

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245035 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440403**

(22) Data zgłoszenia: **2018.06.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.01.02 BUP 01/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.04.22 WUP 17/2024**

(51) MKP:

C01B 32/05 (2017.01)

H01G 11/86 (2013.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C25B 11/055 (2021.01)

C25B 11/065 (2021.01)

H01M 4/96 (2006.01)

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło
wydzielenie:
426130

(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 warstwy kompozytowej typu 2D oraz zastosowanie materiału
kompozytowego otrzymanego tym sposobem**

PL 245035 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezpośrednio na powierzchni podłoża przewodzącego warstwy kompozytowej typu 2D składającej się z nanocząstek faz elektroaktywnych (np. metalicznych, tlenków metali) oraz matrycy węglowej, otrzymywanych 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 2D (tworzenie warstw kompozytowych na powierzchniach kolektorów prądu, fotoelektrodach typu TCO). 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 (Andriant-siferana, 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., *Rsc Advances* 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, iż 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 w formie warstwy 2D osadzanej samoistnie bez użycia lepiszczy na podłożu przewodzącym (kolektor prądu), nadających się zwłaszcza do zastosowań elektrodowych, składających się z matrycy węglowej, w której rozproszono 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 warstwy 2D osadzanej samoistnie bez użycia lepiszczy na podłożu przewodzącym (kolektor prądu).

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezpośrednio na powierzchni podłoża przewodzącego warstwy kompozytowej typu 2D składającej się z nanocząstek fazy nieorganicznej rozproszonych w matrycy węglowej, z wykorzystaniem mikroorganizmów, jako bionośników nanocząstek fazy nieorganicznej, obejmujący uzyskiwanie uzyskuje się zawiesiny bakteryjnej, charakteryzujący się tym, że:

zawiesinę bakteryjną uzyskuje się z bakterii wybranych spośród niepatogennych rodzajów bakterii takich jak: *Staphylococcus*, *Stenotrophomonas*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Neisseria*, a następnie

- a. otrzymaną zawiesinę bakteryjną kontaktuje się z zawiesiną zawierającą nanocząstki nieorganiczne o wielkości od 5 do 200 nm, przy czym jako nanocząstki nieorganiczne stosuje się metal lub/i tlenek metalu, zwłaszcza metal szlachetny, taki jak złoto, platynę, pallad lub tlenek metalu przejściowego, zwłaszcza żelaza, a następnie inkubuje się materiał przewodzący w mieszaninie bakterii opłaszczonych nanocząstkami celem wytworzenia biofilmu, albo
- a1. w otrzymanej zawieszynie bakteryjnej inkubuje się materiał przewodzący celem wytworzenia biofilmu, który następnie kontaktuje się z zawiesiną zawierającą nanocząstki nieorganiczne o wielkości od 5 do 200 nm, przy czym jako nanocząstki nieorganiczne stosuje się metal lub/i tlenek metalu, zwłaszcza metal szlachetny, taki jak złoto, platynę, pallad lub tlenek metalu przejściowego, zwłaszcza żelaza,
- b) otrzymaną w etapie a) albo a1) warstwę biofilmu na podłożu przewodzącym poddaje się pirolizie w atmosferze gazu inertnego, korzystnie Ar, podnosząc temperaturę z szybkością 1–10°C /min do uzyskania temperatury końcowej w zakresie od 450°C do 1100°C, w zależności od pożądanego składu warstwy węglowej.

Korzystnie, stosunek liczby nanocząstek fazy nieorganicznej do liczby bakterii w mieszaninie otrzymywanej w etapach a) lub a1) mieści się w zakresie 10–10⁴, w zależności od współmierności rozmiarów bakterii i nanocząstek.

Korzystnie, przed przeprowadzeniem etapu b) otrzymany układ osusza się w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym, przez 1–24 h, zwłaszcza przez 12 h.

Korzystnie, jako nanocząstki nieorganiczne stosuje się tlenki metali przejściowych lub/i nanocząstki metali szlachetnych.

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 służących do magazynowania wodoru.

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

Zgodnie z wynalazkiem, jako bionośniki nanocząstek oraz źródło węgla wykorzystuje się mikroorganizmy. Co istotne, sterując przebiegiem procesów inkubacji i pirolizy można ukierunkować syntezę na wytworzenia warstw kompozytowych utworzonych bezpośrednio na podłożach przewodzących pełniących funkcję kolektorów prądu (typu 2D).

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	12,0
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

Główna idea wynalazku polega na wykorzystaniu naturalnej zdolności bakterii do zasiedlania dostępnych powierzchni, wychwytywania na powierzchni ścian komórkowych nanocząstek oraz tworzenia zwartych trójwymiarowych lub dwuwymiarowych kolonii bakteryjnych silnie związanych z podłożem. 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 ogniach paliwowych, materiały magazynujące wodór, czy też do wytwarzania superkondensatorów.

Zaletą zaproponowanego sposobu wytwarzania warstw kompozytowych jest nie tylko ich silna naturalna adhezja do podłoża, lecz również możliwość ich łatwego domieszkowania natywnymi heteroatomami niemetalu, 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; Usher et al., *Front Cell Infect Microbiol.* 3 (2013); Nyekachi et al., *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 3412–3421).

Dla lepszego objaśnienia wynalazku został on zilustrowany następującymi figurami:

Figura 1, na której przedstawiono ogólny schemat preparatyki warstwy kompozytowej 2D na powierzchni materiału przewodzącego (kolektora prądu);

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

Figura 3, na której przedstawione zostały krzywe cyklicznej woltamperometrii dla testowanego materiału kompozytowego typu 2D zarejestrowane w 5 M LiNO₃ dla różnych zakresów potencjałowych przy szybkości skanowania 20 mV s⁻¹.

Szczegółowy opis wynalazku

Główną ideę wynalazku stanowi możliwość wykorzystania mikroorganizmów o różnych rozmiarach, kształcie, morfologii i składzie pierwiastkowym do preparatyki kompozytowych układów typu 2D. 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 2D.

Ogólny schemat preparatyki, uzyskiwanych zgodnie z wynalazkiem układów kompozytowych typu 2D przedstawiono na Fig. 1. Panel górny przedstawia schematyczny przebieg dwóch wariantów realizacji sposobu według wynalazku, natomiast w panelu dolnym zamieszczono eksperymentalne wyniki uzyskane w przykładowych realizacjach zaprezentowanych w opisie. W początkowym etapie syntezy mikroorganizmy opłaszczają 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 tworząc warstwę biofilmu 2D na podłożu, przy czym warstwę biofilmu uzyskuje się nanosząc aktywną biomasę na podłoże lub poprzez bezpośrednią inkubację podłoża w zawiesinie hodowli bakteryjnej. Jako podłoża do wytworzenia elektrod można zastosować typowe materiały metaliczne, takie jak: stal, miedź, glin, nikiel, materiały węglowe: grafit, papier grafenowy, tkaninę węglową i inne materiały o wysokim przewodnictwie elektrycznym.

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.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w poniższym przykładzie.

Przykład 1. Wytworzenie warstwy kompozytowej 2D bezpośrednio na powierzchni przewodzącego podłoża (kolektora prądu) bez użycia lepiszcza z wykorzystaniem procesu zasiedlania powierzchni przez bakterie

Przygotowanie zawiesiny bakteryjnej

Do otrzymania matrycy biowęglowej wykorzystano mikroorganizmy *Bacillus subtilis* (ATCC® 6633), które hodowano przez 18 h w płynnej pożywce TSB (ang. Tryptic Soy Broth). Po inkubacji zawiesinę bakterii odwirowano trzykrotnie w jałowej wodzie destylowanej (5 min, 4000 rpm). Następnie z odwirowanych bakterii przygotowano zawiesinę o gęstości 10 McFarlanda (3 x 10⁹ CFU/ml) w jałowej wodzie destylowanej. Zdjęcie mikroskopowe bakterii przedstawiono na Fig. 1. Wyhodowane bakterie charakteryzują się pałeczkowatym kształtem o rozmiarze ~2,5 µm. Ładunek powierzchniowy bakterii w środowisku obojętnym wynosi -47 mV.

Synteza nanocząstek fazy aktywnej elektrokatalitycznej

Nanocząstki Au otrzymano metodą Turkevicha w wyniku redukcji kwasu chlorozłotowego(III) za pomocą cytrynianu sodu. Synteza polega na przygotowaniu 20 cm³ roztworu HAuCl₄ o stężeniu 1 mmol/dm³. Roztwór podgrzano na mieszkadle magnetycznym do temperatury 85°C. Nie przerywając ogrzewania dodano 2 cm³ cytrynianu sodu o stężeniu 34,5 mmol/dm³. Po uzyskaniu purpurowej barwy roztworu mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej.

Tak przygotowane nanocząstki scharakteryzowano metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Otrzymane zdjęcie nanocząstek złota przedstawiono na Fig. 1. Otrzymane nanocząstki charakteryzują się dobrą dyspersją oraz dużą jednorodnością rozmiarów w zakresie 20–30 nm.

Wytwarzanie materiału kompozytowego typu 2D

Jako kolektor prądowy zastosowano okrągłą płytkę stali nierdzewnej (SS 316L) o średnicy 1 cm i średniej masie 13 mg. Oczyszczoną i wyjałowioną płytkę podłoża inkubowano w mieszaninie powstałej z połączenia 2 ml zawiesiny bakteryjnej w wodzie i 1 ml zawiesiny nanocząstek fazy aktywnej. Ilość zastosowanej zawiesiny bakteryjnej i nanocząstek dobrano tak, aby stosunek liczby nanocząstek złota do bakterii wynosił ~100. Otrzymany układ inkubowano przez 24 h w temperaturze 37°C celem wytworzenia biofilmu na powierzchni stali. Następnie układ osuszono w warunkach atmosferycznych przez 24 h i poddano pirolizie w przepływie argonu (50 cm³/min) z szybkością grzania 6°C/min do temperatury końcowej 600°C. W tej temperaturze, ostatni etap kalcynacji prowadzono przez 1 h, po czym układ schłodzono do temperatury pokojowej. Zdolność materiału kompozytowego typu 2D do magazynowania energii (w szczególności wodoru) sprawdzono za pomocą pomiarów woltamperometrii cyklicznej w 5M LiNO₃ elektrolicie. Testy elektrochemiczne przeprowadzono w klasycznym układzie trójelektrodowym przy użyciu potencjostatu Bio-Logic SP 300. Elektroda pracującą był testowany materiał kompozytowy typu 2D, w którym materiałem elektrodowym był wytworzony w wyniku pirolizy biofilmu materiał węglowy, natomiast funkcję kolektora prądowego pełniła płytka stalowa. Przeciwelektrodę stanowiła folia stalowa, natomiast elektrodą odniesienia była elektroda chlorosrebrowa, Ag/AgCl. Pomiarów prowadzono w dedykowanej do badań nad wydzielaniem i magazynowaniem wodoru w celce teflonowej, zapewniającej ściśle zadaną konfigurację elektrod. Przed każdym pomiarem wyznaczano potencjał spoczynkowy elektrody pracującej (z ang. open circuit potential, OCP), a następnie przeprowadzano pomiar woltamperometrii cyklicznej (z ang. cyclic voltammetry, CV) z szybkością skanowania 5 mV/s w zakresie potencjałów 0,4 – 1,6 V względem elektrody odniesienia. Na Fig. 3 przedstawiono wyniki otrzymane dla elektrody stal/kompozyt węglowy.

Przedstawione wyżej wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej potwierdzają, że badany materiał kompozytowy 2D może znaleźć zastosowanie jako materiał służący do magazynowania wodoru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezpośrednio na powierzchni podłoża przewodzącego warstwy kompozytowej typu 2D składającej się z nanocząstek fazy nieorganicznej rozproszonych w matrycy węglowej, z wykorzystaniem mikroorganizmów, jako bionośników nanocząstek fazy nieorganicznej, obejmujący uzyskiwanie uzyskuje się zawiesiny bakteryjnej, **znamienny tym**, że:
zawiesinę bakteryjną uzyskuje się z bakterii wybranych spośród niepatogennych rodzajów bakterii takich jak: *Staphylococcus*, *Stenotrophomonas*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Neisseria*, a następnie
 - a. otrzymaną zawiesinę bakteryjną kontaktuje się z zawiesiną zawierającą nanocząstki nieorganiczne o wielkości od 5 do 200 nm, przy czym jako nanocząstki nieorganiczne stosuje się metal lub/i tlenek metalu, zwłaszcza metal szlachetny, taki jak złoto, platynę, pallad lub tlenek metalu przejściowego, zwłaszcza żelaza, a następnie inkubuje się materiał przewodzący w mieszaninie bakterii opłaszczonych nanocząstkami celem wytworzenia biofilmu, albo
 - a1. w otrzymanej zawiesinie bakteryjnej inkubuje się materiał przewodzący celem wytworzenia biofilmu, który następnie kontaktuje się z zawiesiną zawierającą nanocząstki nieorganiczne o wielkości od 5 do 200 nm, przy czym jako nanocząstki nieorganiczne stosuje się metal lub/i tlenek metalu, zwłaszcza metal szlachetny, taki jak złoto, platynę, pallad lub tlenek metalu przejściowego, zwłaszcza żelaza,

- b) otrzymaną w etapie a) albo a1) warstwę biofilmu na podłożu przewodzącym poddaje się pirolizie w atmosferze gazu inertnego, korzystnie Ar, podnosząc temperaturę z szybkością $1\text{--}10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do uzyskania temperatury końcowej w zakresie od 450°C do 1100°C , w zależności od pożądanego składu warstwy węglowej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek liczby nanocząstek fazy nieorganicznej do liczby bakterii w mieszaninie otrzymywanej w etapach a) lub a1) mieści się w zakresie $10\text{--}10^4$, w zależności od współmierności rozmiarów bakterii i nanocząstek.
 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed przeprowadzeniem etapu b) otrzymany układ osusza się w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym, przez $1\text{--}24$ h, zwłaszcza przez 12 h.
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nanocząstki nieorganiczne stosuje się tlenki metali przejściowych lub/i nanocząstki metali szlachetnych.
 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do wytwarzania materiału kompozytowego stosuje się różne gatunki bakterii.
 6. Zastosowanie materiału kompozytowego otrzymanego sposobem określonym w powyższych zastrzeżeniach do prowadzenia procesów elektrodowych i elektrokatalitycznych.
 7. Zastosowanie według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że materiał kompozytowy jest stosowany do wytwarzania materiałów elektrodowych, zwłaszcza katod do ogniw paliwowych.
 8. Zastosowanie według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że materiał kompozytowy jest stosowany do wytwarzania materiałów służących do magazynowania wodoru.
 9. Zastosowanie według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że materiał kompozytowy jest stosowany do wytwarzania materiałów elektrodowych w superkondensatorach.

Rysunki

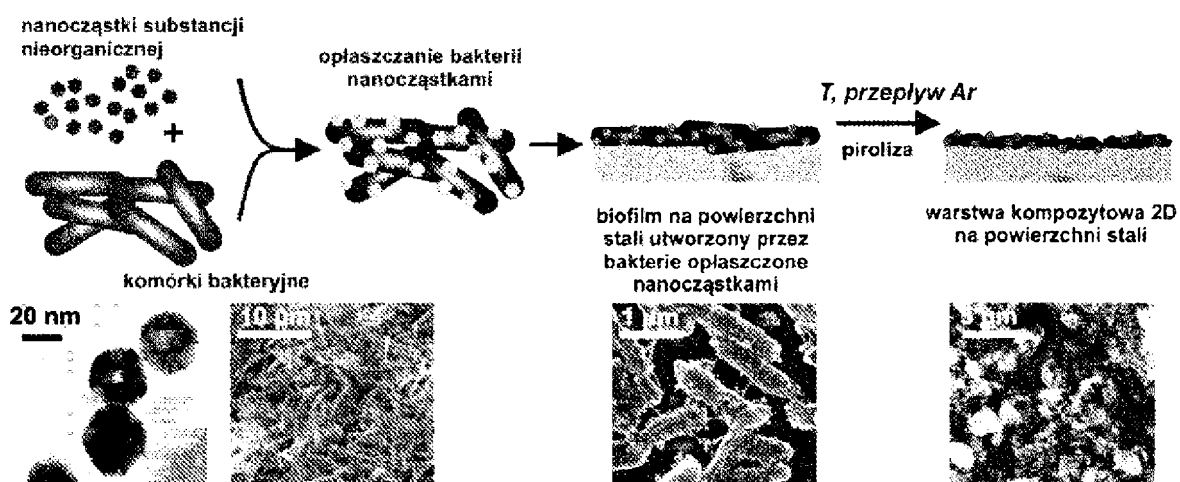


Fig. 1

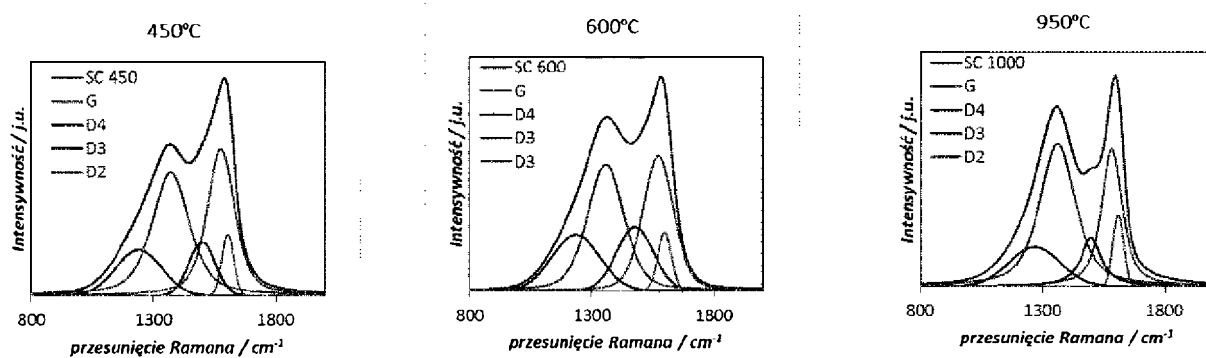


Fig. 2

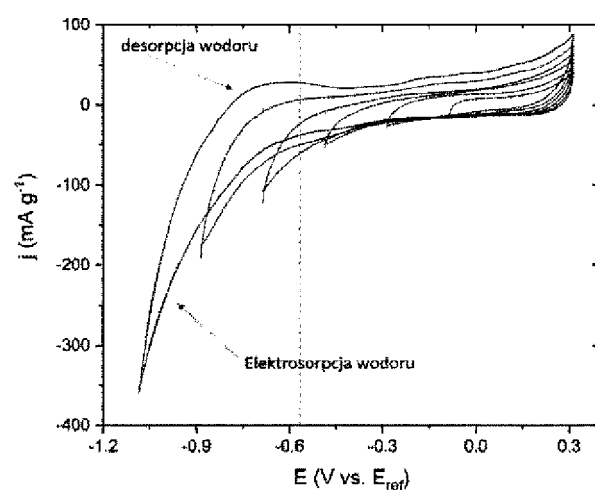


Fig. 3