. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.02.074.
- [36] H. Liu, S. Cheng, L. Huang, B.E. Logan, Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells, *Journal of Power Sources*. 179 (2008) 274–279. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.120.
- [37] F. Harnisch, S. Wirth, U. Schröder, Effects of substrate and metabolite crossover on the cathodic oxygen reduction reaction in microbial fuel cells: Platinum vs. iron(II) phthalocyanine based electrodes, *Electrochemistry Communications*. 11 (2009) 2253–2256. doi:10.1016/j.elecom.2009.10.002.
- [38] L. Koók, J. Žitka, P. Bakonyi, P. Takács, L. Pavlovec, M. Otmar, R. Kurdi, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, Electrochemical and microbiological insights into the use of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-functionalized anion exchange membrane in microbial fuel cell: A benchmarking study with Nafion, *Separation and Purification Technology*. 237 (2020) 116478. doi:10.1016/j.seppur.2019.116478.
- [39] S. Szakács, P. Bakonyi, Considerations to Approach Membrane Biofouling in Microbial Fuel Cells, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*. 48 (2020) 51–53. doi:10.33927/hjic-2020-27.
- [40] R.A. Rozendal, H.V.M. Hamelers, C.J.N. Buisman, Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance, *Environmental Science and Technology*. 40 (2006) 5206–5211. doi:10.1021/es060387r.
- [41] K.J. Chae, M. Choi, F.F. Ajayi, W. Park, I.S. Chang, I.S. Kim, Mass transport through a proton exchange membrane (Nafion) in microbial fuel cells, *Energy and Fuels*. 22 (2008) 169–176. doi:10.1021/ef700308u.
- [42] J.X. Leong, W.R.W. Daud, M. Ghasemi, K. Ben Liew, M. Ismail, Ion exchange

- membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 28 (2013) 575–587. doi:10.1016/j.rser.2013.08.052.
- [43] T.H.J.A. Sleutels, A. Ter Heijne, C.J.N. Buisman, H.V.M. Hamelers, Steady-state performance and chemical efficiency of Microbial Electrolysis Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 38 (2013) 7201–7208. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.04.067.
- [44] M. Grzebyk, G. Poźniak, Microbial fuel cells (MFCs) with interpolymer cation exchange membranes, *Separation and Purification Technology*. 41 (2005) 321–328. doi:10.1016/j.seppur.2004.04.009.
- [45] K.J. Chae, K.Y. Kim, M.J. Choi, E. Yang, I.S. Kim, X. Ren, M. Lee, Sulfonated polyether ether ketone (SPEEK)-based composite proton exchange membrane reinforced with nanofibers for microbial electrolysis cells, *Chemical Engineering Journal*. 254 (2014) 393–398. doi:10.1016/j.cej.2014.05.145.
- [46] R. Cardaña, L. Koók, J. Žitka, P. Bakonyi, B. Galajdová, M. Otmar, N. Nemestóthy, G. Buitrón, Evaluation and ranking of polymeric ion exchange membranes used in microbial electrolysis cells for biohydrogen production, *Bioresource Technology*. 319 (2021) 124182. doi:10.1016/j.biortech.2020.124182.
- [47] T.H.J.A. Sleutels, A. ter Heijne, P. Kuntke, C.J.N. Buisman, H.V.M. Hamelers, Membrane Selectivity Determines Energetic Losses for Ion Transport in Bioelectrochemical Systems, *ChemistrySelect*. 2 (2017) 3462–3470. doi:10.1002/slct.201700064.
- [48] T.H.J.A. Sleutels, H.V.M. Hamelers, R.A. Rozendal, C.J.N. Buisman, Ion transport resistance in Microbial Electrolysis Cells with anion and cation exchange membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (2009) 3612–3620. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.03.004.
- [49] R. Cardaña, J. Žitka, L. Koók, P. Bakonyi, L. Pavlovec, M. Otmar, N. Nemestóthy, G. Buitrón, Feasibility of quaternary ammonium and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-functionalized anion-exchange membranes for biohydrogen production in microbial electrolysis cells, *Bioelectrochemistry*. 133 (2020) 107479. doi:10.1016/j.bioelechem.2020.107479.
- [50] S. Pandit, S. Khilari, K. Bera, D. Pradhan, D. Das, Application of PVA-PDDA polymer electrolyte composite anion exchange membrane separator for improved

- bioelectricity production in a single chambered microbial fuel cell, *Chemical Engineering Journal*. 257 (2014) 138–147. doi:10.1016/j.cej.2014.06.077.
- [51] R.A. Rozendal, T.H.J.A. Sleutels, H.V.M. Hamelers, C.J.N. Buisman, Effect of the type of ion exchange membrane on performance, ion transport, and pH in biocatalyzed electrolysis of wastewater, *Water Science and Technology*. 57 (2008) 1757–1762. doi:10.2166/wst.2008.043.
- [52] A. Ter Heijne, H.V.M. Hamelers, V. De Wilde, R.A. Rozendal, C.J.N. Buisman, A bipolar membrane combined with ferric iron reduction as an efficient cathode system in microbial fuel cells, *Environmental Science and Technology*. 40 (2006) 5200–5205. doi:10.1021/es0608545.
- [53] F. Harnisch, U. Schröder, F. Scholz, The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells, *Environmental Science and Technology*. 42 (2008) 1740–1746. doi:10.1021/es702224a.
- [54] G. Pasternak, J. Greenman, I. Ieropoulos, Comprehensive Study on Ceramic Membranes for Low-Cost Microbial Fuel Cells, *ChemSusChem*. 9 (2016) 88–96. doi:10.1002/cssc.201501320.
- [55] J. Winfield, J. Greenman, D. Huson, I. Ieropoulos, Comparing terracotta and earthenware for multiple functionalities in microbial fuel cells, *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 36 (2013) 1913–1921. doi:10.1007/s00449-013-0967-6.
- [56] B.R. Dhar, H.S. Lee, Membranes for bioelectrochemical systems: challenges and research advances, *Environmental Technology (United Kingdom)*. 34 (2013) 1751–1764. doi:10.1080/09593330.2013.822007.
- [57] P. Cserjési, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids, *Journal of Membrane Science*. 349 (2010) 6–11. doi:10.1016/j.memsci.2009.10.044.
- [58] A. Bednár, N. Nemestóthy, P. Bakonyi, L. Fülöp, G. Zhen, X. Lu, T. Kobayashi, G. Kumar, K. Xu, K. Bélafi-Bakó, Enzymatically-boosted ionic liquid gas separation membranes using carbonic anhydrase of biomass origin, *Chemical Engineering Journal*. 303 (2016) 621–626. doi:10.1016/j.cej.2016.05.148.
- [59] F.J. Hernández-Fernández, A. Pérez de los Ríos, F. Mateo-Ramírez, C. Godínez, L.J. Lozano-Blanco, J.I. Moreno, F. Tomás-Alonso, New application of supported ionic liquids membranes as proton exchange membranes in microbial fuel cell for waste water treatment, *Chemical Engineering Journal*. 279 (2015) 115–119.

doi:10.1016/j.cej.2015.04.036.

- [60] F.J. Hernández-Fernández, A.P. De Los Ríos, F. Mateo-Ramírez, M.D. Juárez, L.J. Lozano-Blanco, C. Godínez, New application of polymer inclusion membrane based on ionic liquids as proton exchange membrane in microbial fuel cell, *Separation and Purification Technology*. 160 (2016) 51–58.
doi:10.1016/j.seppur.2015.12.047.
- [61] L. Koók, G. Dörgő, P. Bakonyi, T. Rózsenszki, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, J. Abonyi, Directions of membrane separator development for microbial fuel cells: A retrospective analysis using frequent itemset mining and descriptive statistical approach, *Journal of Power Sources*. 478 (2020).
doi:10.1016/j.jpowsour.2020.229014.
- [62] M. Elangovan, S. Dharmalingam, Preparation and performance evaluation of poly (ether-imide) based anion exchange polymer membrane electrolyte for microbial fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (2016) 8595–8605.
doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.185.
- [63] K.Y. Kim, E. Yang, M.Y. Lee, K.J. Chae, C.M. Kim, I.S. Kim, Polydopamine coating effects on ultrafiltration membrane to enhance power density and mitigate biofouling of ultrafiltration microbial fuel cells (UF-MFCs), *Water Research*. 54 (2014) 62–68. doi:10.1016/j.watres.2014.01.045.
- [64] L. Koók, P. Bakonyi, F. Harnisch, J. Kretzschmar, K.J. Chae, G. Zhen, G. Kumar, T. Rózsenszki, G. Tóth, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, Biofouling of membranes in microbial electrochemical technologies: Causes, characterization methods and mitigation strategies, *Bioresource Technology*. 279 (2019) 327–338.
doi:10.1016/j.biortech.2019.02.001.
- [65] M.J. Earle, K.R. Seddon, Ionic liquids: Green solvents for the future, *ACS Symposium Series*. 819 (2002) 10–25. doi:10.1021/bk-2002-0819.ch002.
- [66] P. Kubisa, Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes, *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 29 (2004) 3–12.
doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.10.002.
- [67] Z. Yang, W. Pan, Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis, *Enzyme and Microbial Technology*. 37 (2005) 19–28.
doi:10.1016/j.enzmictec.2005.02.014.
- [68] H. Liu, Y. Liu, J. Li, Ionic liquids in surface electrochemistry, *Physical Chemistry*

- Chemical Physics. 12 (2010) 1685–1697. doi:10.1039/b921469k.
- [69] G.A.O. Tiago, I.A.S. Matias, A.P.C. Ribeiro, L.M.D.R.S. Martins, Application of Ionic Liquids in Electrochemistry-Recent Advances, *Molecules* (Basel, Switzerland). 25 (2020) 5812. doi:10.3390/molecules25245812.
- [70] D. Mecerreyes, Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes, *Progress in Polymer Science* (Oxford). 36 (2011). doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007.
- [71] A.S. Shaplov, P.S. Vlasov, M. Armand, E.I. Lozinskaya, D.O. Ponkratov, I.A. Malyshkina, F. Vidal, O. V. Okatova, G.M. Pavlov, C. Wandrey, I.A. Godovikov, Y.S. Vygodskii, Design and synthesis of new anionic “polymeric ionic liquids” with high charge delocalization, *Polymer Chemistry*. 2 (2011) 2609–2618. doi:10.1039/c1py00282a.
- [72] Z. Samec, J. Langmaier, T. Kakiuchi, Charge-transfer processes at the interface between hydrophobic ionic liquid and water, *Pure and Applied Chemistry*. 81 (2009) 1473–1488. doi:10.1351/PAC-CON-08-08-36.
- [73] E.A. De Eulate, D.S. Silvester, D.W.M. Arrigan, Void-assisted ion-paired proton transfer at water-ionic liquid interfaces, *Angewandte Chemie - International Edition*. 54 (2015) 14903–14906. doi:10.1002/anie.201507556.
- [74] M.A. Malik, M.A. Hashim, F. Nabi, Ionic liquids in supported liquid membrane technology, *Chemical Engineering Journal*. 171 (2011) 242–254. doi:10.1016/j.cej.2011.03.041.
- [75] C. Yao, W.R. Pitner, J.L. Anderson, Ionic liquids containing the tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate anion: A new class of highly selective and ultra hydrophobic solvents for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons using single drop microextraction, *Analytical Chemistry*. 81 (2009) 5054–5063. doi:10.1021/ac900719m.
- [76] J.G. McDaniel, A. Verma, On the Miscibility and Immiscibility of Ionic Liquids and Water, *Journal of Physical Chemistry B*. 123 (2019) 5343–5356. doi:10.1021/acs.jpcc.9b02187.
- [77] R. Fortunato, C.A.M. Afonso, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, Supported liquid membranes using ionic liquids: Study of stability and transport mechanisms, *Journal of Membrane Science*. 242 (2004) 197–209. doi:10.1016/j.memsci.2003.07.028.

- [78] A.M. O'Mahony, D.S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R.G. Compton, Effect of water on the electrochemical window and potential limits of room-temperature ionic liquids, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 53 (2008) 2884–2891. doi:10.1021/je800678e.
- [79] J.R. Trindade, Z.P. Visak, M. Blesic, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, Salting-out effects in aqueous ionic liquid solutions: Cloud-point temperature shifts, *Journal of Physical Chemistry B*. 111 (2007) 4737–4741. doi:10.1021/jp067022d.
- [80] V. Najdanovic-Visak, J.N. Canongia Lopes, Z.P. Visak, J. Trindade, L.P.N. Rebelo, Salting-out in aqueous solutions of ionic liquids and K₃PO₄: Aqueous biphasic systems and salt precipitation, *International Journal of Molecular Sciences*. 8 (2007) 736–748. doi:10.3390/i8080736.
- [81] M.G. Freire, P.J. Carvalho, A.M.S. Silva, L.M.N.B.F. Santos, L.P.N. Rebelo, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, Ion specific effects on the mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids, *Journal of Physical Chemistry B*. 113 (2009) 202–211. doi:10.1021/jp8080035.
- [82] P. Bakonyi, L. Koók, T. Rózsenszki, G. Tóth, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, Development and application of supported ionic liquid membranes in microbial fuel cell technology: A concise overview, *Membranes*. 10 (2020). doi:10.3390/membranes10010016.
- [83] F.S. Ghareh Bagh, F.S. Mjalli, M.A. Hashim, M.K.O. Hadj-Kali, I.M. Alnashef, Solubility of sodium chloride in ionic liquids, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 52 (2013) 11488–11493. doi:10.1021/ie401282y.
- [84] P. Bakonyi, L. Koók, E. Keller, K. Bélafi-Bakó, T. Rózsenszki, G.D. Saratale, D.D. Nguyen, J.R. Banu, N. Nemestóthy, Development of bioelectrochemical systems using various biogas fermenter effluents as inocula and municipal waste liquor as adapting substrate, *Bioresource Technology*. 259 (2018) 75–82. doi:10.1016/j.biortech.2018.03.034.
- [85] A.K. Manohar, F. Mansfeld, The internal resistance of a microbial fuel cell and its dependence on cell design and operating conditions, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 1664–1670. doi:10.1016/j.electacta.2008.06.047.
- [86] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, 2005. doi:10.1002/0471762512.

- [87] R.A. Yoho, S.C. Popat, F. Fabregat-Santiago, S. Giménez, A.T. Heijne, C.I. Torres, Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Powerful Analytical Tool for the Study of Microbial Electrochemical Cells, in: *Biofilms in Bioelectrochemical Systems: From Laboratory Practice to Data Interpretation*, 2015: pp. 249–280. doi:10.1002/9781119097426.ch8.
- [88] A.K. Manohar, O. Bretschger, K.H. Neilson, F. Mansfeld, The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell, *Bioelectrochemistry*. 72 (2008) 149–154. doi:10.1016/j.bioelechem.2008.01.004.
- [89] L.E. Casida, D.A. Klein, T. Santoro, Soil dehydrogenase activity, *Soil Science*. 98 (1964) 371–376. doi:10.1097/00010694-196412000-00004.
- [90] M.V. Reddy, S. Srikanth, S.V. Mohan, P.N. Sarma, Phosphatase and dehydrogenase activities in anodic chamber of single chamber microbial fuel cell (MFC) at variable substrate loading conditions, *Bioelectrochemistry*. 77 (2010) 125–132. doi:10.1016/j.bioelechem.2009.07.011.
- [91] H. Kato, K. Nishikawa, Y. Koga, Relative hydrophobicity and hydrophilicity of some “ionic liquid” anions determined by the 1-propanol probing methodology: A differential thermodynamic approach, *Journal of Physical Chemistry B*. 112 (2008) 2655–2660. doi:10.1021/jp710867s.
- [92] G. Zhou, K. Jiang, Z. Wang, X. Liu, Insight into the behavior at the hygroscopicity and interface of the hydrophobic imidazolium-based ionic liquids, *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 31 (2021) 42–55. doi:10.1016/j.cjche.2020.09.047.
- [93] J. Ranke, A. Othman, P. Fan, A. Müller, Explaining ionic liquid water solubility in terms of cation and anion hydrophobicity, *International Journal of Molecular Sciences*. 10 (2009) 1271–1289. doi:10.3390/ijms10031271.
- [94] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, P.J. Carvalho, R.L. Gardas, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, Mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids, *Journal of Physical Chemistry B*. 111 (2007) 13082–13089. doi:10.1021/jp076271e.
- [95] K.R. Harris, M. Kanakubo, L.A. Woolf, Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquids 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 52

- (2007) 1080–1085. doi:10.1021/je700032n.
- [96] F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, J.M. Palacios, G. Villora, Preparation of supported ionic liquid membranes: Influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability, *Journal of Membrane Science*. 341 (2009) 172–177. doi:10.1016/j.memsci.2009.06.003.
- [97] A.R. Ferreira, L.A. Neves, J.C. Ribeiro, F.M. Lopes, J.A.P. Coutinho, I.M. Coelho, J.G. Crespo, Removal of thiols from model jet-fuel streams assisted by ionic liquid membrane extraction, *Chemical Engineering Journal*. 256 (2014) 144–154. doi:10.1016/j.cej.2014.06.107.
- [98] J. Wang, H. Ding, B.C. Cao, X. Huang, Effect of ionic liquid confinement on CO₂ solubility and permeability characteristics, *Greenhouse Gases: Science and Technology*. 7 (2017) 474–485. doi:10.1002/ghg.1652.
- [99] X. Zhang, S. Cheng, X. Wang, X. Huang, B.E. Logan, Separator characteristics for increasing performance of microbial fuel cells, *Environmental Science and Technology*. 43 (2009) 8456–8461. doi:10.1021/es901631p.
- [100] J.R. Kim, S. Cheng, S.E. Oh, B.E. Logan, Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells, *Environmental Science and Technology*. 41 (2007) 1004–1009. doi:10.1021/es062202m.
- [101] Y. Tanaka, *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications: Second Edition*, 2015. doi:10.1016/C2013-0-12870-X.
- [102] A. Gölle, A. Vass, E. Pallai, M. Gerzson, L. Ludányi, J. Mink, Apparatus and method to measure dielectric properties (ϵ' and ϵ'') of ionic liquids, *Review of Scientific Instruments*. 80 (2009) 044703. doi:10.1063/1.3117352.
- [103] V. Komarov, S. Wang, J. Tang, Permittivity and Measurements, in: *Encyclopedia of RF and Microwave Engineering*, 2005. doi:10.1002/0471654507.eme308.
- [104] F. Mateo-Ramírez, H. Addi, F.J. Hernández-Fernández, C. Godínez, A.P. de los Ríos, E.M. Lotfi, M. El Mahi, L.J.L. Blanco, Air breathing cathode-microbial fuel cell with separator based on ionic liquid applied to slaughterhouse wastewater treatment and bio-energy production, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 92 (2017) 642–648. doi:10.1002/jctb.5045.
- [105] M.J. Salar-García, V.M. Ortiz-Martínez, Z. Baicha, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, Scaled-up continuous up-flow microbial fuel cell based on novel embedded ionic liquid-type membrane-cathode assembly, *Energy*. 101 (2016)

- 113–120. doi:10.1016/j.energy.2016.01.078.
- [106] I.A. Ieropoulos, J. Greenman, C. Melhuish, J. Hart, Comparative study of three types of microbial fuel cell, *Enzyme and Microbial Technology*. 37 (2005) 238–245. doi:10.1016/j.enzmitec.2005.03.006.
- [107] S.K. Chaudhuri, D.R. Lovley, Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells, *Nature Biotechnology*. 21 (2003) 1229–1232. doi:10.1038/nbt867.
- [108] E. Zhang, W. Xu, G. Diao, C. Shuang, Electricity generation from acetate and glucose by sedimentary bacterium attached to electrode in microbial-anode fuel cells, *Journal of Power Sources*. 161 (2006) 820–825. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.05.004.
- [109] K. Bélafi-Bako, B. Vajda, N. Nemestothy, Study on operation of a microbial fuel cell using mesophilic anaerobic sludge, *Desalination and Water Treatment*. 35 (2011) 222–226. doi:10.5004/dwt.2011.2415.
- [110] J.G. Li, Y.F. Hu, S. Ling, J.Z. Zhang, Physicochemical properties of [C6mim][PF6] and [C6mim][(C2F5)3PF3] ionic liquids, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 56 (2011) 3068–3072. doi:10.1021/je200073x.
- [111] Y. Anggraini, I.M. Sutjahja, D. Kurnia, S. Viridi, Effects of anion and alkyl chain length of cation on the thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquid, in: *Materials Today: Proceedings, 2020*: pp. 3188–3191. doi:10.1016/j.matpr.2020.11.434.
- [112] M. Vranes, S. Dozic, V. Djeric, S. Gadzuric, Physicochemical characterization of 1-butyl-3-methylimidazolium and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 57 (2012) 1072–1077. doi:10.1021/je2010837.
- [113] P.J. Griffin, Y. Wang, A.P. Holt, A.P. Sokolov, Communication: Influence of nanophase segregation on ion transport in room temperature ionic liquids, *Journal of Chemical Physics*. 144 (2016) 151104. doi:10.1063/1.4947552.
- [114] J.A. Widegren, E.M. Saurer, K.N. Marsh, J.W. Magee, Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity, *Journal of Chemical Thermodynamics*. 37 (2005) 569–575. doi:10.1016/j.jct.2005.04.009.
- [115] P. Bonhôte, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel,

- Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, *Inorganic Chemistry*. 35 (1996) 1168–1178. doi:10.1021/ic951325x.
- [116] J. Kretzschmar, L.F.M. Rosa, J. Zosel, M. Mertig, J. Liebetrau, F. Harnisch, A Microbial Biosensor Platform for Inline Quantification of Acetate in Anaerobic Digestion: Potential and Challenges, *Chemical Engineering and Technology*. 39 (2016) 637–642. doi:10.1002/ceat.201500406.
- [117] H. Liu, S. Cheng, B.E. Logan, Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell, *Environmental Science and Technology*. 39 (2005) 658–662. doi:10.1021/es048927c.
- [118] S.E. Oh, B.E. Logan, Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation, *Journal of Power Sources*. 167 (2007) 11–17. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.02.016.
- [119] M. Matsumoto, K. Mochiduki, K. Fukunishi, K. Kondo, Extraction of organic acids using imidazolium-based ionic liquids and their toxicity to *Lactobacillus rhamnosus*, *Separation and Purification Technology*. 40 (2004) 97–101. doi:10.1016/j.seppur.2004.01.009.
- [120] S. Wang, J. Liu, R. Hembre, S. Barnicki, P. Goodrich, T.L. Hughes, D.W. Rooney, C. Sink, J. Jacquemin, C. Hardacre, Liquid-Liquid Equilibria of Ionic Liquids-Water-Acetic Acid Mixtures, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 62 (2017) 653–664. doi:10.1021/acs.jced.6b00692.
- [121] J.M. Kim, B.M. Dobyns, R. Zhao, B.S. Beckingham, Multicomponent transport of methanol and acetate in a series of crosslinked PEGDA-AMPS cation exchange membranes, *Journal of Membrane Science*. 614 (2020) 118486. doi:10.1016/j.memsci.2020.118486.
- [122] L. Koók, J. Zitka, S. Szakács, T. Rózsenszki, M. Otmar, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, P. Bakonyi, Efficiency, operational stability and biofouling of novel sulfomethylated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene cation exchange membrane in microbial fuel cells, *Bioresource Technology*. 333 (2021) 125153. doi:10.1016/j.biortech.2021.125153.
- [123] J.L. Anthony, J.L. Anderson, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids, *The Journal of Physical Chemistry B*. 109 (2005) 6366–6374. doi:10.1021/jp046404l.
- [124] I. Bahadur, K. Osman, C. Coquelet, P. Naidoo, D. Ramjugernath, Solubilities of carbon dioxide and oxygen in the ionic liquids methyl trioctyl ammonium

- bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-butyl-3-methyl imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, and 1-butyl-3-methyl imidazolium methyl sulfate, *Journal of Physical Chemistry B*. 119 (2015) 1503–1514.
doi:10.1021/jp5061057.
- [125] J. Kumelan, Á.P.S. Kamps, I. Urukova, D. Tuma, G. Maurer, Solubility of oxygen in the ionic liquid [bmim][PF₆]: Experimental and molecular simulation results, *Journal of Chemical Thermodynamics*. 37 (2005) 595–602.
doi:10.1016/j.jct.2005.03.005.
- [126] P. Bakonyi, L. Koók, T. Rózsenszki, G. Tóth, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy, Development and application of supported ionic liquid membranes in microbial fuel cell technology: A concise overview, *Membranes*. 10 (2020) 16.
doi:10.3390/membranes10010016.
- [127] S. Ayyaru, P. Letchoumanane, S. Dharmalingam, A.R. Stanislaus, Performance of sulfonated polystyrene-ethylene-butylene-polystyrene membrane in microbial fuel cell for bioelectricity production, *Journal of Power Sources*. 217 (2012) 204–208.
doi:10.1016/j.jpowsour.2012.05.053.
- [128] B. Hou, J. Sun, Y. you Hu, Simultaneous Congo red decolorization and electricity generation in air-cathode single-chamber microbial fuel cell with different microfiltration, ultrafiltration and proton exchange membranes, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 4433–4438. doi:10.1016/j.biortech.2010.12.092.
- [129] S. Kondaveeti, J. Lee, R. Kakarla, H.S. Kim, B. Min, Low-cost separators for enhanced power production and field application of microbial fuel cells (MFCs), *Electrochimica Acta*. 132 (2014) 434–440. doi:10.1016/j.electacta.2014.03.046.
- [130] X. Tang, K. Guo, H. Li, Z. Du, J. Tian, Microfiltration membrane performance in two-chamber microbial fuel cells, *Biochemical Engineering Journal*. 52 (2010) 194–198. doi:10.1016/j.bej.2010.08.007.
- [131] E. Yang, K.J. Chae, I.S. Kim, Assessment of different ceramic filtration membranes as a separator in microbial fuel cells, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 28077–28085. doi:10.1080/19443994.2016.1183523.
- [132] L. Koók, N. Nemestóthy, P. Bakonyi, A. Gölle, T. Rózsenszki, P. Takács, A. Salekovics, G. Kumar, K. Bélafi-Bakó, On the efficiency of dual-chamber biocatalytic electrochemical cells applying membrane separators prepared with imidazolium-type ionic liquids containing [NTf₂]⁻ and [PF₆]⁻ anions, *Chemical*

- Engineering Journal. 324 (2017) 296–302. doi:10.1016/j.cej.2017.05.022.
- [133] J. Koryta, Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 194 (1985) 169–170. doi:10.1016/0022-0728(85)87018-2.
- [134] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, *Chemical Physics Letters*. 244 (1995) 456–462. doi:10.1016/0009-2614(95)00905-J.
- [135] S.E. Guidoni, C.M. Aldao, On diffusion, drift and the Einstein relation, *European Journal of Physics*. 23 (2002) 395–402. doi:10.1088/0143-0807/23/4/302.
- [136] S. Cukierman, Proton mobilities in water and in different stereoisomers of covalently linked gramicidin A channels, *Biophysical Journal*. 78 (2000) 1825–1834. doi:10.1016/S0006-3495(00)76732-4.
- [137] A.L. Rollet, P. Porion, M. Vaultier, I. Billard, M. Deschamps, C. Bessada, L. Jouvensal, Anomalous diffusion of water in [BMIM][TFSI] room-temperature ionic liquid, *Journal of Physical Chemistry B*. 111 (2007) 11888–11891. doi:10.1021/jp075378z.
- [138] S.T. Handy, M. Okello, The 2-position of imidazolium ionic liquids: Substitution and exchange, *Journal of Organic Chemistry*. 70 (2005) 1915–1918. doi:10.1021/jo0480850.
- [139] A. Zaoui, V. Mahendra, G. Mitchell, Z. Cherifi, A. Harrane, M. Belbachir, Design, Synthesis and Thermo-chemical Properties of Rosin Vinyl Imidazolium Based Compounds as Potential Advanced Biocompatible Materials, *Waste and Biomass Valorization*. 11 (2020) 3723–3730. doi:10.1007/s12649-019-00691-0.
- [140] N. Yaghini, V. Gómez-González, L.M. Varela, A. Martinelli, Structural origin of proton mobility in a protic ionic liquid/imidazole mixture: Insights from computational and experimental results, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 18 (2016) 23195–23206. doi:10.1039/c6cp03058k.
- [141] A. Martinelli, M. Maréchal, Å. Östlund, J. Cambedouzou, Insights into the interplay between molecular structure and diffusional motion in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids: A combined PFG NMR and X-ray scattering study, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 15 (2013) 5510–5517. doi:10.1039/c3cp00097d.
- [142] M. Schalenbach, W. Lueke, W. Lehnert, D. Stolten, The influence of water channel geometry and proton mobility on the conductivity of Nafion®, *Electrochimica Acta*.

- 214 (2016) 362–369. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.010.
- [143] S.E. Oh, B.E. Logan, Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells, *Applied Microbiology and Biotechnology*. 70 (2006) 162–169. doi:10.1007/s00253-005-0066-y.
- [144] B.E. Logan, M.J. Wallack, K.Y. Kim, W. He, Y. Feng, P.E. Saikaly, Assessment of Microbial Fuel Cell Configurations and Power Densities, *Environmental Science and Technology Letters*. 2 (2015) 206–214. doi:10.1021/acs.estlett.5b00180.
- [145] Y. Ahn, B.E. Logan, Altering anode thickness to improve power production in microbial fuel cells with different electrode distances, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 271–276. doi:10.1021/ef3015553.
- [146] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Second Edition., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [147] J. Babauta, R. Renslow, Z. Lewandowski, H. Beyenal, Electrochemically active biofilms: Facts and fiction. A review, *Biofouling*. 28 (2012) 789–812. doi:10.1080/08927014.2012.710324.
- [148] S.B. Velasquez-Orta, I.M. Head, T.P. Curtis, K. Scott, Factors affecting current production in microbial fuel cells using different industrial wastewaters, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 5105–5112. doi:10.1016/j.biortech.2011.01.059.
- [149] F. Harnisch, S. Freguia, A basic tutorial on cyclic voltammetry for the investigation of electroactive microbial biofilms, *Chemistry - An Asian Journal*. 7 (2012) 466–475. doi:10.1002/asia.201100740.
- [150] J. Wang, J. Luo, S. Feng, H. Li, Y. Wan, X. Zhang, Recent development of ionic liquid membranes, *Green Energy and Environment*. 1 (2016) 43–61. doi:10.1016/j.gee.2016.05.002.
- [151] N.A. Noorhisham, D. Amri, A.H. Mohamed, N. Yahaya, N.M. Ahmad, S. Mohamad, S. Kamaruzaman, H. Osman, Characterisation techniques for analysis of imidazolium-based ionic liquids and application in polymer preparation: A review, *Journal of Molecular Liquids*. 326 (2021) 115340. doi:10.1016/j.molliq.2021.115340.
- [152] Y.H. Lee, J.H. Kim, J.H. Kim, J.T. Yoo, S.Y. Lee, Spiderweb-Mimicking Anion-Exchanging Separators for Li–S Batteries, *Advanced Functional Materials*. 28 (2018) 1801422. doi:10.1002/adfm.201801422.

Publikációs lista

Nemzetközi folyóiratban megjelent angol nyelvű publikációk:	31
Első és/vagy levelező szerzős:	15
Magyar nyelvű publikáció és könyvfejezet:	4
Kumulált impakt faktor:	177,513
Független hivatkozások száma*:	439

* 2021. 11. 19. (Scopus)

A disszertáció alapját nyújtó publikációk:

1. **L Koók**, P Lajtai-Szabó, P Bakonyi, K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy. Investigating the proton and ion transfer properties of supported ionic liquid membranes prepared for bioelectrochemical applications using hydrophobic imidazolium-type ionic liquids. *Membranes* 2021 (11) 359.
<https://doi.org/10.3390/membranes11050359>
(IF: 4,106)
2. P Bakonyi, **L Koók**, T Rózsenszki, G Tóth, K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy. Development and Application of Supported Ionic Liquid Membranes in Microbial Fuel Cell Technology: A Concise Overview. *Membranes* 2020 (10) 16.
<https://doi.org/10.3390/membranes10010016>
(IF: 4,106)
3. **L Koók**, B Kaufer, P Bakonyi, T Rózsenszki, I Rivera, G Buitrón et al. Supported ionic liquid membrane based on [bmim][PF₆] can be a promising separator to replace Nafion in microbial fuel cells and improve energy recovery: A comparative process evaluation. *Journal of Membrane Science* 2019 (570-571) 215-225. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.063>
(IF: 7,183)
4. **L Koók**, N Nemestóthy, P Bakonyi, A Gölle, T Rózsenszki, P Takács, et al. On the efficiency of dual-chamber biocatalytic electrochemical cells applying membrane separators prepared with imidazolium-type ionic liquids containing [NTf₂]⁻ and [PF₆]⁻ anions. *Chemical Engineering Journal* 2017 (324) 296-302.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.022>
(IF: 6,735)
5. **L Koók**✉, N Nemestóthy, P Bakonyi, G Zhen, G Kumar, X Lu, et al. Performance evaluation of microbial electrochemical systems operated with Nafion and supported ionic liquid membranes. *Chemosphere* 2017 (175) 350-355.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.055>
(IF: 4,432)

A disszertáció témáját érintő publikációk:

1. **L Koók**, J Žitka, Sz Szakács, T Rózsenberszki, M Otmar, N Nemestóthy et al. 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* 2021 (333) 125153. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125153>
(IF: 9,642)
2. R Cardeña, **L Koók**, J Žitka, P Bakonyi, B Galajdová, M Otmar et al. Evaluation and ranking of polymeric ion exchange membranes used in microbial electrolysis cells for biohydrogen production. *Bioresource Technology* 2021 (319) 124182. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124182>
(IF: 9,642)
3. **L Koók**, J Žitka, P Bakonyi, P Takács, L Pavlovec, M Otmar et al. Electrochemical and microbiological insights into the use of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-functionalized anion exchange membrane in microbial fuel cell: A benchmarking study with Nafion. *Separation and Purification Technology* 2020 (237) 116478. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116478>
(IF: 7,312)
4. R Cardeña, J Žitka, **L Koók**, P Bakonyi, L Pavlovec, M Otmar et al. Feasibility of quaternary ammonium and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-functionalized anion-exchange membranes for biohydrogen production in microbial electrolysis cells. *Bioelectrochemistry* 2020 (133) 107479. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107479>
(IF: 5,373)
5. **L Koók**, Gy Dörgő, P Bakonyi, T Rózsenberszki, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó et al. Directions of membrane separator development for microbial fuel cells: A retrospective analysis using probabilistic Bayesian classification algorithm and descriptive statistical approach. *Journal of Power Sources* 2020 (478) 229014. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229014>
(IF: 9,127)
6. **L Koók**, E Desmond-Le Quéméner, P Bakonyi, J Žitka, E Trably, G Tóth et al. Behavior of two-chamber microbial electrochemical systems started-up with different ion-exchange membrane separators. *Bioresource Technology* 2019 (278) 279-286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.097>
(IF: 7,539)

7. **L Koók**, P Bakonyi, F Harnisch, J Kretzschmar, KJ Chae, G Zhen et al. Biofouling of membranes in microbial electrochemical technologies: Causes, characterization methods and mitigation strategies. *Bioresource Technology* 2019 (279) 327-338.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.001>
(IF: 7,539)
8. P Bakonyi, T. Rózsenszki, **L Koók**, G Kelemen, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó et al. Assessment via the modified Gompertz-model reveals new insights concerning the effects of ionic liquids on biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018 (43) 18918-18924.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.174>
(IF: 4,084)
9. P Bakonyi, **L Koók**, G Kumar, G Tóth, T. Rózsenszki, DD Nguyen et al. 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* 2018 (564) 508-522.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.051>
(IF: 7,015)

Egyéb publikációk:

10. T Rózsenszki, **L Koók**, P Bakonyi, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó. Comparative Study on Anaerobic Degradation Processes of Pressed Liquid Fraction of Organic Solid Waste. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* 2021 (49) 31-35.
<https://doi.org/10.33927/hjic-2021-05>
11. **L Koók**, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó, P Bakonyi. Treatment of dark fermentative H₂ production effluents by microbial fuel cells: A tutorial review on promising operational strategies and practices. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021 (46) 5556-5569.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.084>
(IF: 5,816)
12. **L Koók**, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó, P Bakonyi. The influential role of external electrical load in microbial fuel cells and related improvement strategies: A review. *Bioelectrochemistry* 2021 (140) 107749.
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2021.107749>
(IF: 5,373)

13. G Kumar, P Bakonyi, J Peter, S Koter, R Mateos, **L Koók** et al. Possibilities for the biologically-assisted utilization of CO₂-rich gaseous waste streams generated during membrane technological separation of biohydrogen. *Journal of CO₂ Utilization* 2020 (36) 231-243.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.008>
(IF: 7,132)
14. **L Koók**, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó, P Bakonyi. Investigating the specific role of external load on the performance versus stability trade-off in microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 2020 (309) 123313.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123313>
(IF: 9,642)
15. P Bakonyi, J Dharmaraja, S Shobana, **L Koók**, T Rózsenszki, N Nemestóthy et al. Leachate valorization in anaerobic biosystems: Towards the realization of waste-to-energy concept via biohydrogen, biogas and bioelectrochemical processes. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019 (44) 17278-17296.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.028>
(IF: 4,939)
16. P Bakonyi, G Kumar, **L Koók**, G Tóth, T. Rózsenszki, K. Bélafi-Bakó, et al. Microbial electrohydrogenesis linked to dark fermentation as integrated application for enhanced biohydrogen production: A review on process characteristics, experiences and lessons. *Bioresource Technology* 2018 (251) 381-389. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.064>
(IF: 6,669)
17. P Bakonyi, **L Koók**, E Keller, K Bélafi-Bakó, T Rózsenszki, GD Saratale, DD Nguyen, JR Banu, N Nemestóthy. Development of bioelectrochemical systems using various biogas fermenter effluents as inocula and municipal waste liquor as adapting substrate. *Bioresource Technology* 2018 (259) 75-82.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.034>
(IF: 6,669)
18. **L Koók**, N Kanyó, F Dévényi, P Bakonyi, T Rózsenszki, K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy. Improvement of waste-fed bioelectrochemical system performance by selected electro-active microbes: Process evaluation and a kinetic study. *Biochemical Engineering Journal* 2018 (137) 100-107.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.05.020>
(IF: 3,371)
19. G Kumar, P Bakonyi, G Zhen, P Sivagurunathan, **L Koók**, SH Kim, et al. Microbial electrochemical systems for sustainable biohydrogen production:

- Surveying the experiences from a start-up viewpoint. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017 (70) 589-597. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.107>
(IF: 9,184)
20. N Nemestóthy, G Megyeri, P Bakonyi, P Lakatos, **L Koók**, M Polakovic, et al. Enzyme kinetics approach to assess biocatalyst inhibition and deactivation caused by [bmim][Cl] ionic liquid during cellulose hydrolysis. *Bioresource Technology* 2017 (229) 190-195. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.004>
(IF: 5,807)
21. RG Saratale, C Kuppam, A Mudhoo, GD Saratale, S Periyasamy, G Zhen, **L Koók**, P Bakonyi, et al. Bioelectrochemical systems using microalgae – A concise research update. *Chemosphere* 2017 (177) 35-43.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.132>
(IF: 4,432)
22. T Rózsenszki, **L Koók**, P Bakonyi, N Nemestóthy, W Logroño, M Pérez, et al. Municipal waste liquor treatment via bioelectrochemical and fermentation (H₂ + CH₄) processes: Assessment of various technological sequences. *Chemosphere* 2017 (171) 692-701. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.114>
(IF: 4,432)
23. **L Koók**, T Rózsenszki, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó, P Bakonyi. Bioelectrochemical treatment of municipal waste liquor in microbial fuel cells for energetic valorization. *Journal of Cleaner Production* 2016 (112) 4406-4412.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.116>
(IF: 5,715)
24. G Zhen, T Kobayashi, X Lu, G Kumar, Y Hu, P Bakonyi, T Rózsenszki, **L Koók**, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó, K Xu. Recovery of biohydrogen in a single-chamber microbial electrohydrogenesis cell using liquid fraction of pressed municipal solid waste (LPW) as substrate. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016 (41) 17896-17906. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.112>
(IF: 3,582)
25. T Rózsenszki, **L Koók**, D Hutvágner, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó, P Bakonyi, R Kurdi, A Sarkady. Comparison of anaerobic degradation processes for bioenergy generation from liquid fraction of pressed solid waste. *Waste and Biomass Valorization* 2015 (6) 465-473. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9379-y>
(IF: 0,915)
26. **L Koók**, Á Szabó, P Bakonyi, G. Tóth, K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy, B Csukás. Process simulation of integrated biohydrogen production: hydrogen recovery by

membrane separation. *Journal of Agricultural Informatics* 2014 (5) 45-54.
<https://doi.org/10.17700/jai.2014.5.2.147>

Magyar nyelvű publikáció:

1. **Koók László**, Bélafiné Bakó Katalin. A mikrobiális elektrokémiai rendszerek legújabb perspektívái - az elektrontól az iparig. *Magyar Kémikusok Lapja* 2019 (2) 53-56.

Magyar nyelvű könyvfejezet:

1. Bélafiné Bakó Katalin, **Koók László**. „Mikrobiális üzemanyagcellák” c. magyar nyelvű könyv, 4. Fejezet: Az elektrontranszfer mechanizmusai
Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2016.
2. Rózsenszki Tamás, **Koók László**, Bakonyi Péter, Nemestóthy Nándor, Bélafiné Bakó Katalin. „Mikrobiális üzemanyagcellák” c. magyar nyelvű könyv, 5. Fejezet: Mikrobiális üzemanyagcellák szerepe a települési szilárd hulladék kezelésénél
Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2016.
3. **Koók László**, Nemestóthy Nándor. „Mikrobiális üzemanyagcellák” c. magyar nyelvű könyv, 8. Fejezet: Bioelektrokémiai rendszerek és mérés technikájuk
Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2016.

Konferenciaszereplések, előadások:

1. Melpro 2020 (Csehország), **L Koók**, J Zitka, R Cardena, P Bakonyi. Case studies on the application of new ion exchange membrane materials for bioelectrochemistry
/online előadás/
2. XXV International Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics 2019 (Írország), **L Koók**, P Bakonyi, G Tóth, K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy. The Interrelation Between Ion-Exchange Membranes and the Efficiency of Microbial Electrochemical Systems
/poszter előadás/
3. EU-ISMET 2018 (Egyesült Királyság), **L Koók**, P Bakonyi, T Rózsenszki, J Žitka, K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy. Study on microbial electrochemical systems operating with fabricated ion exchange membranes as competitive separators to Nafion
/poszter előadás/

Publikációs lista

4. Melpro 2018 (Csehország), **L Koók**, B Kaufer, T Rózsenszki, P Bakonyi, K Bélafi-Bakó, N Nemestóthy. Study on the effect of supported [bmim][PF6] ionic liquid and Nafion membranes used in microbial electrochemical cells
/poszter előadás/
5. ISMET 6 2017 (Portugália), **L Koók**, N Nemestóthy, P Bakonyi, A Göllei, T Rózsenszki, P Takács, et al. On the relationship of energy generation and ionic liquid-based membrane properties in biocatalytic electrochemical systems
/poszter előadás/
6. EU-ISMET 2016 (Olaszország), **L Koók**, T Rózsenszki, P Bakonyi, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó. On the effect of anodic biofilm enrichment applying selected electro-active microbes in microbial fuel cells
/poszter előadás/
7. PERMEA & MELPRO 2016 (Csehország), **L Koók**, A Horváth, P Takács, T Rózsenszki, N Nemestóthy, K Bélafi-Bakó. Application of Supported Ionic Liquid Membranes in Microbial Fuel Cells
/poszter előadás/
8. PERMEA & MELPRO 2016 (Csehország), **L Koók**, T Rózsenszki, N Nemestóthy, P Bakonyi, K Bélafi-Bakó. The Polarization Behaviour of The Anode in Bioelectrochemical Systems
/poszter előadás/

Köszönetnyilvánítás

Ez a disszertáció nem születhetett volna meg a segítség és támogatás nélkül, melyet az elmúlt évek során folyamatosan kaptam. Első körben megköszönöm a témavezetői munkát Dr. Bakonyi Péter tudományos főmunkatársnak, aki a kezdetektől fogva támogatta a szakmai fejlődésemet és bevezetett a tudományos kutatás mélységeibe, valamint témavezetőként mindent tőle telhetőt elkövetett a feladat sikeres megvalósításának érdekében.

Köszönet illeti Bélafiné Dr. Bakó Katalin intézetvezető professzor asszonyt, aki a kiegyensúlyozott munkához szükséges vezetői attitűdje és folytonos támogatása által jelentősen hozzájárult a doktori program eredményességéhez.

Hálás köszönet Dr. Nemestóthy Nándor egyetemi docensnek, aki mindig ellátott kimeríthetetlen szakmai tanácsaival, és segítségével a munka kivitelezését folyamatosan támogatta.

Megköszönöm Dr. Rózsenberszki Tamás tudományos munkatárs hozzájárulását mind a kutatás sikerességéhez, mind pedig a felhőtlen munkai légkör megteremtéséhez.

A kutatást támogató munkájáért köszönettel tartozom Lajtai-Szabó Piroskának.

A Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutatócsoport valamennyi munkatársának hálásan köszönöm a támogatásukat.

Köszönet illeti továbbá valamennyi, az intézetünkben szak- és diplomadolgozatán velem dolgozó hallgatót, a jelen munka vonatkozásában pedig kiemelten Horváth Alexandrát és Kaufér Barbarát, akikkel a mentorálás folyamán közösen mélyedtünk el a bioelektrokémia szépségeiben.

Végül, de nem utolsó sorban köszönet a szüleimnek, testvéremnek és feleségemnek, valamint a család többi tagjának támogatásukért.

2021. november 18., Veszprém

Koók László

