

WYKORZYSTANIE STOPU NI-CO JAKO KATALIZATORA KATODY W JEDNOKOMOROWYM MIKROBIOLOGICZNYM OGNIWIE PALIWOWYM

Barbara Włodarczyk¹, Paweł P. Włodarczyk¹

¹ Uniwersytet Opolski, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Samodzielna Katedra Inżynierii Procesowej, ul. R. Dmowskiego 7-9, 45-365 Opole, e-mail: barbara.wlodarczyk@uni.opole.pl, pawel.wlodarczyk@uni.opole.pl

STRESZCZENIE

Technologia, która wykorzystuje ścieki jako surowiec, zapewniając jednocześnie ich oczyszczanie oraz produkcję prądu, jest technologią mikrobiologicznych ogniwo paliwowych. Technologia ta postrzegana jest jako wspomaganie tradycyjnego oczyszczania ścieków. Jednym z podstawowych problemów związanych z mikrobiologicznymi ogniwami paliwowymi jest niewielka ilość produkowanej energii elektrycznej. Gęstość prądu zależy od szybkości zarówno reakcji anodowych, jak i katodowych. Celem pracy było wykazanie możliwości wykorzystania stopu Ni-Co jako katalizatora elektrody tlenowej w jednokomorowym mikrobiologicznym ogniwie paliwowym. Badania objęły pomiary szybkości rozkładu H_2O_2 na analizowanym katalizatorze, mocy ogniwa i gęstości prądu oraz redukcji stężenia ChZT. Podczas pracy ogniwa w porównywalnym czasie uzyskano taką samą skuteczność redukcji ChZT (90%) jak w przypadku napowietrzania. W ogniwie uzyskano 13 mW mocy oraz gęstość prądu 0,21 mA/cm². Wykazano możliwość wykorzystania stopu Ni-Co jako katalizatora elektrody tlenowej w jednokomorowym mikrobiologicznym ogniwie paliwowym.

Słowa kluczowe: mikrobiologiczne ogniwa paliwowe, odnawialne źródła energii, katalizator, stop Ni-Co, ChZT, inżynieria środowiska

USE OF NI-CO ALLOY AS CATHODE CATALYST IN SINGLE CHAMBER MICROBIAL FUEL CELL

ABSTRACT

Technology of microbial fuel cells allowing for the direct production of electricity from biodegradable materials can provide only energy production, but also wastewater treatment. This technology is seen as supporting of the traditional wastewater treatment. One of the problems with microbial fuel cells is a low current density of those energy sources. Nonetheless, it is possible to increase the current density by using the catalyst for electrodes (anode and cathode). The possibility of wastewater treatment using the Ni-Co alloy as catalyst for single chamber microbial fuel cells is presented in this paper. The studies have included measurements of H_2O_2 reduction on Ni-Co catalyst, power of cell and current density and also COD reduction. The reduction time for COD with the use of single chamber microbial fuel cell with Ni-Co cathode is similar to the reduction time with aeration. In analysed cell was obtained cell power of 13 mW, and current density of 0,21 mA/cm². The possibility of using the Ni-Co alloy as catalyst for cathode of single chamber microbial fuel cells is presented in this paper.

Keywords: microbial fuel cell, renewable energy sources, catalyst, Ni-Co alloy, COD, environmental engineering

WPROWADZENIE

Stały wzrost poziomu życia ludności w ostatnich dziesięcioleciach powoduje lawinowy wzrost zarówno ilości odpadów jak i zapotrzebowania na energię. Wzrost zapotrzebowania na energię skutkuje znaczącym wpływem na środowisko. Istnieje zatem konieczność jednoczesnej utylizacji za-

nieczyszczeń oraz rozwoju odnawialnych źródeł energii [Asif i Muneer 2007; Bień 2012; Uchwała RM 2016].

Dużą część cywilizacyjnych substancji odpadowych stanowią substancje organiczne zawarte w ściekach. Istnieje wiele metod zagospodarowania ścieków np. możliwość termicznego unieszkodliwiania osadów ściekowych [Bień i Bień

2015; Bień i Gandor 2011] lub np. oczyszczanie z wykorzystaniem węgla aktywnego czy reakcji Fentona [Dąbek i in. 2011; Jelonek i Neczaj 2014; Toledo i in. 2003]. Technologia, która może połączyć te dwie kwestie wykorzystując ścieki jako surowiec, a jednocześnie zapewniając ich oczyszczanie oraz produkcję prądu, jest technologia mikrobiologicznych ogniw paliwowych (MFC – *microbial fuel cell*) [Logan i Regan 2006; Logan 2008; Jadhav i Ghangrekar 2009]. Technologia ta postrzegana jest nie jako samodzielny proces, ale jako wspomaganie tradycyjnego oczyszczania ścieków z dodatkową produkcją energii elektrycznej. MFC nie posiadają elementów ruchomych i dają się łatwo skalować. Dodatkowo pozwalają na instalację ich w miejscu wytwarzania odpadów zmniejszając koszty ich transportu, jednocześnie obniżają przestrzeń potrzebną na infrastrukturę służącą do przesyłania, gromadzenia i utylizacji odpadów zapewniając jednocześnie pozyskanie energii elektrycznej, umożliwiającą uniezależnienie się w pewnej części od zewnętrznego dostawcy [Logan 2009; Sikora i Sikora 2005]. W ogniwach mikrobiologicznych paliwem może być każde biodegradowalne źródło materii organicznej np. octan, glukoza czy etanol, ale również mieszaniny związków organicznych takich jak odpady komunalne czy przemysłowe odcieki ze składowisk [Logan i Regan 2006; Lowy i in. 2006; Pant i in. 2010; Reimers i in. 2001; Wang i in. 2008]. Zawartość związków organicznych podatnych na rozkład biologiczny w ściekach dopływających do oczyszczalni waha się od 70% s.m. w osadach surowych do ok. 55% s.m. w osadach prefermentowanych [Bień 2012]. Dlatego też ścieki takie mogą stanowić cenne paliwo dla mikrobiologicznych ogniw paliwowych.

Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe mogą mieć różną budowę [Logan 2008, Logan i in. 2015; Sikora i Sikora 2005]. Ogniwiem zapewniającym największe ograniczenie skomplikowania konstrukcji, jest ogniwo jednokomorowe [Liu i in. 2004; Logan 2008]. W ogniwie takim przestrzeń anodowa zapewnienia beztlenowe warunki dla bakterii [Rabaey i Verstraete 2005; Zang i in. 2010; Logan i in. 2006], natomiast katoda jest oddzielona od przestrzeni anodowej membraną wymiany protonowej [Kisza 2000; Liu i Logan 2004; Logan 2008].

W mikrobiologicznym ogniwie paliwowym komórki mikroorganizmów podczas odżywiania utleniają materię organiczną, pełniąc jednocześnie rolę biokatalizatorów procesu [Rozendal

i in. 2009]. Uwolnione na anodzie w procesie utleniania elektrony przemieszczają się poprzez zewnętrzny obwód elektryczny (odbiornik prądu) do katody, natomiast protony wędrują poprzez membranę wymiany protonowej do natlenianej katody. Na katodzie zachodzi chemiczny lub mikrobiologiczny proces redukcji (w zależności od rodzaju ogniwa), gdzie protony w połączeniu z tlenem i elektronami tworzą wodę [Logan 2008; Logan i in. 2006; Rabaey i Verstraete 2005]. Do najważniejszych parametrów mikrobiologicznych ogniw paliwowych należą skuteczność oczyszczania ścieków oraz gęstość prądu [Liu i in. 2004; Logan 2008; Logan i in. 2006]. Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe charakteryzują się jednak niewielką ilością produkowanej energii elektrycznej. Elementem, który może podwyższyć gęstość prądu jest zastosowanie odpowiednich katalizatorów dla elektrod [Bockris i Reddy 2000; Twigg 1989]. W ogniwach tych funkcję katalizatora utleniania przejmują głównie mikroorganizmy, jednak ze względu na to, że elektroda nie jest w 100% pokryta mikroorganizmami, część procesu elektrotleniania przebiega bezpośrednio na powierzchni elektrody. Część wodoru znajdującego się w ściekach ulega więc elektrotlenianiu bezpośrednio na powierzchni elektrody [Włodarczyk i Włodarczyk 2015a; Włodarczyk i Włodarczyk 2016a]. W przypadku katody sprawność katalizatora jest decydująca [Bockris i Reddy 2000; Kisza 2001; Logan 2008; Twigg 1989]. Badania dotyczące doboru odpowiednich katalizatorów dla elektrod ogniw paliwowych oraz mikrobiologicznych ogniw paliwowych są stale prowadzone [Włodarczyk i Włodarczyk 2015a; Włodarczyk i Włodarczyk 2016a; Włodarczyk i Włodarczyk 2015d; Włodarczyk i Włodarczyk 2015e; Włodarczyk i Włodarczyk 2016b; Włodarczyk i Włodarczyk 2016c; Włodarczyk i Włodarczyk 2016d; Włodarczyk i Włodarczyk 2016e; Zhang i in. 2009]. Dobór odpowiedniego katalizatora umożliwi zwiększenie gęstości prądu, a tym samym może przyczynić się do redukcji wady MFC, którą jest właśnie niska gęstość uzyskiwanego prądu elektrycznego. Należy więc poszukiwać takich materiałów, które charakteryzować się będą wysoką aktywnością katalityczną oraz niską ceną [Bockris i Reddy 2000; Logan 2008]. Jednym z takich materiałów dla katody może być stop Ni-Co, zapewniający ograniczenie ceny i wysoką aktywność katalityczną [Włodarczyk i Włodarczyk 2015b; Włodarczyk i Włodarczyk 2015c].

MATERIAŁY I METODY

Elektrodę tlenową (katodę) dla jednokomorowego mikrobiologicznego ogniwa paliwowego przygotowano w formie siatki miedzianej pokrytej katalizatorem. Katalizator (stop Ni-Co) osadzano elektrochemicznie. Przed osadzeniem siatkę odtłuszczano w 25% roztworze wodnym KOH (w celu uzyskania wysokiej zwilżalności), trawiono w kwasie octowym oraz przemywano alkoholem [Włodarczyk i Włodarczyk 2015c]. Stop Ni-Co osadzano z mieszaniny NiSO_4 , CoSO_4 (tabela 1) [Włodarczyk i Włodarczyk 2015b; Włodarczyk i Włodarczyk 2015c; Włodarczyk i Włodarczyk 2016a; Włodarczyk i Włodarczyk 2016c]. Czas depozycji wynosił 1 godzinę.

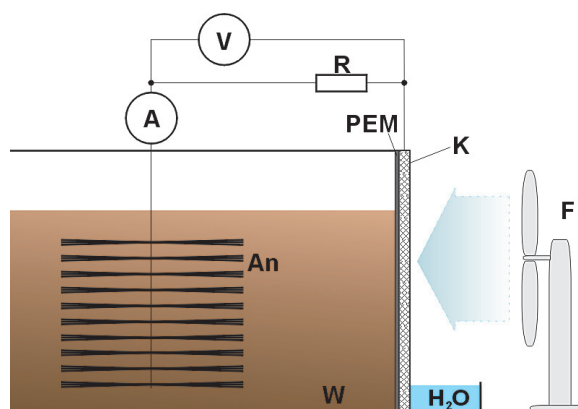
Uzyskano stop z 50% udziałem Co. Skład stopu wyznaczono metodą rentgenograficzną (XRD – X-ray diffraction). Następnie przeprowadzono utlenianie stopu w temperaturze 673K [Włodarczyk i Włodarczyk 2015c] oraz przeprowadzono pomiary szybkości rozkładu H_2O_2 w zależności od czasu utleniania stopu w celu wybrania stopu o największej aktywności katalitycznej.

Następnie zbudowano jednokomorowe ogniwo paliwowe z Ni-Co katodą. Katodę tą stale napowietrzano nadmuchem powietrza. W przestrzeni anodowej zanurzono elektrodę grafitową w ściekach z osadem czynnym. Objętość komory anodowej wynosiła 15l. Jako membranę wymiany protonowej wykorzystano Nafion 117 (183 μm) wprasowany na gorąco w siatkę katody. Ogniwo to było na stałe obciążone odbiornikiem prądu elektrycznego o oporze 10Ω . Podczas pracy ogniwa przeprowadzano pomiary mocy ogniwa oraz gęstości uzyskiwanego prądu. Rysunek 1 przedstawia schemat analizowanego jednokomorowego ogniwa paliwowego.

Następnie przeprowadzono porównanie redukcji ChZT w zbudowanym ogniwie oraz podczas napowietrzania ścieków komunalnych. Początkowa średnia wartość stężenia ChZT wynosiła 2013 mg/l. Badania wykonano w trzech seriach. Pierwsza obejmowała pomiar kontrolny, który polegał na obserwacji zmian stężenia ChZT podczas naturalnego rozkładu przy udziale bakterii osadu czynnego. Drugą serią badań przeprowadzono przy dodatkowym napowietrzaniu

ścieków. Natomiast trzecia seria obejmowała wykorzystanie mikrobiologicznego ogniwa paliwowego [Huggins i in. 2013; Włodarczyk i Włodarczyk 2015a]. Zbudowane ogniwo było jednokomorowym ogniwem paliwowym z katodą Ni-Co. Objętość każdego z reaktorów zbiornikowych wynosiła 15 l.

Do badań wykorzystano ścieki wraz z osadem czynnym z oczyszczalni ścieków komunalnych. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 293K. W pierwszej serii ścieki pozostawiono z dostępem do powietrza jedynie poprzez lustro ścieków. Dokonano pomiaru zmiany stężenia ChZT do 90% poziomu redukcji tego parametru. Wyniki z tej serii stanowił punkt odniesienia dla pomiarów serii drugiej i trzeciej. Druga seria obejmowała pomiary zmiany stężenia ChZT przy napowietrzaniu ścieków. Ścieki napowietrzano pompą o mocy 5 W i wydajności 270 l/h. Trzecia seria obejmowała pomiary zmiany stężenia ChZT przy wykorzystaniu jednokomorowego mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z kato-



Rys. 1. Schemat jednokomorowego ogniwa paliwowego z anodą grafitową i katodą pokrytą stopem Ni-Co

An – anoda, K – katoda, PEM – membrana wymiany protonowej, W – ścieki z osadem czynnym, V – woltomierz, A – amperomierz, F – wentylator, R – odbiornik prądu elektrycznego

Fig. 1. Scheme of single chamber microbial fuel cell with graphite anode and Ni-Co cathode

An – anode, K – cathode, PEM – proton exchange membrane, W – wastewater with activated sludge, V – voltmeter, A – amperometer, F – fan, R – load

Tabela 1. Skład mieszaniny do osadzania stopu Ni-Co na siatce miedzianej

Table 1. Mixture composition for deposited Ni-Co alloy on copper mesh

Składnik	Ilość [g/l]	Ph	Temperatura [K]	Gęstość prąd [a/dm ²]	Stężenie CO [%]
$\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	195	2.0	293	3.0	50
$\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	35				

dą z katalizatorem Ni-Co. Rysunek 2 przedstawia schemat stanowiska pomiarowego (reaktorów) do pomiarów redukcji ChZT.

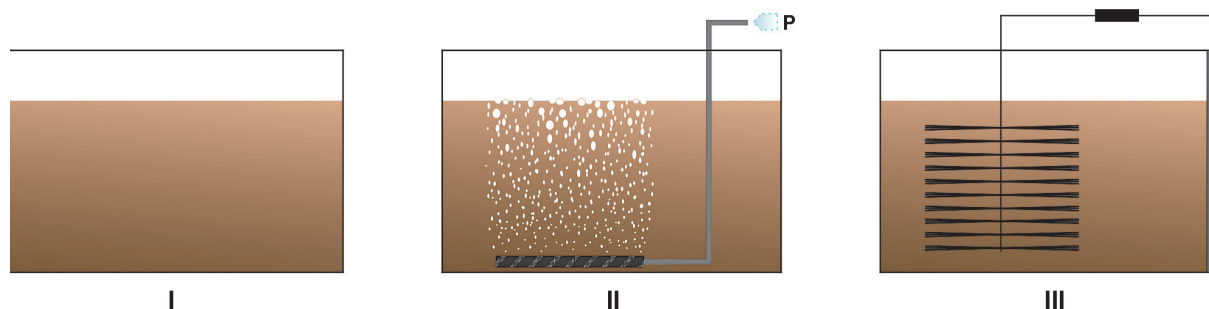
wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katodą z katalizatorem Ni-Co.

WYNIKI BADAŃ

Rysunek 3 przedstawia szybkość rozkładu H_2O_2 na katalizatorze Ni-Co w zależności od czasu utleniania stopu w temperaturze 673K. Do dalszych pomiarów z wykorzystaniem mikrobiologicznego ogniwa paliwowego wybrano stop Ni-Co utleniany w czasie ośmiu godzin. Rysunek 4 przedstawia krzywą mocy mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katalizatorem Ni-Co. Rysunek 5 przedstawia zmiany stężenia ChZT w czasie podczas oczyszczania ścieków w pomiarze kontrolnym, z napowietrzaniem oraz przy

OMÓWIENIE I WNIOSKI

Analiza szybkości rozkładu H_2O_2 w zależności od czasu utleniania stopu pozwoliła na wybór stopu o największej aktywności katalitycznej (rys. 3). Jako katalizator dla katody wybrano więc stop utleniany w czasie ośmiu godzin. Uzyskana średnia gęstość prądu w zbudowanym jednokomorowym mikrobiologicznym ogniwie paliwowym z katodą Ni-Co (rys. 1) w czasie pracy ogniwa wyniosła $0,21 \text{ mA/cm}^2$. Ogniwo uzyskiwało maksymalnie 13 mW mocy (rys. 4). Badania usuwania ChZT wykazały, że we wszystkich przypadkach uzyskano 90% skuteczności (do pozio-

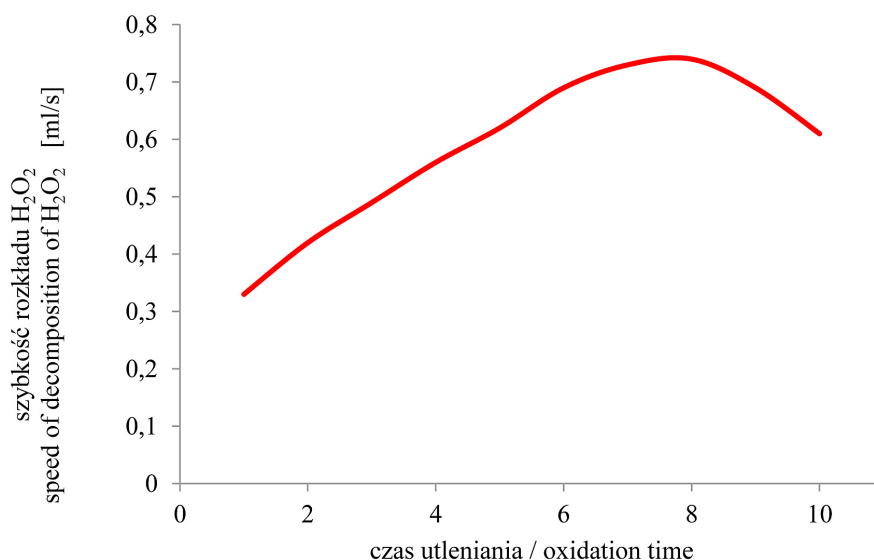


Rys. 2. Schemat stanowiska pomiarowego

I – ścieki bez napowietrzania (pomiar kontrolny), II – z napowietrzaniem, III – przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katodą Ni-Co, P – powietrze

Fig. 2. Scheme of a measuring station

I – anaerobic wastewater (control measurement), II – with aeration, III – with use of a microbial fuel cell with Ni-Co cathode, P – air

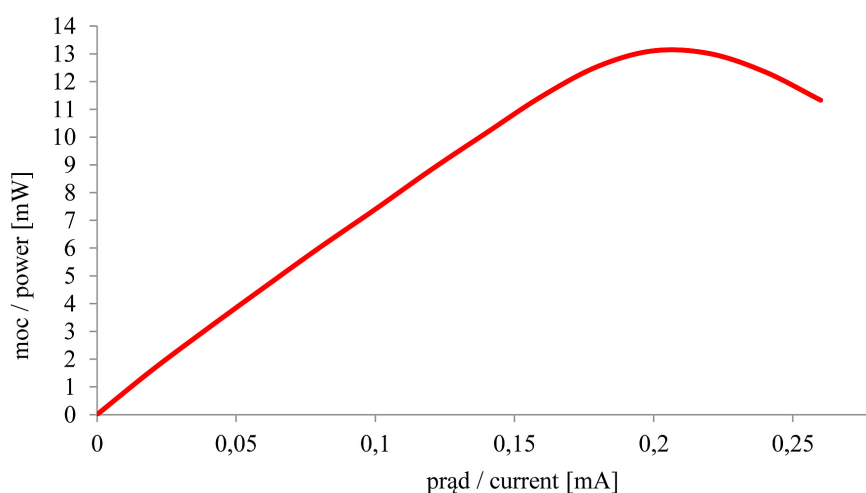


Rys. 3. Szybkość rozkładu H_2O_2 na katalizatorze Ni-Co w zależności od czasu utleniania stopu

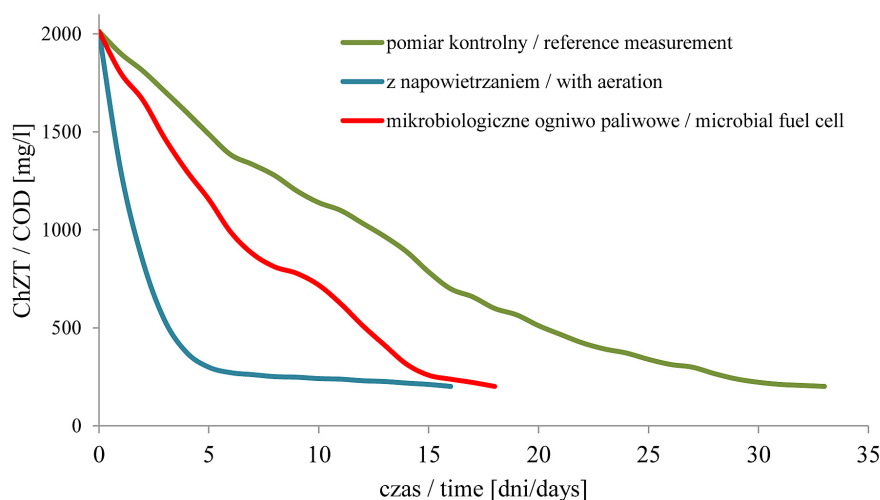
Fig. 3. Speed of H_2O_2 decomposition on Ni-Co catalyst depending on oxidation time

mu 201 mg/l), jednak czas potrzebny na osiągnięcie tej wartości w każdym przypadku był różny (rys. 5). Dla pomiaru kontrolnego czas na uzyskanie 90% skuteczności wyniósł 33 dni. Dla reaktora z napowietrzaniem 16 dni, natomiast dla reaktora z ogniwoem paliwowym 18 dni. W przypadku reaktora z napowietrzaniem (rys. 2 II) największą szybkość usuwania ChZT uzyskano w pierwszych czterech dniach od rozpoczęcia pomiaru. Czas uzyskania 90% skuteczności redukcji ChZT w przypadku reaktora z mikrobiologicznym ogniwoem paliwowym był dłuższy od reaktora z napowietrzaniem tylko o dwa dni (rys. 5). Charakterystyka krzywej dla napowietrzania jest bardziej korzystna, jednak akceptując dłuższy czas redukcji ChZT wykorzystanie mikrobiologiczne-

go ogniwa paliwowego pozwala na oszczędność energii potrzebnej do napowietrzania. Ponadto ogniwo to produkuje energię elektryczną, jednak jest to ilość niewielka (rys. 4). Uzyskane wyniki pomiarów wykazały, że istnieje możliwość zastosowania katalizatora Ni-Co w jednokomorowym mikrobiologicznym ogniwoem paliwowym do oczyszczania ścieków komunalnych. Uzyskiwana ilość energii w procesie oczyszczania ścieków jest co prawda niewielka, jednak w przypadku napowietrzania w ciągu 16 dni dla 15 litrowego reaktora ilość energii potrzebnej do napowietrzania wyniosła 1,92 kWh. Wykorzystanie analizowanego mikrobiologicznego ogniwa paliwowego pozwala, więc na oszczędność 100% energii potrzebnej do napowietrzania zbiorników.



Rys. 4. Krzywa mocy mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katalizatorem Ni-Co
 Fig. 4. Power curve of microbial fuel cell with Ni-Co cathode



Rys. 5. Zmiana stężenia ChZT podczas oczyszczania ścieków w pomiarze kontrolnym, z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katalizatorem Ni-Co
 Fig. 5. Change in the COD concentration in wastewater treatment in the control measurement, with aeration and using microbial fuel cell with Ni-Co cathode

LITERATURA

1. Asif M., Muneer T.: Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, nr 11 (7), 1388–1413.
2. Bień J.: Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2012, nr 15 (4), 439–449.
3. Bień J., Bień B.: Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi w obliczu zakazu składowania po 1 stycznia 2016r. *Inżynieria Ekologiczna*, nr 45, 2015, 36–43. DOI: 10.12912/23920629/60592
4. Bień J., Gandor M.: Badania kinetyki spalania komunalnych osadów ściekowych w atmosferze wzbogaconej tlenem. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2011, nr 14 (3), 233–244.
5. Bockris J. O'M., Reddy A.K.N.: *Modern Electrochemistry*. Kulwer Academic/Plenum Publishers, New York 2000.
6. Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oles A.: Wykorzystanie węgla aktywnego i nadtlenu wodoru w oczyszczaniu ścieków przemysłowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2011, nr 14 (2), 181–189.
7. Huggins T., Fallgren P. H., Jin S., Ren Z. J., Energy and performance comparison of microbial fuel cell and conventional aeration treating of wastewater, *J Microb Biochem Technol*, S6:002 (2013). DOI: 10.4172/1948–5948.S6–002
8. Jelonek P., Neczaj E.: Wstępne badania nad podczyszczaniem odcieków składowiskowych metodą Fentona: *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2014, nr 17 (3), 493–502.
9. Jadhav G.S., Ghangrekar M.M.: Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource Technology*, 2009, nr 100 (2), 717–723. DOI:10.1016/j.biortech.2008.07.041
10. Kiszka A.: *Elektrochemia II. Elektrodyka*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
11. Kiszka A.: *Elektrochemia I. Jonika*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
12. Liu H., Logan B.E.: Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environ. Sci Technol.*, 2004, nr 38, 4040–4046.
13. Liu H., Ramnarayanan R., Logan B.E.: Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, nr 38, 2281–2285.
14. Logan B.E.: *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons, Hoboken 2008.
15. Logan B.E.: Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nat. Rev. Microbiol.* 2009, nr 7, 375–381.
16. Logan B.E., Hamelers B., Rozendal R., Schroder U., Keller J., Verstraete W., Rabaey K. *Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology*. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, nr 40 (17), 5181–5192. DOI: 10.1021/es0605016
17. Logan B.E., Regan J.M., Electricity – producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends Microbiol.*, 2006, nr 14, 512–518.
18. Logan B.E., Wallack M.J., Kim K-Y., He W., Feng Y., Pascal E. Saikaly P.E.: Assessment of microbial fuel cell configurations and power densities. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2015, nr 2 (8), 206–214. DOI: 10.1021/acs.estlett.5b00180
19. Lowy D.A., Tender L.M., Zeikus J.G., Park D.H., Lovley D.R.: Harvesting energy from the marine sediment-water interface II. Kinetic activity of anode materials. *Biosens Bioelectron.*, 2006, nr 21(11), 2058–2063. DOI: 10.1016/j.bios.2006.01.033
20. Pant D., Van Bogaert G., Diels L., Vanbroekhoven K.: A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresour. Technol.* 2010, nr 101, 1533–1543.
21. Rabaey K., Verstraete W.: Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends Biotechnol.*, 2005, nr 23, 291–298.
22. Reimers C.E., Tender L.M., Fertig S., Wang W.: Harvesting energy from the marine sediment-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 2001, nr 35 (1), 192–195. DOI: 10.1021/es001223s
23. Rozendal R.A., Leone E., Keller J., Rabaey K.: Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system. *Electrochem. Commun.* 2009, nr 11, 1752–1755.
24. Sikora A., Sikora R.: *Mikrobiologiczne ogniwa paliwowe*. *Biotechnologia monografie*, 2005, nr 2 (2), 68–77.
25. Toledo L.C., Silva A.C.B., Augusti R., Lago R.M.: Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. *Chemosphere*, 2003, nr 50 (8), 1049–1054.
26. Twigg M.V.: *Catalyst Handbook*. Wolfe Publishing Ltd. London 1989.
27. Uchwała nr 88 Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2022.
28. Wang X., Feng Y.J., Lee H.: Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell. *Water Sci. Technol.*, 2008, nr 57, 1117–1121.
29. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Porównanie skuteczności elektrotleniania w mikrobiologicznym ogniwie paliwowym z katalizatorem

- stalowym i napowietrzania w oczyszczaniu ścieków. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2015a, nr 18 (2), 2015, 189–198.
30. Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Ni-Co alloy as catalyst for fuel electrode of hydrazine fuel cell. *China-USA Business Review*, 2015b, nr 14 (5), 269–279. DOI: 10.17265/1537–1514/2015.05.005
31. Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Possibility of using Ni-Co alloy as catalyst for oxygen electrode of fuel cell. *Chinese Business Review*, 2015c, nr 14 (3), 159–167. DOI:10.17265/1537–1506/2015.03.005
32. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Electricity production in microbial fuel cell with Cu-B alloy as catalyst of anode. *QUAESTI, Civil engineering*, 2015d, 305–308. DOI 10.18638/quaesti.2015.3.1.211
33. Włodarczyk, P.P., Włodarczyk, B.: Analysis of the possibility of using stainless steel and copper boride alloy as catalyst for microbial fuel cell fuel electrode, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 2015e, nr 17 (1), 111–118.
34. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Possibility of wastewater treatment using MFC with Ni-Co catalyst of fuel electrode. *Civil And Environmental Engineering Reports*, 2016a, nr 21 (2), 131–145. DOI: 10.1515/ceer-2016–0028
35. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Oczyszczanie ścieków w mikrobiologicznym ogniwie paliwowym z anodą Cu-B. Wybrane zagadnienia z zakresu ochrony środowiska i energii odnawialnej, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin 2016b, 89–99.
36. Włodarczyk P.P., Włodarczyk B.: Stop Ni-Co jako katalizator anody ogniwa paliwowego zasilanego alkoholem metylowym. *Diagnozowanie Stanu Środowiska, Metody Badawcze – Prognozy, Prace Komisji Ekologii i Ochrony Środowiska Bydgoskiego Towarzystwa Naukowego*, 2016c, t.X, 217–227.
37. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Wykorzystanie stopu NiCo₂O₄ jako katalizatora katody mikrobiologicznego ogniwa paliwowego. *Diagnozowanie Stanu Środowiska, Metody Badawcze – Prognozy, Prace Komisji Ekologii i Ochrony Środowiska Bydgoskiego Towarzystwa Naukowego*, 2016d, nr 10, 193–203.
38. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Oczyszczanie ścieków w mikrobiologicznym ogniwie paliwowym z katodą z niklu Raneya. *Diagnozowanie Stanu Środowiska, Metody Badawcze – Prognozy, Prace Komisji Ekologii i Ochrony Środowiska Bydgoskiego Towarzystwa Naukowego*, 2016e, nr 10, 183–192.
39. Zhang X., Cheng S., Huang X., Logan B.E.: Improved performance of single-chamber microbial fuel cells through control of membrane deformation. *Biosens. Bioelectron.*, 2010, nr 25, 1825–1828.
40. Zhang F. Cheng S. Pant D. Bogaert G.V., Logan B.E.: Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell. *Electrochem. Commun.* 2009, nr 11, 2177–2179. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.09.024.