

سنتر و بررسی مولکول الیگوالکترولیت مزدوج جهت افزایش بازده پیل سوختی میکروبی

محمد رضا مهر علیزاده

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

بهمن عبدالمهی*⁺

مرکز پایش و نظارت بر کیفیت شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی، ایران

چکیده: بخش آند به عنوان یک مکان تولید الکترون، عملکرد توان و حذف آلاینده‌ها در سلول سوختی میکروبی (MFC) را تعیین می‌کند. با این حال، فرآیند انتقال الکترون خارج سلولی (EET) تولید بیوالکترسیته را محدود می‌کند. در این پژوهش، نقش الیگوالکترولیت‌های مزدوج (COEs) در کاتالیز فعالیت باکتریایی برای تولید جریان بیوالکتریکی مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، COE با نام ترا [۴- (۱-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید)] بوتیل [فروسن (TMBF⁺) سنتر شده و افزایش خروجی جریان آندی از طریق دستگاه MFC مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل‌های الکتروشیمیایی نشان‌دهنده عملکرد عالی در تولید جریان بیوالکتریکی برای سلول‌های اصلاح شده با TMBF⁺ بود. آستانه تحمل سلول‌های اصلاح شده با COEs برای غلظت‌های مختلف COEs با استفاده از آزمون کروماتوآمپرومتری (CA) بررسی شد. علاوه بر این، عملکرد توان MFC بالاترین مقدار ۱۳۸/۹۷ میلی‌وات بر متر مربع را برای سلول‌های اصلاح شده با TMBF⁺ در مقایسه با سلول‌های اصلاح نشده (۷۲/۲ میلی‌وات بر متر مربع) نشان داد. نتایج نشان داد که اصلاح غشاهای سلول‌ها با COEs یک روش مناسب برای تسهیل فرآیند EET و تولید بیوالکترسیته است.

واژه‌های کلیدی: سلول سوختی میکروبی، اولیگو الکترولیت‌های مزدوج، آند، فرآیند انتقال الکترون خارج سلولی، توان

KEYWORDS: Microbial fuel cell, Conjugated oligoelectrolytes, Anode, Extracellular electron transfer process, Power.

مقدمه

میکروارگانیزم‌ها به عنوان مرکز تولید برق MFC با اکسید کردن آلاینده‌ها تحت شرایط محیطی ملایم و تمیز عمل می‌کنند [۵، ۶]. الکترون‌های تولید شده از طریق مسیرهای انتقال الکترون خارج سلولی (EET^۲) به سطح الکتروود آند منتقل می‌شوند [۷، ۸].

سلول‌های سوختی میکروبی (MFCs^۱) سیستم‌های بیوالکتروشیمیایی نوآورانه‌ای هستند که از میکروارگانیزم‌ها برای تولید انرژی تجدیدپذیر استفاده می‌کنند [۱، ۲]. علاوه بر این، فناوری MFC عملکرد بالقوه‌ای در حذف آلاینده‌ها از فاضلاب را دارد [۳، ۴]. در این سیستم‌ها،

* E-mail: b.abdollahi@tabrizu.ac.ir & abdollahi-b@abfaazarbaijan.ir

* عهده‌دار مکاتبات

• نشانی دیگر: گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

(۱) Microbial Fuel Cell

(۲) Extracellular Electron Transfer

تحقیقات اخیر در زمینه بهبود عملکرد پیل‌های سوختی میکروبی به استفاده از مواد الکتروکاتالیستی جدید متمرکز شده است که می‌توانند انتقال الکترون‌ها را تسریع کرده و بازده انرژی را افزایش دهند. یکی از این مواد، الکترولیت‌های مزدوج مبتنی بر فروسن است که به دلیل ساختار الکتروشیمیایی منحصر به فرد و پایداری بالای خود، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. در پژوهشی که توسط زارع‌نژاد و همکاران [۳۰] انجام شد، نقش الیگوالکترولیت‌ها (COEs) در افزایش تولید بیوالکتروسیته در سلول‌های سوختی میکروبی بررسی شد. در این بررسی دو الیگوالکترولیت، MIF^{+} و $BMIF^{+}$ سنتز و تأثیر آن‌ها بر خروجی جریان آندیک اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که سلول‌های اصلاح شده با $BMIF^{+}$ عملکرد بهتری داشتند و بالاترین مقدار تولید دانسیته توان (۱۱۵،۴۶ میلی‌وات بر متر مربع) را در مقایسه با MIF^{+} (۷۳،۱۲ میلی‌وات بر متر مربع) و سلول‌های اصلاح نشده (۲۵،۸ میلی‌وات بر متر مربع) نشان دادند. این نتایج بیانگر تأثیر مثبت الیگوالکترولیت‌های مزدوج بر تسهیل فرآیند انتقال الکترون خارج سلولی و تولید بیوالکتروسیته است. در پژوهشی دیگر که توسط کیرشهوفر^۴ و همکاران [۳۱] انجام شد، سنتز و کاربرد $DSFO^{+}$ مورد بررسی قرار گرفت. $DSFO^{+}$ یک مولکول ردوکس فعال بوده که به غشا سلول باکتری متصل شده و به تسهیل انتقال الکترون در باکتری *Shewanella oneidensis* کمک می‌کند. $DFSO^{+}$ جریان بیواندی را در سوبیه‌های الکتروژنیک و غیرالکتروژنیک تقویت کرده و بدون سمیت، کارایی متابولیکی و تولید الکترون را افزایش می‌دهد. این مولکول به عنوان یک «پروتز پروتئینی» عمل کرده و انتقال الکترون را بهبود می‌بخشد.

با توجه به مطالعات قبلی، مشتقات فروسن با اتصال به تعداد بیشتر ۱-متیل ایمیدازول حلالیت بهتری در آب پیدا کرده و با استفاده از شاخه‌های بیشتر، پایداری در محیط‌های زیستی افزایش یافته است. این ترکیبات به دلیل ساختار بزرگ‌تر، تجزیه‌پذیری کمتری توسط باکتری‌ها داشته و پایداری سیستم را بهبود می‌بخشند.

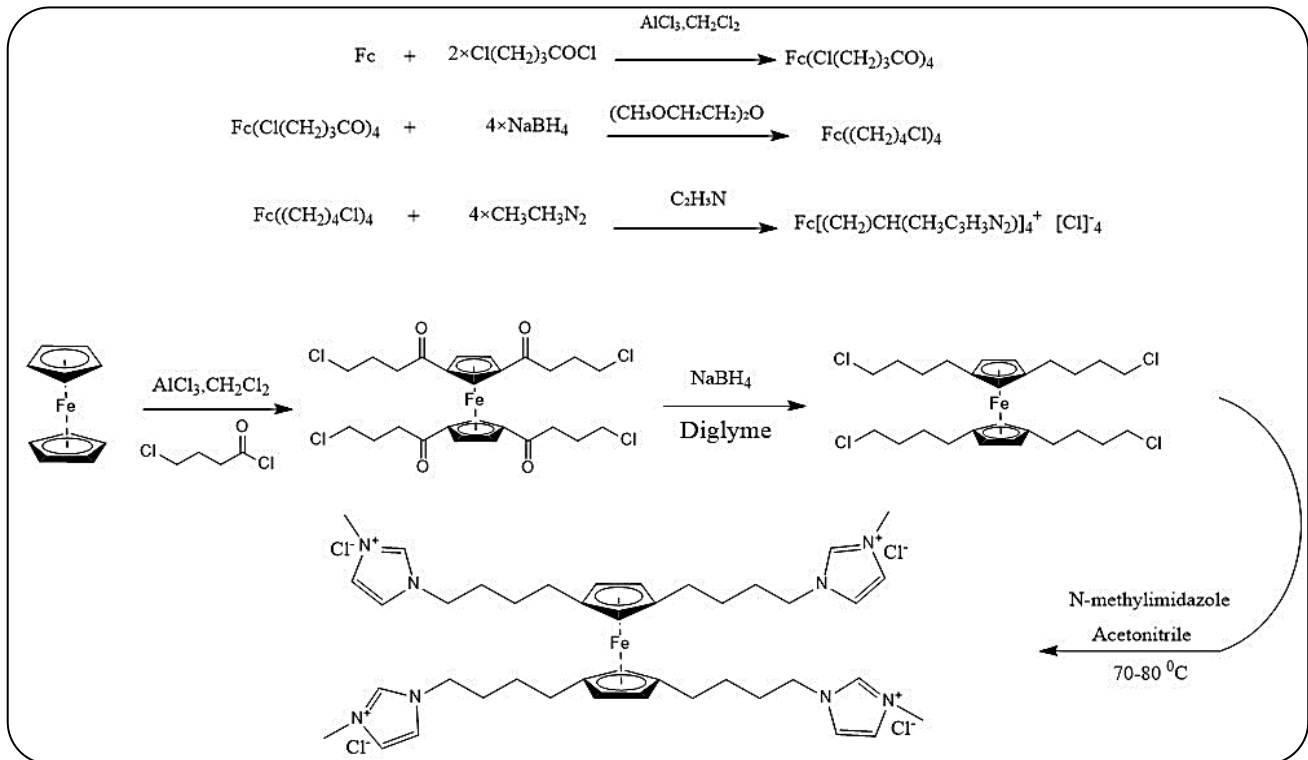
سنتز موفقیت‌آمیز مولکول تترا[۴-(۱-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید)] بوتیل [بوتیل] فروسن، گزارش شد و تأثیر آن بر روی غشای سلولی مورد بررسی قرار گرفت. برای مطالعه فعالیت ردوکس این مولکول از ولتاژمتری چرخه‌ای (CV) و برای تعیین غلظت بهینه از کروئوآمپرومتری (CA) استفاده شد. همچنین، یک بیوفیلم اصلاح شده با $TMBF^{+}$ به عنوان الکتروکاتالیزور و یک بیوفیلم اصلاح نشده در یک MFC برای مقایسه

وجود گونه‌های گیرنده الکترون (به عنوان مثال، اکسیژن) روی سطح الکتروکاتالیزور منجر به انتقال الکترون‌ها از آند به الکتروکاتالیزور از طریق یک مدار خارجی می‌شود [۹]. در نهایت، پروتون‌های آزاد شده توسط فعالیت‌های زیست پالایی از طریق غشای تبادل پروتون (PEM^{1}) به محفظه کاتد منتقل می‌شوند تا فرآیند احیا کامل شود [۱۰].

بیشتر باکتری‌ها قادر به تبدیل انرژی شیمیایی به الکترون‌های درون سلولی هستند، اما تنها تعداد محدودی از آنها مسیرهای خاصی را برای انتقال الکترون‌های درون سلولی به خارج سلولی را دارا هستند. مطالعات ژنتیکی، مکانیسم EET را تنها برای چند نوع باکتری که قادر به ترشح حدواسط‌ها (مانند فلاوین‌ها و پیوسیانین) هستند شناسایی کرده [۱۱، ۱۲]. همچنین تحقیقاتی نشان داده است که وجود گونه‌های فعال ردوکس (به عنوان مثال، سیتوکروم‌های نوع c) روی غشای خارجی میکروارگانیسم‌ها می‌تواند مستقیماً فرآیند EET را هدایت کند [۱۳]. مطالعات بیشتر نشان داد که استفاده از واسطه‌های مصنوعی، جابجایی الکترون را تسهیل می‌کند [۱۴، ۱۵]. چنین رویکردی برای میکروارگانیسم‌هایی که قادر به تولید الکترون هستند اما در فرآیند EET شرکت نمی‌کنند، بسیار موثر خواهد بود. در پژوهشی که توسط حسینی و همکاران [۱۶] انجام شد، استفاده از متیل نارنجی و متیل قرمز به عنوان واسطه‌های الکترونی، حداکثر توان خروجی MFC را به ترتیب ۱/۵۴ و ۱/۹۵ برابر افزایش داد. اخیراً، الیگوالکترولیت‌های مزدوج (COE^{2}) به دلیل توانایی خود در تسهیل فرآیند EET در MFC توجهات زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۷-۱۹]. در مولکول‌های COE، جابجایی بار از طریق پیوندهای π انجام می‌شود در حالی که گروه‌های افزوده شده حلالیت آن را بهبود می‌بخشند [۲۰]. به عنوان یک کلاس از مولکول‌های مصنوعی، COE‌ها به عنوان ترکیبات مفید برای EET در سیستم‌های مختلف الکتروشیمیایی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۱-۲۵]. این فناوری مبتنی بر اتصال خود به خود COE بر روی غشای لیبیدی است که منجر به غلبه بر خاصیت عایق الکتریکی می‌شود [۲۶-۲۷]. با این حال، محدودیت‌هایی در استفاده از COE وجود دارد. به عنوان مثال، تجمع مولکول‌های COE روی غشای باکتری‌ها عملکرد EET آنها را کاهش می‌دهد [۲۸]. در پژوهشی که توسط هینکس^۳ و همکاران [۲۹] انجام شد، تجمع مولکول‌های COE به عنوان عامل ضد میکروبی گزارش شده است. آنها COE‌های با استخلاف فلئور را برای کاهش سمیت به دلیل طول زنجیره کوتاه و آسیب‌پذیری کم پیشنهاد کردند. با پذیرش عوارض جانبی محدود، COE‌ها می‌توانند به عنوان بستری مناسب برای افزایش بازده میکروارگانیسم‌ها در MFC‌ها کاربرد پیدا کنند.

(۱) Proton Exchange Membrane
(۳) Hinks

(۲) Conjugated Oligoelectrolyte
(۴) Kirchofer



شکل ۱ - شمای کلی سنتز الیگوالکترولیت

پس از اندازه‌گیری مقدار ۵/۹ گرم تترا[۴-۱]-(۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید) [بوتیل‌افروسن $(\text{Fc}[(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)]_4^+ [\text{Cl}]_4^-)$ محصول بدست آمد که معادل راندمان ۶۷ درصد می باشد.

آماده گردید. نتایج به دست آمده افزایش بازده MFC برای سیستم اصلاح شده با TMBF^+ را نشان داد.

مواد و روش‌ها

سنتر مولکول

۶/۵۷ گرم (۱۲ میلی مول) ۱،۱-تترا (۴-کلرو بوتیل) فروسن $(\text{Fc}(\text{Cl}(\text{CH}_2)_4)_4)$ و ۳/۸ میلی لیتر (۴۸ میلی مول) ۱-متیل ایمیدازول $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)$ در یک بالن ۲۵ میلی لیتری ته گرد مجهز به کندانسور رفلاکس و همزننده مغناطیسی به همراه ۵ میلی لیتر استونیتریل $(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$ خشک شارژ شد. در ادامه محیط واکنش با گاز آرگون (Ar) اشباع شد و اجازه داده شد محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای جوش استونیتریل $(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$ رفلاکس شود. پس از اتمام واکنش اجازه داده شد محیط واکنش به دمای محیط برسد و محلول به دست آمده را با ۵ میلی لیتر استونیتریل $(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$ خشک رقیق شد. مخلوط به صورت قطره قطره به حلال اتیل استات اضافه شد و به مدت ۱ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد تا ناخالصی‌های آن به حلال اتیل استات $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ انتقال یابد. سپس اجازه می‌دهیم تا محصول نازنجی تیره حاصل شده در شرایط سکون رسوب دهد. در نهایت با استفاده از کاغذ صافی محصول بدست آمده را از حلال اتیل استات $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ جدا و اجازه داده شد در دمای محیط خشک شود.

مشخصه یابی

برای بررسی ساختار مولکول سنتز شده، از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد. این تست با دستگاه TENSOR 27 و با وضوح ۰/۱ سانتی‌متر بر معکوس (cm^{-1}) در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ سانتی‌متر بر معکوس انجام شد. این آزمون به شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی ماده سنتز شده کمک می‌کند.

تست‌های الکتروشیمیایی به منظور ارزیابی فعالیت الکتروشیمیایی مواد سنتز شده اجرا گردید که شامل موارد زیر است:

ولتامتری چرخشی: این تست برای بررسی رفتار ردوکس مولکول‌ها و تحلیل برگشت‌پذیری واکنش‌های الکتروشیمیایی انجام شد. با اسکن پتانسیل در یک بازه خاص و مشاهده نمودار جریان-پتانسیل، می‌توان اطلاعاتی در مورد فرایندهای انتقال الکترون به دست آورد. **گروانومتری:** در این آزمون، جریان به مرور زمان در یک پتانسیل ثابت ثبت می‌شود تا بتوان نرخ واکنش‌ها و غلظت بهینه مواد سنتز شده را بررسی کرد. این تست به بررسی رفتار جریان ثابت در طی زمان کمک می‌کند.

جدول ۱ - ترکیب محلول آنولیت و کاتولیت در حجم ۱ لیتر

نام ماده	مقدار (g)	نام ماده	مقدار (g)
کاتولیت		آنولیت	
KH ₂ PO ₄	۳	C ₂ H ₃ O ₂ Na	۰/۲
K ₂ HPO ₄	۶	KH ₂ PO ₄	۴/۴
		K ₂ HPO ₄	۳/۴
		NaCl	۰/۵
		NH ₄ Cl	۰/۰۳۸
		CaCl ₂ .2H ₂ O	۰/۰۱۹۸
		MgSO ₄ .7H ₂ O	۰/۲
		NaHCO ₃	۲
		Sludge	۵۰

نحوی اندازه‌گیری COD

خلاصه روش

اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD^۳) به صورت واکنش یک اکسید کننده مشخص با نمونه مورد نظر تحت شرایط کنترل شده، تعریف می‌شود. به دلیل خواص شیمیایی منحصر به فرد یون دی کرومات (Cr₂O₇²⁻) به عنوان اکسید کننده، در این روش معرفی شده است. هنگامی که یک نمونه هضم می‌شود، یون دی کرومات ماده COD را در نمونه اکسید می‌کند. این منجر به تغییر کروم از حالت شش ظرفیتی (VI) به حالت سه ظرفیتی (III) می‌شود. هر دوی این گونه‌های کروم رنگی هستند و در ناحیه مرئی جذب می‌شوند. هنگام اندازه‌گیری COD باید توجه داشته باشیم که نمونه مجهول در چه محدوده‌ای قرار دارد. COD در محدوده ۱۰۰-۱۰۰۰ را بالا و COD پایین‌تر از ۱۰۰ را پایین می‌نامیم.

تهیه محلول‌های استاندارد با استفاده از محلول استاندارد پتاسیم اسید فتالات:

ابتدا مقداری پتاسیم اسید فتالات را به مدت ۲ ساعت تحت دمای ۱۰۳ °C حرارت می‌دهیم تا خشک شود. سپس ۰/۸۵۱ گرم از پتاسیم اسید فتالات خشک شده را به بالن انتقال داده و آن را به حجم یک لیتر می‌رسانیم. محلول تهیه شده دارای COD تئوری معادل ۱۰۰۰ mgO₂/L می‌باشد. محلول‌هایی با COD ۷۵۰، ۹۰۰، ۵۰۰ و ۲۵۰ را با رقیق کردن این محلول به دست می‌آوریم. از این محلول‌ها برای رسم نمودار کالیبراسیون COD بالا استفاده می‌گردد.

برای رسم منحنی کالیبراسیون COD پایین، محلول‌های استاندارد با COD برابر با ۱۰۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰ و ۲۵ تهیه شد.

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS): این تست برای تحلیل مقاومت داخلی سیستم و مشخص کردن پارامترهایی مانند مقاومت انتقال بار و ظرفیت دو لایه‌ای در یک سیستم الکتروشیمیایی استفاده شد. در EIS، پاسخ جریان در برابر تحریک ولتاژ در بازه فرکانسی مختلف بررسی می‌شود. تمام این آزمون‌ها با استفاده از دستگاه Autolab ثبت و تحلیل شدند.

برای ارزیابی عملکرد MFC، چندین پارامتر از جمله ولتاژ مدار باز، ولتاژ خروجی و چگالی توان مورد بررسی قرار گرفتند تا کارایی سیستم مورد ارزیابی قرار گیرد. این پارامترها نشان‌دهنده قابلیت تولید انرژی در سیستم MFC هستند و بهینه‌سازی آن‌ها به بهبود عملکرد کمک می‌کند.

راکتور مورد استفاده

MFC های دو محفظه‌ای از جنس پلکسی گلاس با حجم مفید ۲۰۰ میلی لیتر در هر محفظه ساخته شد. محفظه کاتد و محفظه آنود توسط غشای فلمیون به قطر ۶ سانتی متر از هم جدا شدند. صفحه گرافیتی (۴×۴×۰/۵ سانتی متر) و فوم کربن (CF_۴) (۲×۲×۰/۵ سانتی متر) به ترتیب به عنوان الکتروکاتد و الکتروآنود انتخاب شدند. منبع اولیه باکتری مورد استفاده در این تحقیق توسط تصفیه خانه شرکت پگاه در آذربایجان شرقی تبریز تهیه شد که با استفاده از استات سدیم در شرایط بی‌هوازی کشت داده شد. ترکیب دقیق آنولیت و کاتولیت در جدول ۱ ارائه شده است. محفظه کاتد و محفظه آنود با محلول‌های آماده شده پر شدند.

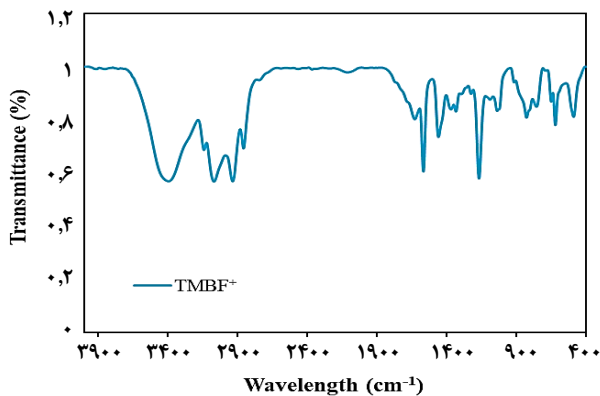
تهیه الکتروکاتدی

بیوفیلم در محفظه آنود و با آنولیت تازه شارژ شده در شرایط بی‌هوازی رشد یافت. پس از مشاهده ولتاژ خروجی در روز چهارم و افت زود هنگام آن در روز پنجم، محلول آنولیت تازه سازی شد. پس از آن در هر سیکل هنگامی که ولتاژ خروجی بصورت محسوسی کاهش یافت، آنولیت تازه جایگزین قبلی می‌شود. آزمایشات اصلی پس از ۳۰ روز تلقیح آغاز شد. غلظت‌های مختلف COE سنتز شده (۱، ۲ و ۳ میکرو مولار) به آنولیت اضافه شد و عملکرد آنها بررسی شد. MFC با COE اصلاح نشده به عنوان سیستم کنترل (MFC-Control) برای مقایسه مورد استفاده قرار گرفت. ولتاژ خروجی با استفاده از دیتالاگر چند کاناله (کبریا شرکت، KDL_99، ایران) پایش شد و منحنی‌های پلاریزاسیون و چگالی توان با اعمال مقاومت‌های خارجی متغیر ترسیم شدند.

(۱) Electrochemical impedance spectroscopy

(۳) Chemical Oxygen Demand

(۲) Carbon Foam

شکل ۲ - طیف FT-IR برای نمونه $TMBF^+$

نحوه بدست آوردن دانسیته توان

برای اندازه‌گیری چگالی توان پیل سوختی، از جعبه مقاومتی شامل مقاومت‌های مختلف استفاده می‌شود که به دو سر آند و کاتد متصل می‌گردند. با تغییر مقاومت‌ها، جریان و ولتاژ متفاوتی در مدار ایجاد شده که به‌طور مستقیم بر توان تولیدی تأثیر می‌گذارد. ابتدا یک مقاومت مشخص به مدار متصل می‌شود و ولتاژ (V) و جریان (I) آن اندازه‌گیری می‌گردد. جریان از طریق آمپر متر اندازه‌گیری می‌شود. توان خروجی نیز از حاصل ضرب ولتاژ و جریان طبق فرمول $P=V \times I$ به‌دست می‌آید. با کاهش مقاومت‌ها، جریان افزایش و ولتاژ کاهش می‌یابد زیرا مسیر عبور الکترون‌ها از آند به کاتد ساده‌تر می‌شود. این فرآیند تا رسیدن به حداکثر توان ادامه می‌یابد. داده‌های مربوط به ولتاژ و جریان در هر مرحله ثبت شده و نمودار دانسیته توان برای نمایش بیشترین توان تولیدی پیل رسم می‌گردد. در هر تغییر مقاومت، به ولتاژ زمان داده می‌شود تا تثبیت شود و سپس داده برداری دقیق انجام می‌شود.

نتایج و بحث

FT-IR

برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در نمونه $TMBF^+$ ، آنالیز FT-IR در محدوده عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد (شکل ۲). از جمله پیک‌های شاخص این ترکیب، پیک ظاهر شده در محدوده 3141 cm^{-1} مربوط به پیوند های کربن-هیدروژن گروه عاملی فروسن می‌باشد. همچنین پیک ظاهر شده در 1630 cm^{-1} و 1460 cm^{-1} مربوط به پیوندهای دوگانه کربن-کربن فروسن می‌باشد. پیک شاخص ظاهر شده در 491 cm^{-1} مربوط به پیک کربن-آهن فروسن می‌باشد. پیک‌های گروه آلیفاتیک متصل به فروسن در محدوده 2935 cm^{-1} و 2857 cm^{-1} ظاهر شد. پیک ظاهر شده در 3069 cm^{-1} و 1568 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای کربن-هیدروژن و کربن-کربن گروه ایمیدازول می‌باشد [۳۳].

تهیه محلول کاتالیزوری سولفات نقره:

۰/۵۵ گرم سولفات نقره را در $54/348 \text{ mL}$ اسید سولفوریک غلیظ حل می‌کنیم و برای انحلال کامل یک روز صبر می‌کنیم.

تهیه محلول اکسید کننده دی کرومات پتاسیم:

برای COD بالا: ابتدا دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) را به مدت ۲ ساعت تحت دمای $103^\circ C$ خشک می‌کنیم سپس $10/316$ گرم از آن را وزن کرده و در بالن می‌ریزیم. مقادیر 167 mL اسید سولفوریک غلیظ و $33/3$ گرم سولفات جیوه و 750 mL آب مقطر را به بالن انتقال داده و محلول را خوب به هم می‌زنیم و اجازه می‌دهیم خوب سرد شود، سپس محلول را به حجم یک لیتر می‌رسانیم. برای COD پایین: همه مراحل بالا تکرار می‌شود فقط برای یک لیتر $1/022$ گرم دی کرومات پتاسیم اضافه می‌شود.

روش انجام آزمایش:

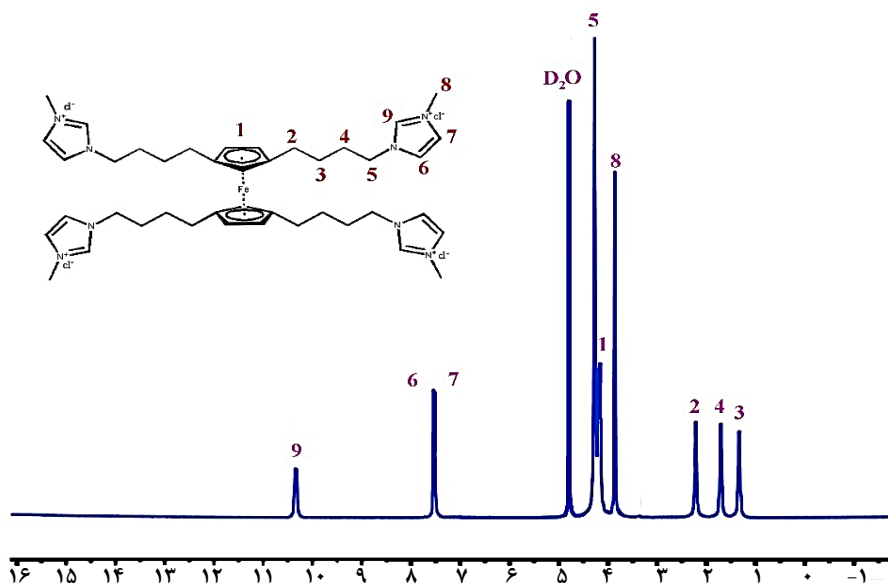
ابتدا مقادیر $2/5 \text{ mL}$ از نمونه مورد نظر، $1/5 \text{ mL}$ محلول اکسید کننده دی کرومات پتاسیم و $3/5 \text{ mL}$ محلول سولفات نقره را داخل ویال COD می‌ریزیم. درب ویال‌ها را می‌بندیم و به خوبی هم می‌زنیم. پس از اختلاط کامل، به مدت ۲ ساعت تحت دمای $150^\circ C$ درجه سلسیوس قرار می‌دهیم و پس از اتمام فرآیند، اجازه می‌دهیم ویال‌ها تا دمای اتاق خنک شوند. (بعد از ۵ دقیقه ویال‌ها را هم می‌زنیم و سپس به حال خود رها می‌کنیم (۳۰ دقیقه)).

برای استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر محلول را با دقت وارد سل می‌کنیم به نحوی که رسوب وارد سل نشود. سپس جذب را برای COD پایین در طول موج 420 نانومتر و برای COD بالا در طول موج 600 نانومتر ثبت می‌کنیم.

نمونه شاهد در دستگاه اسپکتروفوتومتر توسط آب مقطر تهیه می‌شود. برای این منظور تمام مراحل بالا تکرار خواهد شد با این تفاوت که به جای نمونه مورد نظر از آب مقطر استفاده می‌شود.

نحوه آماده سازی غشای فلیمن

برای آماده‌سازی غشای نافیونی، مراحل زیر به ترتیب اجرا می‌شوند [۳۲]: ابتدا غشا در محلول ۳ درصد وزنی H_2O_2 در دمای $80^\circ C$ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت جوشانده می‌شود تا هرگونه ناخالصی و آلودگی حذف گردد. سپس غشا در آب مقطر در دمای $80^\circ C$ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه جوشانده می‌شود تا بقایای محلول‌های قبلی پاک شود. در مرحله بعد، غشا در محلول 0.5 مولار H_2SO_4 در دمای $80^\circ C$ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت جوشانده می‌شود تا غشا پروتونه شده و فعال شود. در نهایت، غشا دوباره در آب مقطر در دمای $80^\circ C$ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه جوشانده می‌شود تا آماده استفاده گردد.

شکل ۳ - طیف $^1\text{H NMR}$ نمونه TMBF^+ در D_2O $^1\text{H NMR}$

بدون استخلاف گروه عاملی فروسن می‌باشد. پیک ظاهر شده در $31/66$ ppm مربوط به اولین کربن، پیک ظاهر شده در $29/65$ ppm مربوط به دومین کربن، پیک ظاهر شده در $28/41$ ppm مربوط به سومین کربن و پیک ظاهر شده در $52/189$ ppm مربوط به چهارمین کربن گروه آلیفاتیک متصل به حلقه فروسن می‌باشد.

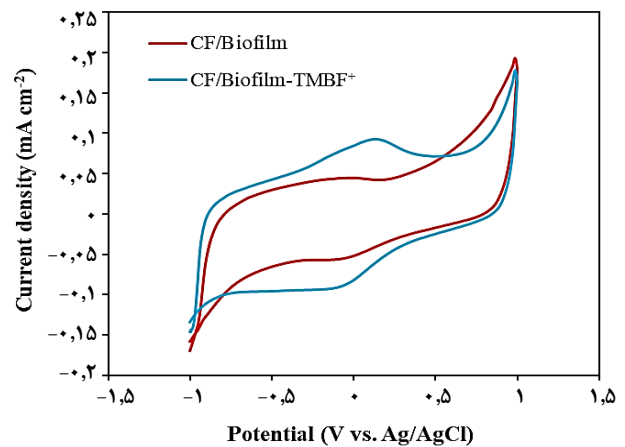
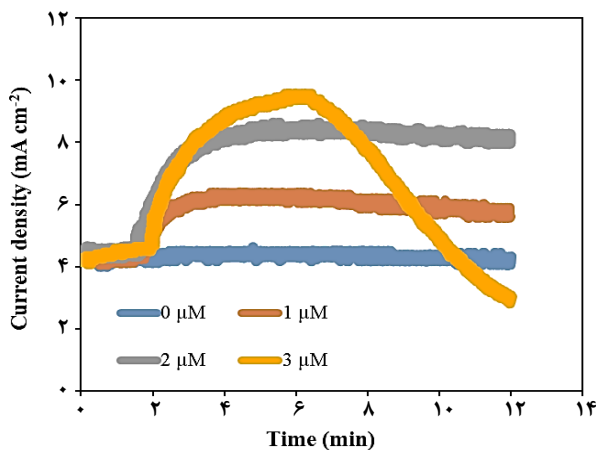
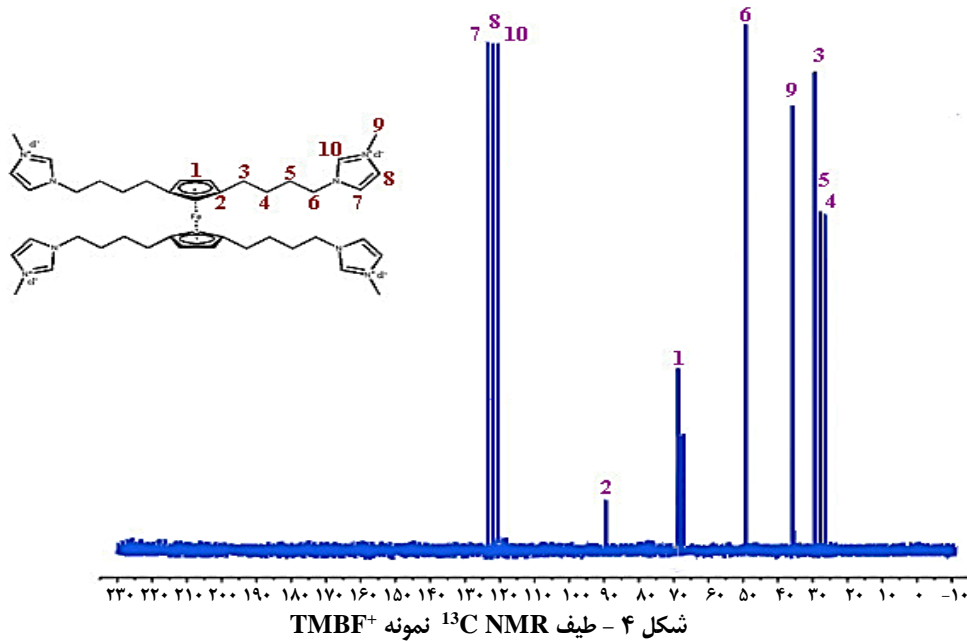
CV

برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی بیوفیلیم اصلاح شده با TMBF^+ ، منحنی CV الکترودها در محلول 50 mM از الکترولیت حاوی بافر فسفات و در غیاب اکسیژن با سرعت روبش 50 mV/s رسم شد. برای این کار، از یک سیستم سه الکترودی که در آن بیوفیلیم ذکر شده به عنوان الکتروکاتود، الکتروکاتود پلاتین به عنوان کمکی و الکتروکاتود استاندارد Ag/AgCl به عنوان مرجع استفاده گردید. شکل ۵ منحنی‌های به دست آمده برای بیوفیلیم اصلاح نشده و اصلاح شده با TMBF^+ در پنجره پتانسیل 1 تا -1 V را نشان می‌دهد که حاکی از افزایش چگالی جریان بیوفیلیم اصلاح شده با الیگوالکترولیت نسبت به بیوفیلیم اصلاح نشده است. بیوفیلیم اصلاح شده با TMBF^+ دارای یک پیک اکسیداسیونی با چگالی جریان $0/09$ mA cm^{-2} است که 2 برابر چگالی جریان بالاتری را در مقایسه با بیوفیلیم اصلاح نشده است. عامل بهبود این روند وجود فروسن به عنوان هسته اصلی الیگوالکترولیت سنتز شده که دارای فعالیت الکتروشیمیایی بالایی است و از طرفی زیست سازگاری بالایی در محیط‌های زیستی دارد.

برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در نمونه TMBF^+ ، آنالیز $^1\text{H NMR}$ در حلال D_2O و محدوده عددی $0-12$ ppm انجام شد (شکل ۳). پیک‌های چندگانه ظاهر شده در محدوده $4/08 - 4/11$ ppm مربوط به هیدروژن‌های متصل به حلقه فروسن می‌باشد. پیک سه‌تایی ظاهر شده در $2/15$ ppm مربوط به هیدروژن اولین کربن، پیک‌های چندتایی ظاهر شده در $1/36 - 1/37$ ppm مربوط به هیدروژن دومین کربن، پیک‌های چندتایی در محدوده $1/77 - 1/84$ ppm مربوط به سومین کربن و پیک سه‌تایی ظاهر شده در $4/14$ ppm مربوط به هیدروژن چهارمین کربن گروه آلیفاتیک متصل به حلقه فروسن می‌باشد. پیک تکی ظاهر شده در محدوده $8/61$ ppm مربوط به هیدروژن کربن متصل به نیتروژن گروه ایمیدازول و پیک‌های دوتایی ظاهر شده در محدوده $7/34 - 7/38$ ppm مربوط به هیدروژن‌های متصل به کربن‌های دارای پیوند دوگانه در حلقه ایمیدازول می‌باشد. در نهایت پیک تکی ظاهر شده در محدوده $3/78$ ppm مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل متصل به حلقه ایمیدازول می‌باشد.

 $^{13}\text{C NMR}$

برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در نمونه TMBF^+ ، آنالیز $^{13}\text{C NMR}$ در حلال D_2O و محدوده عددی $0-200$ ppm انجام شد (شکل ۴). پیک‌های ظاهر شده در محدوده $124/04 - 126/26$ ppm مربوط به کربن‌های حلقه ایمیدازول می‌باشد و پیک ظاهر شده در $38/42$ ppm مربوط به کربن گروه متیل متصل به حلقه ایمیدازول می‌باشد. پیک‌های ظاهر شده در ناحیه $38/79$ ppm مربوط به کربن‌های



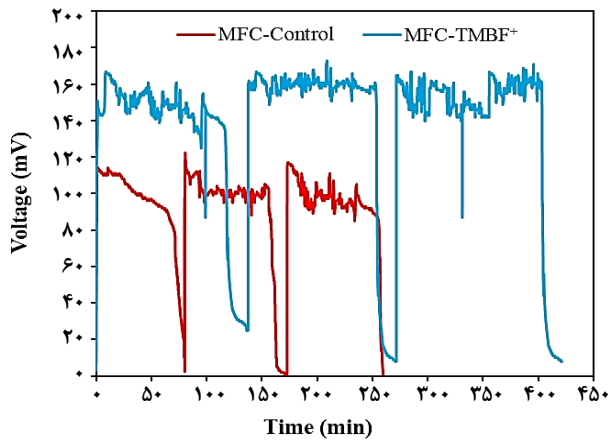
CA

برای یافتن غلظت الیگوالکترولیت بهینه در افزایش جریان تولیدی توسط میکروارگانیسم‌ها، از تست CA استفاده شد. بر این اساس، بیوفیلم در معرض الیگوالکترولیت سنتز شده (TMBF^+) با غلظت‌های ۱، ۲ و ۳ میکرومولار قرار گرفت. همانطور که در شکل ۶ قابل مشاهده است، پس از اعمال پتانسیل $E = 0/15 \text{ V}$ (نسبت به Ag/AgCl) و گذشت ۲ ساعت، غلظت‌های ۱، ۲ و ۳ میکرومولار از TMBF^+ تزریق شد. از بین غلظت‌های ۱، ۲ و ۳ میکرومولار که تزریق شد، غلظت ۲ میکرومولار چگالی جریان بالاتری را نشان داد. همچنین مشاهده شد که غلظت ۳ میکرومولار در ابتدا چگالی جریان بالاتری را از خود نشان داد ولی پس از گذشت ۴ ساعت بصورت تدریجی افت پیدا کرد. حداکثر چگالی جریان بدست آمده برای بیوفیلم اصلاح شده

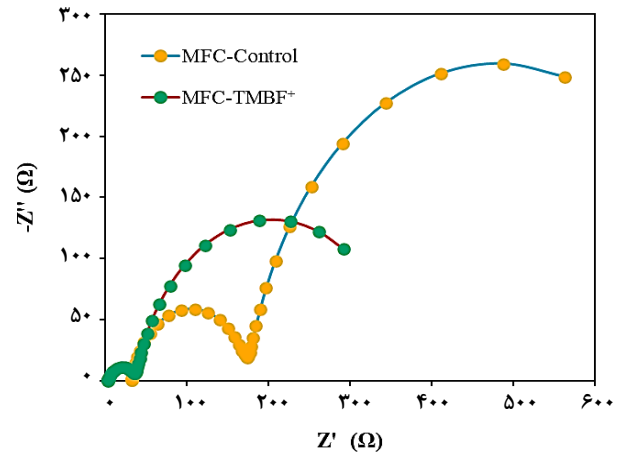
با TMBF^+ در غلظت ۲ میکرومولار برابر با $8/25 \text{ mA cm}^{-2}$ است که حاکی از افزایش ۱/۹۶ برابری آن نسبت به بیوفیلم اصلاح نشده است.

EIS

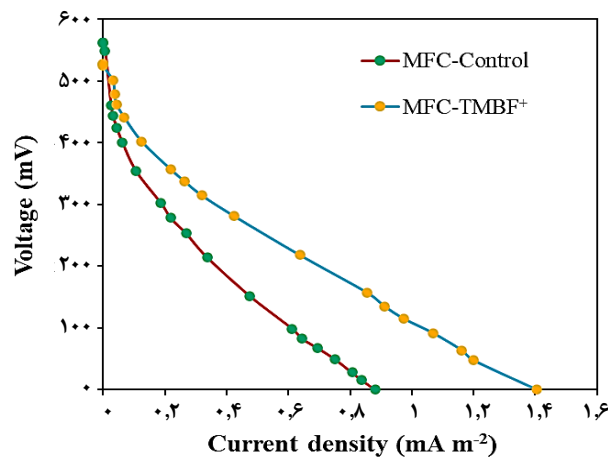
برای بررسی عملکرد انتقال الکترون خارج سلولی باکتری‌های اصلاح شده با الیگوالکترولیت مزدوج در قسمت آندی سل سوختی میکروبی از تست آمپدانس استفاده شد. مطابق شکل ۷، مقدار مقاومت انتقال الکترون (R_{ct}) برای بیوفیلم اصلاح شده با TMBF^+ برابر با $334/32 \Omega$ به دست آمد که در مقایسه با بیوفیلم اصلاح نشده ($142/4 \Omega$) دارای مقدار کمتری بود. علاوه بر این، مقاومت نفوذ جرم (R_d) برای سیستم اصلاح شده با TMBF^+ مقدار $334/3 \Omega$ را نشان داد که نسبت به مقاومت نفوذ بیوفیلم اصلاح نشده ($613/8 \Omega$) مقدار کمتری را دارد.



شکل ۸ - نمودار ولتاژ-زمان برای سیستم‌های MFC-Control و MFC-TMBF⁺



شکل ۷ - نمودار نایکوئیست برای سیستم‌های مختلف



شکل ۹ - نمودارهای چگالی توان برای سیستم‌های MFC-Control و MFC-TMBF⁺

MFC-TMBF⁺ برابر با ۵۶۲ میلی ولت به دست آمد که نسبت به سیستم MFC-Control (۵۲۸ میلی ولت) مقدار بیشتری را نشان می‌دهد. با تغییر تدریجی مقاومت‌ها و اعمال مقادیر پایین‌تر تغییرات ولتاژ خروجی برای هر یک از پیل‌های سوختی میکروبی مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده گردید که سیستم MFC-TMBF⁺ با تولید چگالی توان ۱/۴ میلی آمپر بر متر مربع نسبت به سیستم MFC-Control (۰/۸۸ میلی آمپر بر متر مربع) بازده بهتری دارد.

بررسی نمودارهای چگالی توان

از داده‌های مهم در مورد بررسی پیل‌های سوختی میکروبی می‌توان به نمودارهای چگالی توان اشاره کرد. با توجه به شکل ۱۰، بیشینه چگالی توان تولیدی توسط سیستم MFC-TMBF⁺ برابر با ۱۳۸/۹۷ mW m⁻² بود که نسبت به سیستم MFC-Control با چگالی توان ۷۲/۲ mW m⁻² عملکرد بهتری را از خود نشان داد.

همچنین نتایج بدست آمده مشخص کرد که مقاومت محلول (Rs) در سیستم حاوی TMBF⁺ با مقدار ۳/۰۸ Ω نسبت به سیستم اصلاح نشده (۳۲/۴۴ Ω) دارای مقاومت کمتری است که نشان از افزایش رسانایی محیط با اضافه شدن TMBF⁺ به قسمت آندی سل است.

ولتاژ خروجی حاصل از هر پیل سوختی میکروبی

برای بررسی ولتاژ خروجی حاصل از پیل سوختی میکروبی، ابتدا اجازه می‌دهیم که طی ۳۰ روز بیوفیلم بر روی الکتروود آند تشکیل شود. پس از این مدت، داده برداری را با اضافه کردن ۰/۱ گرم بر لیتر سدیم استات به قسمت آندی سل آغاز شد. برای هر سیستم، سه چرخه مورد بررسی قرار گرفت که ابتدای هر چرخه ولتاژ خروجی بالاتری داشت که پس از مدت زمانی به حالت تقریباً متعادلی رسید و این روند تا پایان چرخه و افت کامل ولتاژ خروجی ادامه پیدا کرد. بررسی نمودارهای ولتاژ-زمان (شکل ۸) نشان داد که سیستم MFC-TMBF⁺ با تولید ولتاژ ۱۷۳ میلی ولت و میانگین پایداری ۸۶ ساعت عملکرد به مراتب بهتری نسبت به سیستم MFC-Control با مقدار ولتاژ خروجی ۱۲۲ میلی ولت و پایداری ۵۰ ساعت، از خود نشان داد. افزایش مقدار ولتاژ خروجی و پایداری چرخه‌ها حاکی از افزایش سوخت و ساز باکتری‌ها به دلیل استفاده از الیگوالکتروولیت TMBF⁺ در پیل سوختی میکروبی می‌باشد.

بررسی نمودارهای پلاریزاسیون

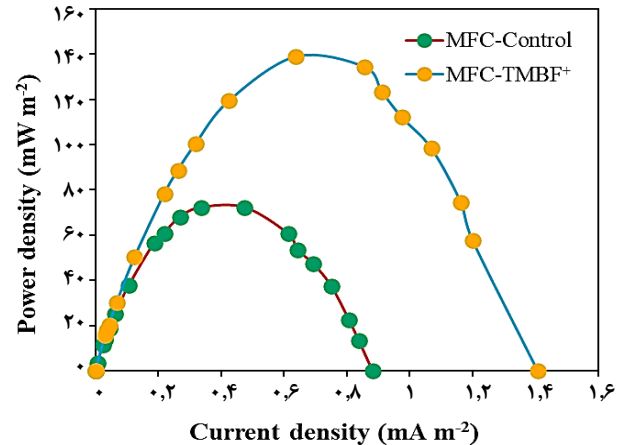
نمودار پلاریزاسیون یکی از داده‌های ارزشمند برای ارزیابی عملکرد پیل‌های سوختی میکروبی است. برای ثبت این نمودار مقاومت‌های مختلف را در مدار بیرونی سیستم اعمال شده و مقدار جریان و ولتاژ ثبت می‌گردد. شکل ۹ نمودار پلاریزاسیون سیستم MFC-TMBF⁺ و سیستم MFC-Control را نشان می‌دهد. بر اساس داده‌های به دست آمده، مقدار ولتاژ مدار باز برای سیستم

علاوه بر این، با استفاده از تعداد بیشتری از شاخه‌ها (چهار تایی) نسبت به کارهای قبلی، امکان حلالیت بیشتر فروسن فراهم شده است. به دلیل بزرگ‌تر شدن ساختار ترکیب، تجزیه‌پذیری آن برای باکتری‌ها دشوارتر شده و به این ترتیب ماده بیشتر در محیط‌های زیستی پایدار می‌ماند. این عوامل به‌طور قابل توجهی راندمان و پایداری سیستم را بهبود می‌بخشد. همچنین، در این تحقیق توان خروجی پیل سوختی میکروبی دو محفظه‌ای به کمک الیگوالکترولیت مزدوج تهیه شده بهبود بخشیده شد. ساختار ترکیب سنتز شده توسط آنالیزهای $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ ، FT-IR مورد مطالعه قرار گرفت. خواص الکتروشیمیایی ترکیب سنتز شده از طریق آنالیزهای CV، CA و EIS مورد بررسی قرار گرفت، که نشان داده شد غلظت ۲ میکرو مولار از مولکول سنتز شده (TMBF^+) به عنوان الیگوالکترولیت مزدوج شرایط بهینه ای را برای فرآیند EET ایجاد می‌کند. همچنین، منحنی پلاریزاسیون به دست آمده از پیل سوختی میکروبی نشان داد که استفاده از الیگوالکترولیت مزدوج موجب افزایش ولتاژ پیل می‌شود. توان خروجی $۱۳۸/۹۷$ میلی وات بر متر مربع برای سیستم MFC-TMBF^+ نشان داد که نسبت به سیستم MFC-Control با توان خروجی $۷۲/۲$ میلی وات بر متر مربع بیشترین راندمان را دارد. در نهایت درصد حذف COD پیل‌های سوختی میکروبی، برای تمامی سیستم‌ها ارزیابی گردید که درصد حذف COD برای سیستم MFC-TMBF^+ با مقدار ۹۲ درصد بیشترین راندمان را نسبت به سیستم MFC-Control (۶۳ درصد) ثبت کرد.

قدردانی

نویسندگان این اثر قدردانی صمیمانه خود را از شرکت آب و فاضلاب استان آذربایجان شرقی و دانشگاه تبریز به پاس حمایت‌های مادی و معنوی‌شان اعلام می‌دارند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۳۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۲۳



شکل ۱۰ - نمودارهای چگالی توان برای سیستم‌های MFC-Control و MFC-TMBF^+

بر این اساس افزودن TMBF^+ به عنوان الیگوالکترولیت به پیل‌های سوختی میکروبی باعث افزایش $۱/۹۲$ برابری چگالی توان نسبت به سیستم اصلاح نشده گردیده است.

درصد حذف COD

مقدار خوراک مصرف شده توسط میکروارگانیسم‌ها در طول یک چرخه پیل سوختی میکروبی یکی از پارامترهای مهم در بررسی این سیستم‌ها به شمار می‌آید. بدین منظور میزان اکسیژن خواهی شیمیایی اولیه در ابتدای هر چرخه اندازه‌گیری شد که تقریباً برابر با ۱۰۰۰ ppm بود. در پایان هر چرخه مجدداً COD اندازه‌گیری شد که به عنوان COD پایانی ثبت گردید. راندمان حذف به ترتیب ۹۲ و ۶۳ درصد برای سیستم MFC-TMBF^+ و سیستم MFC-Control به دست آمد. نتایج به دست آمده حاکی از افزایش سوخت و ساز باکتری‌ها در سیستم اصلاح شده با TMBF^+ می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، از مشتقاتی از فروسن استفاده شده که با اتصال به ۱-متیل ایمیدازول، حلالیت بهتری در آب پیدا کرده‌اند.

منابع

- [1] Kandpal R., Shahadat M., Ali S. W., Hu C., Ahammad S. Z., **Material Specific Enrichment of Electroactive Microbes on Polyaniline-Supported Anodes in a Single Chamber Multi-Anode Assembly Microbial Fuel Cell**, *Mater. Res. Bull.*, **157**: 111983 (2023).
- [2] Lai B. L., Wei H. X., Luo Z. N., Zheng T., Lin Y. H., Liu Z. Q., Li N., **ZIF-8-Derived Cu, N Co-Doped Carbon as a Bifunctional Cathode Catalyst for Enhanced Performance of Microbial Fuel Cell**, *Sci. Total Environ.*, **856**: 159083 (2023).

- [3] Ahmadpour T., Aber S., Hosseini M. G., [Improved Dye Degradation and Simultaneous Electricity Generation in a Photoelectrocatalytic Microbial Fuel Cell Equipped with AgBr/CuO Hybrid Photocathode](#), *J. Power Sources.*, **474**: 228589 (2020).
- [۴] اسفندیاری م.، بررسی پارامترهای دما و شدت جریان سابستریت بر عملکرد پیل سوختی میکروبی دو محفظه‌ای، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۹(۲)**: ۳۱۵ تا ۳۲۳ (۱۳۹۹).
- [5] Liu Y., Guo S., Wang J., Li C., [Fundamental Development and Research of Cathodic Compartment in Microbial Fuel Cells: A Review](#), *J. Environ. Chem. Eng.*, **10(3)**: 107918 (2022).
- [6] Aftab S., Shah A., Nisar J., Ashiq M.N., Akhter M. S., Shah A.H., [Marketability Prospects of Microbial Fuel Cells for Sustainable Energy Generation](#), *Energy Fuels.*, **34(8)**: 9108–9136 (2020).
- [7] Zhou E., Lekbach Y., Gu T., Xu D., [Bioenergetics and Extracellular Electron Transfer in Microbial Fuel Cells and Microbial Corrosion](#) *Curr. Opin. Electrochem.*, **31**: 100830 (2022).
- [8] Ouzi Z.A., Aber S., Nofouzi K., Khajeh R.T., Rezaei A., [Carbon Paste/LDH/Bacteria Biohybrid for the Modification of the Anode Electrode of a Microbial Fuel Cell](#), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **142**: 104668 (2023).
- [9] Prasad J., Tripathi R.K., [Review on Improving Microbial Fuel Cell Power Management Systems for Consumer Applications](#), *Energy Rep.*, **8**: 10418–10433 (2022).
- [10] Cai T., Meng L., Chen G., Xi Y., Jiang N., Song J., Zheng S., Liu Y., Zhen G., Huang M., [Application of Advanced Anodes in Microbial Fuel Cells for Power Generation: A Review](#), *Chemosphere.*, **248**: 125985 (2020).
- [11] Zhao J., Li F., Cao Y., Zhang X., Chen T., Song H., Wang Z., [Microbial Extracellular Electron Transfer and Strategies for Engineering Electroactive Microorganisms](#), *Biotechnol. Adv.*, **53**: 107682 (2021).
- [12] Chugh B., Sheetal Singh M., Thakur S., Pani B., Singh A.K., Saji V.S., [Extracellular Electron Transfer by Pseudomonas Aeruginosa in Biocorrosion: A Review](#), *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **8(3)**: 1049–1059 (2022).
- [13] Thapa B.S., Kim T., Pandit S., Song Y.E., Afsharian Y.P., Rahimnejad M., Kim J.R., Oh S.E., [Overview of Electroactive Microorganisms and Electron Transfer Mechanisms in Microbial Electrochemistry](#), *Bioresour. Technol.*, **347**: 126579 (2022).
- [14] Lin X., Zheng L., Zhang M., Qin Y., Liu Y., Li H., Li C., [Simultaneous Boost of Anodic Electron Transfer and Exoelectrogens Enrichment by Decorating Electrospinning Carbon Nanofibers in Microbial Fuel Cell](#), *Chemosphere.*, **308**: 136434 (2022).
- [15] Rhodes Z., Simoska O., Dantanarayana A., Stevenson K.J., Minteer S.D., [Using Structure-Function Relationships to Understand the Mechanism of Phenazine-Mediated Extracellular Electron Transfer in Escherichia Coli](#), *Isience.*, **24(9)**: 103033 (2021).
- [16] Kashyap D., Dwivedi P. K., Pandey J. K., Kim Y.H., Kim G.M., Sharma A., Goel S., [Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in bio-Fuel Cell Characterization: A Review](#), *Int. J. Hydrog. Energy.*, **39(35)**: 20159–20170 (2014).

- [17] Garner L.E., Thomas A.W., Sumner J.J., Harvey S.P., Bazan G.C., [Conjugated Oligoelectrolytes Increase Current Response and Organic Contaminant Removal in Wastewater Microbial Fuel Cells](#), *Energy Environ. Sci.*, **5(11)**: 9449–9452 (2012).
- [18] Zhao C.E., Chen J., Ding Y., Wang V.B., Bao B., Kjelleberg S., Cao B., Loo S.C.J., Wang L., Huang W., Zhang Q., [Chemically Functionalized Conjugated Oligoelectrolyte Nanoparticles for Enhancement of Current Generation in Microbial Fuel Cells](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **7(26)**: 14501–14505 (2015).
- [19] Hou H., Chen X., Thomas A.W., Catania C., Kirchhofer N.D., Garner L.E., Han A., Bazan G.C., [Conjugated Oligoelectrolytes Increase Power Generation in E. Coli Microbial Fuel Cells](#), *Adv. Mater.*, **25(11)**: 1593–1597 (2013).
- [20] Kumar R., Singh L., Zularisam A.W., [Exoelectrogens: Recent Advances in Molecular Drivers Involved in Extracellular Electron Transfer and Strategies Used to Improve it for Microbial Fuel Cell Applications](#), *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **56**: 1322–1336 (2016).
- [21] Liu J., Hou H., Chen X., Bazan G. C., Kashima H., Logan B.E., [Conjugated Oligoelectrolyte Represses Hydrogen Oxidation by Geobacter Sulfurreducens in Microbial Electrolysis Cells](#), *Bioelectrochemistry.*, **106**: 379–382 (2015).
- [22] Vickers N.J., [Animal Communication: When I’m Calling You, Will You Answer Too?](#), *Curr. Biol.*, **27(14)**: R713–R715 (2017).
- [23] Kirchhofer N.D., Rengert Z.D., Dahlquist F.W., Nguyen T.Q., Bazan G.C., [A Ferrocene-Based Conjugated Oligoelectrolyte Catalyzes Bacterial Electrode Respiration](#), *Chem.*, **2(2)**: 240–257 (2017).
- [24] Ren L., McCuskey S.R., Moreland A., Bazan G.C., Nguyen T.Q., [Tuning Geobacter Sulfurreducens Biofilm with Conjugated Polyelectrolyte for Increased Performance in Bioelectrochemical System](#), *Biosens. Bioelectron.*, **144**: 111630 (2019).
- [25] Mayilswamy N., Boney N., Kandasubramanian B., [Fabrication and Molecular Dynamics Studies of Layer-by-Layer Polyelectrolytic Films](#), *Eur. Polym. J.*, **163**: 110945 (2022).
- [26] Yan H., Catania C., Bazan G.C., [Membrane-Intercalating Conjugated Oligoelectrolytes: Impact on Bioelectrochemical Systems](#), *Adv. Mater.*, **27(19)**: 2958–2973 (2015).
- [27] Wang V.B., Kirchhofer N.D., Chen X., Tan M.Y.L., Sivakumar K., Cao B., Zhang Q., Kjelleberg S., Bazan G.C., Loo S.C.J., Marsili E., [Comparison of Flavins and a Conjugated Oligoelectrolyte in Stimulating Extracellular Electron Transport from Shewanella Oneidensis MR-1](#), *Electrochem. Commun.*, **41**: 55–58 (2014).
- [28] Zhang P., Liu J., Qu Y., Li D., He W., Feng Y., [Nanomaterials for Facilitating Microbial Extracellular Electron Transfer: Recent Progress and Challenges](#), *Bioelectrochemistry.*, **123**: 190–200 (2018).
- [29] Hinks J., Wang Y., Poh W.H., Donose B.C., Thomas A.W., Wuertz S., Loo S. C.J., Bazan G.C., Kjelleberg S., Mu Y., Seviour T., [Modeling Cell Membrane Perturbation by Molecules Designed for Transmembrane Electron Transfer](#), *Langmuir.*, **30**: 2429–2440 (2014).

- [30] Zarenezhad H., Rezaei A., Aber S., Teimuri-Mofrad R., [Enhancing Extracellular Electron Transfer and Power Generation in Microbial Fuel Cell Using a Ferrocene-Based Conjugated Oligoelectrolyte](#), *Fuel*, **352**: 130271 (2023).
- [31] Kirchhofer N.D., Rengert Z.D., Dahlquist F.W., Nguyen T.Q., Bazan G.C., [A Ferrocene-Based Conjugated Oligoelectrolyte Catalyzes Bacterial Electrode Respiration](#). *Journal Name.*, **2(2)**: 240–257 (2017).
- [32] Moghaddam J.A., Parnian M.J., Rowshanzamir S., [Preparation, Characterization, and Electrochemical Properties Investigation of Recycled Proton Exchange Membrane for Fuel Cell Applications](#), *Energy*, **161**: 699–709 (2018).
- [33] Benjamin M., Manoj D., Karnan M., Saravanakumar D., Thenmozhi K., Ariga K., Sathish M., Senthilkumar S., [Switching the Solubility of Electroactive Ionic Liquids for Designing High Energy Supercapacitor and Low Potential Biosensor](#), *Journal Name.*, **588**: 221–231 (2021).