



Warszawa, 18.10.2024

dr hab. inż. Renata Toczyłowska-Mamińska, prof. SGGW

Szkoła Główna Gospodarstwa
Wiejskiego w Warszawie

Instytut Biologii
Katedra Fizyki i Biofizyki

ul. Nowoursynowska 159
02-776 Warszawa
+48 22 59 38611
kfb@sggw.edu.pl
www.sggw.edu.pl
kf.sggw.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Dawida Noska
p.t. : „Wpływ modyfikacji anody na wytwarzanie energii elektrycznej w
mikrobiologicznych ogniwach paliwowych”**

Formalna i merytoryczna ocena pracy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. Agnieszki Cydzik-Kwiatkowskiej w Katedrze Biotechnologii w Ochronie Środowiska Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Rozprawę stanowi cykl pięciu artykułów powstałych w latach 2020-2024, o łącznym współczynniku wpływu (Impact Factor) 18.022 i 590 punktów MNiSW, uzupełniony autoreferatem. Wszystkie prace zostały zrecenzowane i opublikowane w czasopismach z listy JCR z IF od 3 do 4.6. Warto zaznaczyć, że cykl pięciu oryginalnych prac jako podstawa do uzyskania stopnia doktora jest bardzo szerokim zakresem badawczym, rzadko spotykanym w rozprawach doktorskich. Publikacje wchodzące w skład cyklu są bardzo spójne tematycznie i ściśle wpisują się w tematykę doktoratu. Należy też podkreślić, że wkład Doktoranta w powstanie artykułów jest znaczący, ponieważ jest on pierwszym oraz korespondencyjnym autorem we wszystkich pięciu pracach. Oświadczenia współautorów dołączonych do rozprawy wskazują, że mgr inż. Dawid Nosek we wszystkich publikacjach cyklu był odpowiedzialny za zaplanowanie koncepcji pracy, przeprowadzenie badań, opracowanie i



interpretację wyników, a także przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu, co potwierdza jego dominujący wkład w powstanie prac. Autoreferat, mający charakter przewodnika po cyklu publikacji Autora, liczy 42 strony i obejmuje streszczenia w języku polskim i angielskim, wprowadzenie w tematykę doktoratu, omówienie celu pracy i hipotez badawczych, opis metodyki badań i otrzymanych wyników, podsumowanie i wnioski oraz spis 49 odnośników literaturowych. Autoreferat jest napisany przejrzysto i dobrze przedstawia prace Autora. Cel pracy jest trafny i został konsekwentnie zrealizowany, a hipotezy badawcze zostały jasno sformułowane i zweryfikowane.

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dawida Noska ukierunkowana jest na badanie mikrobiologicznych ogniw paliwowych (MFC) w celu określenia wpływu modyfikacji anody na wydajność produkcji mocy. Tematyka, której podjął się Doktorant jest nie tylko wartościowa naukowo, ale także istotna z punktu widzenia środowiska i gospodarki, ponieważ dotyczy możliwości produkcji czystej energii elektrycznej przy wykorzystaniu mikroorganizmów. MFC dają możliwość wykorzystania odpadów, np. ścieków, jako substratu – źródła materii organicznej dla mikroorganizmów, czego skutkiem jest oczyszczanie ścieków, a efektem towarzyszącym temu procesowi jest produkcja energii elektrycznej. Zastosowanie MFC daje więc podwójną korzyść: utylizację/oczyszczanie materiałów odpadowych oraz towarzyszącą mu produkcję prądu elektrycznego. Tematyka MFC jest złożona i wymaga od badaczy interdyscyplinarności, ponieważ mamy tu do czynienia z zagadnieniami z mikrobiologii, inżynierii środowiska, elektrochemii, fizyki, czy biotechnologii. Doktorant miał więc przed sobą zadanie, które wiązało się z poruszaniem po wielu obszarach badawczych. Główny nacisk w badaniach został położony na anodę – elektrodę kolonizowaną przez mikroorganizmy prądotwórcze. Mimo tego, że w literaturze można spotkać się z badaniami nad modyfikacjami anody w celu zwiększenia produkcji mocy w ogniwach, efekty tych badań wciąż nie są satysfakcjonujące, a uzyskiwane w MFC wydajności produkcji mocy nie pozwalają na ich praktyczne zastosowanie. Stąd też wskazana jest intensyfikacja wysiłków skierowanych na tematykę anodową, a rozprawa Doktoranta dobrze wpisuje się w ten trend.

Pierwszy z artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej mgr inż. Dawida Noska (P1) ma charakter przeglądu literatury na podstawie 155 referencji, w którym Autor przedstawia aktualny stan wiedzy w zakresie modyfikacji anod w MFC. Jest to bardzo racjonalne podejście, umożliwiające Doktorantowi dogłębną analizę tematu oraz źródło inspiracji do badań. Autor



stwierdził, że najbardziej obiecujące do stosowania w anodach są materiały węglowe, zapewniające korzystne warunki do wzrostu biofilmu, wykazujące dobre własności elektryczne i stabilność mechaniczną oraz chemiczną, a także dające możliwość dalszej modyfikacji fizycznej czy chemicznej. Na podstawie przeglądu literatury dokonano wyboru materiału anody do badań – zdecydowano się na materiał grafitowy oraz ustalono sposób modyfikacji elektrod – zwiększenie ich powierzchni oraz zastosowanie tlenku żelaza (III) i zredukowanego tlenku grafenu (rGO).

W publikacji P2 opisano badania dwukomorowego MFC z elektrodami z filcu grafitowego, w których substratem była mieszanina krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych (KKT) z fermentacji beztlenowej osadów wstępnych z oczyszczalni ścieków, a źródłem mikroorganizmów – osad tlenowy z oczyszczalni ścieków. Badania skoncentrowane były na porównaniu wydajności produkcji mocy w MFC różniących się powierzchnią anody. Autor stwierdził, że dwukrotne zwiększenie powierzchni anody spowodowało obniżenie maksymalnej gęstości mocy w ogniwie z 15.2 mW/m^2 do 0.038 mW/m^2 , czemu odpowiadał spadek gęstości prądu z 0.54 mA/m^2 do 0.23 mA/m^2 , przy zachowaniu porównywalnej wydajności usuwania chemicznego zapotrzebowania tlenowego (ChZT) na poziomie 55-85%. Analiza składu bakteryjnego, poprzez interpretację danych sekwencjonowania biofilmów anodowych z MFC różniących się powierzchnią anody, wykazała, że zastosowanie większej powierzchni anody wiązało się ze znaczącym wzrostem udziału szczepów z rodzaju *Methanobacterium*. Wzrost udziału szczepów metanogennych w MFC jest uznawany za niekorzystny z punktu widzenia produkcji elektryczności, ponieważ metanogeneza jest procesem konkurencyjnym do elektrogenyzy, obniżającym wydajność produkcji mocy. Autor stwierdził, że zwiększanie powierzchni anody nie powoduje wzrostu produkcji mocy w ogniwie, a zwiększa rozproszenie elektronów, które mogą być wykorzystywane do procesów konkurencyjnych do elektrogenyzy.

W publikacjach P3 i P4 Doktorant opisał rezultaty badań nad modyfikacją anody za pomocą Fe_2O_3 . Zastosowano dwukomorowe MFC z grafitowymi anodami modyfikowanymi Fe_2O_3 w dawce 2.5 g/m^2 , co zaowocowało ponad 3 - krotnym wzrostem gęstości mocy i niemal 2-krotnym wzrostem gęstości prądu w stosunku do MFC z anodami bez modyfikacji tlenkiem żelaza (III). Chociaż nie zanotowano wpływu modyfikacji anody na efektywność redukcji ChZT, analiza chromatograficzna wykazała wpływ modyfikacji anody na skład roztworu anodowego po pracy w MFC. Zaobserwowano kilkukrotny wzrost zawartości kwasu walerianowego w anodzie, co związane jest



ze zmianą składu biofilmu anodowego. Modyfikacja anody zaowocowała dwukrotnym wzrostem udziału bakterii z rodzaju *Acidovorax* i *Pseudomonas*, oraz zmniejszeniem różnorodności biofilmu w porównaniu do MFC kontrolnego. Zbadano także wpływ ilości osadzonego na anodzie tlenku żelaza (III) w zakresie 1.25 – 10 g/m² na parametry pracy ogniwa. Rezultaty badań wskazują, że zastosowanie Fe₂O₃ w dawce 1.25 – 5 g/m² zaowocowało około 2-3-krotnym wzrostem gęstości mocy, ale wyższa dawka 10 g/m² spowodowała 2-krotne obniżenie produkcji mocy w stosunku do anody niemodyfikowanej. Badania elektrochemiczne powierzchni anod potwierdziły wzrost gęstości prądu na skutek modyfikacji anod, obniżenie rezystancji i wzrost pojemności elektrycznej dwuwarstwy elektroda/elektrolit. Wzrost dawki Fe₂O₃ skutkował także zmianą składu konsorcjum anody i wzrostem zawartości bakterii typu *Proteobacteria*.

Badania w ramach niniejszego doktoratu zamyka publikacja P5, w której zbadano wpływ modyfikacji anody zredukowanym tlenkiem grafenu rGO oraz kompozytem Fe/rGO z dwoma dawkami Fe: 34 i 68 mg. Zastosowanie kompozytu Fe/rGO z wyższą dawką Fe zaowocowało największym obniżeniem rezystancji ogniwa, wzrostem gęstości mocy i wzrostem pojemności elektrycznej dwuwarstwy elektroda/elektrolit. Bardzo ciekawym aspektem badań podjętym przez Doktoranta była analiza potencjału metabolicznego mikrobiomu biofilmu anodowego, która wskazała modyfikację anody kompozytem Fe/rGO z niższą dawką Fe jako sprzyjającą największej różnorodności szlaków metabolicznych związanych z produkcją energii.

Uwagi do pracy

Poniżej zamieszczam uwagi/komentarze do autoreferatu mgr inż. Dawida Noska. Uwagi te nie wpływają na całkowitą wysoką ocenę pracy.

1. Na stronie 14 Autor pisze, że „Mikroorganizmy rozkładają materię organiczną ... jednocześnie uwalniając elektrony, których końcowym akceptorem jest anoda”. W MFC ostateczny akceptor elektronów przyjmuje elektrony z katody i najczęściej jest nim tlen (komora katodowa). Znane są rzadziej stosowane w MFC, alternatywne akceptory elektronów jak np. Fe(CN)₃⁻⁶, H₂O₂ czy Cr₂O₂⁻⁷. Anoda pełni funkcję kolektora/przebieźnika elektronów uwalnianych przez mikroorganizmy.



2. Na stronie 14 Autor pisze, że „Anody mogą być też wykonane z metali, takich jak nikiel lub platyna, co zwiększa jednak ryzyko korozji”. Tymczasem zarówno Pt jak i Ni, jako metale odpowiednio szlachetne i półszlachetne, znane są z wysokiej odporności na korozję.
3. Na stronie 14 Autor pisze, że „Podstawową reakcją w MFC jest przenoszenie elektronów z komórek bakteryjnych na anodę”. Transport elektronów przez mikroorganizmy do anody nie jest niestety podstawową reakcją w MFC, co byłoby bardzo pożądane, a jedynie jednym z biegnących w MFC procesów, zachodzącym dodatkowo w niewielkim udziale. Zawartość elektrogenów w konsorcjach bakteryjnych występujących np. w ściekach, z których produkowany jest prąd w MFC wynosi zazwyczaj kilka %. Równoległe do elektrogenyzy w MFC biegną np. procesy fermentacyjne czy metanogenne, z powodu których między mikroorganizmami o różnych metabolizmach zachodzi konkurencja o substraty. Potwierdzają to również badania Doktoranta przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, w których udział szlaków metabolicznych odpowiedzialnych za produkcję energii elektrycznej w całości procesów biegnących w MFC wyniósł jedynie 8%. Największy udział zaobserwowano dla szlaków związanych z biosyntezą aminokwasów, metabolizmem węgla czy metabolizmem metanu, puryn i pirymidyn.
4. W autoreferacie pojawiały się sformułowania potoczne, które dobrze byłoby zastąpić językiem naukowym, np. „karmienie MFC” czy „moc elektryczna”
5. Na ilu reaktorach prowadzone były badania? Ile było powtórzeń? Trudno było znaleźć taką informację w autoreferacie. W publikacji P2 jest informacja, że badania były prowadzone na dwóch identycznych reaktorach. Czy tak było we wszystkich badaniach?

Podsumowanie

Rozprawę doktorską mgr inż. Dawida Noska oceniam wysoko. Tematyka badań przeprowadzonych przez Doktoranta jest istotna naukowo, a ich rezultatem jest spójny cykl wysoko punktowanych publikacji, wnoszących nową wiedzę w technologii MFC i stanowiących oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Autor wykazał, że zwiększanie powierzchni anody nie prowadzi do zwiększenia produkcji mocy w ogniwach, a nawet może prowadzić do obniżenia produkowanej mocy poprzez wzrost udziału metanogenyzy w ogniwie, chociaż jednocześnie wspomaga stabilne



usuwanie ChZT. Modyfikacja anody za pomocą Fe_2O_3 i kompozytu Fe/rGO pozwala na 2-3 krotny wzrost produkcji mocy związany ze zmianą składu biofilmu anodowego. Za najciekawszy element badań w ramach niniejszej pracy uważam analizę potencjału metabolicznego mikrobiomu biofilmu anodowego. Należy podkreślić, że przeprowadzona przez Doktoranta analiza jest w tematyce MFC bardzo rzadko poruszonym aspektem, który wnosi ogromną ilość cennych z punktu widzenia technologii MFC informacji, pozwalających na prawidłowe ukierunkowanie dalszych kroków eksperymentalnych. Badania w ramach niniejszego doktoratu wymagały od Autora dużego zaangażowania, ponieważ obejmowały szeroki zakres prac i wykorzystanie wielu technik badawczych takich jak: badania parametrów elektrycznych MFC – wyznaczanie krzywych polaryzacji, sekwencjonowanie genomowe do analizy składu bakteryjnego biofilmów, analiza potencjału metabolicznego mikrobiomu z wykorzystaniem baz danych, chromatografia cieczowa do analizy składu chemicznego roztworów, voltamperometria cykliczna i spektroskopia impedancyjna do charakterystyki parametrów elektrochemicznych elektrod, spektroskopia FTIR-IR do identyfikacji rGO na anodzie czy skaningowa mikroskopia elektronowa do charakterystyki powierzchni elektrod. Na uznanie zasługuje też dominujący wkład Doktoranta we wszystkich publikacjach cyklu, w których jest on pierwszym oraz korespondencyjnym autorem, co potwierdza dobrą znajomość tematyki badawczej oraz dużą samodzielność w prowadzeniu badań naukowych..

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dawida Noska spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742 ze zm.) i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę szeroki zakres oraz wysoki poziom badań przedstawionych w ramach niniejszej rozprawy, potwierdzony ich opublikowaniem w 5 artykułach czasopism z listy JCR, wnoszę o wyróżnienie pracy.

Renata Toczyłowska - Mamińska