



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0028712

(51)⁷ H01M 8/16; B82B 3/00; C02F 3/00

(13) B

(21) 1-2019-00615

(22) 31/01/2019

(45) 25/07/2021 400

(43) 25/04/2019 373A

(73) Viện Công nghệ Môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Nhà A30, số 18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Hồ Tú Cường (VN); Lâm Thương Thương (VN); Nguyễn Thị Hạnh (VN); Lê Đăng Quang (VN).

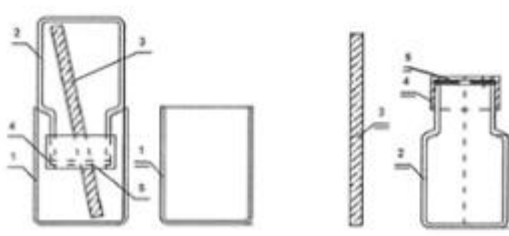
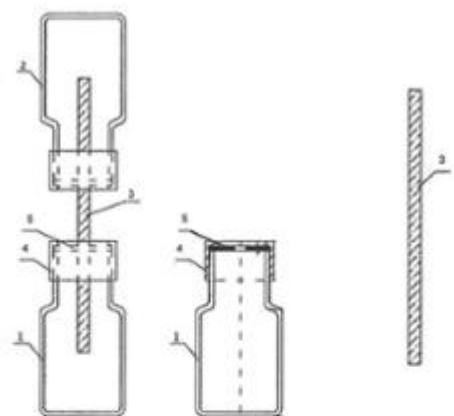
(54) HỆ THỐNG ĐIỆN SINH HỌC KHÔNG SỬ DỤNG MẠCH ĐIỆN NGOÀI

(57) Sáng chế đề cập đến hệ thống điện sinh học không sử dụng mạch điện ngoài, khác biệt ở chỗ, bao gồm:

khoang catot (1) và khoang anot (2) được tạo riêng biệt, giữa hai khoang này không có màng trao đổi ion; và

điện cực than chì (3) với hai đầu được bố trí trong khoang catot (1) và khoang anot (2), tạo thành cực catot và cực anot tương ứng trên cùng một điện cực.

Theo một phương án được ưu tiên, hệ thống này vận hành với tác nhân sinh học là vi khuẩn *Shewanella* spp. và có thể được sử dụng để sản xuất vật liệu nano vô cơ hoặc để xử lý nước thải kết hợp thu hồi kim loại nặng dưới dạng vật liệu nano vô cơ.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hệ thống điện sinh học không sử dụng mạch điện ngoài. Theo một phương án được ưu tiên, hệ thống này vận hành với tác nhân sinh học là vi khuẩn *Shewanella* spp. và có thể được sử dụng để sản xuất vật liệu nano vô cơ hoặc để xử lý nước thải kết hợp thu hồi kim loại nặng dưới dạng vật liệu nano vô cơ.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Pin nhiên liệu vi sinh vật (Microbial fuel cell - MFC) thuộc nhóm các hệ thống sinh điện hóa (Bioelectrochemical systems - BESSs), là một dạng hệ thống điện sinh học được thiết kế để chuyển năng lượng hóa học có trong chất hữu cơ (cơ chất) thành năng lượng điện nhờ hoạt tính xúc tác (quá trình trao đổi chất) của vi sinh vật. Cấu tạo của một MFC điển hình gồm bốn phần: anot, catot, màng bán thấm thường là màng trao đổi proton, và một mạch điện ngoài. Với các MFC dùng để xử lý nước thải đồng thời với thu hồi kim loại nặng, thông thường có ba loại phản ứng trong các quá trình sinh electron, vận chuyển electron, và tiêu thụ electron đó là phản ứng sinh điện hóa, điện hóa, và hóa học. Các phản ứng sinh điện hóa xảy ra tại khoang anot, ở đó các electron được giải phóng trong quá trình trao đổi chất của vi sinh vật. Các electron này tập hợp tại anot và sau đó đi qua một mạch điện ngoài đến khoang catot, tại đây xảy ra các phản ứng điện hóa. Các phản ứng điện hóa bao gồm phản ứng khử điện hóa oxy hòa tan thành OH^- hoặc H_2O_2 và/hoặc khử điện hóa trực tiếp các ion của kim loại. Các MFC dùng để xử lý nước thải đồng thời với thu hồi kim loại nặng đã được đề cập, chẳng hạn, trong các tài liệu sáng chế WO2012150738 A1, US9755261 B2, US10164282 B2, KR101576213 B1.

Các MFC như nêu trên có các vấn đề sau:

1. Màng trao đổi proton được sử dụng, ví dụ màng Nafion (của hãng Dupont), có giá thành cao. Nếu sử dụng liên tục trong thời gian dài, hiệu quả vận chuyển proton qua màng giảm, dẫn đến hiệu suất của hệ thống MFC cũng giảm theo.
2. Điện cực được sử dụng có giá thành cao do chứa các vật liệu dẫn điện tốt, ví dụ Pt, để làm tăng dòng điện.
3. Phải sử dụng mạch điện ngoài nối giữa hai điện cực anot và catot. Việc sử dụng mạch điện ngoài này có thể gây chập điện do tiếp xúc với nước hoặc chất phản

ứng. Việc truyền điện tử nhờ dây dẫn thường dẫn đến phản ứng hóa học và tạo ra dòng điện lớn.

4. Không tìm thấy tài liệu nào đề cập đến việc sử dụng MFC để sản xuất vật liệu nano vô cơ.

5. Không tìm thấy tài liệu nào đề cập đến việc sử dụng MFC để loại bỏ kim loại nặng kết hợp thu hồi kim loại quý dưới dạng vật liệu nano vô cơ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất hệ thống điện sinh học không sử dụng mạch điện ngoài được chế tạo từ các vật liệu sẵn có, chi phí thấp, thiết kế đơn giản để ứng dụng.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất hệ thống điện sinh học không sử dụng mạch điện ngoài có thể được sử dụng để sản xuất vật liệu nano vô cơ.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất hệ thống điện sinh học không sử dụng mạch điện ngoài có thể được sử dụng để xử lý nước thải kết hợp thu hồi kim loại nặng dưới dạng vật liệu nano vô cơ.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất hệ thống điện sinh học không sử dụng mạch điện ngoài, khác biệt ở chỗ, bao gồm:

khoang catot (1) và khoang anot (2) được tạo riêng biệt, giữa hai khoang này không có màng trao đổi ion; và

điện cực than chì (3) với hai đầu được bố trí trong khoang catot (1) và khoang anot (2), tạo thành cực catot và cực anot tương ứng trên cùng một điện cực.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, số lượng điện cực than chì (3) ít nhất là một.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, số lượng điện cực than chì (3) ít nhất là hai điện cực được bố trí để hoạt động song song.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot (1) là khoang kín để hoạt động kỵ khí.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot (1) là khoang hở để hoạt động hiếu khí.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot (1) được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Fe,

Cu, Mn, và tại đó vật liệu nano dưới dạng Fe_xO_y , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, MnO_2 của các kim loại này được tạo ra.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot (1) được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại Ag, và tại đó vật liệu nano dưới dạng nguyên tố Ag được tạo ra.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot (1) được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại Se, và tại đó vật liệu nano dưới dạng nguyên tố Se được tạo ra.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot (1) được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Ni, Cd, và dung dịch hoặc nước thải này còn được bổ sung thiosulfat, tại đó vật liệu nano dưới dạng muối sulfua (MS , với M là Ni, hoặc Cd) của các kim loại này được tạo ra.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot (1) được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại Cd, và dung dịch hoặc nước thải này còn được bổ sung thiosulfat, tại đó vật liệu nano CdS được tạo ra.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, nồng độ của mỗi ion của kim loại trong khoang catot (1) được thiết lập nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 mM.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, phần điện cực trong khoang catot (1) được nối với cực dương của pin AA.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot (1) hờ còn bao gồm cơ cấu khuấy.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang anot (2) là khoang kín chứa vi khuẩn *Shewanella* spp. để hoạt động kỵ khí.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang anot (2) chứa vi khuẩn *Shewanella* spp. là *Shewanella putrefaciens* 200.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang anot (2) chứa vi khuẩn *Shewanella* spp. là *Shewanella* sp. HN-41.

Hiệu quả của sáng chế

Hệ thống MFC theo sáng chế có thiết kế đơn giản, dễ chế tạo từ những vật liệu sẵn có, chi phí thấp do không sử dụng màng trao đổi ion đắt tiền và dễ ứng dụng.

Hai khoang catot và anot của hệ thống theo sáng chế không sử dụng hai điện cực riêng biệt làm catot và anot như các hệ thống MFC đã biết, mà sử dụng chung một

điện cực than chì với hai đầu được bố trí trong khoang catot và khoang anot, tạo thành cực catot và cực anot tương ứng. Với kết cấu điện cực này, hệ thống MFC theo sáng chế không cần đến mạch điện ngoài, do điện cực đóng vai trò như một mạch điện trong, nên không tốn chi phí dây dẫn.

Hệ thống cho dòng điện thấp dưới ngưỡng đo, nhờ đó có khả năng tạo vật liệu nano kích thước nhỏ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1A-1B lần lượt là các hình vẽ thể hiện MFC có khoang catot kỵ khí và khoang catot hiếu khí.

Hình 2 là đồ thị thể hiện sự biến động của mật độ tế bào vi khuẩn *Shewanella* spp. trong môi trường ở khoang anot.

Hình 3A-3B lần lượt là các đồ thị thể hiện sự thay đổi về hàm lượng cơ chất và độ pH môi trường trong khoang anot của MFC thí nghiệm.

Hình 4A-4B lần lượt là đồ thị và hình vẽ thể hiện sự sinh trưởng của vi khuẩn *Shewanella putrefaciens* trong MFC sử dụng khoang catot kỵ khí.

Hình 5A-5B lần lượt là các đồ thị thể hiện sự thay đổi về hàm lượng lactat và độ pH trong khoang anot của MFC.

Hình 6A-6B lần lượt là các đồ thị thể hiện nồng độ ion Cd^{2+} trong dung dịch sau ly tâm từ các môi trường ở các catot trong các hệ thống MFC.

Hình 7A là hình vẽ thể hiện hệ thống MFC với catot không nối với cực dương của pin sau 21 ngày.

Hình 7B là hình vẽ thể hiện hệ thống MFC với catot nối với cực dương của pin sau 21 ngày.

Hình 8 là đồ thị thể hiện hàm lượng ion Cd^{2+} trong môi trường ở catot sau 6 ngày đặt thí nghiệm.

Hình 9 là ảnh TEM của hạt CdS trong các hệ thống MFC, trong đó hình 9A là mẫu thu ở ngày thứ 3 từ hệ thống MFC sử dụng vi khuẩn HN-41, thang đo 20 nm; hình 9B là mẫu thu ở ngày thứ 7 từ hệ thống MFC sử dụng vi khuẩn SP200 và có nối với pin AA, thang đo 100 nm, và hình 9C là mẫu thu ở ngày thứ 21 từ hệ thống MFC sử dụng vi khuẩn SP200, thang đo 100 nm.

Hình 10 là đồ thị thể hiện nồng độ của selenit trong dung dịch catot sau ly tâm.

Hình 11 là ảnh kính hiển vi điện tử của mẫu từ dung dịch catot chứa selen của hệ thống MFC sử dụng vi khuẩn SP200, thang đo 100 nm.

Hình 12 là đồ thị thể hiện sự thay đổi nồng độ ion Ag^+ trong catot hiệu khí và kỵ khí của MFC.

Hình 13A-13B lần lượt là các hình ảnh TEM của các hạt Ag trong dung dịch catot hiệu khí và kỵ khí.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, các phương án thực hiện sáng chế để làm ví dụ sẽ được mô tả một cách chi tiết có dựa vào các Hình 1A-1B.

Hệ thống điện sinh học không sử dụng mạch điện ngoài theo sáng chế, khác biệt ở chỗ, bao gồm:

khoang catot 1 và khoang anot 2 được tạo riêng biệt, giữa hai khoang này không có màng trao đổi ion nào, như màng trao đổi cation, màng trao đổi anion, màng compozit, màng nylon; và

điện cực than chì 3 với hai đầu được bố trí trong khoang catot 1 và khoang anot 2, tạo thành cực catot và cực anot tương ứng trên cùng một điện cực.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, số lượng điện cực than chì 3 ít nhất là một.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, số lượng điện cực than chì 3 ít nhất là hai điện cực được bố trí để hoạt động song song, tùy thuộc vào công suất thiết kế của hệ thống (không được thể hiện trên hình vẽ).

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot 1 là khoang kín để hoạt động kỵ khí.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot 1 là khoang hở để hoạt động hiếu khí.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot 1 được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Fe, Cu, Mn, và tại đó vật liệu nano dưới dạng Fe_xO_y , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, MnO_2 của các kim loại này được tạo ra.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot 1 được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại Ag, và tại đó vật liệu nano dưới dạng nguyên tố Ag được tạo ra.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot 1 được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại Se, và tại đó vật liệu nano dưới dạng nguyên tố Se được tạo ra.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot 1 được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Ni, Cu, Hg, Cd, và dung dịch hoặc nước thải này còn được bổ sung thiosulfat, tại đó vật liệu nano dưới dạng muối sulfua (MS, với M là Ni, Cu, Hg hoặc Cd) của các kim loại này được tạo ra.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot 1 được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại Cd, và dung dịch hoặc nước thải này còn được bổ sung thiosulfat, tại đó vật liệu nano CdS được tạo ra.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, nồng độ của mỗi ion của kim loại trong khoang catot 1 được thiết lập nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 mM.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, phần điện cực trong khoang catot 1 được nối với cực dương của pin AA.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang catot 1 hờ còn bao gồm cơ cấu khuấy.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang anot 2 là khoang kín chứa vi khuẩn *Shewanella* spp. để hoạt động kỵ khí.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang anot 2 chứa vi khuẩn *Shewanella* spp. là *Shewanella putrefaciens* 200.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang anot 2 chứa vi khuẩn *Shewanella* spp. là *Shewanella* sp. HN-41.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang anot 2 còn chứa cơ chất được chọn từ nhóm bao gồm lactat, pyruvat, format hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, nồng độ của mỗi cơ chất trong khoang anot 2 nằm trong khoảng từ 10 đến 30 mM.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, khoang anot 2 còn chứa môi trường khoáng hoặc đệm phosphat, và độ pH của dung dịch trong khoang anot được duy trì nằm trong khoảng từ 6,7 đến 7,8.

Theo một phương án được đưa ra để làm ví dụ, thành phần môi trường khoáng trong khoang anot được chuẩn bị như sau: pha các dung dịch khoáng gốc và dung dịch khoáng vi lượng có nồng độ như được thể hiện trong Bảng 1 và Bảng 2.

Bảng 1: Dung dịch khoáng gốc dùng để chuẩn bị môi trường nuôi cấy vi khuẩn anot

Ký hiệu	Thành phần khoáng	Nồng độ (lấy theo tỷ lệ)
A	NaHCO_3	25,0 g/L
B	CaCl_2	6,0 g/L
C	NH_4Cl	100,0g/L
D	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,0 g/L
E	KCl	10,0 g/L

Bảng 2: Thành phần dung dịch khoáng vi lượng để chuẩn bị môi trường nuôi cấy vi khuẩn anot

Hợp chất	Nồng độ (mg/L) (lấy theo tỷ lệ)
Axit nitriloaxetic	1500
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	200
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1000
ZnCl_2	50
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2
H_3BO_3 , axit boric	5
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10
NaCl	1000
Na_2SeO_3	17
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24

Chuẩn bị môi trường lỏng từ các dung dịch khoáng gốc (Bảng 1), dung dịch khoáng vi lượng (Bảng 2) và các thành phần khác theo tỷ lệ thể tích thể hiện trong Bảng 3. Thêm nước cất định mức thành 1 lít dung dịch, chỉnh độ pH nằm trong khoảng từ 6,7-7,8, tốt hơn là 7,6 bằng dung dịch KOH. Đun sôi và sục khí nitơ để đuổi oxy.

Bảng 3: Thành phần môi trường lỏng dùng cho khoang anot

Dung dịch, hợp chất	Hàm lượng/môi trường lỏng (lấy theo tỷ lệ)
A	100 ml/L
B	10 ml/L
C	10 ml/L
D	10 ml/L
E	10 ml/L
Glyxerol -- phosphat	0,1 g/L
NaCl	10,0 g/L
Đệm HEPES*	7,2 g/L
Cao chiết nấm men	0,1 g/L
Dung dịch khoáng vi lượng (Bảng 2)	10,0 ml/L
Resazurin (0,05%)	0,1 mL/L

* HEPES là axit 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazine ethansulfonic

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, môi trường lỏng dùng cho khoang anot 2 được cấp theo mẻ.

Theo một khía cạnh của hệ thống theo sáng chế, môi trường lỏng dùng cho khoang anot 2 được cấp liên tục nhờ hệ thống cấp môi trường đầu vào (không được thể hiện trên hình vẽ) gồm bơm để bơm môi trường lỏng và máy thổi khí để thổi khí N₂ sạch liên tục khi cấp môi trường vào anot. Tương ứng với chế độ này, khoang anot 2 được tạo kết cấu gồm cửa nạp và cửa xả được bố trí thích hợp để đưa môi trường vào và ra.

Mặc dù trên Hình 1 không thể hiện phương tiện để đưa dòng vật chất vào và ra khỏi khoang anot và khoang catot một cách thuận lợi, tuy nhiên trên thực tế, cả khoang anot và khoang catot này có thể được tạo kết cấu bao gồm các phương tiện này, cụ thể là bao gồm đầu vào, đầu ra, van nạp, van xả, bơm, máy thổi khí, máy khuấy v.v., để

phù hợp với điều kiện vận hành hệ thống. Các phương tiện này là thông thường trong lĩnh vực, nên việc mô tả chi tiết về chúng sẽ được bỏ qua.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất vật liệu nano vô cơ bằng hệ thống điện sinh học không sử dụng mạch điện ngoài theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh nêu trên, trong đó nguyên liệu đầu là dung dịch chứa ion của kim loại, được chọn từ nhóm bao gồm Ag, Fe, Cu, Se, và Mn, được cấp theo mẻ hoặc liên tục vào khoang catot 1, tại đây vật liệu nano của kim loại này được tạo ra.

Theo một khía cạnh của phương pháp này, dung dịch chứa ion của kim loại Ag.

Theo một khía cạnh của phương pháp này, dung dịch chứa ion của kim loại Se.

Theo một khía cạnh của phương pháp này, dung dịch chứa ion của kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Ni, Hg, Cu và Cd, và dung dịch này còn được bổ sung thiosulfat.

Theo một khía cạnh của phương pháp này, dung dịch chứa ion của kim loại Cd, và dung dịch này còn được bổ sung thiosulfat.

Theo một khía cạnh của phương pháp này, nồng độ của mỗi ion của kim loại trong khoang catot 1 được thiết lập nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 mM.

Theo một khía cạnh của phương pháp này, độ pH của dung dịch trong khoang catot 1 được thiết lập nằm trong khoảng từ 6,0 đến 7,0.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp xử lý nước thải kết hợp thu hồi vật liệu nano vô cơ bằng hệ thống điện sinh học không sử dụng mạch điện ngoài theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh nêu trên, trong đó nước thải chứa ion của kim loại cần thu hồi, được chọn từ nhóm bao gồm Ag, Fe, Cu, Se, Mn, được cấp theo mẻ hoặc liên tục vào khoang catot 1, tại đây vật liệu nano của kim loại này được tạo ra.

Theo một khía cạnh của phương pháp này, nước thải chứa ion của kim loại cần thu hồi là Ag.

Theo một khía cạnh của phương pháp này, nước thải chứa ion của kim loại cần thu hồi là Se.

Theo một khía cạnh của phương pháp này, nước thải chứa ion của kim loại cần thu hồi được chọn từ nhóm bao gồm Ni, Zn, Hg, Cu và Cd, và nước thải này còn được bổ sung thiosulfat.

Theo một khía cạnh của phương pháp này, nước thải chứa ion của kim loại cần thu hồi là Cd, và nước thải này còn được bổ sung thiosulfat.

Theo một khía cạnh của phương pháp này, nồng độ của mỗi ion của kim loại trong khoang catot 1 được thiết lập nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 mM.

Theo một khía cạnh của phương pháp này, độ pH của nước thải trong khoang anot 1 được thiết lập nằm trong khoảng từ 6,8 đến 7,8.

Nhờ hệ thống và phương pháp theo sáng chế, vật liệu nano vô cơ thu được có kích thước nằm trong khoảng từ 5 đến 160 nm, trong đó phân bố kích thước hạt nằm trong khoảng từ 5 đến 50 nm là chủ yếu.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Thiết kế hệ thống điện sinh học không sử dụng mạch điện ngoài và điều kiện thí nghiệm

Hệ thống MFC truyền điện trực tiếp được thiết kế theo hai cách khác nhau. Hệ thống MFC1 có catot kín dùng cho nghiên cứu trong môi trường kỵ khí (Hình 1A). Hệ thống MFC2 có catot hở dùng cho nghiên cứu trong môi trường hiếu khí (Hình 1B).

Cấu hình cụ thể của hệ thống MFC1:

- Hai khoang anot và catot đều được làm bằng lọ thủy tinh Duran ren ngoài 250 ml, chiều dài lọ 10 cm, đường kính 5 cm.

- Hai khoang anot và catot đều được đậy kín bằng một nắp nhựa cứng ren trong 4 có vách ngăn bằng cao su 5 để tránh tiếp xúc với môi trường bên ngoài, vách ngăn cao su này được khoan một lỗ nhỏ vừa đủ cho điện cực than chì 3 đi qua.

- Điện cực làm bằng than chì được sử dụng dài 16 cm.

Cấu hình cụ thể của hệ thống MFC2:

- Hai khoang anot và catot đều được làm bằng lọ thủy tinh Duran ren ngoài 250 ml, chiều dài lọ 10 cm, đường kính 5 cm.

- Khoang anot được đậy kín bằng một nắp nhựa cứng ren trong 4 có vách ngăn bằng cao su 5 để tránh tiếp xúc với môi trường bên ngoài, vách ngăn cao su này được khoan một lỗ nhỏ vừa đủ cho điện cực than chì 3 đi qua.

- Khoang catot để hở.

- Điện cực làm bằng than chì được sử dụng dài 13 cm.

Điều kiện thí nghiệm:

Chủng vi khuẩn anot là *Shewanella putrefaciens* 200 hoặc *Shewanella* sp. HN-41, cơ chất muối natri lactat 10 mM. Thành phần môi trường khoáng trong khoang

anot được chuẩn bị như sau: pha các dung dịch khoáng gốc và dung dịch khoáng vi lượng có nồng độ như trình bày trong Bảng 4 và Bảng 5.

Bảng 4: Dung dịch khoáng gốc dùng để chuẩn bị môi trường nuôi cấy vi khuẩn anot

Ký hiệu	Thành phần khoáng	Nồng độ (lấy theo tỷ lệ)
A	NaHCO_3	25,0 g/L
B	CaCl_2	6,0 g/L
C	NH_4Cl	100,0g/L
D	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,0 g/L
E	KCl	10,0 g/L

Bảng 5: Thành phần dung dịch khoáng vi lượng để chuẩn bị môi trường nuôi cấy vi khuẩn anot

Hợp chất	Nồng độ (mg/L) (lấy theo tỷ lệ)
Axit nitriloaxetic	1500
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	200
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1000
ZnCl_2	50
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2
H_3BO_3 , axit boric	5
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10
NaCl	1000
Na_2SeO_3	17
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24

Chuẩn bị môi trường lỏng từ các dung dịch khoáng gốc (Bảng 4), dung dịch khoáng vi lượng (Bảng 5) và các thành phần khác theo tỷ lệ thể tích thể hiện trong Bảng 6. Thêm nước cất định mức thành 1 lít dung dịch, chỉnh độ pH về 7,6 bằng dung dịch KOH. Đun sôi và sục khí nitơ để đuổi oxy.

Bảng 6: Thành phần môi trường lỏng dùng cho khoang anot

Dung dịch, hợp chất	Hàm lượng/môi trường lỏng (lấy theo tỷ lệ)
A	100 ml/L
B	10 ml/L
C	10 ml/L
D	10 ml/L
E	10 ml/L
Glyxerol – phosphat	0,1 g/L
NaCl	10,0 g/L
Đệm HEPES	7,2 g/L
Cao chiết nấm men	0,1 g/L
Dung dịch khoáng vi lượng (Bảng 5)	10,0 ml/L
Resazurin (0,05%)	0,1 mL/L

Hệ thống MFC đối chứng: không có vi khuẩn *Shewanella* sp. trong anot.

Ví dụ 2. Nghiên cứu sự biến động trong khoang anot của hệ thống điện sinh học không sử dụng mạch điện ngoài sử dụng tác nhân sinh học là vi khuẩn *Shewanella* spp. (*Shewanella*-MFC)

Nghiên cứu sự biến động của các chủng vi khuẩn khác nhau trong khoang anot 2 được thực hiện với hai chủng vi khuẩn là *Shewanella putrefaciens* 200 (SP200) và *Shewanella* sp. HN-41. Khoang anot này được nối với khoang catot hiệu khí (Hình 1B) chứa CuCl_2 (1mM) thông qua điện cực than chì 3. Thí nghiệm với các MFC cho thấy mật độ vi khuẩn *Shewanella* spp. (chủng SP200 và HN-41) trong môi trường ở khoang anot có sự thay đổi. Mật độ tế bào tăng lên sau đó giảm xuống sau một tuần thí nghiệm (Hình 2). Bên cạnh đó, nồng độ cơ chất (lactat) và độ pH của môi trường có sự giảm đi rõ rệt theo thời gian. Hàm lượng lactat ban đầu từ 10 mM giảm xuống khoảng 1 mM đối với cả hai loại MFC với các chủng vi khuẩn khác nhau sau 5 ngày (Hình

3A). Trong khi đó, độ pH môi trường giảm từ 7,6 xuống 7,4 sau 5 ngày thí nghiệm đồng thời độ pH ổn định trong khoảng 7,4 (Hình 3B).

Như vậy trong khoang anot đã có sự sinh trưởng của các tế bào vi khuẩn mặc dù khoang anot không được bổ sung chất nhận điện tử vào môi trường. Hàm lượng cơ chất giảm nhanh sau khoảng 5 ngày thí nghiệm, đồng thời độ pH giảm xuống có nghĩa đã có sự lên men cơ chất sinh ra axit trong môi trường của anot. Về mặt lý thuyết độ pH sẽ giảm theo cơ chất giảm, nhưng do môi trường có sử dụng dung dịch đệm nên độ pH của môi trường trong khoang anot được cân bằng. Như vậy, năng lượng sinh ra do sự chuyển hoá cơ chất đã được sử dụng để xây dựng cấu trúc tế bào, tuy nhiên để có năng lượng, dòng điện tử sinh ra do oxi hoá cơ chất phải được chuyển đến chất nhận điện tử cuối. Có thể, vi khuẩn *Shewanella* spp. đã chuyển điện tử đến điện cực, và dòng điện tử này đã được chuyển ra ngoài. Mật độ tế bào trong môi trường giảm xuống, ngay cả khi bổ sung cơ chất vào thời điểm phát hiện hàm lượng cơ chất trong khoang anot là 0, không có nghĩa là tế bào vi khuẩn không sinh trưởng. Kết thúc thí nghiệm, nhóm tác giả đã phát hiện các tế bào vi khuẩn đã hình thành màng sinh học trên bề mặt màng ngăn khoang anot.

Trong điều kiện khoang catot kỵ khí, thì trong khoang anot, vi khuẩn SP200 cho thấy sự sinh trưởng khác biệt so với sự sinh trưởng của vi khuẩn SP200 nếu khoang catot là hiếu khí. Vi khuẩn không có sự tăng trưởng về mật độ quang (Hình 4A), tuy nhiên, vách ngăn anot có sự hình thành màng sinh học rất dày của vi khuẩn SP200 (Hình 4B). Màu đỏ cam dày trên màng ngăn do các xytocrom trên tế bào vi khuẩn *Shewanella* spp. hình thành. Như vậy, trong thí nghiệm này, các tế bào vi khuẩn SP200 đã sinh trưởng mạnh trên màng ngăn và tạo thành màng sinh học thay vì sinh trưởng trong môi trường.

Ngoài ra, kiểm tra nồng độ lactat trong khoang anot trong thời gian 5 ngày đã cho kết quả ở Hình 5A. Hàm lượng lactat từ 10 mM đã giảm ngay sau một ngày thí nghiệm và không phát hiện được ở ngày thứ 5. Đồng thời, độ pH của môi trường cũng giảm từ 7,6 xuống khoảng 7,4 sau 2 ngày thí nghiệm và cân bằng ở giá trị này nhờ đệm HEPES có trong môi trường.

Tóm lại, các tế bào vi khuẩn có sự sinh trưởng trong khoang anot và làm thay đổi độ pH của môi trường. Hàm lượng lactat 10 mM sẽ được vi khuẩn sử dụng hết trong khoảng 5-6 ngày trong cả hai điều kiện của khoang catot (hiếu khí và kỵ khí).

Chính vì vậy, để hệ hoạt động tốt, nhóm nghiên cứu bổ sung lactat thường xuyên sau 6 ngày đặt thí nghiệm.

Ví dụ 3. Tổng hợp vật liệu nano CdS trong khoang catot của hệ thống Shewanella-MFC

Thực nghiệm với điều kiện khoang anot gồm vi khuẩn *Shewanella putrefaciens* 200 (SP200) hoặc *Shewanella* sp. HN-41 (HN-41), cơ chất và môi trường khoáng được chuẩn bị như ở ví dụ 1 (hoặc đệm phosphat); khoang catot chứa thiosulfat (5 mM) và ion Cd^{2+} (1 mM) (muối NO_3^- hoặc Cl^-). Các MFC được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng thí nghiệm, riêng catot được thiết kế thí nghiệm ở ba chế độ (kỵ khí, hiếu khí và có tiếp nối với pin AA ngoài) hoặc chế độ hiếu khí ở khoang catot có khuấy với tốc độ 200 rpm (vòng/phút). Trong quá trình thí nghiệm, mẫu được lấy phân tích ở các thời điểm 0, 7 và 14 ngày với khoang catot; riêng khoang anot: mật độ vi khuẩn và cơ chất được theo dõi hàng ngày. Mẫu kết tủa thu được ở khoang catot được đặc trưng hoá bằng XRD, SEM và TEM, hàm lượng ion Cd^{2+} trong mẫu nước thu ở khoang catot được kiểm tra bằng phương pháp AAS (Atomic Absorption Spectrophotometric – Phổ hấp thụ nguyên tử) hoặc ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - Phương pháp quang phổ plasma ghép nối khối phổ). Hàm lượng thiosulfat và S^{2-} trong mẫu nước ở khoang catot cũng được kiểm tra ở thời điểm đầu và cuối thí nghiệm. Ngoài ra, hiệu điện thế giữa hai cực được đo bằng máy Potentiostate điện trở 10 Ω qua đó tính toán cường độ dòng điện của hệ.

Hệ thống *Shewanella*-MFC với chủng SP200 và catot kỵ khí (Hình 1A) hoặc catot hiếu khí (1B) có hoặc không sử dụng khuấy từ được tiến hành nghiên cứu trong 1 tuần. Kết quả cho thấy cả ba hệ thống MFC với các điều kiện ở catot khác nhau đều không có sự thay đổi về nồng độ ion Cd^{2+} trong mẫu thu được sau khi ly tâm dung dịch ở các catot khác nhau. Nồng độ ion Cd^{2+} trong Hình 6A cho thấy trong catot chưa có phản ứng giữa khí H_2S sinh ra từ khử thiosulfat với ion Cd^{2+} trong môi trường. Ngoài ra, catot của các hệ không có sự thay đổi về màu môi trường, tuy nhiên, trong hệ thống MFC với catot hiếu khí và có khuấy từ ở tốc độ 200 rpm lại phát hiện mùi H_2S sinh ra. Như vậy, điện tử từ anot khử thiosulfat thành H_2S ở hệ hiếu khí, tuy nhiên việc khuấy đã làm khí H_2S thoát ra mà không có phản ứng với ion Cd^{2+} trong hệ. Đối với các hệ khác, có thể tốc độ phản ứng chậm dẫn đến việc hình thành khí H_2S trong catot lâu hơn.

Nghiên cứu với hệ thống MFC có catot hiệu khí nhưng không có khuấy từ so với hệ thống MFC có catot hiệu khí nối cực dương pin AA 1,4V của cùng chủng vi khuẩn SP200 sinh trưởng trong khoang anot với cơ chất lactat (10 mM) bổ sung hàng tuần với thời gian kéo dài lên 21 ngày được tiến hành trong mẻ thí nghiệm mới. Kết quả động học thu được ở Hình 6B khẳng định việc khí H_2S sinh ra đã làm giảm nồng độ ion Cd^{2+} dạng $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ trong dung dịch và hình thành nên sản phẩm CdS kết tủa. Ngoài ra, kết quả động học hệ thống MFC có catot nối với cực dương của pin AA cho phản ứng sớm và ổn định hơn so với hệ thống MFC có catot không nối với cực dương của pin AA. Hình 7A và Hình 7B cho thấy cả hai hệ thống MFC với chủng SP200 ở anot đã truyền điện tử để khử thiosulfat tạo thành H_2S và qua đó tạo thành sản phẩm CdS trong catot. Tuy nhiên hệ có pin AA cho phản ứng nhanh hơn (sau 1 tuần thì catot xuất hiện màu vàng). Phân tích hàm lượng thiosulfat và H_2S trong dung dịch ở cuối thí nghiệm cho thấy lượng thiosulfat trong hệ có pin AA thấp hơn so với thiosulfat trong hệ không có pin AA, với kết quả lần lượt là 3,92 mM và 4,3 mM; trong khi không phát hiện H_2S trong dung dịch của cả hai hệ.

Thí nghiệm so sánh hiệu quả sinh khí và hình thành sản phẩm CdS của hai chủng vi khuẩn SP200 và HN-41 được tiến hành với hệ thống MFC hiệu khí với cơ chất trong anot là lactat 10 mM trong 1 tuần. Kết quả cho thấy, sau 3 ngày, hệ thống MFC với chủng vi khuẩn HN-41 đã có cho thấy sự đổi màu ở catot. Phân tích hàm lượng ion Cd^{2+} ở dạng $\text{Cd}(\text{Cl})_2$ trong dung dịch cho thấy có sự khác biệt đáng kể về nồng độ ion Cd^{2+} trong mẫu catot của hệ thống MFC với vi khuẩn HN-41 với các hệ thống MFC khác (Hình 8), trong khi hàm lượng ion Cd^{2+} trong mẫu catot của hệ thống MFC với vi khuẩn SP200 không khác biệt so với hệ thống MFC đối chứng (không có vi khuẩn trong anot). Điều đáng chú ý hơn đó là khi sử dụng loại muối khác nhau (CdCl_2 và $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) trong catot không ảnh hưởng đến quá trình hình thành sản phẩm trong khoang catot ở vi khuẩn SP200, cả hai MFC đều không cho sản phẩm sau 1 tuần thí nghiệm.

Phân tích hình ảnh sản phẩm CdS của hệ thống MFC bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy hạt CdS ở dạng nano với kích thước trung bình 10,82 nm với các hạt ở Hình 9A. Hình 9 cho thấy các hạt CdS dễ kết tụ với nhau hình thành hạt to hơn. Hình 9B và 9C cho thấy trong hệ có hạt $\text{CdS} > 100$ nm. Thời gian phản ứng càng lâu sự kết tụ của hạt càng nhiều đặc biệt là mẫu 21 ngày (Hình 9C).

Khi sử dụng máy potentiostat để đo hiệu điện thế giữa hai cực, nhóm nghiên cứu thu được tín hiệu gần với sai số của máy, dao động từ 300~600 μV . Các tín hiệu này không đáng tin cậy, do vậy chưa phản ánh được dòng điện từ từ cực âm sang cực dương.

Ví dụ 4. Tổng hợp vật liệu nano Se trong catot hệ thống Shewanella-MFC

Thực nghiệm với điều kiện khoang anot gồm vi khuẩn, cơ chất và môi trường khoáng như được chuẩn bị trong ví dụ 1 (hoặc đệm phosphat); khoang catot gồm selenit 1 mM. Các MFC được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng thí nghiệm, riêng khoang catot được thiết kế thí nghiệm ở hai chế độ (kỵ khí và hiếu khí). Trong quá trình thí nghiệm, mẫu được lấy phân tích ở các thời điểm 0, 2, 4, 6, 14 và 21 ngày với catot; riêng anot: mật độ vi khuẩn và cơ chất được theo dõi hàng ngày (trong một tuần) các thời điểm 14, 21 ngày. Mẫu ở catot được theo dõi mật độ tế bào (OD) và hàm lượng cơ chất; mẫu kết tủa thu được ở catot được đặc trưng hoá bằng SEM và TEM, hàm lượng selenit trong mẫu nước thu ở catot được kiểm tra bằng phương pháp AAS hoặc ICPMS. Ngoài ra, hiệu điện thế giữa hai cực được đo bằng máy Potentiostat điện trở 10 Ω , qua đó tính toán cường độ dòng điện của hệ.

Trong nghiên cứu về tổng hợp vật liệu nano Se nhờ hệ *Shewanella*-MFC, tiến hành nghiên cứu với hệ thống MFC catot kỵ khí và hiếu khí của vi khuẩn SP200. Kết quả phân tích cơ chất như đã trình bày ở ví dụ 2 đều có sự giảm nồng độ lactat và có mật độ vi khuẩn tăng (trừ trường hợp catot kỵ khí mật độ vi khuẩn giảm, tuy nhiên, màng sinh học hình thành dày trên vách ngăn) và độ pH dao động trong khoảng 7,4.

Động học hàm lượng selenit trong mẫu nước từ catot được trình bày trong Hình 10. Hàm lượng selenit trong mẫu nước đo được dao động trong khoảng 1 mM, cả đối chứng và các MFC thí nghiệm. Dung dịch từ catot thu được sau ly tâm ở 12000 rpm, phần còn lại được rửa sạch bằng nước cất ba lần và đem chụp ảnh hiển vi điện tử, kết quả thu được ở Hình 11. Phân tích kích hình ảnh TEM cho thấy hạt selen có kích thước nhỏ, với giá trị trung bình 37,7 nm. Điều đáng chú ý hạt selen có các hạt nhỏ hơn 10 nm, điều này cho thấy các hạt lớn được hình thành từ các hạt nhỏ. Như vậy, hệ thống MFC tạo phản ứng khử selenit thành selen với tốc độ chậm và hình thành nên những hạt kích thước nhỏ. Quá trình hình thành hạt selen diễn ra chậm và không quan sát được bằng mắt thường (thông thường hạt selen có màu hồng). Động học khử selenit không phát hiện được sự suy giảm về nồng độ selenit trong khoang catot có thể

do hàm lượng hạt hình thành thấp và kích thước hạt nhỏ, hàm lượng selenit chuyển hoá có thể ở dưới ngưỡng phát hiện của máy phân tích.

Ví dụ 5. Tổng hợp vật liệu nano Ag trong catot hệ thống Shewanella-MFC

Thực nghiệm với điều kiện anot gồm vi khuẩn, cơ chất và môi trường khoáng được chuẩn bị như ở ví dụ 1 (hoặc đệm phosphat); catot gồm AgNO_3 . Các MFC được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng thí nghiệm, riêng catot được thiết kế thí nghiệm ở ba chế độ (kỵ khí, hiếu khí hoặc có tiếp nối với pin AA ngoài). Trong quá trình thí nghiệm, mẫu được lấy phân tích ở các thời điểm 0, 2, 4, 6, 14, và 21 ngày với catot; riêng Anot: mật độ vi khuẩn và cơ chất được theo dõi hàng ngày (trong một tuần) và các thời điểm 14, 21 ngày. Mẫu kết tủa thu được ở catot được đặc trưng hoá bằng XRD, SEM và TEM, hàm lượng Ag trong mẫu nước thu ở catot được kiểm tra bằng phương pháp AAS hoặc ICPMS. Ngoài ra, hiệu điện thế giữa hai cực được đo bằng máy Potentiostate với điện trở $10\ \Omega$, qua đó tính toán cường độ dòng điện của hệ.

Tiến hành nghiên cứu hình thành nano Ag trong khoang catot được thực hiện với vi khuẩn SP200. Điều kiện catot gồm hiếu khí, kỵ khí và nối với pin AA. Trong điều kiện hiếu khí, các kết tinh của Ag xuất hiện rõ trong điện cực ở dạng màu trắng và phân bố không đều. Sau 6 ngày thí nghiệm, các đốm tủa trắng hiện rõ trên điện cực than chì đồng thời xuất hiện kết tủa nâu bên dưới đáy bình. Trong điều kiện kỵ khí, sau 21 ngày thí nghiệm, catot không thể hiện biến đổi rõ khi quan sát bằng mắt thường, tuy nhiên khi mở hệ thống thì nhóm nghiên cứu phát hiện hạt Ag trắng phủ lên điện cực, và màng ngăn ở catot ở phần tiếp xúc với dung dịch. Các hạt Ag phủ đều trên điện cực mà không phải các điểm như trong trường hợp hiếu khí. Với trường hợp catot nối pin AA, hạt Ag được hình thành ngay sau một ngày thí nghiệm. Tiến hành thí nghiệm nối cực dương pin AA thông qua dây dẫn Cu nối với điện cực than chì với dung dịch bạc nitrat chúng tôi cũng thu được hạt Ag hình thành trên điện cực than chì. Như vậy, MFC có catot nối với pin AA thông qua dây dẫn đồng và cực than chì đã có phản ứng hoá học, do đó nhóm nghiên cứu đã loại bỏ trường hợp này không nghiên cứu tiếp.

Kết quả phân tích nồng độ bạc tại catot kỵ khí cho thấy trong một tuần đầu thí nghiệm, nồng độ bạc trong dung dịch catot không có sự thay đổi đáng kể (Hình 12). Tuy nhiên, sau thời gian một tuần và hai tuần, nồng độ bạc trong dung dịch có sự giảm rõ rệt, xuống $0,53\ \text{mM}$ ở ngày thứ 21. Tương tự, sự giảm nồng độ ion bạc trong catot

hiếu khí cũng được thể hiện rõ sau 4 ngày thí nghiệm. Như vậy, ion Ag trong catot ở các hai điều kiện đã bị khử tạo thành hạt Ag⁰.

Chụp ảnh hạt Ag trong catot hiếu khí và kỵ khí bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho kết quả trong Hình 13. Sử dụng phần mềm imageJ để đo kích thước hạt cho kết quả kích thước hạt Ag sinh ra ở cực catot hiếu khí trung bình là 3,4 nm (Hình 13A), trong khi đó kích thước hạt Ag sinh ra ở cực catot kỵ khí trung bình là 5,8 (Hình 13B). Các hạt Ag ở catot hiếu khí có sự phân tán tốt hơn so với các hạt Ag trong catot kỵ khí. Tuy nhiên, các hạt Ag thường có xu hướng kết tụ thành tinh thể lớn màu trắng và có thể nhìn thấy bằng mắt thường.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Hệ thống theo sáng chế có khả năng ứng dụng trong việc tổng hợp vật liệu nano vô cơ hoặc xử lý nước thải kết hợp với thu hồi kim loại nặng dưới dạng nano vô cơ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hệ thống điện sinh học không sử dụng mạch điện ngoài, khác biệt ở chỗ, hệ thống này bao gồm:

khoang catot (1) và khoang anot (2) được tạo riêng biệt, giữa hai khoang này không có màng trao đổi ion;

điện cực than chì (3) với hai đầu được bố trí trong khoang catot (1) và khoang anot (2), tạo thành cực catot và cực anot tương ứng trên cùng một điện cực, giữa hai cực này không có mạch điện ngoài do điện cực than chì (3) đóng vai trò như một mạch điện trong;

trong đó khoang catot (1) được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion kim loại, tại khoang catot (1), vật liệu nano vô cơ của kim loại đó được tạo ra; và

khoang anot (2) là khoang kín chứa chủng vi khuẩn *Shewanella putrefaciens* 200 hoặc *Shewanella* sp. HN-41 để hoạt động kỵ khí.

2. Hệ thống theo điểm 1, trong đó số lượng điện cực than chì (3) ít nhất là một.

3. Hệ thống theo điểm 1 hoặc 2, trong đó khoang catot (1) là khoang kín để hoạt động kỵ khí.

4. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó khoang catot (1) là khoang hở để hoạt động hiếu khí.

5. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó khoang catot (1) được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Fe, Cu, Mn, và tại đó vật liệu nano dưới dạng Fe_xO_y , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, MnO_2 của các kim loại này được tạo ra.

6. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó khoang catot (1) được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại Ag, và tại đó vật liệu nano dưới dạng nguyên tố Ag được tạo ra.

7. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó khoang catot (1) được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại Se, và tại đó vật liệu nano dưới dạng nguyên tố Se được tạo ra.

8. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó khoang catot (1) được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại được chọn từ nhóm bao gồm Ni, Hg, Cu, Cd, và dung dịch hoặc nước thải này còn được bổ sung

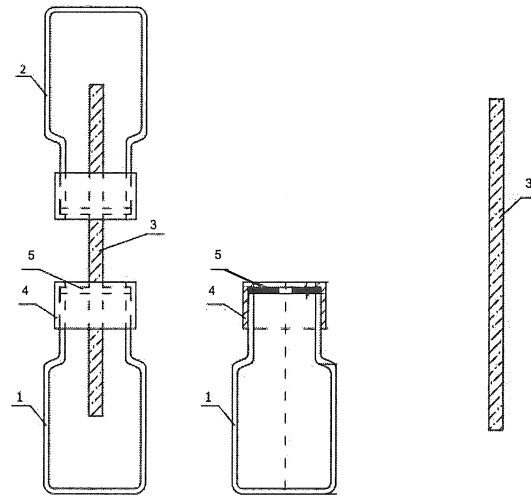
thiosulfat, tại đó vật liệu nano dưới dạng muối sulfua (MS , với M là Ni , Hg , Cu hoặc Cd) của các kim loại này được tạo ra.

9. Hệ thống theo điểm 8, trong đó khoang catot (1) được dùng để chứa dung dịch hoặc nước thải chứa ion của kim loại Cd , và dung dịch hoặc nước thải này còn được bổ sung thiosulfat, tại đó vật liệu nano CdS được tạo ra.

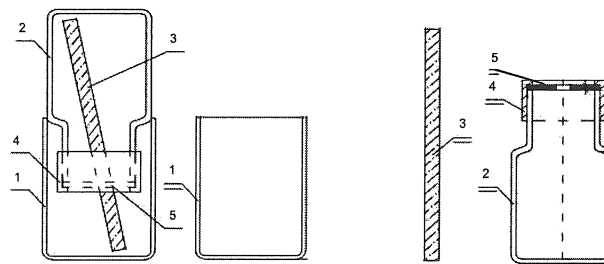
10. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 9, trong đó nồng độ của mỗi ion của kim loại trong khoang catot (1) được thiết lập nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5 mM.

11. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 10, trong đó phần điện cực trong khoang catot (1) hờ còn được nối với cực dương của pin AA.

12. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 11, trong đó khoang catot (1) hờ còn bao gồm cơ cấu khuấy.

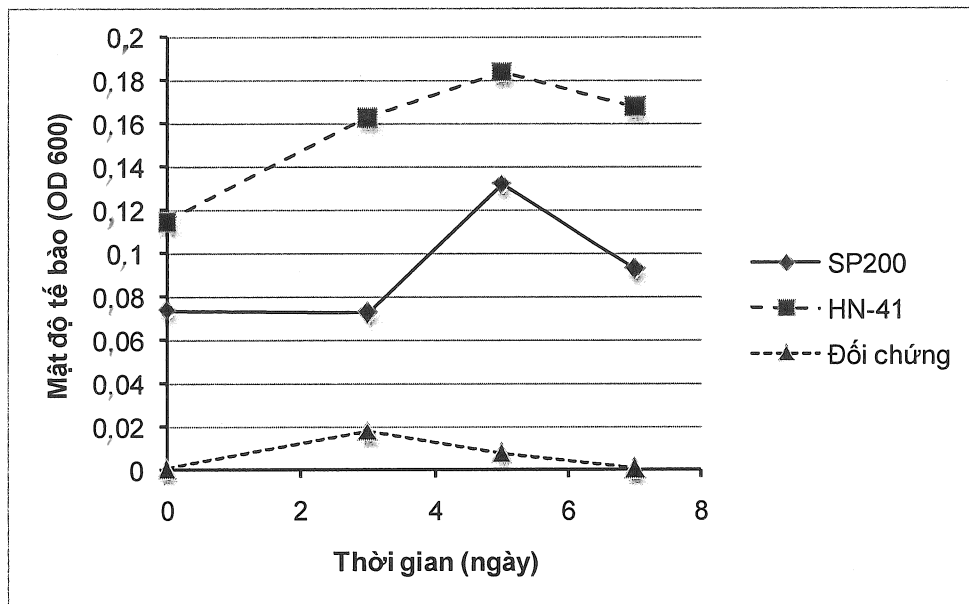


A

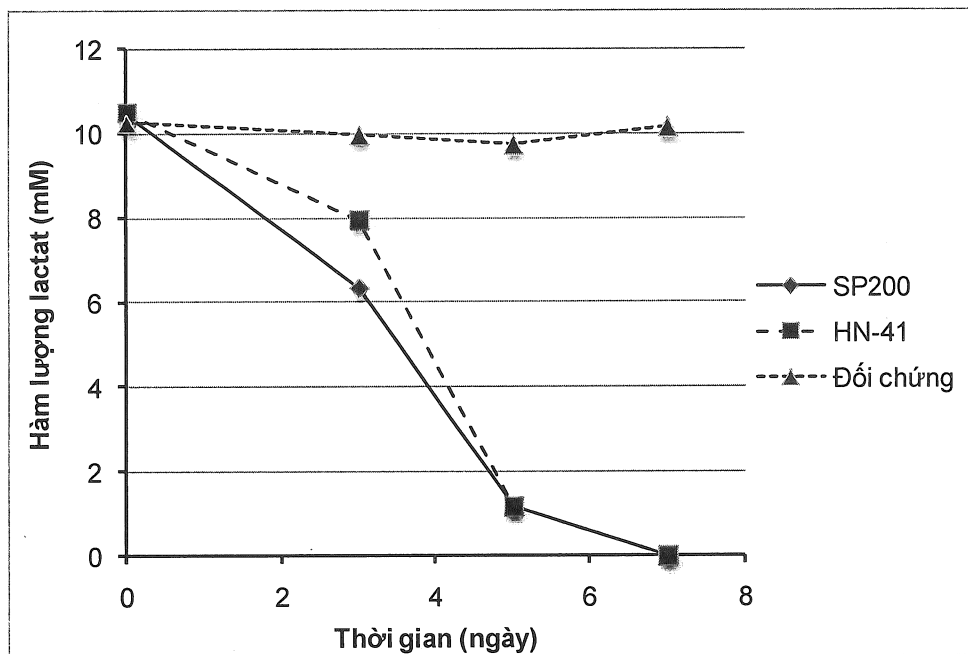


B

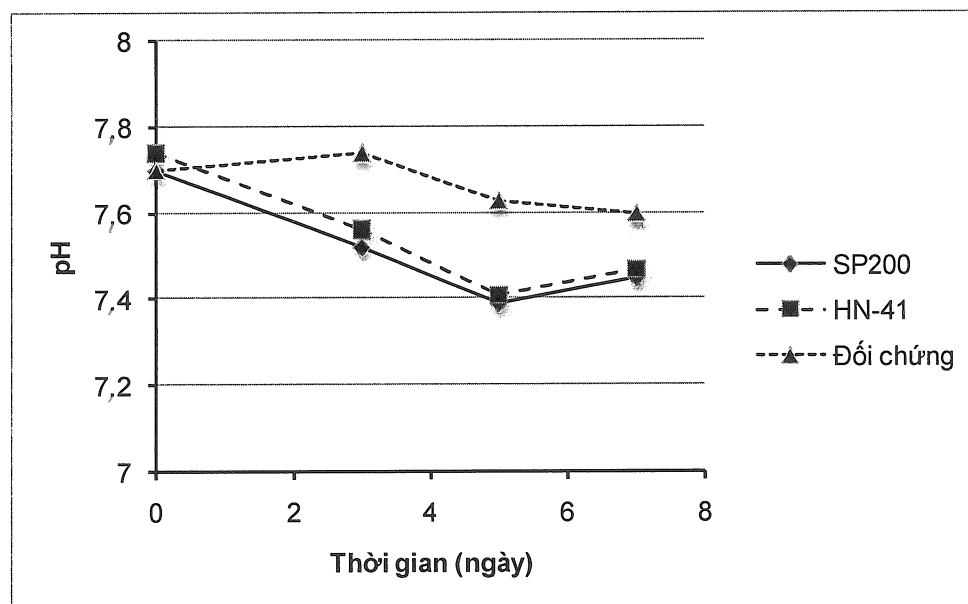
Hình 1



Hình 2

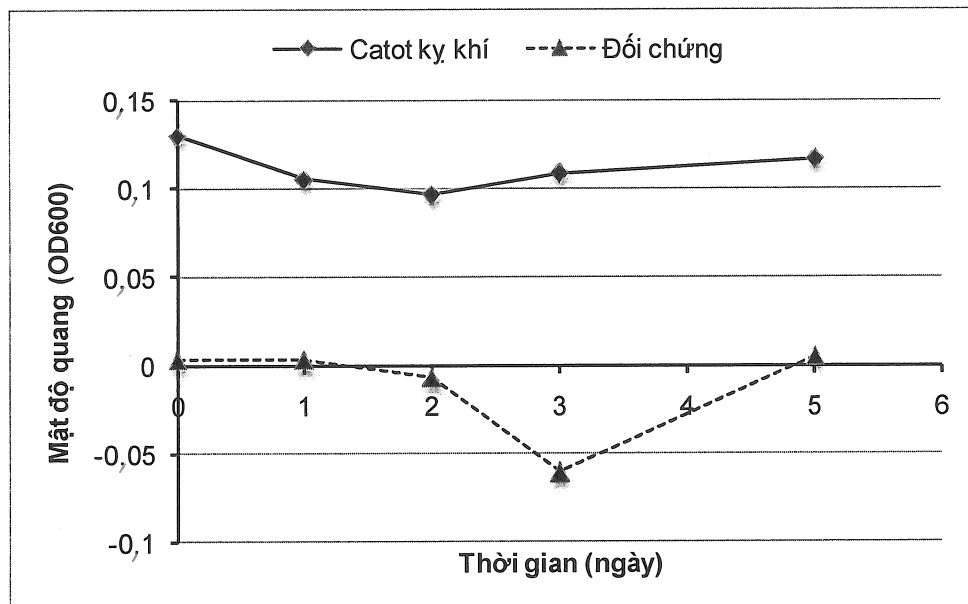


A

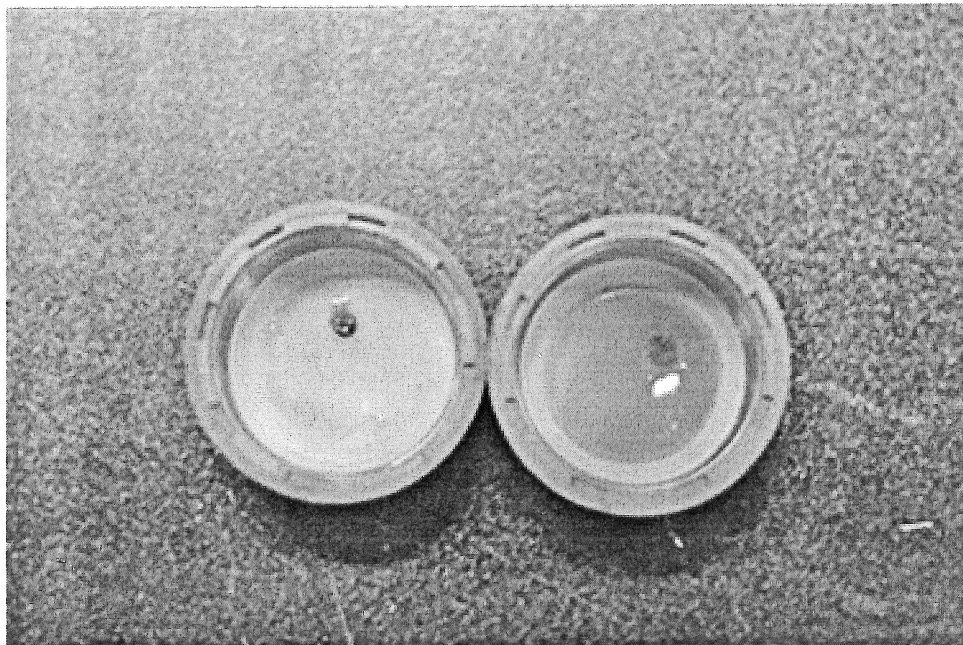


B

Hình 3

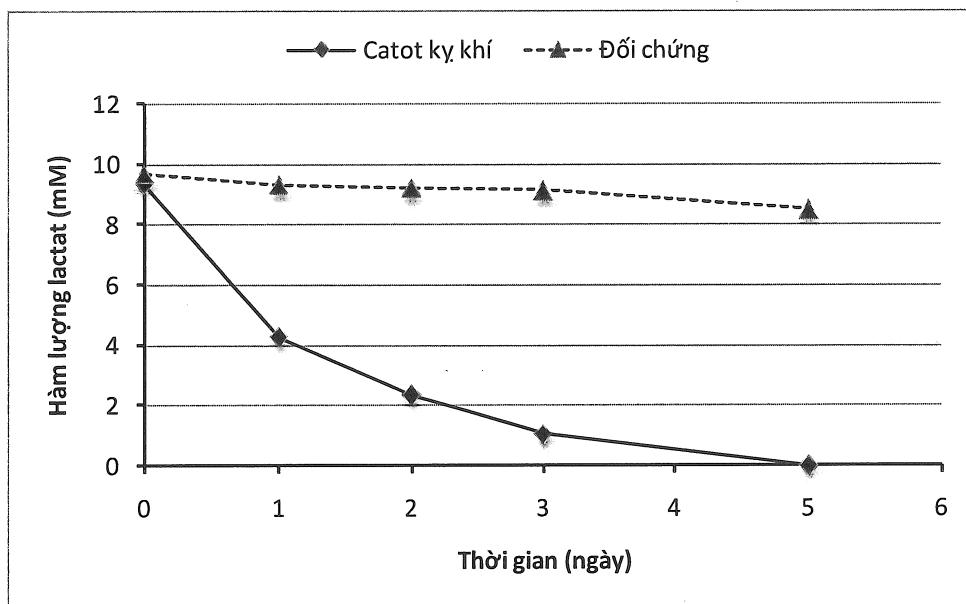


A

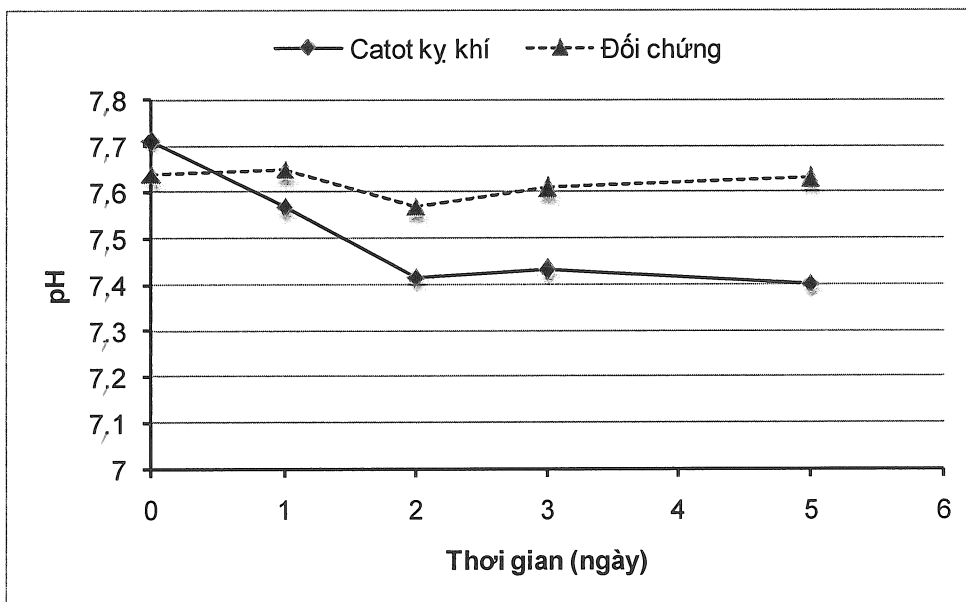


B

Hình 4

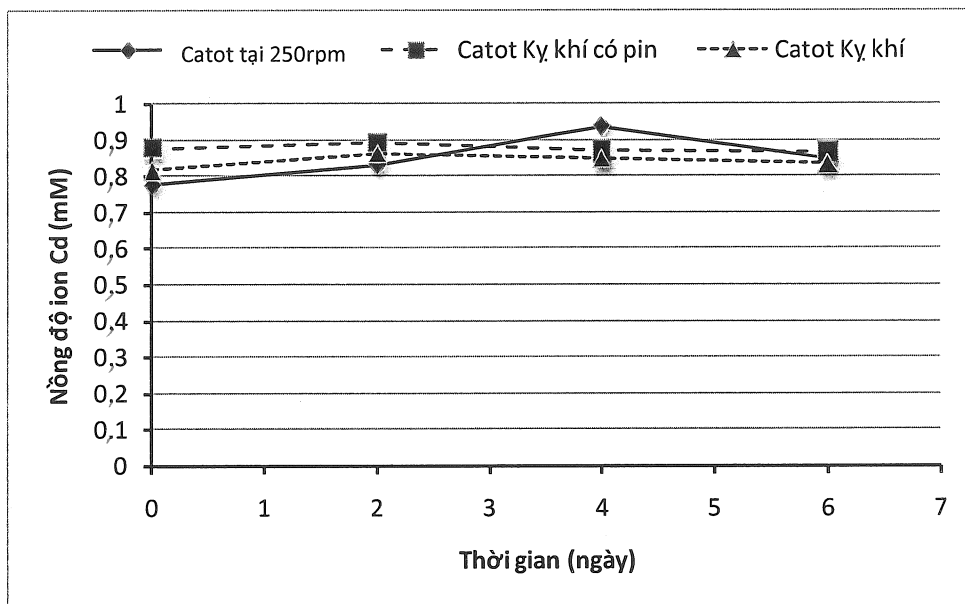


A

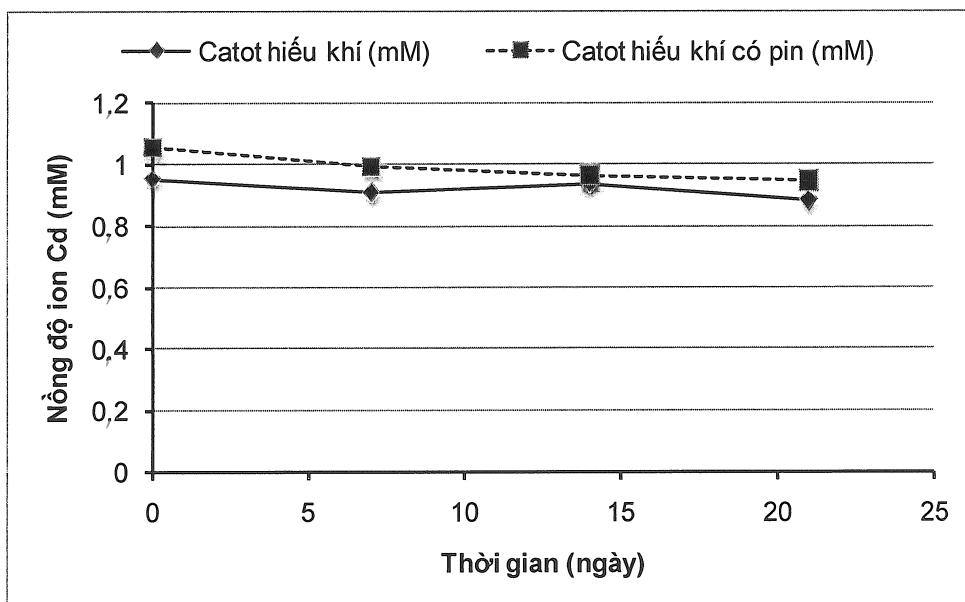


B

Hình 5

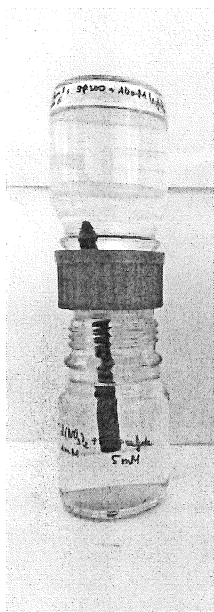


A

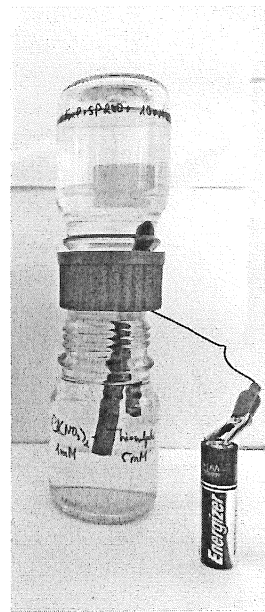


B

Hình 6

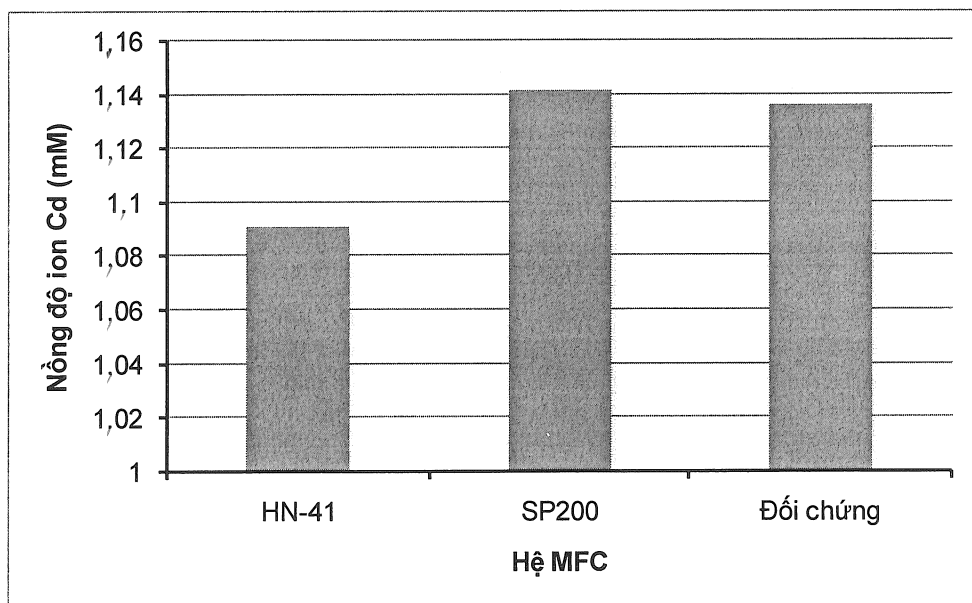


A

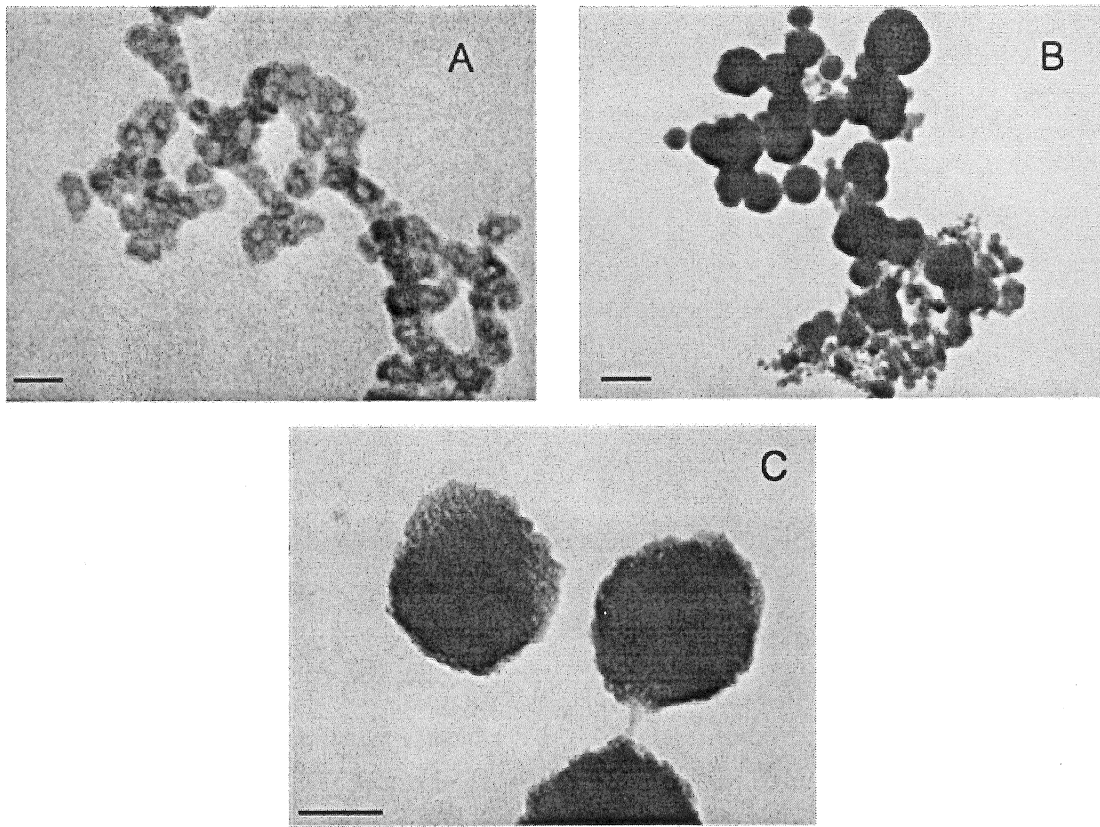


B

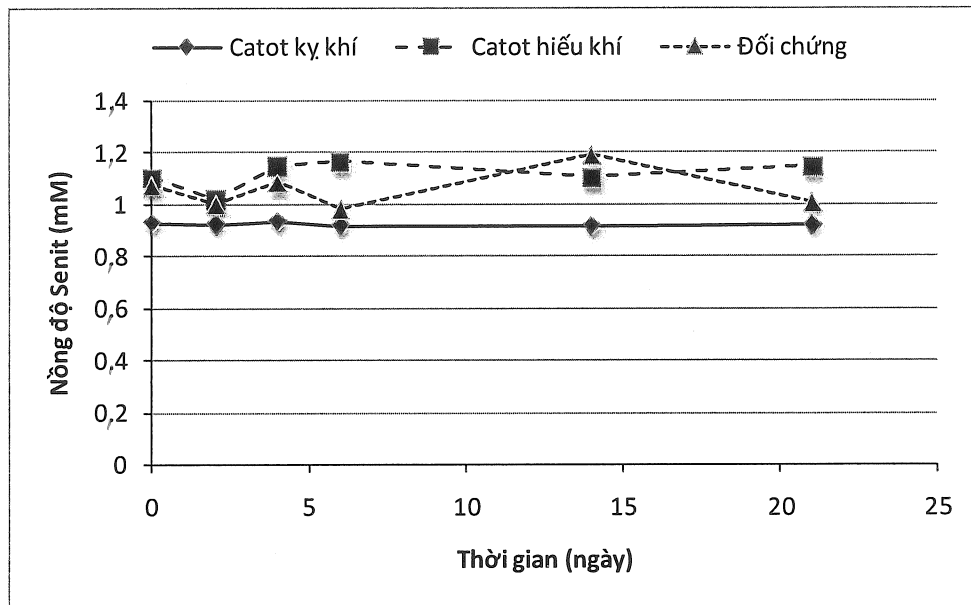
Hình 7



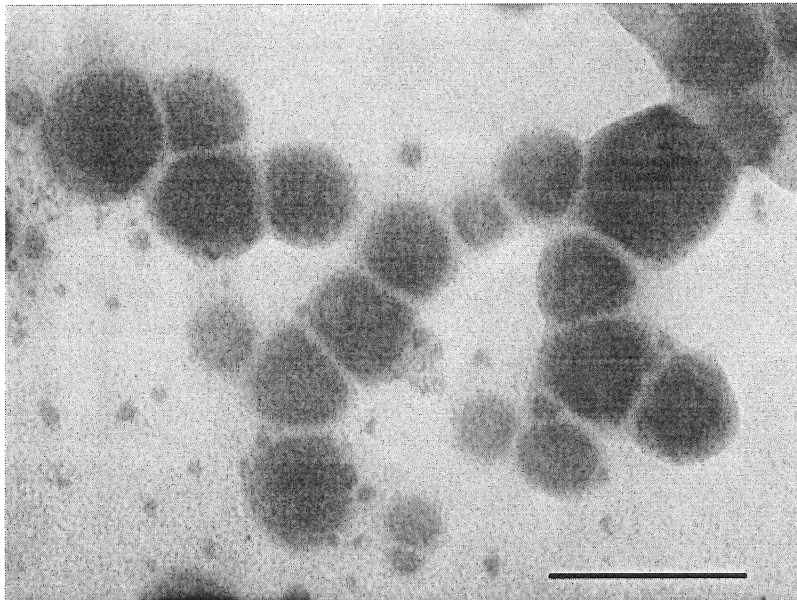
Hình 8



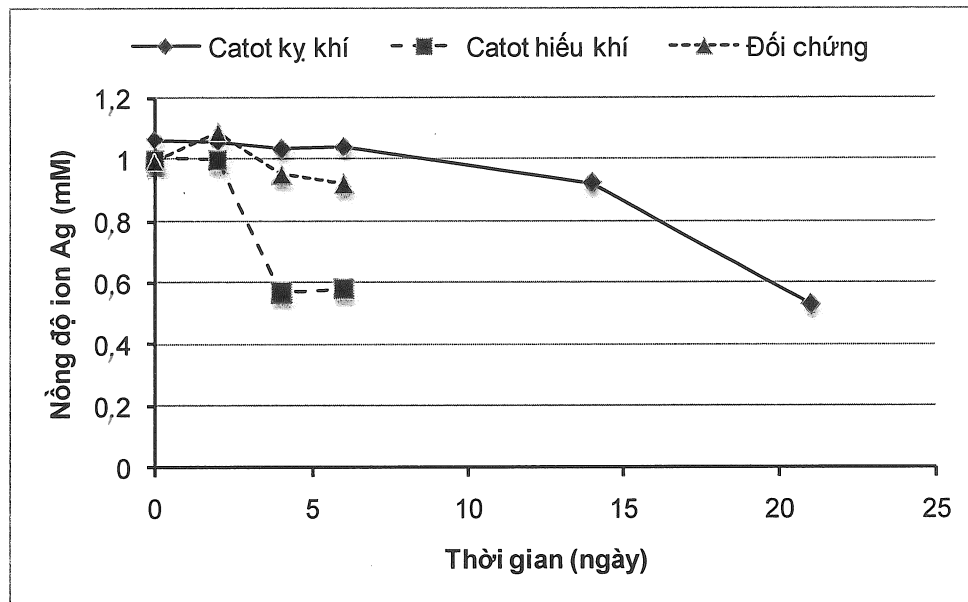
Hình 9



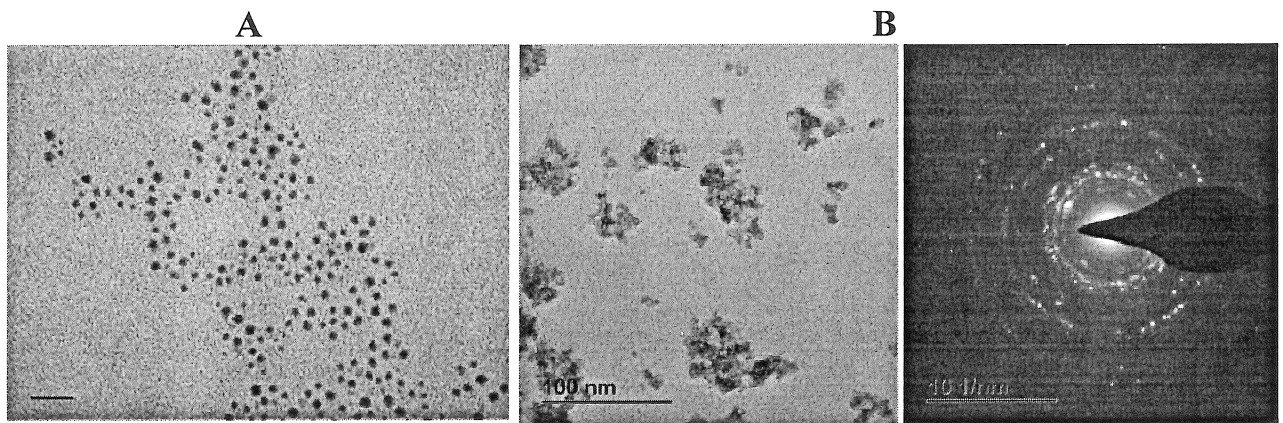
Hình 10



Hình 11



Hình 12



Hình 13