

Częstochowa 30.10.2024.

Prof. dr hab. inż. Ewa Neczaj  
Wydział Infrastruktury i Środowiska  
Katedra Inżynierii Środowiska i Biotechnologii  
Politechnika Częstochowska  
ul. Dąbrowskiego 69  
42-201 Częstochowa

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**mgr inż. Dawida Noska**  
**pt. „Wpływ modyfikacji anody na wytwarzanie energii elektrycznej**  
**w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych”**  
**wykonanej w Katedrze Biotechnologii w Ochronie Środowiska,**  
**na Wydziale Geoinżynierii Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie**  
**pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Agnieszki Cydzik-Kwiatkowskiej**

**Podstawa formalna opracowania recenzji**

Formalną podstawą opracowania recenzji jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska Górnictwo i Energetyka, prof. dr hab. inż. Marcina Dębowskiego z dnia 10.10.2024 z prośbą o wykonanie recenzji rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Dawida Noska zatytułowanej „Wpływ modyfikacji anody na wytwarzanie energii elektrycznej w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych”.

**Ocena istotności i celowości podjętego tematu**

Poszukiwania alternatywnych źródeł energii, gwarantujących bezpieczeństwo energetyczne świata przy jednoczesnym ograniczeniu emisji środowiskowych stało się priorytetem w badaniach realizowanych w wielu ośrodkach naukowych na całym świecie.

Pomimo, że systematycznie rośnie ilość mocy elektrycznej wytworzonej z OZE, jej udział w globalnej mocy wytworzonej należy uznać za niezadowalający. W Polsce łączna moc zainstalowana wszystkich źródeł energii elektrycznej wyniosła w czerwcu 2023 r. ponad 63 GW, z tego 25,4 GW to odnawialne źródła energii (40 %), w tym 73% energii z OZE pochodziło z instalacji wykorzystujących energię słoneczną, natomiast 12% z energii wiatrowej. Ponieważ produkcja energii elektrycznej w instalacjach wykorzystujących energię słoneczną i wiatrową jest ściśle zależna od położenia geograficznego i warunków

atmosferycznych, w ostatnich latach wzrasta zainteresowanie naukowców technologiami alternatywnymi, które gwarantowałyby dostęp do stabilnych odnawialnych źródeł energii elektrycznej. Z tego względu w ostatnich 20 latach obserwuje się intensyfikację badań nad wykorzystaniem do tych celów procesów elektrochemicznych, w tym mikrobiologicznych ogniw paliwowych MFC, w których energia elektryczna produkowana jest z substratów odpadowych przez mikroorganizmy.

Podjęty przez Doktoranta temat pracy idealnie wpisuje się w aktualne trendy w omawianym obszarze badawczym, a uzyskane wyniki mogą przyczynić się do szybszego wdrożenia technologii MFC w oczyszczalniach ścieków

### **Ocena układu rozprawy doktorskiej i formalnej strony**

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Dawida Noska przygotowana została jako cykl pięciu prac badawczych, opublikowanych w latach 2020 i 2024.

Należy podkreślić, że wszystkie prace składające się na cykl zostały opublikowane w renomowanych czasopismach z listy JCR o wysokich współczynnikach wpływu oraz dużej liczbie punktów MNiSW. Sumaryczna wartość współczynnika IF dla tych prac wyniosła ponad 18,022 (średni IF=3,6044). Pierwsza praca [P1] została ukazana się w 2020 roku w czasopiśmie *Energies* (IF=3,004, 140 pkt MNiSW), kolejna [P2] w tym samym roku również w *Energies* (IF=3,004, 140 pkt MNiSW). W 2023 roku Doktorant opublikował dwie prace: [P3] ukazała się w czasopiśmie *International Journal of Environmental Science and Technology* (IF=3,100, 70 pkt MNiSW), [P4] w *International Journal of Environmental Research and Public Health* (IF=4,614, 140 pkt MNiSW). Ostatnia praca wchodząca w cykl publikacji [P5] została opublikowana w czasopiśmie *Clean Technology and Environmental Policy* (IF=4,300, 100 pkt MNiSW).

W przedstawionym zbiorze powiązanych tematycznie artykułów, mgr inż. Dawid Nosek jest pierwszym autorem i miał bardzo duży w ich tworzeniu. Z uwagi na brak informacji na temat jego udziału procentowego w przygotowaniu każdej z wymienionych prac nie da się jednak jednoznacznie oszacować tego udziału. We wszystkich pracach Doktorant zaplanował koncepcję pracy, zinterpretował dane literaturowe, pozyskał i opracował uzyskane wyniki badań oraz przygotował pierwszą wersję manuskryptu. Bardzo obszerny zakres prac włożony w powstanie publikacji świadczy o bardzo dużym zagazowaniu i samodzielności Doktoranta. Kandyda cechuje ponadto umiejętność zespołowej pracy czego dowodem jest fakt, że zbiór publikacji jest wieloautorski.

### **Cel i zakres pracy**

Cel pracy został jasno sprecyzowany na stronie 23 rozprawy i brzmi następująco: *„Celem badań było określenie wpływu modyfikacji anody na produkcję energii elektrycznej i skład mikrobiologiczny błony biologicznej na anodzie w MFC, zasilanym ściekami komunalnymi oraz odpadowymi KKT z fermentacji beztlenowej osadów wstępnych”*.

Zakres prac zrealizowanych przez Doktoranta obejmował poniżej zacytowane następujące obszary badawcze:

- ocenę wpływu wielkości anody, skutkującej różnym ŁZO, na wytwarzanie energii elektrycznej oraz skład gatunkowy mikrobiomu anodowego w MFC,
- wpływ modyfikacji anody  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na wytwarzanie energii elektrycznej, usuwanie związków organicznych i skład gatunkowy mikrobiomu anodowego w MFC,
- wpływ modyfikacji anody rGO i kompozytem rGO/Fe na wytwarzanie energii elektrycznej, usuwanie związków organicznych i skład gatunkowy mikrobiomu anodowego w MFC.

W badaniach Doktorant zweryfikował następujące hipotezy badawcze:

H1: wielkość anody wpływa na wytwarzanie energii elektrycznej,

H2: odpadowe KKT mogą być wykorzystane do produkcji energii w MFC;

H3: modyfikacja anody  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wpływa na moc elektryczną generowaną w MFC oraz efektywność usuwania substancji organicznych i skład gatunkowy mikrobiomu anodowego;

H4: modyfikacja anody rGO i kompozytem rGO-Fe wpływa na moc elektryczną generowaną w MFC oraz efektywność usuwania substancji organicznych i skład gatunkowy mikrobiomu anodowego.

W mojej opinii założony w rozprawie cel ma charakter zarówno naukowy jak i użyteczny, a zaplanowany do realizacji zakres pracy gwarantował jego osiągnięcie.

### **Układ i treść rozprawy**

Układ rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Dawida Noska odpowiada ogólnie przyjętym normom dla tego typu opracowań. Recenzowana rozprawa doktorska składa się z pięciu głównych rozdziałów, poprzedzonych listą publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej oraz streszczeniem.

Lista publikacji stanowiącą podstawę rozprawy doktorskiej obejmuje pięć artykułów:

[P1] Nosek D., Jachimowicz P., Cydzik-Kwiatkowska A. (2020). Anode modification as an alternative approach to improve electricity generation in microbial fuel cells. *Energies* 13(24), 6596. (MNiSW2020 = 140 pkt, IF = 3,004)

[P2] Nosek D., Cydzik-Kwiatkowska A. (2020). Microbial structure and energy generation in microbial fuel cells powered with waste anaerobic digestate. *Energies* 13(18), 4712. (MNiSW2020 = 140 pkt, IF = 3,004)

[P3] Nosek D., Samsel O., Pokój T., Cydzik-Kwiatkowska A. (2023). Waste volatile fatty acids as a good electron donor in microbial fuel cell with iron-modified anode. *International*

Journal of Environmental Science and Technology 20, 13021–13032. (MNiSW2023 = 70 pkt, IF = 3,100)

[P4] Nosek D., Mikołajczyk T., Cydzik-Kwiatkowska A. (2023). Anode modification with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> affects the anode microbiome and improves energy generation in microbial fuel cells powered by wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 20(3), 2580. (MNiSW2023 = 140 pkt, IF = 4,614).

[P5] Nosek D., Mikołajczyk T., Cydzik-Kwiatkowska A. (2024). Enhancing microbial fuel cell performance: anode modification with reduced graphene oxide and iron(III) for improved electricity generation. *Clean Technology and Environmental Policy*. doi.org/10.1007/s10098-024-02820-3. (MNiSW2023 = 100 pkt, IF = 4,300).

Wprowadzenie do rozprawy doktorskiej obejmuje 9 stron tekstu bardzo dobrze wprowadza w tematykę badań. We wstępie Autor w syntetyczny sposób opisuje konieczność zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego świata przy jednoczesnej dbałości o środowisko naturalne. Wskazuje potencjał energetyczny ścieków i odpadów oraz możliwość ich wykorzystania m.in. do produkcji biometanu, wodoru i energii elektrycznej. Doktorant prezentuje mikrobiologiczne ogniwa paliwowe, jako urządzenia mogące wytwarzać energię elektryczną z odpadów spożywczych, rolniczych i ścieków. Podkreśla wyższość technologii MFC nad technologiami konwencjonalnymi, w tym m.in. możliwość produkcji prądu w szerokim zakresie temperatur oraz znikome ilości ubocznych produktów odpadowych. W kolejnej części wprowadzenia Autor opisuje budowę i zasadę działania MFC. Podkreśla, że jednym z ważniejszych czynników mających wpływ na efektywność pracy ogniwa i produkcję energii jest materiał z jakiego zbudowana jest elektroda. Najczęściej anody wytwarza się z materiałów węglowych lub grafitowych, które cechuje niski koszt wytwarzania, trwałość, dobra przewodność elektryczna, duża powierzchnia czynna sprzyjająca osadzeniu się bakterii oraz duża odporność na korozję. W podrozdziale *Transfer elektronów* Autor opisuje mechanizm przenoszenia elektronów z komórek bakteryjnych na anodę. Podkreśla również fakt, że w ostatnich latach prowadzone były liczne badania nad intensyfikacją procesu przenoszenia elektronów poprzez modyfikację anody, mające na celu zwiększenie powierzchni właściwej elektrody sprzyjające rozwojowi błony biologicznej oraz poprawy przewodności i biokompatybilności powierzchni. W kolejnej części wprowadzenia Doktorant zajmuje się tematyką modyfikacji elektrod, definiując ich cel oraz opisując stosowane metody. Uzasadnia celowość stosowania do modyfikacji grafenu oraz metali i ich tlenków, w tym związków żelaza. W podrozdziale *Stężenie i rodzaj substratu* mgr inż. Dawid Nosek opisuje wpływ rodzaju i stężenia substratu na wydajność MFC. W oparciu o przeprowadzony przegląd literaturowy Autor dowodzi, że idealnym rozwiązaniem jest wykorzystanie substancji odpadowych o wysokim ładunku związków organicznych. Podkreśla, że połączenie MFC oraz procesu fermentacji może zapewnić efektywną produkcję energii i jednocześnie rozwiązywać problem zagospodarowania szerokiej grupy odpadów. Dużą uwagę we wprowadzeniu Autor poświęca mikroorganizmom w MFC podkreślając, że moc elektryczna wytwarzania w ogniwach mikrobiologicznych zależy w dużym stopniu od rodzaju mikroorganizmów wykorzystanych do inokulacji komory anodowej, a wydajność procesu jest znacznie wyższa dla mieszanych zbiorowisk mikroorganizmów niż dla czystych kultur.

Stwierdza również, że znajomość składu gatunkowego mikrobiomów anodowych jest kluczowe dla optymalizacji pracy MFC.

Część wprowadzająca kończy się krótkim podsumowaniem, w którym Doktorant uzasadnia celowość podjętego tematu badawczego oraz sygnalizuje problemy z wdrożeniem MFC w pełnej skali związane z wysokim oporem wewnętrznym i niską mocą wejściową. Zaproponowany i zrealizowany przez Autora zakres prac badawczych obejmujący modyfikację elektrod ma na celu przeciwdziałać tym przeszkodom. W tym miejscu Doktorant odwołuje się do pierwszego artykułu P1 wchodzącego w skład przedstawionego cyklu publikacji.

Kolejne części pracy to omówione powyżej *Cel i zakres badań* oraz *Hipotezy badawcze*.

Część badawcza poprzedzono gruntowną analizą literatury w temacie przedmiotu (P1) została podzielona na trzy główne etapy:

### **Etap I** – zwiększenie powierzchni anody i wykorzystanie odpadowych KKT

Wyniki eksperymentu zostały opublikowane w artykule pt. „Microbial structure and energy generation in microbial fuel cells powered with waste anaerobic digestate” (P2). W publikacji wykazano, że zwiększenie powierzchni anody wpłynęło pozytywnie na rozwój mikroorganizmów oraz efektywność usuwania zanieczyszczeń ale nie miało wpływu na wyższą generację energii elektrycznej. Stwierdzono, że duże powierzchnie anodowe mogą powodować znaczne rozproszenie elektronów, które mogą być wykorzystywane w innych procesach metabolicznych, co w konsekwencji prowadzi do większych strat elektronów. Podkreślono, że kluczowe znaczenie dla produkcji energii w MFC mają optymalizacja składu mikrobiomu oraz obciążenie ogniwa ładunkiem związków organicznych.

### **Etap II** – modyfikacja anod za pomocą $\text{Fe}_2\text{O}_3$ wraz z oceną efektywności usuwania zanieczyszczeń, wydajności produkcji energii oraz analizą składu mikrobiomu anodowego

Wyniki eksperymentu uzyskane w tym etapie badań zostały opublikowane w artykułach: “Waste volatile fatty acids as a good electron donor in microbial fuel cell with iron-modified anode” (P3) oraz „Anode modification with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  affects the anode microbiome and improves energy generation in microbial fuel cells powered by wastewater” (P4). Badania opublikowane w P3 wykazały, że obecność Fe(III) na anodzie poprawiła efektywność generowania energii elektrycznej oraz spowodowała stabilniejsze wytwarzanie napięcia. Poprawie uległ transfer elektronów do anody co skutkowało zwiększeniem gęstości mocy (3,6 krotnie), gęstości prądu (1,8 krotnie) oraz napięcia (1,4 krotnie) w porównaniu do elektrody niemodyfikowanej. Nie zaobserwowano wpływu modyfikacji elektrody na efektywność usuwania ChZT, polepszyła się natomiast efektywność usuwania azotu amonowego. Ponadto skuteczność usuwania KKT była niższa dla MFC z modyfikowaną anodą. Wykazano również, że modyfikacja anody za pomocą  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zmniejszyła różnorodność mikrobiomu anodowego o 20% w porównaniu do MFC z anodą niemodyfikowaną. W badaniach opublikowanych w P4 wykazano, że modyfikacja anody za pomocą  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  skutkuje większą produkcją energii elektrycznej o około 280-360% w porównaniu do anody niemodyfikowanej, co jest efektem

szybszego transferu elektronów i zmniejszenia oporu wewnętrznego. W przypadku niższych dawek  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  odnotowano stabilne usuwanie ChZT na poziomie powyżej 80%. Zaobserwowano również, że osadzanie Fe(III) na anodzie zmniejsza zróżnicowanie gatunkowe mikrobionów anodowych i jednocześnie powoduje wzrost mikroorganizmów z rodzaju *Oscillochloris*, *Pseudomonas*, *Dechloromonas* oraz *Desulfobacter*.

Etap III – modyfikacja anody z wykorzystaniem rGO oraz kompozytu rGO/Fe i jej wpływ na wydajność produkcji energii, efektywność usuwania zanieczyszczeń oraz skład mikrobiomu anodowego.

Rezultaty eksperymentów przeprowadzonych w ramach Etapu III zostały opublikowane w artykułach “Anode modification with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  affects the anode microbiome and improves energy generation in microbial fuel cells powered by wastewater” (P4) oraz “Enhancing microbial fuel cell performance: anode modification with reduced graphene oxide and iron(III) for improved electricity generation” (P5). Wyniki uzyskanych badań nie wykazały istotnych różnic pomiędzy MFC w przypadku efektywności usuwania ChZT (49,9-65,6%) oraz podobną efektywność w usuwaniu azotu amonowego (61–65%). W stabilnej fazie cyklu w MFC-rGO-Fe68 uzyskano najwyższe napięcia ( $342,7 \pm 72,8$  mV), które były zdecydowanie wyższe w porównaniu do pozostałych MFC. Jednocześnie gęstość mocy ogniwa MFC-rGO-Fe68 była 42,2-, 3,0- i 7,9-krotnie wyższa w porównaniu do odpowiednich MFC kontrolnych, MFC-rGO i MFC-rGO-Fe34. Ponadto modyfikacja anod za pomocą rGO i Fe skutkowała zmniejszeniem rezystancji wewnętrznej. Wykazano, że modyfikacja anody za pomocą rGO spowodowała znaczny wzrost gęstości prądu w porównaniu z elektrodą kontrolną. Przeprowadzona analiza mikrobiologiczna wykazała, że zróżnicowanie mikroorganizmów było nieco wyższe we wszystkich MFC w początkowej fazie działania w stosunku do inokulum co wskazuje na konkurencję mikroorganizmów ze sobą w błonie biologicznej. W miarę stabilizacji pracy ogniwa mikrobiologicznego w mikrobiomach zaczęły dominować mikroorganizmy najlepiej przystosowane do określonych warunków eksploatacyjnych (wszystkie należące do *Proteobacteria*). Przeprowadzona analiza statystyczna pozwoliła na wskazanie gatunków potencjalnie odpowiedzialnych za wytwarzanie energii elektrycznej. Wykazano dodatnią korelację udziału procentowego w mikrobiomie anodowym *Pseudoxanthomonas sp.*, *Stenomorphomonas sp.* i *Thermomonas brevis* a produkcją energii w MFC kontrolnym. Wyniki eksperymentu udowodniły, że szlaki metaboliczne we wszystkich reaktorach były związane głównie z biosyntezą aminokwasów, metabolizmem węgla, metabolizmem metanu oraz puryn i pirymidyn. W przypadku metabolizmu węgla były to głównie cykl kwasu cytrynowego, glikoliza węglowodanów (szlak Embdena-Meyerhofa), utlenianie pirogronianu oraz fotooddychanie.

W kolejnej części pracy *Weryfikacja hipotez badawczych* Pan mgr inż. Dawid Nosek wykazał, że zakres zrealizowanych prac badawczych umożliwił weryfikację wcześniej założonych hipotez badawczych co świadczy o prawidłowo opracowanym planie badawczym i jego właściwej realizacji.

Rozprawę kończą poniżej zacytowane wnioski:

- powlekanie anody Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwiększa gęstość mocy elektrycznej i pozwala nawet 6-krotnie zmniejszyć opór wewnętrzny ogniwa,
- dawka Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wpływa na stabilność i efektywność usuwania ChZT; dawki na poziomie 1,25 i 2,5 g/m<sup>2</sup> anody pozwoliły stabilnie usuwać ChZT z efektywnością do 85%,
- osadzenie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na anodzie może zmniejszać zróżnicowanie gatunkowe mikrobiomów anodowych, powodując jednocześnie wyższy udział egzoelektrogenów w mikrobiomie,
- kompozyt rGO/Fe zwiększa moc elektryczną MFC przez zmniejszenie rezystancji przenoszenia ładunku elektrycznego oraz zwiększenie pojemności dwuwarstwowej elektrody, a także zwiększenie liczby miejsc aktywnych na anodzie,
- kompozyt rGO/Fe pozwala na zwiększenie udziału egzoelektrogenów w błonie biologicznej na anodzie,
- odpadowe KKT z fermentacji osadów wstępnych mogą być wykorzystywane w MFC do efektywnej produkcji energii elektrycznej,
- główne szlaki metaboliczne prowadzące do usuwania substancji organicznych oraz produkcji energii elektrycznej w MFC były związane z odwrotnym cyklem cytrynianowym,
- zwiększenie powierzchni anody wspomaga stabilne i skuteczne usuwanie ChZT, jednak nie przekłada się na wyższą generację energii elektrycznej,

### **Ocena formalna pracy**

Rozprawa jest dobrze przygotowana pod względem formalnym. Nie budzi zastrzeżeń jej strona językowa edycyjna, układ oraz struktura. Do napisania pracy Doktorant wykorzystał 49 pozycji literaturowych, które w ogromnej większości zostały opublikowane w ciągu ostatnich 10 lat. Dobór źródeł literaturowych jest moim zdaniem prawidłowy i odpowiada aktualnemu stanowi wiedzy na temat wpływu modyfikacji anody na produkcję energii elektrycznej i skład mikrobiologiczny błony biologicznej w MFC. W pracy zdarzają się drobne błędy edytorskie, które nie wpływają jednak na wartość naukową pracy.

### **Uwagi do rozprawy doktorskiej**

Uwaga pierwsza ma charakter edycyjny i dotyczy braku wykazu skrótów zastosowanych w rozprawie. Uważam również, że zdecydowanie lepszym rozwiązaniem byłaby prezentacja uzyskanych wyników badań w formie graficznej.

Prosiłabym Doktoranta o odpowiedź na poniżej wyszczególnione pytania dotyczące planu badań?

Praca nr 2 – czym kierowano się przy ustalaniu parametru OLR w MFCs

Praca nr 3 – dlaczego mieszanina VFAs została rozcieńczona do poziomu 400 mg COD/L

Prosiłabym również o „refleksję” Doktoranta na temat głównych czynników ograniczających możliwość zastosowania MFC w pełnej skali w oczyszczalniach ścieków.

### **Podsumowanie i wnioski**

W podsumowaniu chciałabym podkreślić, że wymienione powyżej uwagi nie mają wpływu na moją pozytywną ocenę przedstawionej do recenzji rozprawy. Doktorant wykazał się obszerną wiedzą teoretyczną oraz umiejętnościami samodzielnego prowadzenia eksperymentu naukowego i poprawnego interpretowania wyników eksperymentów. Rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a uzyskane rezultaty badań wnoszą istotny wkład do obszaru badań na mikrobiologicznych ogniwami paliwowymi i mogą przyczynić się do wdrożenia tej technologii w pełnej skali.

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pt. „Wpływ modyfikacji anody na wytwarzanie energii elektrycznej w mikrobiologicznych ogniwach paliwowych” spełnia wymogi określone w art. 187 ust. 1 i ust. 2 Ustawy prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (z późn. zm.). Dlatego też wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Dawida Noska do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

*Ewa Nowak*