

## MIKROBIOLOGICZNE OGNIWO PALIWOWE Z KATODĄ Ni-Co I KATOLITEM KMnO<sub>4</sub>

Barbara Włodarczyk<sup>1</sup>, Paweł P. Włodarczyk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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

Wzrost poziomu życia powoduje wzrost zużycia energii oraz ilości generowanych odpadów i ścieków. Możliwość jednoczesnego oczyszczania ścieków i produkcji energii elektrycznej zapewniają mikrobiologiczne ogniwa paliwowe. Praca przedstawia możliwość oczyszczania ścieków w mikrobiologicznym ogniwie paliwowym z katodą Ni-Co i katolitem KMnO<sub>4</sub>. Pomiarów obejmowały zmiany stężeń ChZT, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oraz NO<sub>3</sub><sup>-</sup> w reaktorze bez napowietrzania, z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katodą Ni-Co i katolitem KMnO<sub>4</sub>. Czas redukcji ChZT podczas napowietrzania i wykorzystania mikrobiologicznego ogniwa paliwowego jest porównywalny. Wykazano zatem możliwość wykorzystania katody Ni-Co (w katolicie KMnO<sub>4</sub>) mikrobiologicznego ogniwa paliwowego do oczyszczania ścieków. Niestety rozwiązanie to wymaga stałego dostarczania katolitu. W analizowanym ogniwie uzyskano 15 mW mocy oraz gęstość prądu na poziomie 0,23 mA/cm<sup>2</sup>.

**Słowa kluczowe:** mikrobiologiczne ogniwo paliwowe, odnawialne źródła energii, katalizator Ni-Co, oczyszczanie ścieków, inżynieria środowiska

### MICROBIAL FUEL CELL WITH Ni-Co CATHODE AND KMnO<sub>4</sub> CATHOLYTE

#### ABSTRACT

The improving standard of living causes the increases in energy consumption and waste or wastewater production. The possibility of combining wastewater treatment and electricity production can be accomplished by means of a microbial fuel cell. The possibility of wastewater treatment using the Ni-Co alloy as cathode catalyst with KMnO<sub>4</sub> catholyte for microbial fuel cells was presented in this paper. The measurements covered the comparison of changes in the concentration of COD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the reactor without aeration, with aeration and using a microbial fuel cell (with Ni-Co cathode and KMnO<sub>4</sub> catholyte). The reduction time for COD using a microbial fuel cell with the Ni-Co catalyst (and KMnO<sub>4</sub> catholyte) is similar to the reduction time with aeration. It has been shown that the Ni-Co (with KMnO<sub>4</sub> catholyte) can be used as cathode catalyst in microbial fuel cells. Unfortunately, in this case a constant delivery of catholyte is needed. The cell power of 15 mW and current density of 0.23 mA/cm<sup>2</sup> were obtained in the analysed MFC.

**Keywords:** microbial fuel cell, renewable energy sources, Ni-Co catalyst, wastewater treatment, environmental engineering

### WPROWADZENIE

Wzrost poziomu życia wpływa zarówno na zwiększenie zapotrzebowania na energię (przede wszystkim elektryczną) jak i wzrost generowanych ścieków. Zagospodarowanie ścieków, jak i osadów ściekowym może być realizowane różnymi metodami [Andersson i Welander 1984; Bień 2012; Bień i Bień 2015; Bień i Gandor 2011; Dąbek i in. 2011; Jelonek i Neczaj 2014; Toledo i in.

2003]. Urządzeniem, które może jednocześnie wytwarzać energię elektryczną i oczyszczać ścieki jest mikrobiologiczne ogniwo paliwowe (MFC – *microbial fuel cell*) [Liu i in. 2004; Lin I in. 1998; Logan i Regan 2006; Logan 2008; Jadhav i Ghangrekar 2009]. MFC wykorzystują substancje organiczne zawarte w ściekach do wytwarzania prądu elektrycznego [Logan 2008; Logan i in. 2006]. Zawartość związków organicznych podanych na rozkład biologiczny w ściekach dopły-

wających do oczyszczalni zawiera się w zakresie 55–70% s.m. [Bień 2012]. W MFC mikroorganizmy podczas odżywiania pełnią jednocześnie rolę biokatalizatorów procesu [Rozendal i in. 2009]. Z tego powodu jako materiał na anodę najczęściej stosuje się materiały węglowe [Logan 2008; Raebaey i Verstraete 2005; Logan i in. 2006]. W przypadku katody istnieje możliwość przyspieszenia reakcji redukcji tlenu poprzez dobór odpowiedniego katalizatora [Logan 2008; Kiszka 2001]. Należy jednak poszukiwać takich materiałów, które charakteryzować się będą wysoką aktywnością katalityczną oraz niską ceną [Bockris i Reddy 2000; Logan 2008]. Badania dotyczące doboru odpowiednich katalizatorów dla elektrod MFC są stale prowadzone. Prace badawcze dotyczą zarówno elektrod węglowych jak również elektrod ze stopów metali [Włodarczyk i Włodarczyk 2015a; Włodarczyk i Włodarczyk 2015c; Włodarczyk i Włodarczyk 2016a; Włodarczyk i Włodarczyk 2015d; Włodarczyk i Włodarczyk 2015e; Włodarczyk i Włodarczyk 2016b; Włodarczyk i Włodarczyk 2016c; Włodarczyk i Włodarczyk 2016d; Zhang i in. 2009]. Dobór odpowiedniego katalizatora może pozwolić na szybszy rozwój technologii MFC. Jednym z takich materiałów może być stop Ni-Co. Jak wykazały wcześniejsze badania autorów, stop Ni-Co może być wykorzystywany jako katalizator dla elektrod MFC [Włodarczyk i Włodarczyk 2016a, Włodarczyk i Włodarczyk 2017]. Praca przedstawia badania nad wykorzystaniem katalizatora Ni-Co wraz z katolitem  $\text{KMnO}_4$  do oczyszczania ścieków.

## MATERIAŁY I METODY

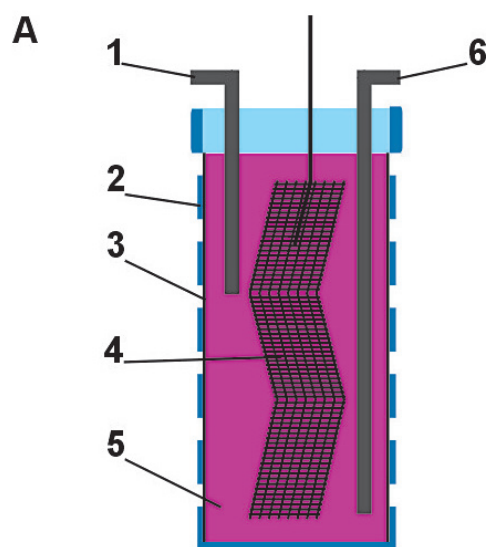
Katodę przygotowano w formie siatki miedzianej (około siatki 0,5mm) z naniesionym katalizatorem Ni-Co. Stop Ni-Co osadzano metodą elektrochemiczną. Siatkę miedzianą odtłuszczano w 25% roztworze wodnym KOH, trawiono w kwasie octowym oraz bezpośrednio przed osadzaniem przemywano alkoholem [Włodarczyk i Włodarczyk 2015c]. Skład mieszaniny elektrolitu to przede wszystkim  $\text{NiSO}_4$  i  $\text{CoSO}_4$  [Włodarczyk i Włodarczyk 2017, Włodarczyk i Włodarczyk 2015b; Włodarczyk i Włodarczyk 2015c; Włodarczyk i Włodarczyk 2016a]. Czas osadzania wynosił 60 minut. Następnie przeprowadzono utlenianie stopu w temperaturze 673K oraz przeprowadzono pomiary szybkości rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  w zależności od czasu utleniania stopu

w celu wybrania stopu o największej aktywności katalitycznej. Skład chemiczny stopu wyznaczono metodą rentgenograficzną (XRD – X-ray diffraction). Do dalszych pomiarów wykorzystano elektrody (w formie siatki) z naniesionym stopem Ni-Co z 50% udziałem Co [Włodarczyk i Włodarczyk 2017].

W następnej kolejności zbudowano katodę. W tym celu opracowano obudowę, którą wydrukowano metodą druku 3D. Do druku wykorzystano materiał ABS (grubość warstwy 0,29 mm). Obudowa zapewnia utrzymanie membrany jonowymiennej oraz utrzymanie katolitu. Jako membranę wymiany protonowej (PEM) wykorzystano Nafion 117 (183  $\mu\text{m}$ ). Ze względu na dobre własności utleniające jako katolit wykorzystano roztwór  $\text{KMnO}_4$  [Fatiadi 1987, Logan 2008]. Rysunek 1 przedstawia schemat katody, natomiast rysunek 2 widok obudowy katody.

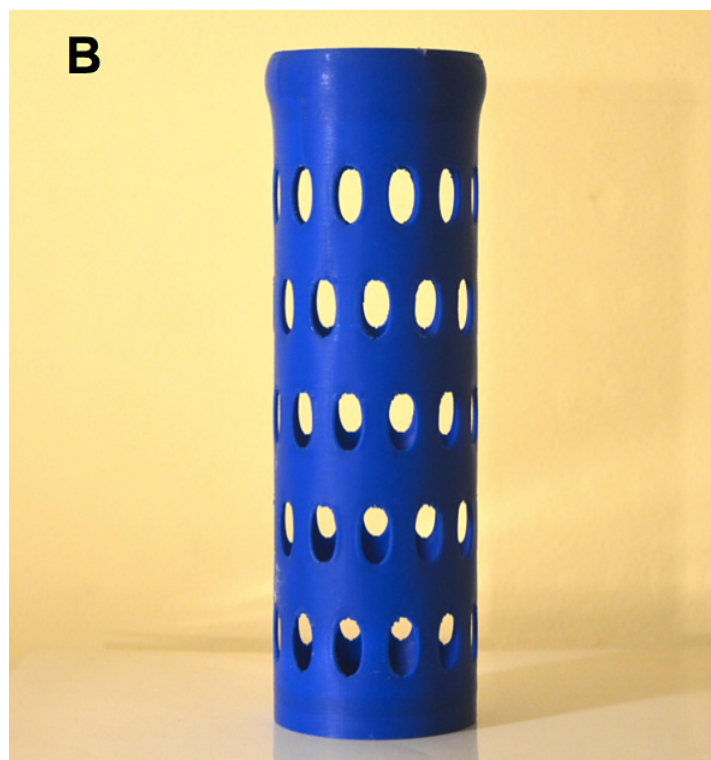
Rysunek 3 przedstawia schemat zbudowanego mikrobiologicznego ogniwa paliwowego wraz z układem pomiarowym oraz obiegiem katolitu  $\text{KMnO}_4$ .

Objętość komory anodowej ogniwa wynosiła 15l. Jako anodę wykorzystano materiał węglowy. Ogniwo na stałe obciążono odbiornikiem prądu

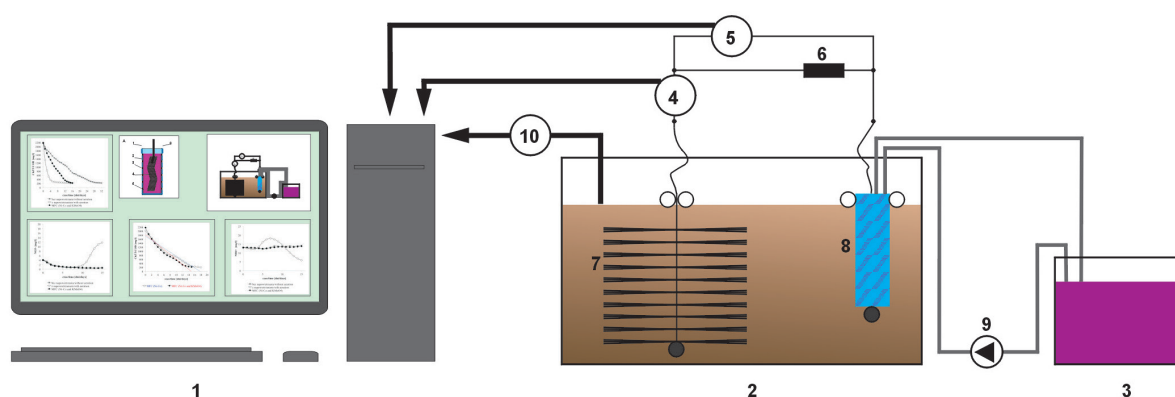


**Rys. 1.** Schemat katody w obudowie  
1 – dopływ katolitu, 2 – obudowa, 3 – membrana wymiany protonowej (PEM), 4 – katoda (Ni-Co, 50% Co), 5 – katolit  $\text{KMnO}_4$ , 6 – odpływ katolitu

**Fig. 1.** Scheme of cathode in cover  
1 – catholyte inflow, 2 – cover, 3 – proton exchange membrane (PEM), 4 – cathode, 5 –  $\text{KMnO}_4$  catholyte, 6 – catholyte outflow



Rys. 2. Widok obudowy katody  
Fig. 2. View of cathode cover



Rys. 3. Schemat mikrobiologicznego ogniwa paliwowego wraz z układem pomiarowym i obiegiem katolitu  
1 – komputer, 2 – mikrobiologiczne ogniwo paliwowe, 3 – zbiornik katolitu  $\text{KMnO}_4$ , 4 – amperomierz, 5 – woltomierz, 6 – obciążenie elektryczne (rezystor), 7 – anoda, 8 – katoda Ni-Co w katolicy  $\text{KMnO}_4$ , 9 – pompa katolitu, 10 – pomiary ChZT,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$

Fig. 3. Scheme of MFC with measuring system and catholyte circuit

1 – computer, 2 – MFC, 3 – reservoir of  $\text{KMnO}_4$  catholyte, 4 – amperemeter, 5 – voltmeter, 6 – load (resistor), 7 – anode, 8 – Ni-Co cathode in  $\text{KMnO}_4$  catholyte, 9 – catholyte pump, 10 – measurements of COD,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$

elektrycznego o oporze  $10\Omega$ . Roztwór  $\text{KMnO}_4$  był stale wymieniany podczas pomiarów.

Aby ocenić skuteczność pracy ogniwa dokonano porównania MFC z pomiarem kontrolnym oraz napowietrzaniem ścieków [Huggins i in. 2013; Włodarczyk i Włodarczyk 2015a, Włodarczyk i Włodarczyk 2017]. Pomiary przeprowa-

dzono w jednakowych reaktorach o pojemności 15 l. Pomiar kontrolny przeprowadzono bez napowietrzania podczas naturalnego rozkładu przy udziale bakterii osadu czynnego. W tym wypadku kontakt z powietrzem był tylko przez lustro ścieków. W drugim przypadku ścieki napowietrzano pompą o mocy 5 W i wydajności 270 l/h.

We wszystkich przypadkach tzn. podczas pomiaru kontrolnego, napowietrzania oraz pracy MFC analizowano zmianę stężenia ChZT,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$ . Podczas pracy MFC przeprowadzono dodatkowo pomiary mocy ogniwa oraz gęstości uzyskiwanego prądu (rys. 3). Pomiary przeprowadzono w temperaturze 293K. Jako punkt odniesienia założono 90% redukcję ChZT. Parametry ścieków przedstawiono w tabeli 1.

## WYNIKI BADAŃ

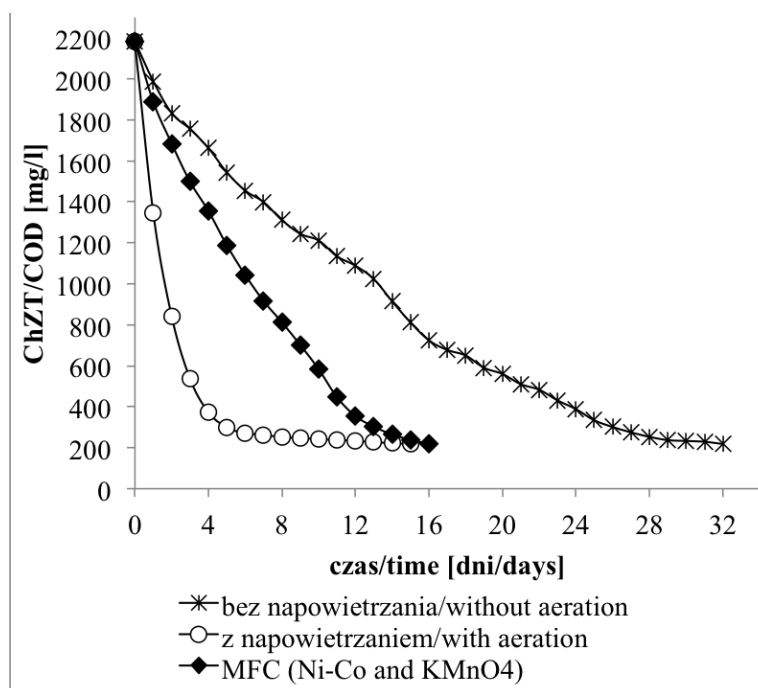
Rysunki 4–6 przedstawiają zmiany stężeń ChZT,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$  podczas oczyszczania ścieków w pomiarze kontrolnym, z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katalizatorem Ni-Co i katolitem  $\text{KMnO}_4$ .

**Tabela 1.** Parametry analizowanych ścieków  
**Table 1.** Parameters of analysed wastewater

Parameter	Value
pH	6.4
ChZT [mg/l]	2185
$\text{NH}_4^+$ [mg/l]	13
$\text{NO}_3^-$ [mg/l]	4

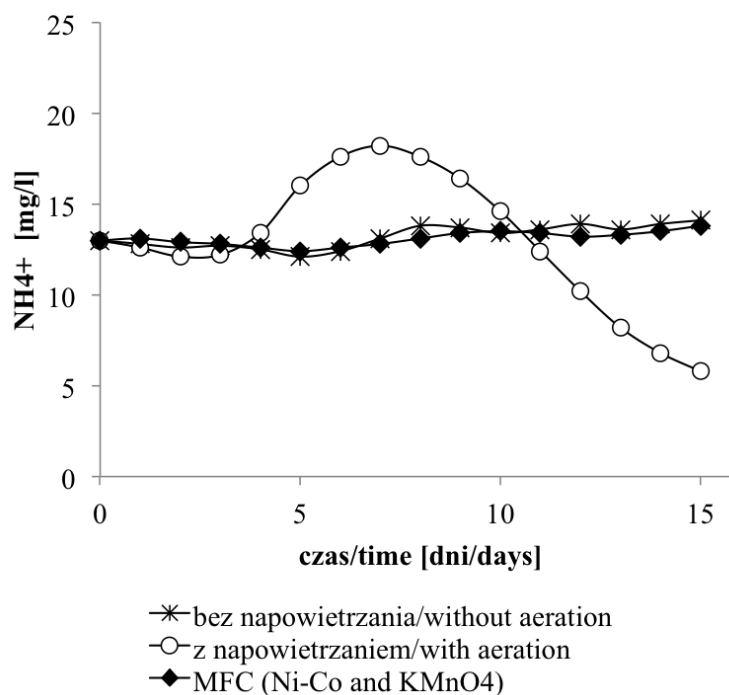
## OMÓWIENIE I WNIOSKI

We wszystkich przypadkach uzyskano 90% skuteczności usuwania ChZT (do poziomu 218 mg/l), jednak czas potrzebny na osiągnięcie tej wartości w każdym przypadku był różny (Rys. 4). Dla pomiaru kontrolnego czas na uzyskanie 90% skuteczności wyniósł 32 dni. Dla reaktora z napowietrzaniem 15 dni, natomiast dla reaktora z ogniwem paliwowym 16 dni. W przypadku reaktora z napowietrzaniem największą szybkość usuwania ChZT uzyskano w pierwszych czterech dniach pomiaru. Czas uzyskania 90% skuteczności redukcji ChZT w przypadku reaktora z mikrobiologicznym ogniwem paliwowym był dłuższy od reaktora z napowietrzaniem tylko o jeden dzień. Charakterystyka krzywej dla napowietrzania jest jednak bardziej korzystna ponieważ już po 4 dniach uzyskano 80% skuteczności redukcji ChZT. Porównując szybkość redukcji ChZT w MFC z katodą Ni-Co oraz z MFC z katodą Ni-Co [Włodarczyk i Włodarczyk 2017] i katolitem  $\text{KMnO}_4$  należy zauważyć, że zastosowanie katolitu  $\text{KMnO}_4$  pozwala na skrócenie czasu redukcji ChZT o dwa dni. Czasy redukcji ChZT przeprowadzono przy porównywalnych stężeniach ChZT – 2013 mg/l przy wykorzystaniu samej katody Ni-Co [Włodarczyk i Włodar-

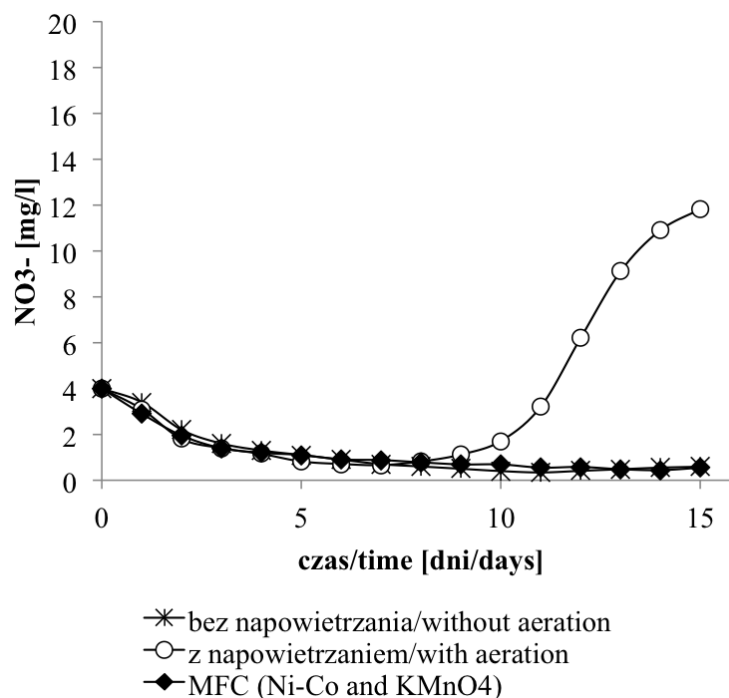


**Rys. 4.** Zmiana stężenia ChZT podczas oczyszczania ścieków w pomiarze kontrolnym, z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katalizatorem Ni-Co i katolitem  $\text{KMnO}_4$

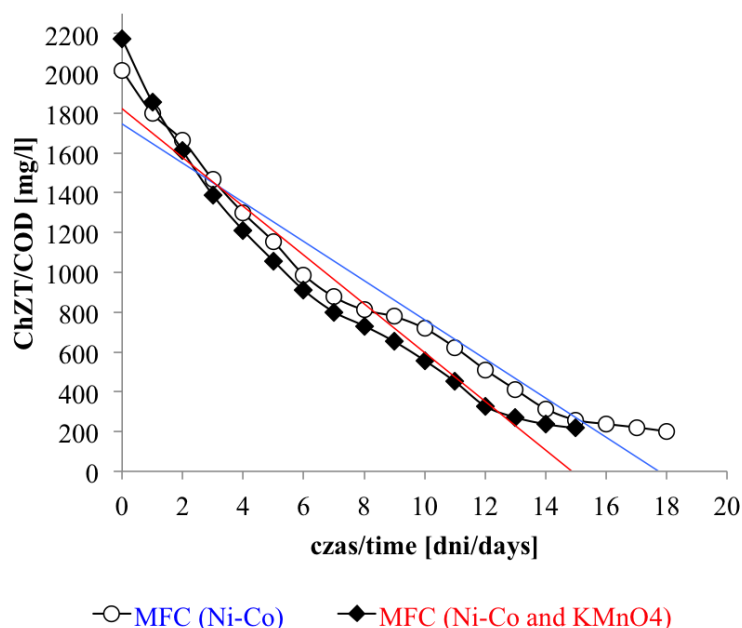
**Fig. 4.** Change in the COD concentration in wastewater treatment in the control measurement, with aeration and using microbial fuel cell with Ni-Co cathode and  $\text{KMnO}_4$  catholyte



**Rys. 5.** Zmiana stężenia  $\text{NH}_4^+$  podczas oczyszczania ścieków w pomiarze kontrolnym, z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katalizatorem Ni-Co i katolitem  $\text{KMnO}_4$   
**Fig. 5.** Change in the  $\text{NH}_4^+$  concentration in wastewater treatment in the control measurement, with aeration and using microbial fuel cell with Ni-Co cathode and  $\text{KMnO}_4$  catholyte



**Rys. 6.** Zmiana stężenia  $\text{NO}_3^-$  podczas oczyszczania ścieków w pomiarze kontrolnym, z napowietrzaniem oraz przy wykorzystaniu mikrobiologicznego ogniwa paliwowego z katalizatorem Ni-Co i katolitem  $\text{KMnO}_4$   
**Fig. 6.** Change in the  $\text{NO}_3^-$  concentration in wastewater treatment in the control measurement, with aeration and using microbial fuel cell with Ni-Co cathode and  $\text{KMnO}_4$  catholyte



**Rys. 7.** Zmiana stężenia ChZT podczas oczyszczania ścieków przy wykorzystaniu MFC z katodą Ni-Co oraz w MFC z katodą Ni-Co i katolitem  $\text{KMnO}_4$  – kolorami oznaczono linię trendu  
**Fig. 7.** Change in the COD concentration in wastewater treatment in MFC with Ni-Co cathode and in MFC with Ni-Co cathode and  $\text{KMnO}_4$  catholyte – the colours indicate the trend lines

czyk 2017], oraz 2185 mg/l dla katody Ni-Co z katolitem  $\text{KMnO}_4$ , nawet pomimo nieznacznie wyższego stężenia ChZT dla pomiarów z katolitem. Rysunek 7 przedstawia porównanie redukcji ChZT w MFC z katodą Ni-Co oraz w MFC z katodą Ni-Co [Włodarczyk i Włodarczyk 2017] i katolitem  $\text{KMnO}_4$ .

Dla pomiarów zmian stężeń  $\text{NH}_4^+$  stwierdzono, że tylko w przypadku napowietrzania ścieków komunalnych praktycznie wyeliminowano ten parametr. W przypadku pomiarów z wykorzystaniem MFC (z katodą Ni-Co i katolitem  $\text{KMnO}_4$ ) odnotowano minimalny wzrost stężenia  $\text{NH}_4^+$ . W czasie pomiaru zmian stężenia  $\text{NO}_3^-$  w MFC udało się praktycznie wyeliminować w ciągu 15 dni, jednak w 16-tym dniu stężenie  $\text{NO}_3^-$  zaczęło nieznacznie wzrastać. Wzrost stężenia  $\text{NH}_4^+$  wywołany jest przyłączeniem jonu wodorowego do cząstki amoniaku (pojawiającego się np. podczas procesu gnilnego) [Bieleński 2013, Schweda 2014], natomiast wzrost stężenia  $\text{NO}_3^-$  (rys. 5 i rys. 6) spowodowany jest procesem nityfikacji podczas rozwoju bakterii [Logan 2008, Łomotowski i Szpindor 2002, Ren i in. 2011].

Uzyskana średnia gęstość prądu w zbudowanym MFC z katodą Ni-Co i katolitem  $\text{KMnO}_4$  w czasie pracy ogniwa wyniosła 0,23 mA/cm<sup>2</sup>. Ogniwo uzyskiwało maksymalnie 15 mW mocy. Uzyskiwana ilość energii w procesie oczyszczania

ścieków jest co prawda niewielka, jednak pozwala, na oszczędność 100% energii potrzebnej do napowietrzania zbiorników. Wykazano, więc możliwość wykorzystania katody Ni-Co (50% Co) zanurzonej w katolicie  $\text{KMnO}_4$  do oczyszczania ścieków. Jednak w tym przypadku trudność stanowi stała wymiana katolitu.

## LITERATURA

- Andersson PE., Welander T.G., Wastewater treatment method, Patent US4614587A, 1984.
- Bieleński A., Podstawy chemii nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN (2013).
- Bień J.: Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2012, nr 15 (4), 439–449.
- 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
- Bień J., Gandor M.: Badania kinetyki spalania komunalnych osadów ściekowych w atmosferze wzbogaconej tlenem. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2011, nr 14 (3), 233–244.
- Bockris J. O'M., Reddy A.K.N.: Modern Electrochemistry. Kulwer Academic/Plenum Publishers, New York 2000.

7. 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.
8. Fatiadi A.: The Classical Permanganate Ion: Still a Novel Oxidant in Organic Chemistry (review). *Synthesis*, 1987, (2), 85–127.
9. 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
10. Jelonek P., Neczaj E.: Wstępne badania nad podczyszczaniem odcieków składowiskowych metodą Fentona: *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2014, nr 17 (3), 493–502.
11. 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
12. Kiszka A.: *Elektrochemia II. Elektrodyka*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
13. Lin S.H., Shyu C.T., Sun M.C., Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Water Research*, 1998, 32 (4), 1059–1066. DOI:0.1016/S0043–1354(97)00327–8
14. 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.
15. Logan B.E.: *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons, Hoboken 2008.
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. Łomotowski J., Szpindor A., *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Arkady (2002).
19. Ren Z., Yan H., Wang W., Mench M.M., Regan J.M., Characterization of microbial fuel cells at microbially and electrochemically meaningful time scales, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (6) (2011) s.2435–2441.
20. 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.
21. Schweda E., *Chemia nieorganiczna*, Wydawnictwo Medpharm, (2014).
22. 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.
23. 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.
24. 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
25. 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
26. 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
27. 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.
28. 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
29. 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.
30. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Wykorzystanie stopu NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> jako katalizatora katody mikrobiologicznego ogniwa paliwowego. *Diagnozowanie Stanu Środowiska, Metody Badawcze – Prognozy, Prace Komisji Ekologii i Ochrony Środowiska Bydgoskiego Towarzystwa Naukowego*, 2016c, nr 10, 193–203.
31. 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*, 2016d, nr 10, 183–192.
32. Włodarczyk B., Włodarczyk P.P.: Wykorzystanie stopu Ni-Co jako katalizatora katody w jednokomorowym mikrobiologicznym ogniwie paliwowym. *Inżynieria Ekologiczna*, 2017, 18 (2), 210–216. DOI:10.12912/23920629/66991
33. 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