

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 244283 B1

(12)

Opis patentowy

- (21) Numer zgłoszenia: **426130**
(22) Data zgłoszenia: **2018.06.29**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.01.02 BUP 01/2020**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.01.03 WUP 01/2024**

- (51) MKP:
C01B 32/05 (2017.01)
C12N 1/02 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C25B 11/04 (2021.01)
C25B 11/055 (2021.01)
C12P 1/04 (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01)
H01G 11/22 (2013.01)
H01G 11/24 (2013.01)
H01G 11/32 (2013.01)

- (73) Uprawniony z patentu:
UNIwersytet Jagielloński, Kraków, PL
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
ANDRZEJ KOTARBA, Kraków, PL
MONIKA GOŁDA-CĘPA, Kraków, PL
ZBIGNIEW SOJKA, Kraków, PL
MONIKA BRZYCHCZY-WŁOCH, Kraków, PL
WOJCIECH PAJERSKI, Nowy Targ, PL
JOANNA DUCH, Brzesko, PL
DOROTA OCHOŃSKA, Wieliczka, PL
PAULINA INDYKA, Prądnik Korzkiewski, PL
AGNIESZKA BRZÓZKA, Kraków, PL
MAGDALENA JAROSZ, Kraków, PL
ALICJA ZAPRZAŁSKA, Poznań, PL
- (74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Rafał Witek, Wrocław, PL

- (54) Tytuł:
Sposób wytwarzania materiału kompozytowego 3D składającego się z nanocząstek fazy nieorganicznej rozproszonych w matrycy węglowej, z wykorzystaniem mikroorganizmów oraz jego zastosowanie

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału kompozytowego 3D składającego się z nanocząstek fazy nieorganicznej rozproszonych w matrycy węglowej, z wykorzystaniem mikroorganizmów, jako bionośników nanocząstek fazy nieorganicznej, obejmujący uzyskiwanie masy bakteryjnej oraz zastosowanie materiału kompozytowego otrzymanego tym sposobem.

Uzyskiwane zgodnie z wynalazkiem kompozyty składają się z nanocząstek faz elektroaktywnych (np. metalicznych, tlenków metali) oraz matrycy węglowej, i są otrzymywane z wykorzystaniem bakterii, jako czynnika wychwytyjącego nanocząstki z otoczenia oraz jako źródła biowęgla do wytworzenia podłoża zapewniającego wysoką dyspersję i stabilizację nanocząstek oraz przewodnictwo elektryczne. Wynalazek może znaleźć zastosowanie do wytwarzania materiałów elektrodowych aktywnych elektrokatalitycznie np. w reakcjach ORR, do magazynowania energii elektrycznej (superkondensatory) w układzie kompozyt 3D (nanocząstki rozproszone w objętości matrycy węglowej). W syntezie kompozytów wykorzystuje się specyficzną właściwość bakterii związaną z ładunkiem elektrycznym ich ścian komórkowych, który wynika z polarnych grup funkcyjnych obecnych na powierzchni. Ładunek ten związany jest z występowaniem w ścianach komórkowych obok peptydoglikanu, kwasów teichojowych zawierających grupy fosforanowe, a także w przypadku bakterii gram ujemnych lipopolisacharydów itp. Dzięki takim unikatowym właściwościom bakterie charakteryzują się zdolnością do opłaszczania nanocząstkami oraz kolonizowania powierzchni i do tworzenia biofilmów. Nieoczekiwanie okazało się, że bakterie opłaszczone nanocząstkami zachowują swoją zdolność do kolonizacji powierzchni oraz że silna adhezja biofilmu do przewodzącego podłoża jest zachowana również po pirolitycznej transformacji biofilmu bakteryjnego w warstwę kompozytową.

W ostatnim okresie, ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne, obserwuje się wzrost zainteresowania materiałami kompozytowymi zbudowanymi z funkcjonalnych nanocząstek osadzonych w matrycach węglowych. Kompozyty stanowią bowiem klasę materiałów znajdujących szerokie zastosowania w rozwijanych obecnie urządzeniach służących do magazynowania energii, a w szczególności wodoru (Yu, D., et al., *Nature nanotechnology* 9.7 (2014) 555), w układach fotokatalitycznych (Andriantisiferana, C., et al., *Environmental technology* 35.3 (2014) 355–363), sensorach chemicznych (Lorestani, F., et al., *Sensors and Actuators B: Chemical* 208 (2015) 389–398) czy też w szeroko pojętej bioinżynierii (Chen, Mei-Ling, et al. *Langmuir* 28.47 (2012) 16469–16476). Na szczególną uwagę zasługują kompozyty zbudowane z matrycy (osnowy) węglowej z rozproszonymi w niej nanocząstkami substancji nieorganicznych (najczęściej metali lub tlenków metali). W ostatnich latach materiały tego typu są szczególnie intensywnie badane w kontekście ich aplikacji jako elektrody w ogniwach paliwowych i bateriach (Hu, G. Z., et al., *RscAdvances* 4.2 (2014) 676–682; Zhao, X., et al., *ACS applied materials & interfaces* 4.3 (2012) 1350–1356; Naoi, K., et al., *U.S. Patent Application No. 12/096,770*, 2010).

Aktywność materiałów elektrodowych zależy w głównej mierze od natury chemicznej, morfologii, dyspersji nanocząstek fazy aktywnej, jak również od właściwości nośnika węglowego (Liu, H, et al., *J. Power Sources* 155 (2006) 95–110). Najczęściej takie układy otrzymuje się na drodze skomplikowanych wieloetapowych syntez z wykorzystaniem różnorodnych, często szkodliwych dla środowiska, prekursorów. Największe trudności sprawia kontrola składu, morfologii i dyspersji nanocząstek, oraz zapewnienie dobrych kontaktów elektrycznych w układzie nanocząstki-materiał węglowy-kolektor prądu, przy czym parametry te mają kluczowe znaczenia dla jakości materiału elektrodowego i transdukcji ładunku elektrycznego.

Materiały węglowe zazwyczaj otrzymuje się na drodze przetwarzania materii organicznej. Wyróżnić tu można niecałkowite spalanie zachodzące w warunkach ograniczonego dostępu tlenu (hipoksja), zgazowanie przeprowadzane w obecności pary wodnej, a także pirolizę w warunkach beztlenowych. Piroliza, w zależności od temperatury prowadzenia procesu, szybkości ogrzewania, a także czasu, ma wpływ zarówno na przebieg reakcji rozkładu, jak i naturę chemiczną otrzymywanych produktów. Ważnym aspektem wykorzystania tego procesu jest produkcja karbonizatu (biowęgla) z biomasy (Zhu et al., *Environ. Pollut.* 227 (2017) 98–115; Brewer et al., *J. Environ. Qual.* 41 (2012) 1115–1122; Ding et al., *Pedosphere* 27 (2017) 645–661), który znajduje potencjalne zastosowanie w energetyce, a także, jako wysokopowierzchniowy materiał do wytwarzania biofiltrów do usuwania zanieczyszczeń (Lam et al., *J. Clean. Prod.* 147 (2017) 263–272; Ghaffar et al., *Environ. Pollut.* 233 (2017) 1013–1023). Dzięki odpowiednio dobranym warunkom procesu możliwe jest uzyskanie materiałów węglowych różniących się m. in. porowatością, stabilnością czy też rodzajem i ilością grup funkcyjnych (Mandal et al., *Sci. Total Environ.* 627 (2018) 942–950; Ding et al., *Pedosphere* 27 (2017) 645–661). Powyższe dane wskazują,

iz jakość materiałów węglowych silnie zależy nie tylko od warunków obróbki termicznej, ale w decydujący sposób od rodzaju użytego prekursora. Ze względów praktycznych najczęściej jako prekursory wykorzystuje się materiały pochodzenia roślinnego np. celulozę (Son, S., et al., *U.S. Patent Application No. 15/311,033*, 2017; Dumanli, A. G., Windle, A. H., *Journal of Materials Science* 47.10 (2012) 4236–4250).

Celem wynalazku jest uzyskanie nowatorskich materiałów kompozytowych nadających się zwłaszcza do zastosowań elektrodowych, składających się z matrycy węglowej, w której rozproszone nanocząstki nieorganiczne, zwłaszcza nanocząstki tlenkowe lub metaliczne o wysokiej dyspersji.

Nieoczekiwanie powyższy cel został osiągnięty w niniejszym wynalazku, w którym zaproponowano sposób wytwarzania materiałów kompozytowych otrzymywanych z biomasy bakteryjnej do preparatyki materiałów elektrodowych, składających się z nanocząstek fazy nieorganicznej rozproszonych w matrycy węglowej w formie układu 3D.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału kompozytowego 3D składającego się z nanocząstek fazy nieorganicznej rozproszonych w matrycy węglowej, z wykorzystaniem mikroorganizmów, jako bionośników nanocząstek fazy nieorganicznej, obejmujący uzyskiwanie masy bakteryjnej, charakteryzujący się tym, że:

masę bakteryjną uzyskuje się z bakterii wybranych spośród niepatogennych rodzajów bakterii takich jak: *Staphylococcus*, *Stenotrophomonas*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Neisseria*, przy czym

- a. masę bakteryjną miesza się z zawiesiną zawierającą nanocząstki substancji nieorganicznej o wielkości od 5 do 200 nm, przy czym stosunek liczby nanocząstek fazy nieorganicznej do liczby bakterii w mieszaninie mieści się w zakresie $10-10^4$, a jako substancję nieorganiczną stosuje się metal lub/i tlenek metalu, zwłaszcza metal szlachetny, korzystnie złoto, platynę, pallad lub tlenek metalu przejściowego, zwłaszcza żelaza,
- b. otrzymaną w etapie a) mieszaninę poddaje się pirolizie w atmosferze gazu inertnego, korzystnie Ar, podnosząc temperaturę z szybkością $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do uzyskania temperatury końcowej w zakresie od 450°C do 1100°C .

Korzystnie, przed przeprowadzeniem etapu b) otrzymany układ osusza się w temperaturze od pokojowej do 150°C pod ciśnieniem atmosferycznym, przez 30–120 min, korzystnie przez 45 min.

Korzystnie, do wytwarzania materiału kompozytowego stosuje się różne gatunki bakterii.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest zastosowanie materiału kompozytowego otrzymanego sposobem według wynalazku określonym powyżej do prowadzenia procesów elektrodowych i elektrokatalitycznych.

Korzystnie, materiał kompozytowy jest stosowany do wytwarzania materiałów elektrodowych, zwłaszcza katod do ogniw paliwowych.

Korzystnie, materiał kompozytowy jest stosowany do wytwarzania materiałów elektrodowych w superkondensatorach.

W przykładowej realizacji zawiesinę tlenku żelaza otrzymuje się metodą strącaniową z wodnych roztworów soli siarczanu(VI) żelaza(III) oraz siarczanu(VI) żelaza(II) przy użyciu amoniaku, natomiast zawiesinę tlenku żelaza stabilizuje się kwasem tłuszczowym, zwłaszcza wyższym kwasem tłuszczowym, korzystnie kwasem stearynowym lub oleinowym.

W przykładowej realizacji, jako bionośniki nanocząstek oraz źródło węgla wykorzystuje się mikroorganizmy. Co istotne, sterując przebiegiem procesów inkubacji i pirolizy można ukierunkować syntezę na wytworzenia porowatych kompozytów trójwymiarowych (typu 3D).

W proponowanym rozwiązaniu źródłem materii organicznej do wytwarzania kompozytów typu materiał węglowy-nanocząstki nieorganiczne do zastosowań jako materiały elektrodowe są kolonie bakteryjne, które zostały opłaszczane nanocząstkami metali lub tlenków metali. Komórki bakteryjne bowiem, podobnie jak komórki organizmów wyższych, zawierają białka, kwasy nukleinowe, fosfolipidy, polisacharydy oraz składniki mineralne. Skład chemiczny komórki bakteryjnej różni się w zależności od szczepu. Przykładowo, średni skład pierwiastkowy dla suchej masy bakteryjnej przedstawiono w Tabeli 1 (Metcalf and Eddy, *Wastewater Engineering Treatment and Reuse* (2003), *Todar's online textbook of bacteriology*. (2004)).

Tabela 1: Średni skład pierwiastkowy suchej masy bakteryjnej

Pierwiastek	% suchej masy
C	50,0
O	22,0
N	11,0
H	9,0
P	2,0
S	1,0
K	1,0
Na	1,0
Mg	0,5
Ca	0,5
Cl	0,5
Fe	0,2
pozostałe	0,3

W ujawnionym sposobie wykorzystuje się naturalną zdolność bakterii do zasiedlania dostępnych powierzchni, wychwytywania na powierzchni ścian komórkowych nanocząstek oraz tworzenia zwartych trójwymiarowych kolonii bakteryjnych. Odpowiedni dobór rodzaju bakterii (różny ładunek powierzchniowy) oraz parametrów procesu inkubacji (czas, temperatura, lepkość, stężenie nanocząstek, pH, obecność substancji pomocniczych etc.) pozwala na precyzyjną kontrolę w szerokim zakresie składu, struktury i parametrów fizykochemicznych powstałego biofilmu. Uzyskany biofilm można następnie przekształcić w prosty sposób na drodze pirolizy w materiał kompozytowy, składający się z węglowej osnowy z jednorodnie rozproszonymi nanocząstkami. Morfologię i skład fazowy warstwy węglowej można kontrolować optymalizując warunki kalcynacji biorąc pod uwagę specyfikę konkretnej aplikacji. Tak wytwarzane materiały kompozytowe mogą być wykorzystane na przykład jako: katody w reakcji ORR (ang. oxygen reduction reaction) stosowanej w ogniwach paliwowych, materiały magazynujące wodór, czy też do wytwarzania superkondensatorów.

Zaletą zaproponowanego sposobu wytwarzania warstw kompozytowych jest możliwość ich łatwego domieszkowania natywnymi heteroatomami niemetalami, takimi jak: siarka, fosfor, azot oraz jonami metali np. żelaza, manganu etc. Rodzaj domieszkowania można kontrolować poprzez dobór szczepu bakterii wykazującego zdolność do akumulacji danego pierwiastka. Na przykład dotację siarką można uzyskać stosując bakterie z rodzaju *Chlorobium spp.* czy *Thioploca spp.*, (Cork et al., *Appl Environ Microbiol.* 49 (1985) 269–272; Sayama M., *Appl. Environ. Microbiol.* 67 (2001) 3481–3487), azotem *Azotobacter spp.*, *Nitrosomonas spp.*, *Rhizobium spp.* (Guo et al., *Sci. Rep.* 5 (2015): 120; Resendis et al., *BMC Systems Biology*, 5 (2011)), a żelazem *Geobacter spp.*, *Escherichia spp.*, *Bacteroides spp.* (Andrews et al., *FEMS Microbiol Rev.* 27 (2003) 215–237; Luef et al., *ISME J.* 7 (2013) 338–350) manganem, wapniem, magnezem i cynkiem: *Lactobacillus spp.*, *Streptococcus spp.*, *Staphylococcus spp.*, *Pseudomonas spp.*, (Lew et al., *J Appl Microbiol.*, 114 (2012) 526–535; Lisher et al. *Front Cell Infect Microbiol.* 3 (2013); Nyekachi et al. *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 3412–3421).

Szczegółowy opis wynalazku

Cel wynalazku stanowi możliwość wykorzystania mikroorganizmów o różnych rozmiarach, kształcie, morfologii i składzie pierwiastkowym do preparatyki kompozytowych układów typu 3D. Do wychwytu nanocząstek oraz pokrycia powierzchni przez mikroorganizmy wykorzystuje się naturalną cechę bakterii związaną z ich specyficznym ładunkiem powierzchniowym. Proces pirolizy komórek z zaadsorbowanymi nanocząstkami prowadzi do powstania kompozytu: materiał węglowy-nanocząstki substancji nieorganicznej. Warunki pirolizy prowadzą do powstania różnego rodzaju nośników węglowych, w szczególności o różnym stosunku form grafitycznych i amorficznych. W zależności od przyjętego wariantu i uformowania biomasy bakteryjnej przed procesem pirolizy można uzyskać materiały kompozytowe typu 3D.

Ogólny schemat preparatyki, uzyskiwanych układów kompozytowych typu 3D przedstawiono na Fig. 1. Panel górny przedstawia schematyczny przebieg realizacji sposobu według wynalazku, natomiast w panelu dolnym zamieszczono eksperymentalne wyniki uzyskane w przykładowych realizacjach

zaprezentowanych w opisie. W początkowym etapie syntezy mikroorganizmy opłascza się nanocząstkami fazy aktywnej. Powstały konglomerat bakterie + nanocząstki poddaje się pirolizie prowadzącej do otrzymania materiału kompozytowego, w którym źródłem węgla jest biomasa bakteryjna. Proces pirolizy można prowadzić w całej objętości biomasy 3D.

W zależności od zastosowanych parametrów procesu pirolizy można otrzymać materiał węglowy o kontrolowanej strukturze. Naturę chemiczną materiału węglowego powstałego w wyniku pirolizy mikroorganizmów zbadano spektroskopią Ramana. Na otrzymanych przykładowych widmach obecne są dwa charakterystyczne dla materiałów węglowych pasma: D (1360 cm^{-1}), które jest związane z obecnością węgla amorficznego w próbce oraz G (1580 cm^{-1}), które jest wyznacznikiem powstawania uporządkowanej struktury grafenowej. Na Fig. 2 przedstawiono dekompozycję widm ramanowskich materiałów węglowych, złożonych z pięciu składowych pasm pochodzących od krawędzi grafenu (D1), jego płaszczyzn (D2), polienów (D4), węgla amorficznego (D3) oraz węgla grafitycznego (G). Procentowy udział poszczególnych pasm różni się w zależności od warunków prowadzenia procesu pirolizy, a w szczególności temperatury końcowej.

Dobór warunków inkubacji bakterii z zawiesiną nanocząstek, takich jak rodzaj zastosowanych mikroorganizmów, stosunek ilości nanocząstki/bakterie, czas inkubacji pozwala na kontrolowane sterowanie ilością fazy aktywnej elektrochemicznie w powstałym kompozycie.

Dla lepszego objaśnienia wynalazku został on zilustrowany następującymi figurami:

Fig. 1, na której przedstawiono ogólny schemat preparatyki układu kompozytowego 3D.

Fig. 2, na której przedstawiona została dekompozycja widm ramanowskich materiałów węglowych otrzymanych w wyniku pirolizy bakterii *S. carnosus* z zastosowaniem różnej temperatury końcowej pirolizy.

Fig. 3, na której przedstawiono przebieg procesu pirolizy bakterii *S. carnosus* z nanocząstkami Fe_2O_3 prowadzący do utworzenia kompozytu węglowego.

Fig. 4, na której przedstawiono widmo Ramana węglowego kompozytu 3D w wyniku pirolizy bakterii *S. carnosus* w temperaturze 950°C .

Fig. 5, na której przedstawiona została krzywa liniowej voltamperometrii dla testowanego materiału kompozytowego typu 3D zarejestrowana w 0.1 M NaOH dla szybkości obrotów elektrody pracującej 1600 rpm przy szybkości skanowania 5 mV s^{-1} .

Przykład 1. Synteza materiału kompozytowego w formie 3D

Synteza nanocząstek fazy aktywnej elektrokatalitycznie

Prekursor nanocząstek tlenku żelaza (faza elektroaktywna) został otrzymany metodą strącaniową z wodnych roztworów soli siarczanu(VI) żelaza(III) (Sigma Aldrich) oraz siarczanu(VI) żelaza(II) (Chem-pur) przy użyciu amoniaku. Otrzymane nanocząstki tlenku żelaza stabilizowano kwasem oleinowym. Tak przygotowane nanocząstki scharakteryzowano metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Przykładowe zdjęcie nanocząstek tlenku żelaza przedstawiono na Fig. 1. Otrzymane nanocząstki charakteryzują się dobrą dyspersją oraz dużą jednorodnością rozmiarów w zakresie $5\text{--}15\text{ nm}$.

Hodowla masy bakteryjnej

Do otrzymania matrycy biowęglowej wykorzystano mikroorganizmy *Staphylococcus carnosus* subsp. *carnosus* (DSM 20501), które hodowano przez 18 h w płynnej pożywce TSB (ang. *Tryptic Soy Broth*). Otrzymane hodowle bakteryjne wysiewano jałowymi wymazówkami (Medlab Products, Polska) w trzech kierunkach w celu uzyskania równomiernego wzrostu zlewnego na całej powierzchni płytki. Posiane płytki inkubowano przez 24 h w temperaturze 37°C . Uzyskaną masę bakteryjną zbierano jałowymi szpatułkami i przenoszono do jałowych próbek typu Falcon. Zdjęcie mikroskopowe bakterii przedstawiono na Fig. 1. Wyhodowane bakterie charakteryzują się kulistym kształtem o średnicy $\sim 0,8\text{ }\mu\text{m}$. Ładunek powierzchniowy bakterii w środowisku obojętnym wynosił -35 mV .

Wytwarzanie materiału kompozytowego typu 3D

15 g masy bakteryjnej zmieszano z 12 ml prekursora nanocząstek fazy aktywnej. Ilość zastosowanej masy bakteryjnej i prekursora nanocząstek dobrano tak, aby stosunek liczby nanocząstek tlenku żelaza do bakterii wynosił ~ 100 . Homogeniczność mieszaniny zapewniono przy użyciu mieszadła mechanicznego (szybkość obrotów 500 rpm , czas 45 min). Otrzymaną zawiesinę umieszczano w ceramicznej łożeczce i suszono w temperaturze 150°C przez 30 min w warunkach atmosferycznych. Wyszuszony materiał poddano pirolizie w przepływie argonu ($50\text{ cm}^3/\text{min}$) ogrzewając próbkę z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$ do temperatury końcowej 950°C . W tej temperaturze końcową kalcynację prowadzono przez 1 h . Proces pirolizy śledzono poprzez pomiary ubytku masy metodą termogravimetryczną (Mettler

Toledo). Jako próbkę odniesienia stosowano puste naczynko pomiarowe wykonane z tlenku glinu. Typowy przebieg procesu pyrolizy bakterii z nanocząstkami Fe_2O_3 prowadzący do utworzenia kompozytu węglowego przedstawiono na Fig. 3. Profil zmian masy wskazuje, że w temp 450°C jej ubytek wynosił 90%, a substancją pozostałą był kompozyt węglowy z nanocząstkami.

Charakterystyka otrzymanego kompozytu nanocząstki tlenku żelaza (faza elektroaktywna) w matrycy węglowej

Skład chemiczny kompozytu wyznaczono metodą fluorescencji rentgenowskiej XRF. Zawartość procentowa tlenku żelaza w kompozycie wynosiła 7% wagowych.

Na Fig. 4. przedstawiono widmo ramanowskie otrzymanego kompozytu typu 3D powstałego w wyniku pirolizy opłaszczonych nanocząstkami bakterii *S. carnosus* dla temperatury końcowej 950°C . Zaprezentowane widmo poddano dekonwolucji na poszczególne frakcje: D1 – krawędzie grafenu, D2 – płaszczyzny grafenu, D4 – polieny, D3 – węgiel amorficzny oraz G – węgiel grafityczny. Ich udział w otrzymanym kompozycie węglowym przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Udział poszczególnych frakcji w otrzymanym kompozycie węglowym

Frakcja	Pasmo	Zawartość procentowa / %
polieny	D4	15
krawędzie grafenu	D1	44
węgiel amorficzny	D3	10
węgiel grafityczny	G	26
płaszczyzny grafenu	D2	5

Zdjęcie wytworzonego kompozytu nanocząstek tlenku żelaza w matrycy węglowej, wykonane przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej, przedstawiono na Fig. 1. Wielkość krystalitów Fe_2O_3 wynosi 10–15 nm.

Aktywność elektrokatalityczna otrzymanego kompozytu

Aktywność elektrokatalityczną sprawdzono w reakcji redukcji tlenu (ORR, ang. oxygen reduction reaction) w środowisku zasadowym. Zawiesinę do pokrycia elektrody przygotowano przez zmieszanie 2 mg kompozytu węglowego, 680 μl roztworu H_2O : izopropanol (1:1) oraz 10 μl 5% roztworu Nafionu. Tak przygotowana zawiesina została poddana sonikacji w płuczce ultradźwiękowej przez 60 min w celu uzyskania homogeniczności. Następnie 24,5 μl zawiesiny zostało naniesione kroplami na powierzchnię elektrody pracującej (elektroda z węgla szklatego) o średnicy 5 mm.

Testy elektrochemiczne przeprowadzono w klasycznym układzie trójelektrodowym przy użyciu potencjostatu AUTOLAB PGSTAT 302 N. Pomiary prowadzono w 0.1 M roztworze wodorotlenku sodu. Przed każdym pomiarem, w celu uzyskania stabilnej powierzchni katalizatora, wykonywano woltamperometrię cykliczną (CV, ang. Cyclic Voltammetry) z szybkością 20 mV/s w elektrolicie nasyconym azotem. Pomiary woltamperometrii liniowej (LSV, ang. Linear Sweep Voltammetry) prowadzono w elektrolicie nasyconym tlenem z szybkością 5 mV s⁻¹, przy różnych szybkościach obrotu elektrody pracującej (100–2400 rpm). Na Fig. 5 przedstawiono wyniki otrzymane dla szybkości obrotów równej 1600 rpm.

Przedstawione przykładowe wyniki pomiarów aktywności elektrokatalitycznej w reakcji ORR potwierdzają, że badany materiał kompozytowy 3D może znaleźć zastosowanie do wytwarzania katod do ogniw paliwowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiału kompozytowego 3D składającego się z nanocząstek fazy nieorganicznej rozproszonych w matrycy węglowej, z wykorzystaniem mikroorganizmów, jako bionośników nanocząstek fazy nieorganicznej, obejmujący uzyskiwanie masy bakteryjnej, **znamienny tym**, że:
 - a. masę bakteryjną uzyskuje się z bakterii wybranych spośród niepatogennych rodzajów bakterii takich jak: *Staphylococcus*, *Stenotrophomonas*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Neisseria*, przy czym
 - a. masę bakteryjną miesza się z zawiesiną zawierającą nanocząstki substancji nieorganicznej o wielkości od 5 do 200 nm, przy czym stosunek liczby nanocząstek fazy nieorganicznej

- nej do liczby bakterii w mieszaninie mieści się w zakresie $10-10^4$, a jako substancję nieorganiczną stosuje się metal lub/i tlenek metalu, zwłaszcza metal szlachetny, korzystnie złoto, platynę, pallad lub tlenek metalu przejściowego, zwłaszcza żelaza,
- b. otrzymaną w etapie a) mieszaninę poddaje się pirolizie w atmosferze gazu inertnego, korzystnie Ar, podnosząc temperaturę z szybkością $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do uzyskania temperatury końcowej w zakresie od 450°C do 1100°C .
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed przeprowadzeniem etapu b) otrzymany układ osusza się w temperaturze od pokojowej do 150°C pod ciśnieniem atmosferycznym, przez 30–120 min, korzystnie przez 45 min.
 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wytwarzania materiału kompozytowego stosuje się różne gatunki bakterii.
 4. Zastosowanie materiału kompozytowego otrzymanego sposobem określonym w powyższych zastrzeżeniach do prowadzenia procesów elektrodowych i elektrokatalitycznych.
 5. Zastosowanie według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że materiał kompozytowy jest stosowany do wytwarzania materiałów elektrodowych, zwłaszcza katod do ogniw paliwowych.
 6. Zastosowanie według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że materiał kompozytowy jest stosowany do wytwarzania materiałów elektrodowych w superkondensatorach.

Rysunki

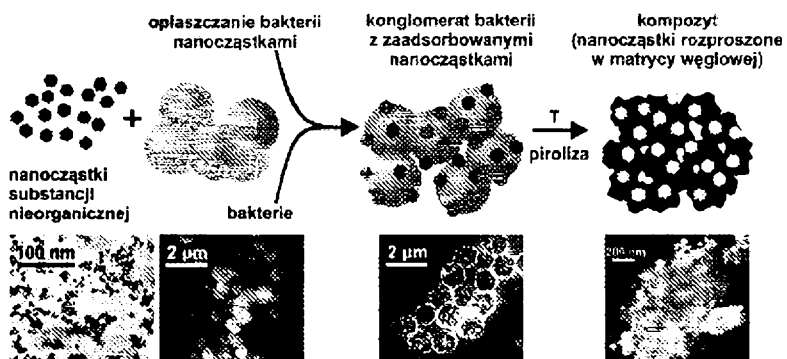


Fig. 1

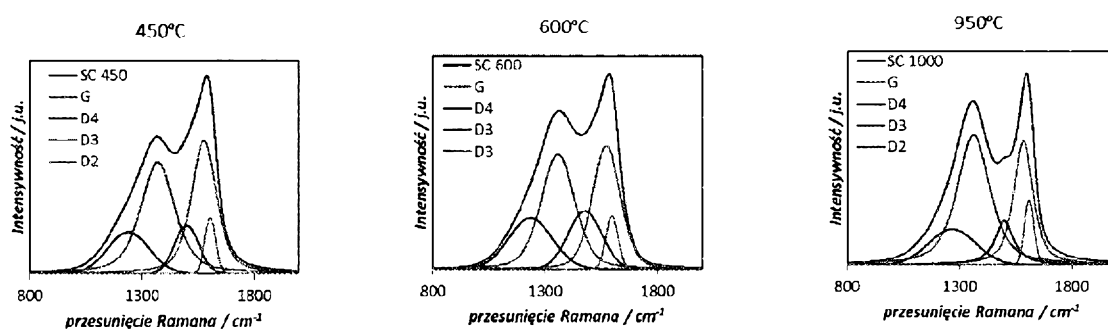


Fig. 2

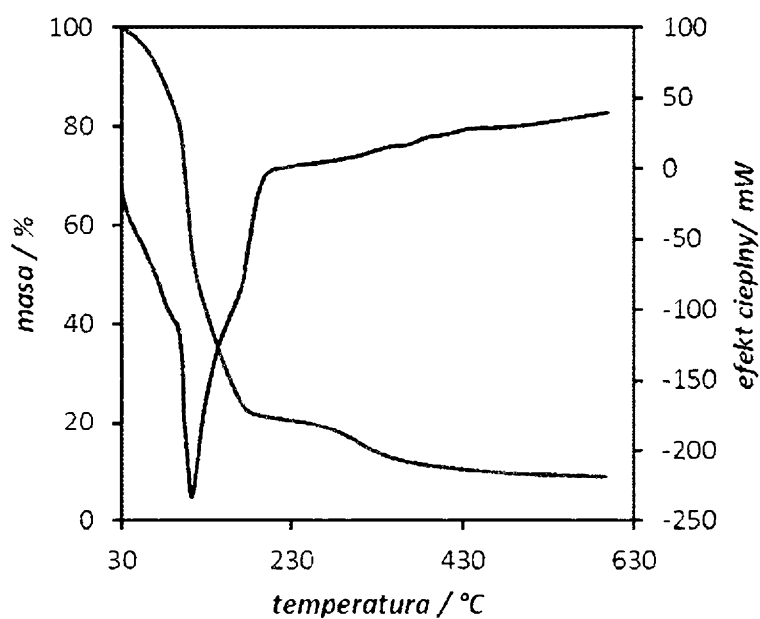


Fig. 3

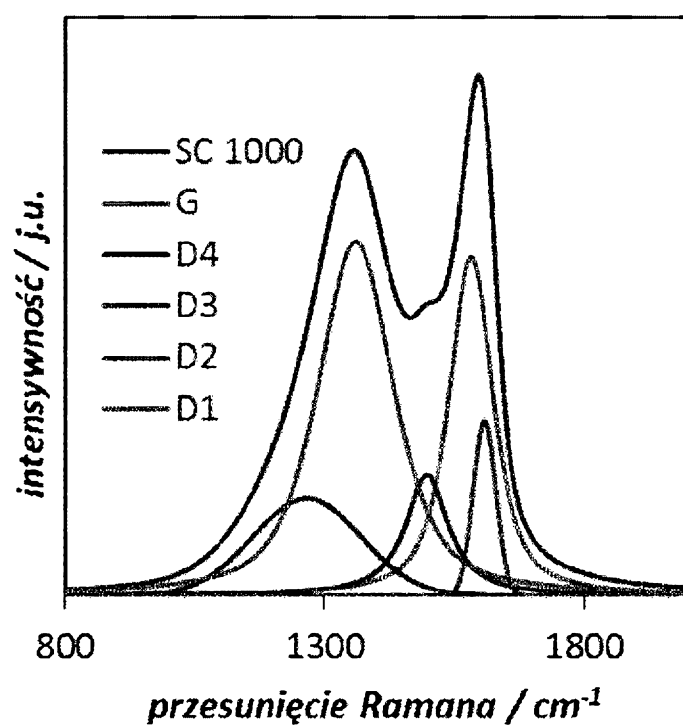


Fig. 4

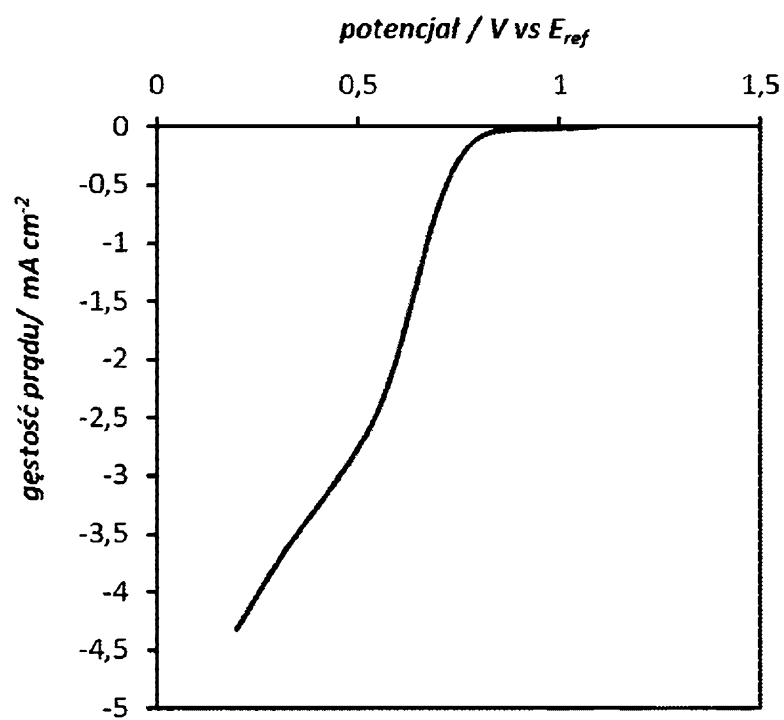


Fig. 5