

ÖZET
GÖZENEKLİ TABAKALAR

5 Bir karışım oluşturmak üzere, bir birinci yayılım ortamında yayılmış olan bir matris malzemesi içeren bir matris materyal yayılımının ikinci bir yayılım ortamında mikroorganizmalar içeren bir mikroorganizma yayılımı ile karıştırılmasını içeren bir gözenekli tabaka hazırlama yöntemi. Birinci ve ikinci yayılım ortam matris tabakası oluşturmak için karışımdan uzaklaştırılmakta ve mikroorganizmalar gözenekli tabakayı oluşturmak için matris tabakasından ayrışmaktadır.

10

İSTEMLER

1. Bir karışım oluşturmak üzere, bir birinci yayılım ortamında yayılmış olan bir matris malzemesi içeren bir matris materyal yayılımının ikinci bir yayılım ortamında
5 mikroorganizmalar içeren bir mikroorganizma yayılımı ile karıştırılması;

birinci ve ikinci yayılım ortamının matris tabakası oluşturmak için karışımdan uzaklaştırılması ve
mikroorganizmaların gözenekli tabakayı oluşturmak için matris tabakasından
10 ayrıştırılması adımlarını içeren bir gözenekli tabaka oluşturma yöntemi.
2. Matris malzemesinin karbon içerdiği İstem 1'deki gibi bir yöntem.
3. Mikroorganizmaların bakterileri içerdiği İstem 1'deki gibi bir yöntem.
15
4. Belirtilen parçalanmanın hem kimyasal hem de ısı muameleleri içerdiği İstem 1'deki gibi bir yöntem.
5. Yayılım ortamının uzaklaştırılmasının filtreleme veya buharlaştırma işlemlerinden
20 en az birini içerdiği İstem 1'deki gibi bir yöntem.
6. Mikroorganizmaların yaklaşık 0,1 mikrometre ile 50 mikrometre arasında boyutlara sahip olduğu İstem 1'deki gibi bir yöntem.
- 25 7. Mikroorganizmaların yaklaşık 0,1 mikrometre ile 5 mikrometre arasında boyutlara sahip olduğu İstem 1'deki gibi bir yöntem.

8. Matris tabakasının mikroorganizmalar tarafından doldurulan boşluklar içerdiği ve mikroorganizmaların parçalanmasının gözenekli tabakadaki bu boşluklara gelen gözenekleri oluşturduğu İstem 1'deki gibi bir yöntem.

5 9. Mikroorganizmaların birden fazla mikroorganizma cinsi içerdiği İstem 1'deki gibi bir yöntem.

10. Birinci yayılım ortamıyla ikinci yayılım ortamının birbirlerinden farklı olduğu İstem 1'deki gibi bir yöntem.

10

11. Bir birinci yayılım ortamında yayılmış olan karbon nanotüpler içeren bir matris malzeme yayılımının bir ikinci yayılım ortamında yayılmış olan mikroorganizmalar içeren bir mikroorganizma yayılımına eklenmesi;

15 birinci ve ikinci yayılım ortamının bir karbon nanotüp tabakası oluşturmak için karışımdan uzaklaştırılması ve mikroorganizmaların karbon nanotüp tabakasını oluşturmak için gözenekli tabakadan parçalanması adımlarını içeren bir gözenekli karbon nanotüp tabakası oluşturma yöntemi.

20

12. Gözenekli tabakaların çok duvarlı karbon nanotüpleri içerdiği İstem 11'deki gibi bir yöntem.

13. Mikroorganizmaların *E. Coli*'yi içerdiği İstem 11'deki gibi bir yöntem.

25

14. Parçalanmanın ısı olarak kavurmanın ardından ağartıcı ile muameleyi içerdiği İstem 11'deki gibi bir yöntem.

15. Mikroorganizmaların yaklaşık 0,1 mikrometre ile 30 mikrometre arasında boyutlara sahip olduğu İstem 11'deki gibi bir yöntem.

5 16. Mikroorganizmaların yaklaşık 0,1 mikrometre ile 5 mikrometre arasında boyutlara sahip olduğu İstem 11'deki gibi bir yöntem.

17. Matris tabakasının mikroorganizmalar tarafından doldurulan boşluklar içerdiği ve mikroorganizmaların parçalanmasının gözenekli tabakadaki bu boşluklara gelen gözenekleri oluşturduğu İstem 11'deki gibi bir yöntem.
10

18. Birinci yayılım ortamıyla ikinci yayılım ortamının birbirlerinden farklı olduğu İstem 11'deki gibi bir yöntem.

19. Bir matris ve
15 bu matrisin içerisinde yer alan birden fazla gözenek içeren ve gözeneklerin yaklaşık 0,5 mikrometre ile yaklaşık 1 mikrometre çapa ve yaklaşık 1 mikrometre ile yaklaşık 5 mikrometre uzunluğa sahip silindirlerden oluştuğu bir gözenekli tabaka.

TARİFNAME
GÖZENEKLİ TABAKALAR

TEKNİĞİN BİLİNER DURUMU

- 5 [0001] Gözenekli yapılar, reaktantların taşınmasını kolaylaştırarak ve tepkime bölgelerinin erişilebilirliğini genişletilmiş boyutsal ölçeklerde artırarak, muhtelif sistemlere fayda sağlamaktadır. Algılayıcılar, gaz depoları, membranlar, güneç hücreleri ve pilleri gibi pratik uygulamalarda yer alan iyi bilinen gözenekli yapılar, katı bir çerçevede sıvı veya gaz akışlarını iyileştirerek ve dolayısıyla çeşitli
- 10 mühendislik sistemlerinde cihazların etkinliklerini maksimize ederek bunların performanslarını doğrudan iyileştirebilmektedir.
- [0002] Örneğin, serbestçe duran gözenekli karbon tabakalar bataryalar ve güneş hücrelerinin elektrotları, yakıt hücreleri için gaz yayılım katmanı, ayırma ortamı ve benzeri uygulamalar da dahil olmak üzere çok geniş uygulamalara sahiptir.
- 15 Birbirlerine bağlanmış olan gözenekli yapılar içerisinden tepkime bölgelerine reaktantların tedariki iyileştirilerek, tepkimenin verimi, hızlı devinime ek olarak etkili kütle taşınmasını gerektiren iletken karbon çerçeveler ile artırılabilir.
- [0003] Katı malzemelerde gözenek üretmeye yönelik yaklaşımların arasında doğrudan şablonlama yöntemi, mezo-gözeneklerden (2-50 nm) makro-gözeneklere (>
- 20 50 nm) kadar değişen gözenek çapları için homojen gözenek yapılarının ortaya çıkarılmasında kolay ve kontrol edilebilir bir rota sağlamaktadır. Doğrudan şablonlama yönteminde iki genel adım yer almaktadır: önceden yer alan şablonlar ve alakalı malzemelerin etkileşimi ve gözenekleri yaratmak üzere şablonun uzaklaştırılması. Dolayısıyla, önceden oluşturulmuş şablonlar kimyasal olarak matris
- 25 malzemeleriyle tepkimeye girmemeli, kolay uzaklaştırılabilir olmalı ve seri üretim için maliyet etkin olmalıdır.
- [0004] Şablon malzemelerinin pahalı olabilmeleri ve uzaklaştırılmalarının zor olabilmesi sebebiyle, doğrudan şablonlama yöntemleri çoğunlukla büyük ölçekli cihazların üretimini engelleyici niteliktedir. Ek olarak, polimer bağlayıcılar genellikle

gözenekli yapıları serbestçe durabildikleri yapıda tutmak için kullanılabilmektedir, ancak bu polimer bağlayıcılar elektrolitlerdeki ölü kütleyi artırabilmekte ve cihazın işlemesi sırasında yan tepkimelere sebep olabilmektedir. Ek olarak, silika, polimer boncukları (örneğin kauçuk) veya alüminyum oksit gibi mevcutta erişilebilir olan

5 gözenek üreticilerinin, karmaşık sentez süreçleri ve yüksek malzeme maliyetleri nedeniyle, pratik uygulamaları için büyük ölçeklere geçişte kısıtları bulunmaktadır.

ÖZET

[0005] Bir açıdan, mevcut açıklama, bir karışım oluşturmak üzere, bir birinci yayılım ortamında yayılmış olan bir matris malzemesi içeren bir matris materyal yayılımının

10 ikinci bir yayılım ortamında mikroorganizmalar içeren bir mikroorganizma yayılımı ile karıştırılmasını içeren bir gözenekli tabaka hazırlama yöntemine yöneliktir.

Birinci ve ikinci yayılım ortam matris tabakası oluşturmak için karışımdan uzaklaştırılmakta ve mikroorganizmalar gözenekli tabakayı oluşturmak için matris

15 tabakasından ayrışmaktadır.

[0006] Bir diğer açıdan, mevcut açıklama, bir karışım oluşturmak üzere, bir birinci yayılım ortamında yayılmış olan karbon nanotüpler içeren bir matris materyal yayılımının ikinci bir yayılım ortamında mikroorganizmalar içeren bir mikroorganizma yayılımına eklenmesini; bir karbon nanotüp tabakası üretmek üzere

20 birinci ve ikinci yayılım ortamının uzaklaştırılmasını ve gözenekli tabakayı üretmek üzere mikroorganizmaların karbon nanotüp tabakalarından ayrışmasını içeren bir karbon nanotüp gözenekli tabakasını hazırlama yöntemine yöneliktir.

[0007] Diğer bir açıdan, mevcut açıklama, bir matris içeren ve bu matrisin içerisinde birden fazla gözeneklerin yer aldığı, gözeneklerin yaklaşık 0,5 mikrometre ile

25 yaklaşık 1 mikrometre çapa ve yaklaşık 1 mikrometre ile yaklaşık 5 mikrometre uzunluğa sahip gözeneklerden oluştuğu bir gözenekli tabakaya yöneliktir.

[0008] Bir veya daha fazla örneğin detayları ekli resimlerde ve aşağıdaki açıklamalarda ifade edilmektedir. Açıklamanın diğer özellikleri, amaçları ve avantajları bu açıklamalardan, çizimlerden ve istemlerden rahatça anlaşılabilir.

ŞEKİLLERİN KISA AÇIKLAMASI

- [0009] Şekil 1 Birçok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) film için *E. Coli* aracılığıyla gözenek oluşturulmasının örnek bir şematik gösterimidir.
- 5 [0010] ŞEKİL 2 Mikroorganizmalar ve matris malzemelerinden bir gözenekli tabaka oluşturulması için bir yöntemin bir akış şemasıdır.
- [0011] ŞEKİL 3 Mikroorganizmalar ve karbon nano tüplerden bir gözenekli karbon nanotüp (CNT) tabakası oluşturulması için bir yöntemin bir akış şemasıdır.
- [0012] ŞEKİL 4 Bir MWCNT-*E. Coli* film üretimi yöntemi için örnek bir şematik
10 gösterimdir.
- [0013] Şekil 5A-5F Farklı kimyasallarla işlenen *E. Coli* çözeltilerinin örnek optik mikroskop görüntüleridir.
- [0014] Şekil 6A-6D Çeşitli kimyasal ve ısı işlemlere maruz bırakılmış MWCNT-*E. Coli* filmlerinin örnek taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleridir.
- 15 [0015] Şekil 6E-6F Şekil 6A-6D'de belirtilen işlemlerin ardından elde edilen MWCNT ve MWCNT-*E. Coli* filmlerinin XPS ve Raman analizlerinin örnek grafikleridir.
- [0016] Şekil 7A-7D Farklı gözenek şekillerine ve gözenekliliğe sahip MWCNT filmlerinin örnek SEM görüntüleridir.
- 20 [0017] Şekil 8A-8F Bir MWCNT filminin ve bir MWCNT-*E-Coli* filminin batarya boşaldıktan sonraki örnek SEM görüntüleridir.
- [0018] Şekil 9A MWCNT ve MWCNT-*E. Coli* filmlerinin birinci Li-Oksijen batarya galvanostatik döngü profilinin grafiğidir.
- [0019] Şekil 9B Farklı gözenekliliğe sahip olan MWCNT tabanlı elektrotların oksijen
25 geri kazanımı oranının bir grafiğidir.

BULUŞUN AYRINTILI AÇIKLAMASI

[0020] Genel olarak, bu açıklama, gözenekli tabakalardaki gözeneklerin oluşturulması için mikroorganizmaların gözenek şablonlama malzemesi olarak

kullanılmasını tanımlamaktadır. Mikroorganizmalar ve matris malzemeleri, birbirleriyle aynı veya birbirlerinden farklı olabilen birinci ve ikinci yayılım ortamına yayılmaktadır. Yayılım ortamı, mikroorganizmalar tarafından doldurulan açıklık veya boşluklara sahip bir matris tabakası oluşturmak için uzaklaştırılmaktadır.

- 5 Mikroorganizmalar, matrisin içerisinde bulunan ve daha önce mikroorganizmalar tarafından doldurulmuş olan boşluklarda gözeneklerin oluşturulabilmesi için, matris tabakasından termal veya kimyasal işlemler ile uzaklaştırılabilmektedir.

Mikroorganizmaların seçimi ve yetiştirilmesi, önceden belirlenmiş gözenek boyutlarına, şekillerine ve yoğunluklarına sahip matris tabakalarının üretilmesi için kontrol edilebilmektedir. Bu teknik gözenekli tabakaların basit, düşük maliyetli ve bağlayıcı kullanılmadan, çeşitli uygulamalar için seri üretimde kullanılabilen bir üretim yöntemi olarak kullanılabilmektedir.

- [0021] Şekil 1 Birçok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) film için mikroorganizmalar yayılarak, *E. Coli* ve çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak gözenek oluşturulmasının örnek bir şematik gösterimidir. Belirli gözenek özellikleri için yetiştirilen veya seçilen *E. Coli* birçok duvarlı karbon nanotüp filmin içerisinde mevcut olabilmektedir. *E. Coli* çok duvarlı karbon nanotüpleri tarafından oluşturulan bir matris tabakası için bir gözenek şablonu olarak davranmaktadır. *E. Coli*, bir gözenekli karbon nanotüp film oluşturmak üzere parçalanabilmektedir. Genelde mikroorganizmalar, tabaka sistemlerinde gözenek tabakalarının seçimi için kullanılanlarla aynı seçim kriterlerinin birçoğu kullanılarak seçilebilmektedir. Ancak, mikroorganizmaların üretilmeleri daha ucuz, uzaklaştırılmaları daha kolay olabilmektedir ve mikroorganizmalar daha homojen ve çevreye daha yararlı olabilmektedir. Mikroorganizmalar görece düşük parçalanma sıcaklığına sahiptir ve tipik olarak, geleneksel gözenek şablonlarına göre daha ucuzdur.

[0022] Şekil 2 mikroorganizmalar ve matris malzemelerinden bir gözenekli tabaka oluşturulması için bir yöntemin bir akış şemasıdır. Bir matris malzeme yayılımı 210. adımdaki gibi hazırlanabilmektedir. Matris materyal yayılımı bir yayılım ortamı içerisinde yayılmış olan bir veya birden fazla matris malzemesi içerebilmektedir.

Matris malzemeleri yayılma ortamı içerisine yayılma ve yayılma ortamı uzaklaştırıldığında bir matris oluşturma yeteneği olan herhangi bir malzeme olabilmektedir. Matris malzemeleri mikroorganizmalarla karıştırıldıklarında ortam içerisinde kararlı bir şekilde yayılmış olabilmektedir. Kullanılabilecek olan çeşitli matris malzemeleri bu malzemeleri içermektedir ama bunlarla sınırlı değildir: karbon nanotüp ve grafen tabakaları gibi nano yapılar; seramikler, metaller ve polimerler. Bazı örneklerde birden fazla matris malzemesi kullanılabilmektedir. Örneğin, polimerler ve karbon nanotüpler, gözenekli bir kompozit üretmek üzere kullanılabilmektedir.

- 10 **[0023]** Bir mikroorganizma yayılımı hazırlanabilmektedir. Bu mikroorganizma yayılımı, bir yayılım ortamı içerisine yayılmış olan mikroorganizmaları içerebilmektedir. Mikroorganizmalar yayılma ortamı içerisine yayılma ve matris malzemeleri tarafından oluşturulan bir matris tabakasında, bulundukları yerde parçalanma yeteneği olan herhangi bir mikroorganizmayı içerebilmektedir. Bazı örneklerde, mikroorganizma çözeltilisinin hazırlanması, mikroorganizmaların bir büyüme çözeltilisi içerisinde yayılmasını ve mikroorganizmaların istenilen boyutta ve şekilde büyütülmesini içerebilmektedir. Bazı uygulamalarda, mikroorganizmalar çevresel olarak yararlı ve şekil olarak homojen olabilmektedir. Kullanılabilecek olan mikroorganizmalar *E. Coli* ve *S. Epi* gibi bakterileri, prokaryot veya diyatomeleleri de içermek üzere tek hücreli ökaryot organizmaları içermektedir ancak bunlarla sınırlı değildir.

- 25 **[0024]** Bazı örneklerde bu bir veya daha fazla mikroorganizma belirli bir gözenek boyutu, şekli veya bunların kombinasyonlarını üretmek üzere yetiştirilebilmekte veya seçilebilmektedir. Bazı mikroorganizmaların şekilleri belirli gözenek şekilleri ile sonuçlanmaktadır, örneğin, silindirik *E. Coli* ile silindirik gözenekler ve küresel *S. Epi* ile küresel gözenekler gibi. Bazı örneklerde farklı şekillere sahip olan iki veya daha fazla mikroorganizma kullanılabilmektedir. Ek olarak, arzu edilen hacmi her bir hücrenin hacminden daha büyük olan gözenekler için grup yapılandırmasına sahip olan mikroorganizmalar seçilebilmektedir. Örnek olarak, uzaklaştırılmasının

ardından büyük yüzey alanına sahip uzun gözenekler ile ilişkilenebilen uzun zincirler oluşturabilmek için strepto-bakteriler kullanılabilmektedir. Bazı uygulamalarda, mantar gibi organizmalar kullanılabilmektedir. Seçilebilecek olan şekiller ve yapılandırmalar, küresel, çubuk şekilli, spiral şekilli, bombeli, çiftlenmiş, gruplu ve

5 zincirleme bağlı olabilmektedir ancak bunlarla sınırlı değildir.

[0025] Bazı örneklerde bu bir veya daha fazla mikroorganizma belirli bir boyuta sahip gözenekleri oluşturmak üzere yetiştirilebilmekte veya seçilebilmektedir. Belirli mikroorganizma boyutları önceden seçilmiş gözenek boyutları ile ilişkilendirilebilmektedir, mesela, 1 ila 2 mikrometre arasındaki bir çapa ve 1 ila 5

10 mikrometre arasındaki bir uzunluğa sahip olan gözenekler için *E. Coli* kullanılabilmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi, hücrelerin farklı yapılandırmaları ve gruplandırmaları, mesela, yaklaşık 1 mikrometrelilik boyutunun katları şeklindeki hacimler için kümelenmiş haldeki *S. Epi* gibi, farklı boyutlara sahip olabilmektedir. Bazı örneklerde mikroorganizmalar mikron mertebelerinde olabilmektedir ve

15 boyutları 50 nanometrenin üzerinde olan makro-gözenekler üretme yeteneğine sahip olabilmektedir. Bazı uygulamalarda mikroorganizmalar, yaklaşık 0.1 mikrometreden yaklaşık 50 mikrometreye veya yaklaşık 5 mikrometreden yaklaşık 25 mikrometreye veya yaklaşık 1 mikrometreden yaklaşık 10 mikrometreye kadar değişen ölçeklerdeki çap veya uzunluk gibi bir boyuta sahiptir. Bazı uygulamalarda, sınırlayıcı olmamakla

20 birlikte, gözenekler yaklaşık 0,5 mikrometre ila yaklaşık 1 mikrometre çapa ve yaklaşık 1 mikrometre ila yaklaşık 5 mikrometre uzunluğa sahip silindirlidir.

[0026] Bazı örneklerde ortaya çıkan gözenekli tabakanın gözenekliliği mikroorganizma yayılımındaki mikroorganizmaların sayısı ile kontrol edilebilmektedir. Örnek olarak, eklenen mikroorganizma miktarları ortaya çıkan

25 gözenekli matris tabakasının gözenekliliği ile ilişkilendirilebilmektedir. Bazı örneklerde, mikroorganizmalar, tek biçimlilik, parçalanma sıcaklığı, kimyasal dayanım ve büyüme hızı gibi özellikleri de içeren, fakat bunlarla sınırlı olmayan, çeşitli diğer özellikler için de yetiştirilebilmekte veya seçilebilmektedir. Bazı örneklerde, mikroorganizmalar, matris malzemelerini işlevsel hale getirebilen bazı

malzemelerle (metaller, oksitler veya diğer inorganik malzemeler) birleştirilebilmektedir.

[0027] Matrisin malzeme yayılımında kullanılan yayılma ortamı matris malzemesini yayma yeteneğine sahip olan herhangi bir ortamı içerebilmektedir.

- 5 Mikroorganizmaların yayılımında kullanılan yayılma ortamı mikroorganizmaları yayma yeteneğine sahip olan herhangi bir ortamı içerebilmektedir. Bazı örneklerde mikroorganizmaların yayılımında kullanılan yayılma ortamı bir büyütme çözeltisi olabilmektedir. Diğer örneklerde mikroorganizmaların yayılımında kullanılan yayılma ortamı matris malzemesinin yayılma ortamı olarak kullanılan ortamın aynısı
- 10 olabilmektedir. Bazı örneklerde bir yayılma ortamı buharlaşma veya filtreleme için uzaklaştırma özellikleri göz önüne alınarak da seçilebilmektedir. Polar çözücüler, polar olmayan çözücüler ve yüzey etkin maddeleri de içeren, ancak bunlarla sınırlı olmayan, çeşitli yayılım ortamları ve bunların kombinasyonları kullanılabilir.

- [0028]** Matris malzeme yayılımı ve mikroorganizma yayılımı, 230. adımdaki gibi
- 15 hem matris malzemelerini hem de mikroorganizmaları içeren bir karışım oluşturmak üzere karıştırılabilir. Bu karışım, örneğin, eşit olarak yayılmış bir karışım yaratmak üzere karıştırılabilir. Bir matris tabakası, 240. adımdaki gibi, bu karışımdan oluşturulabilir. Bazı uygulamalarda, matris tabakası, yayılma ortamını karışımdan 241. adımdaki gibi uzaklaştıran herhangi bir mekanizma ile
- 20 oluşturulabilir. Yayılma ortamını uzaklaştırmayı sağlayan mekanizmalar filtrelemeyi ve buharlaştırmayı içerebilmektedir. Matris tabakası daha fazla işlenerek de matris tabakası oluşturulabilir. Örneğin, matris tabakası liyofilize edilmiş, çapraz bağlanmış veya polimerize edilmiş olabilmektedir. Ortaya çıkan matris tabakası, karşılık gelen bir gözenekliliğe göre dağıtılmış matris materyallerini ve
- 25 mikroorganizmaları içerebilmektedir. Bazı uygulamalarda, mikroorganizmalar matris tabakası boyunca eşit bir şekilde yayılmaktadır.

[0029] Bir gözenekli tabaka, 250. adımdaki gibi, mikroorganizmaların matris tabakasından uzaklaştırılmasıyla oluşturulabilir. Bazı uygulamalarda, gözenekli tabaka, matris tabakasında mevcut olan mikroorganizmaların 251.

- adımdaki gibi parçalanması ile oluşturulabilmektedir. Parçalanma işlemi, matris tabakasında bulunan mikroorganizmaları, matris tabakasında bulunan bu mikroorganizmaların biyolojik malzemelerinin hacmini, gözenekli matris yapısını çökertmeden, kayda değer bir şekilde azaltmak üzere parçalayan herhangi bir yöntemi kapsayabilmektedir. Örneğin, mikroorganizmalar, selülozik fiberler vasıtasıyla sağlanan destek gibi, matrise kayda değer herhangi bir yapısal destek sağlamamaları için parçalanabilmektedir. Bazı örneklerde artık biyolojik malzemeler, matris içerisinde, matrisin yapısal bütünlüğüne herhangi bir katkıda bulunmadan kalabilmektedir.
- 10 **[0030]** Mikroorganizmalar, plazma aşındırma, ozona maruz bırakma, kimyasal olarak işleme, ısı olarak işleme ve bunların kombinasyonlarını da içeren, ancak bunlarla sınırlı olmayan ve matris materyalini parçalamayan herhangi bir teknikle parçalanabilmektedir. Örneğin, mikroorganizmaların parçalanması 252. adımdaki gibi kimyasal işlemleri veya 253. adımdaki gibi ısı işlemleri içerebilmektedir.
- 15 Kimyasal işlemler matris tabakasında yer alan mikroorganizmaları öldürmek veya parçalamak üzere tasarlanmış olan herhangi bir süreci içerebilmektedir. Örneğin, kimyasal işlemler, matris tabakasına mikroorganizmaları öldürebilecek bir konsantrasyonda çamaşır suyu eklenmesini içerebilmektedir. Kullanılabilecek olan kimyasallar, etanoller, sodyum hidroksit ve çamaşır suyu gibi bazları, sülfürik asit
- 20 gibi asitleri ve kurutma ajanlarını içerebilmektedir ancak bunlarla sınırlı değildir. Isıl işlemler matris tabakasında yer alan mikroorganizmaların biyolojik malzemelerini öldürmek, tutuşturmak, yakmak veya kurutmak üzere tasarlanmış olan herhangi bir süreci içerebilmektedir. Isıl işlemler, pişirme, yakma, ısı olarak kavurma ve sıcak hava uygulanmasını içerebilir ancak bunlarla sınırlı değildir.
- 25 **[0031]** Ortaya çıkan gözenekli tabaka gözenekli bir matrise sahip olabilmektedir; burada matris malzemesi matris tabakasının yapısını sağlayabilmektedir ve gözenekler matris tabakasında daha önce mikroorganizmalar tarafından doldurulmuş olan boşluklara karşılık gelebilmektedir. Gözenekli tabakalar elektronik, filtreleme, gaz ayırma ve gaz depolamayı da içeren çok çeşitli uygulamalar için

kullanılabilmektedir. Gözenekli tabaka, ince filmler, kaplamalar ve membranlar gibi çok çeşitli yapılandırmalara sahip olabilmektedir.

[0032] Şekil 3 mikroorganizmalar ve çok duvarlı karbon nanotüplerden (MWCNT) bir gözenekli tabaka oluşturulması için bir yöntemin bir akış şemasıdır. Bir karbon nanotüp yayılımı 310. adımdaki gibi hazırlanabilmektedir. Karbon nanotüp yayılımının hazırlanması bir yüzey etkin maddenin eklenmesini ve kümeleşmeyi önlemek amacıyla karbon nanotüp yayılımının selenlenmesini içerebilmektedir. Bir mikroorganizma çözeltisi 320. adımdaki gibi hazırlanabilmektedir. Karbon nanotüp çözeltisi ve mikroorganizma çözeltisi, 330. adımdaki gibi, bir karışım oluşturmak üzere karıştırılabilmektedir. Karbon nanotüp tabakası, 340. adımdaki gibi, bu karışımdan oluşturulabilmektedir. Karışım, 341. adımdaki gibi, filtrelenebilmektedir. Karışımdaki yayılım ortamı bir filtre içerisinden geçirilerek filtrelenebilmektedir ve böylelikle çok duvarlı karbon nanotüpleri ve mikroorganizmaları içeren bir kuru filtre çamuru elde edilmektedir. Gözenekli karbon nanotüp tabaka, mikroorganizmaların 251. adımdaki gibi parçalanmasıyla, 350. adımdaki gibi oluşturulabilmektedir. Bu parçalanma 352. adımdaki gibi kimyasal işlemlerle ve/veya 354. adımdaki gibi ısıtma işlemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Karbon nanotüp tabaka, 353. adımdaki gibi karbon nanotüp tabakanın liyofilize edilmesiyle de elde edilebilmektedir.

ÖRNEKLER

[0033] Örnek 1: MWCNT-*E. Coli* Film üretimi

[0034] Şekil 4 Bir MWCNT-*E. Coli* karışımının hazırlanması, karışımın filtrelenmesi ve *E. Coli*'nin MWCNT-*E. Coli* filmini oluşturmak üzere parçalanması işlemlerini içeren MWCNT-*E. Coli* film üretim yöntemi için bir örnek şematiktir.

[0035] MWCNT-*E. Coli* karışımını hazırlamak için *E. Coli* (Serotip O6, Biyotip 1 *E. Coli*, ATCC'nin ATCC 23922 ticari ismiyle bulunabilmektedir), *E. Coli* yayılımının gecelik kültürün on kere seyreltilmesiyle, tripsin enzimi ile üretilmiş soya besiyeri (TSB) ortamı içerisinde 37 °C'de 16 saat büyütülmüştür. *E. Coli* yayılımı bir diyaliz tüpü selüloz membranı (Sigma Aldrich'in D9652-100FT ticari ismiyle bulunabilmektedir) içerisinde dağıtılmış ve bir diyaliz edilmiş *E. Coli* yayılımını oluşturmak için gece boyunca deiyonize (DI) su içerisinde diyaliz edilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) tozu (12 mg, >%95, OD 15±5 nm, Uzunluk 5-20µm, NanoLab Inc'den bulunabilmektedir), bir MWCNT yayılımı oluşturmak üzere 0,48 ml (%2,5 (w/v)) sodyum dodecylbenzen sülfonat (NaDBS, Sigma Aldrich'ten bulunabilmektedir) çözeltisi (yüzey etkin olarak) ve 13,47 ml deiyonize su ile yayılmıştır. MWCNT yayılımı bir sonda (Model: 102C, Branson'dan bulunabilmektedir) ile bir buz banyosunda 40 dakika selenlenmektedir ve kalan MWCNT topakları 4000 rpm'de 20 dakika santifüjlenerek toplanmaktadır. MWCNT ve diyaliz edilmiş *E. Coli* yayılımları daha sonra, bir MWCNT-*E. Coli* karışımı oluşturmak üzere, oda sıcaklığında, 2 saat boyunca, bir manyetik karıştırıcı kullanılarak, 200 rpm'de birbirleri ile karıştırılmaktadır.

[0036] MWCNT-*E. Coli* karışımını filtrelemek için, bir filtrelenmiş MWCNT-*E. Coli* karışımı oluşturmak üzere, MWCNT-*E. Coli* karışımı bir anodisk membran (Çap 47 mm, Gözenek Çapı 0,2 µm, Whatman'dan temin edilebilmektedir) kullanılarak vakumla filtrelenmiştir. Filtrelenmiş olan MWCNT-*E. Coli* karışımı membranla birlikte öncelikle %10'luk (v/v) ağartıcı çözeltisine 15 dakika boyunca

bastırılmaktadır ve daha sonrasında ise durgun deiyonize suda gece boyunca durulanmaktadır.

[0037] Filtrelenmiş olan MWCNT-*E. Coli* karışımı membrandan deiyonize su içerisinde ayrılmaktadır ve daha sonra üç boyutlu birbirlerine bağlı yapıları korumak ve bir MWCNT-*E. Coli* film oluşturmak üzere, liyofilize edilerek kurutulmaktadır (Labconco Freeze Dry System, Model: Freezone® 4.5, Labconco Inc'den temin edilebilmektedir). Elde edilen MWCNT-*E. Coli* filmi, artık *E. Coli*'yi uzaklaştırmak üzere, özel olarak üretilmiş bir quartz tüplü ocak içerisinde 3 saat boyunca 300 sccm N₂ akışı altında 400 °C'de ısıtılma işleminden geçirilmektedir.

10

[0038] Örnek 2: *E. Coli* Kimyasal Muamele

[0039] Bazı örneklerde, bir gözenekli tabaka oluşturulurken mikroorganizmaların uzaklaştırılmak için parçalanmasında kimyasallar kullanılabilir. Şekiller 5A-5F Farklı kimyasallarla muamele edilen *E. Coli* çözeltilerinin örnek optik mikroskop görüntüleridir. Bir *E. Coli* çözeltilisinin (200 µl içerisinde ~8.44 × 10¹⁰ hücre) parçalanması bunun baz (NaOH, 1 M, 600 µl; Şekil 5A'ya bakınız), yüzey etkin madde (NaDBS, % 2.5 w/v, 600 µl; Şekil 5B'ye bakınız), asit (H₂SO₄ (% 20 v/v) veya HCl (% 15 v/v), 600 µl; sırasıyla Şekil 5C ve Şekil 5D'ye bakınız), ağartıcı (% 10 v/v , 600 µl; Şekil 5E'ye bakınız) veya etanol (200 derece, 600 µl; Şekil 5F'ye bakınız) gibi çeşitli kimyasallar içerisinde iki saat boyunca kuluçkaya yatırılması ve optik mikroskop altında incelenmesi ile araştırılmaktadır.

[0040] Şekil 5A-5F'deki optik mikroskop görüntülerinden de görüldüğü gibi, *E. Coli*'nin en etkin şekilde parçalanması, bu örneklerde kullanılan diğer çözücülerle karşılaştırıldığında, ağartıcı çözeltileriyle (Şekil 5E) sağlanmaktadır.

[0041] Şekiller 6A-6D çeşitli kimyasal ve ısıtılma işlemlere maruz bırakılmış MWCNT-*E. Coli* filmlerinin örnek taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleridir. *E. Coli*'nin uzaklaştırılması adımıyla kullanılacak olan çeşitli çözücülerin ön değerlendirmelerinin yapılmasının ardından, MWCNT-*E. Coli* filmleri 400 ml ağartıcı (%10 v/v, 1 saat), NaOH (1 M, 1 saat) ve etanol (200 Derece, 2 saat) /H₂SO₄

(%20 v/v %, 1 h) çözücülerine batırılmış ve ardından 400 °C'de 3 saat boyunca N₂ altında ısı ile muamele edilmiştir. *E. Coli*'nin ısı ve kimyasal muamelelerle parçalanması, taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında değerlendirilmiştir.

Yalnızca ısı muamele yapıldığında *E. Coli* artıklarının birçoğu MWCNT-*E. Coli* filmlerinde kalmaktadır, bu da Şekil 6A'da görülebilmektedir.

[0042] Seçilen uzaklaştırıcı çözücüler arasında, ağartıcı çözeltilerinde kuluçkaya yatırılmış olan MWCNT-*E. Coli* filmleri, ısı işleminden sonra (Şekil 6D) daha iyi *E. Coli* uzaklaştırma performansı göstermektedir, bu esnada NaOH ve etanol/H₂SO₄ çözücüler (sırasıyla Şekil 6B ve 6C) *E. Coli*'nin parçalanmasında daha az etkin olmuşlardır. Ağartıcı çözeltisi, MWCNT'yi oksitleme potansiyeline sahip güçlü bir oksitleyici olan sodyum hipoklorit (NaI) içerdiği için MWCNT-*E. Coli* filmlerin kuluçka zamanları hücreleri eritmek üzere ayarlanmaktadır (15 dakika kuluçka), bu süre MWCNT'nin oksitlenmesinin en düşük seviyeye getirildiği bir süreyle sınırlandırılmaktadır.

[0043] MWCNT-*E. Coli* filmlerinin yüzey durumları bunların üretim süreçleri esnasında X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) ve Raman spektroskopisi kullanılarak incelenmektedir. Şekil 6E Şekil 6A-6D'deki muameleler için MWCNT ve MWCNT-*E. Coli* filmlerinin XPS analizlerinin bir grafiğidir. Her bir spektrum sabit bir yarı-doruk genişliğine (FWHM) sahip pik ters kıvrımı vasıtasıyla, CASA XPS yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. MWCNT'nin oksitlenmesini belirlemek üzere karbon bağları iki grup altında kategorize edilmiştir: (1) karbon-karbon (sp² C=C ~284.4 eV'de, sp³ C-C ~285.5 eV'de) ve (2) karbon-oksijen (C-OH, C=O, COOH, 286 eV'den daha yüksek). Her ne kadar 286 eV'den daha büyük olan büyük bir pik artması Şekil 6E'den belli olmasa da fonksiyonel grupların üretilmesi için karbon oksidasyonunun yaklaşık %8 arttığı pik analizinden anlaşılmaktadır (Tablo 1).

[0044] Şekil 6F Şekil 6A-6D'deki muameleler için MWCNT ve MWCNT-*E. Coli* filmlerinin Raman analizlerinin bir grafiğidir. MWCNT'nin *E. Coli* kullanılarak gözenekli film üretimi süreci boyunca olan kısmi (%8) parçalanması, Raman spektrumlarındaki I_G ve I_D'nin benzer pik yoğunlukları ile daha da desteklenmektedir.

D bandının CNT'nin amorf karbonlarına atfedilmiş olduğu bilinmektedir ve G bandının yeğlinliği de düzlem içerisindeki teğetsel karbon-karbon esnek bağlarından ortaya çıkmaktadır. I_G/I_D oranı 1,203'ten 1,255'e kadar değişmektedir ancak gözenekli film üretim süreci boyunca küçüktür, XPS sonuçlarındaki %8'lik karbon bağ değişimleri ile eşleşmektedir.

[0045] Aşağıdaki Tablo 1 Şekil 6E ve 6F'deki XPS ve Raman analizlerinin tablosudur.

Tablo 1

Sample	XPS	Raman		
	C=C & C-C Concentration (%)	G-band (cm^{-1})	D-band (cm^{-1})	I_G/I_D ratio
MWCNT film	88.07	1586.88	1342.37	1.239
E-MWCNT film	84.52	1586.46	1350.27	1.255
E-MWCNT film (bleach treated)	83.51	1586.90	1346.79	1.203
E-MWCNT film (bleach+heat treated)	80.4	1581.32	1347.44	1.253

Örnek 3: Gözenekliliğin ve Gözenek Şeklinin Kontrolü

[0046] Bazı örneklerde gözenekli matris yapılarının gözeneklilikleri ve gözenek şekilleri mikroorganizmaların seçimleri ve yoğunlukları üzerinden kontrol edilebilmektedir. Şekil 7A-7D farklı gözenek şekillerine ve gözenekliliğe sahip MWCNT filmlerinin örnek SEM görüntüleridir. Şekil 7A kompakt MWCNT filmin SEM görüntüsüdür. Şekil 7B küresel gözeneklere sahip bir MWCNT-*S. Epi* filmin SEM görüntüsüdür. Şekil 7C bir birinci konsantrasyonda silindirik gözeneklere sahip bir MWCNT-*E. Coli* filmin SEM görüntüsüdür. Şekil 7D bir ikinci konsantrasyonda silindirik gözeneklere sahip bir MWCNT-*E. Coli* filmin SEM görüntüsüdür. Şekil 7A'daki kompakt MWCNT filmin tersine, sırasıyla Şekil 7C/7D ve 7B'de görüldüğü gibi her bir silindirik ve küresel şekillerde üretilen mikro ölçekli gözenekler, silindirik şekline sahip bakterilerin (bu çalışmada *E. Coli* olarak isimlendirilmiştir, Serotip O6, Biyotip 1 *E. Coli*; ATCC'den ATCC 25922 ticari ismiyle bulunabilir) ve küre şekline sahip bakterilerin (bu çalışmada *S. Epi* olarak isimlendirilmiştir, *Staphylococcus*

epidermis; ATCC'den ATCC 358914 ticari ismiyle bulunabilir) gözenek şablonu olarak kullanılmasıyla üretilmiştir. Ek olarak, gözenek hacimleri (gözeneklilik) üretim sürecinde kullanılan mikroorganizmaların giriş miktarları ayarlanarak kontrol edilebilmektedir. Eklenen hücre miktarı kültür çözeltilisinin optik yoğunluğunun (OD) 600 nm'de UV spektroskopisi kullanılarak ölçülmesiyle kontrol edilmektedir. MWCNT filmin gözenek popülasyonu, *E. Coli* miktarının kontrol edilmesi ile değiştirilebilmektedir. Mesela Şekil 7C'deki gibi $\sim 2.76 \times 10^{10}$ hücre, Şekil 7D'deki gibi $\sim 8.19 \times 10^{10}$ hücre.

Örnek 4: Gözenekli MWCNT-*E. Coli* filmlerin Li-O₂ Batarya Katotları için Uygulanması

[0047] Bazı örneklerde, gözenekler mikroorganizmalar vasıtasıyla üretilen gözenekli filmler elektronik uygulamalarda kullanılabilir. Şekiller 8A-8F bataryanın deşarj olmasından sonra bir MWCNT filmin ve bir MWCNT-*E. Coli* filmin örnek SEM görüntüleridir. MWCNT filmler (Şekiller 8A-8C) ve MWCNT-*E. Coli* filmler (Şekiller 8D-8F), 3 Boyutlu gözenekli yapılarının da kullanılması amacıyla, Li-oksijen bataryalara, serbestçe duran, bağımsız katotlar olarak uygulanmıştır. Birbirlerine bağlı gözenekli yapının katot kalınlığı boyunca tepkenlerin sağlanmasına katkıda bulunduğu için Li-oksijen bataryanın deşarjının ardından deşarj ürünlerinin (Li₂O₂) homojen bir şekilde yayıldığı gözlemlenmiştir. Deşarjın ardından Li₂O₂'nin gözlemini yapabilmek için Li₂O₂'nin toroidsel büyümesi, 1M LiTFSI (lityum bis(triflorometan sulfonil)/DME (1,2-Dimetoksietan) (BASF firmasından bulunabilir) içerisinde 4000 ppm H₂O içeren elektrolitlerle incelenmiştir. Şekiller 8A ve 8C'de görüldüğü gibi toroidsel Li₂O₂ yalnızca MWCNT elektrot filmlerinin yüzeyinde gözlemlense de Şekiller 8E ve 8F'de görüldüğü gibi deşarjdan sonra E-MWCNT elektrotları kalınlıkları boyunca homojen bir toroidsel Li₂O₂ dağılımı göstermektedir.

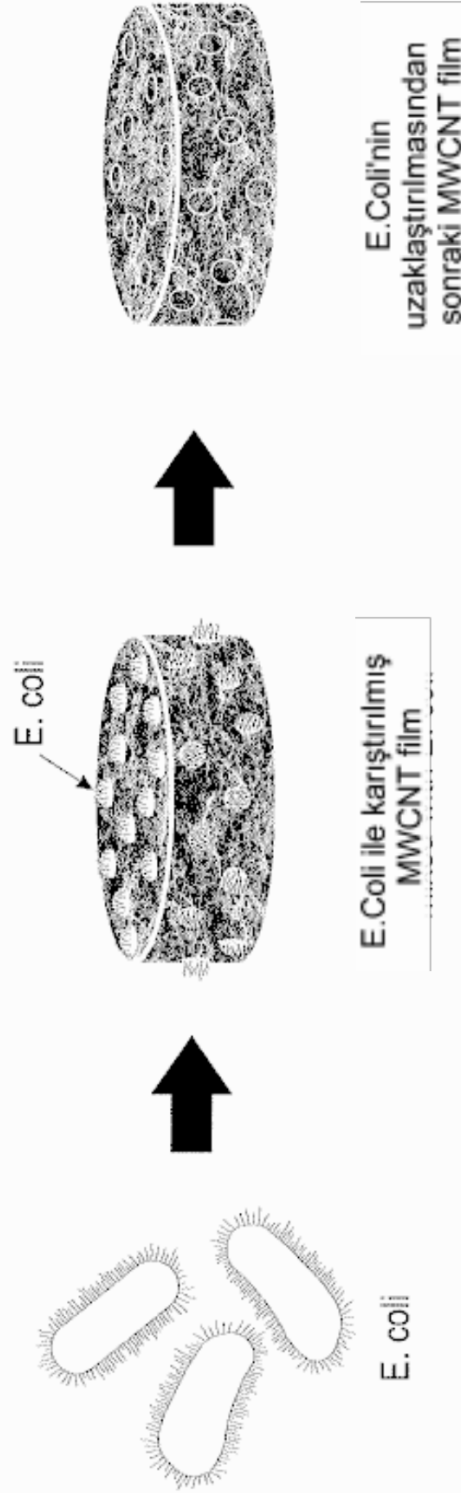
[0048] Şekil 9A Şekil 8A-8F'deki MWCNT ve MWCNT-*E. Coli* filmlerinin galvanik döngü profillerinin bir grafiğidir. Elektrotların daha iyi kullanılması, Şekil 9A'da görüldüğü gibi, bataryanın döngüleri esnasındaki aşırı potansiyelin azaltılmasına da

ayrıca katkıda bulunmaktadır. Elektrolit kararlılığını sağlayan bir işletme potansiyeli penceresinde (2.2-4.5 V vs. Li/Li⁺) MWCNT elektrotları yalnızca %54,25 Coulomb etkisi gösterirken E-MWCNT elektrotları %93,5 Coulomb etkisini yakalamaktadır.

MWCNT elektrotlarının bu zayıf yeniden şarj olma yeteneği ayrıca daha düşük

- 5 oksijen geri kazanımı oranlarını da getirmektedir (şarj esnasında üretilen oksijen gazı molekülleri ile deşarj esnasında kullanılan oksijen gazının arasındaki oran, $(O_2)_{OER}/n(O_2)_{ORR}$, %); bu diferansiyel elektrokimyasal kütle spektrometrisi (DEMS) ile ölçülmektedir. Şekil 9B Farklı gözenekliliğe sahip olan MWCNT-*E. Coli* tabanlı elektrotların oksijen geri kazanımı oranının bir grafiğidir. Maksimum oksijen geri
- 10 kazanımı oranını sağlamak üzere gözenekliliğin ayarlanmasıyla elektrotların bir Li-oksijen batarya içerisinde %70,56 geri kazanım etkinliği gösterdiği Şekil 9B'de görülebilmektedir.

[0049] Çeşitli örnekler açıklanmıştır. Bu diğer örnekler aşağıdaki istemlerin kapsamı içerisinde.



ŞEKİL 1

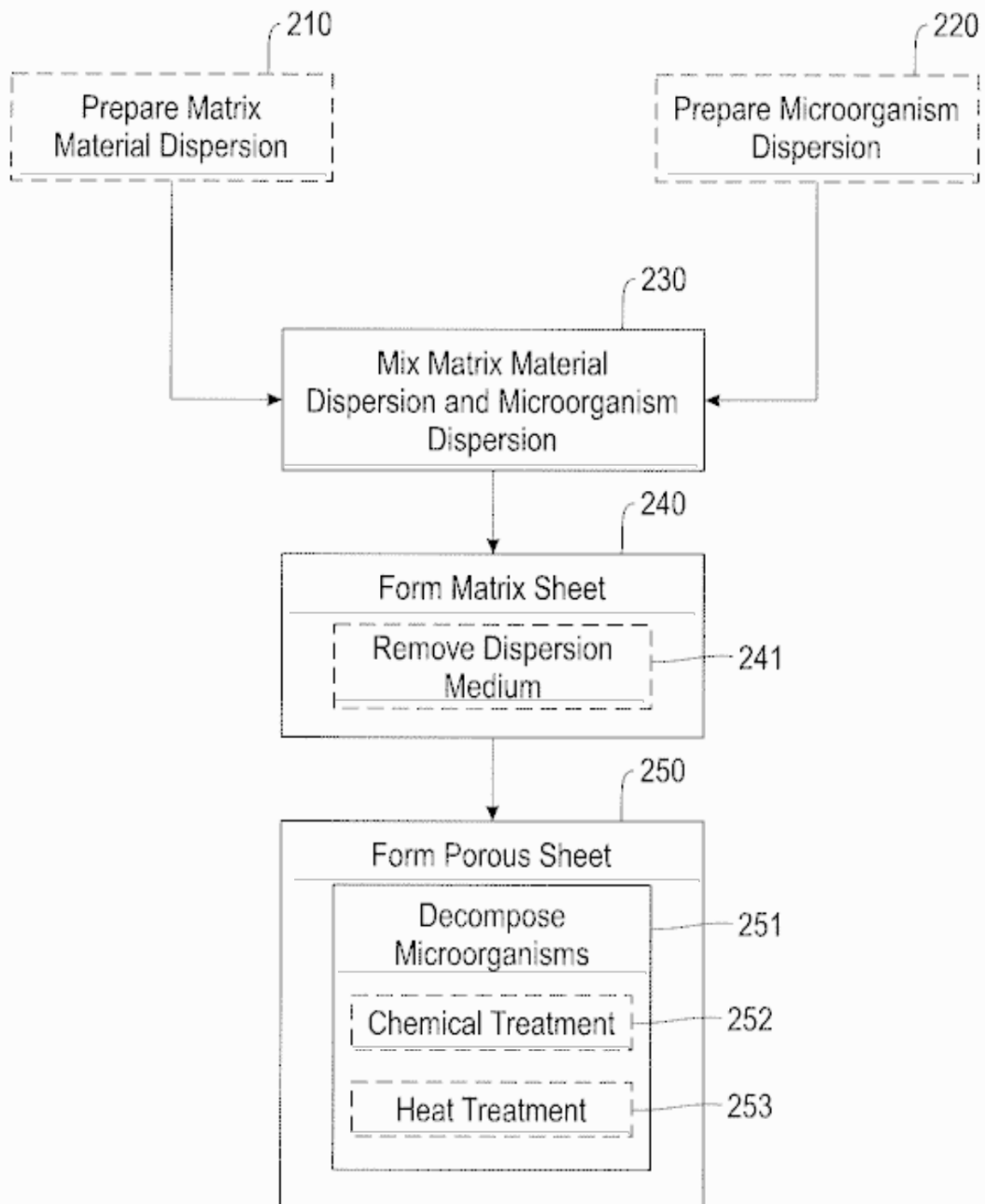


FIG. 2

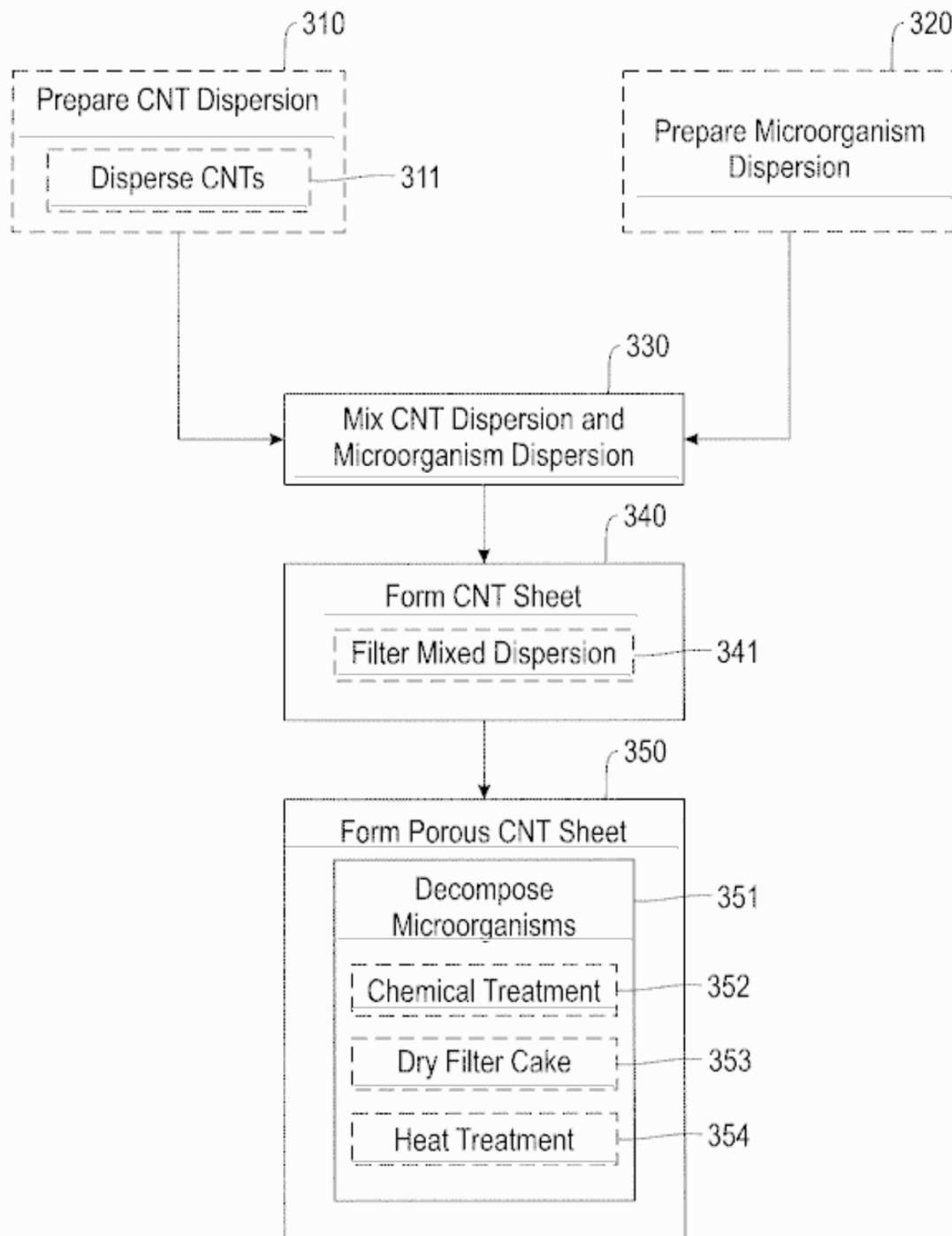
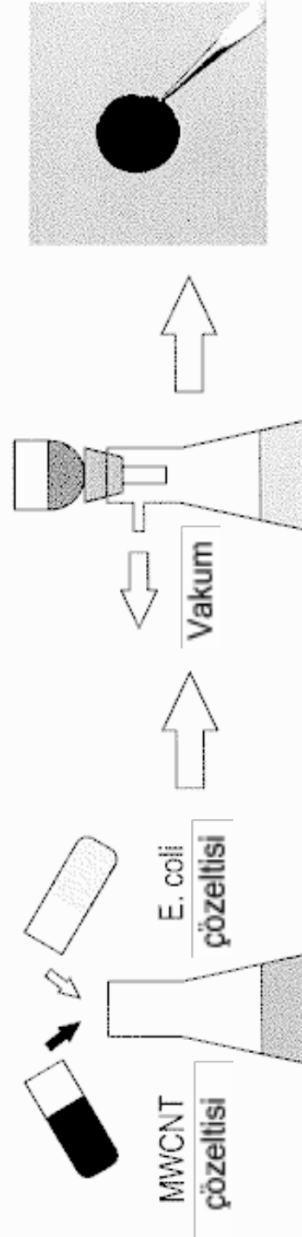


FIG. 3



Film yapmak için
karışımların filtrelenmesi

Liyofilizasyon, yıkama ve E.
Coli'nin yakılması adımları
izlenmektedir

ŞEKİL 4

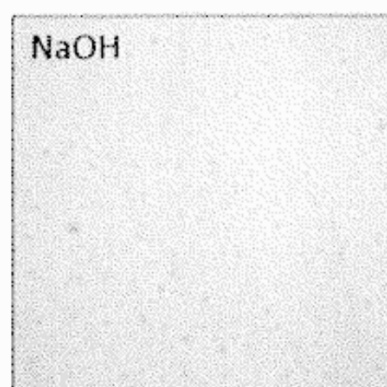


FIG. 5A

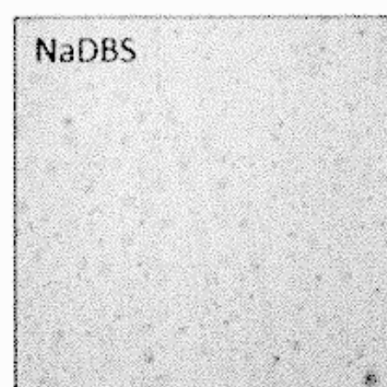


FIG. 5B

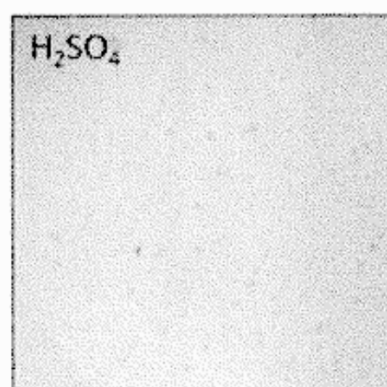


FIG. 5C

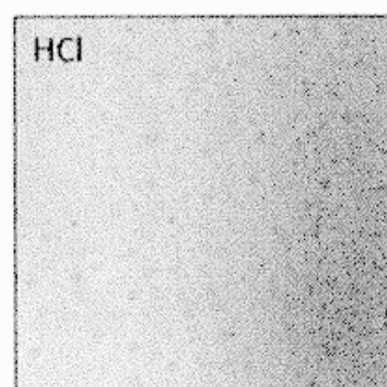


FIG. 5D

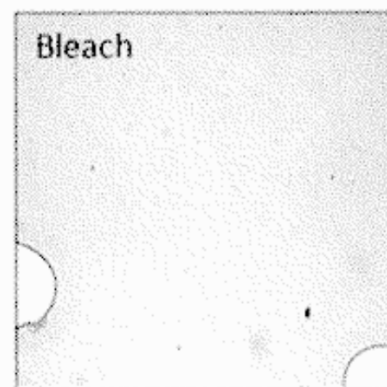


FIG. 5E

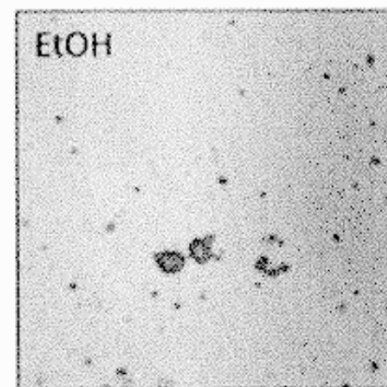


FIG. 5F

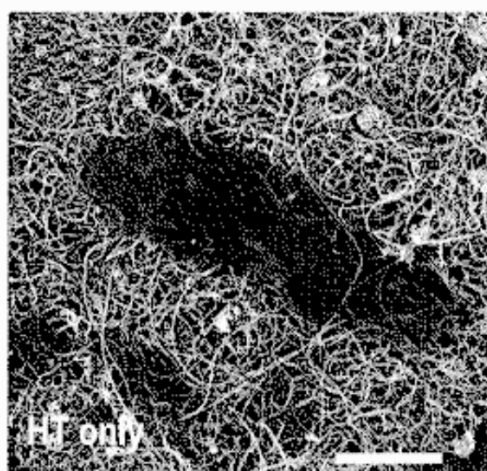


FIG. 6A

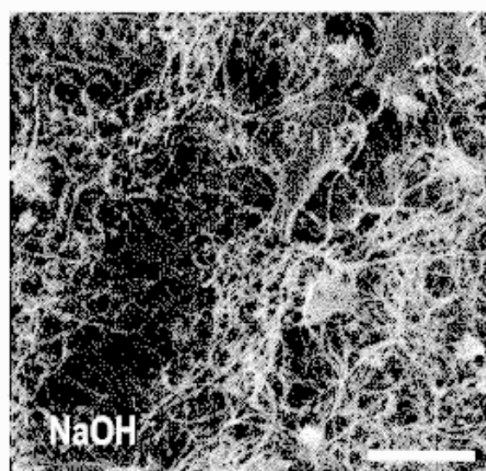


FIG. 6B

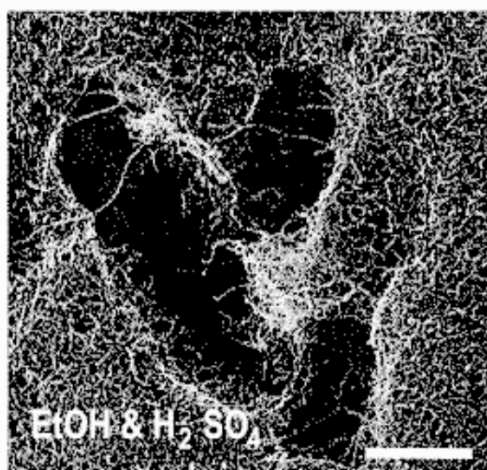


FIG. 6C

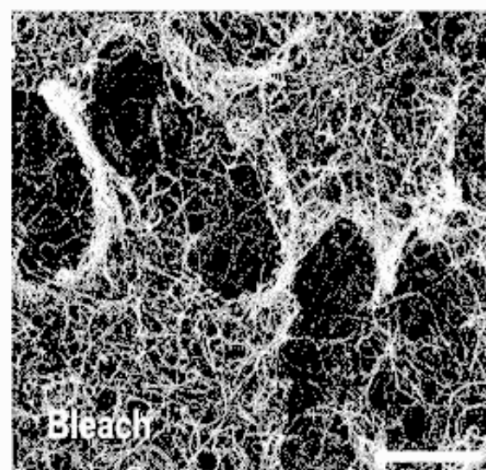


FIG. 6D

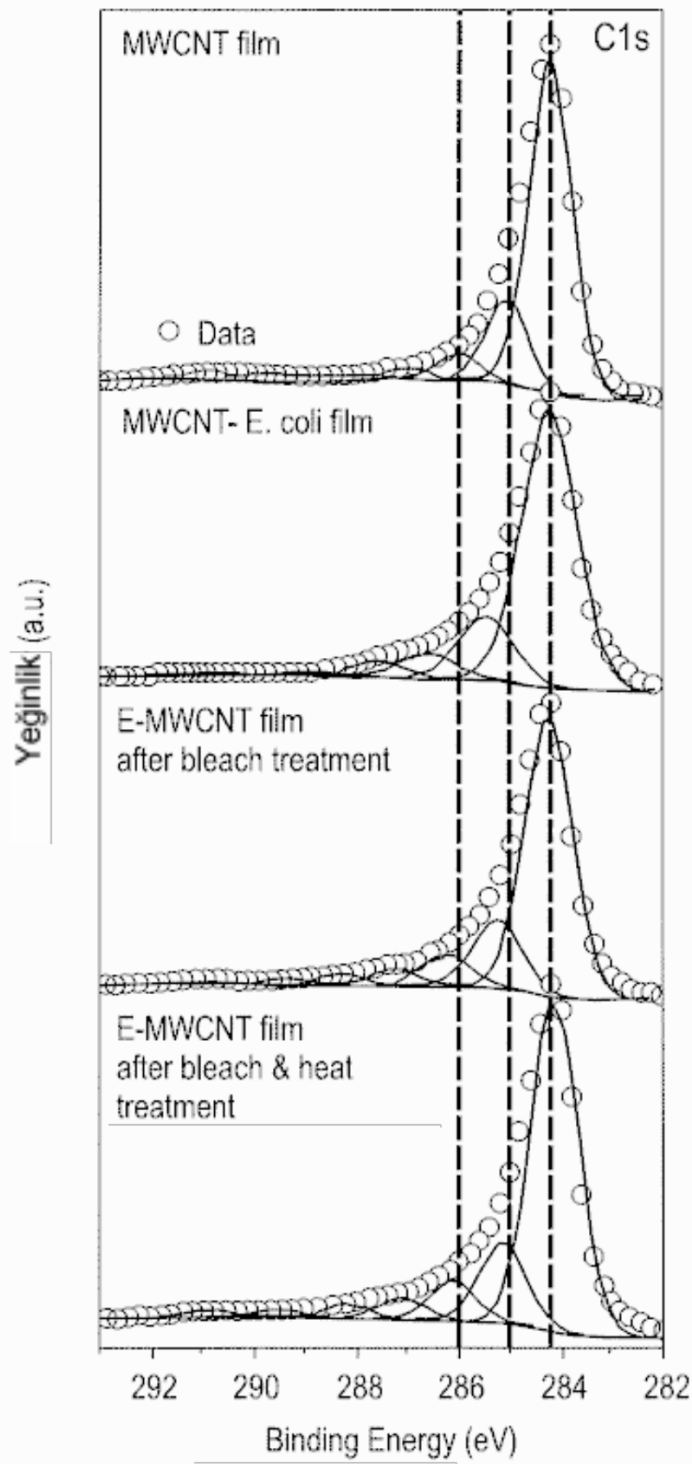
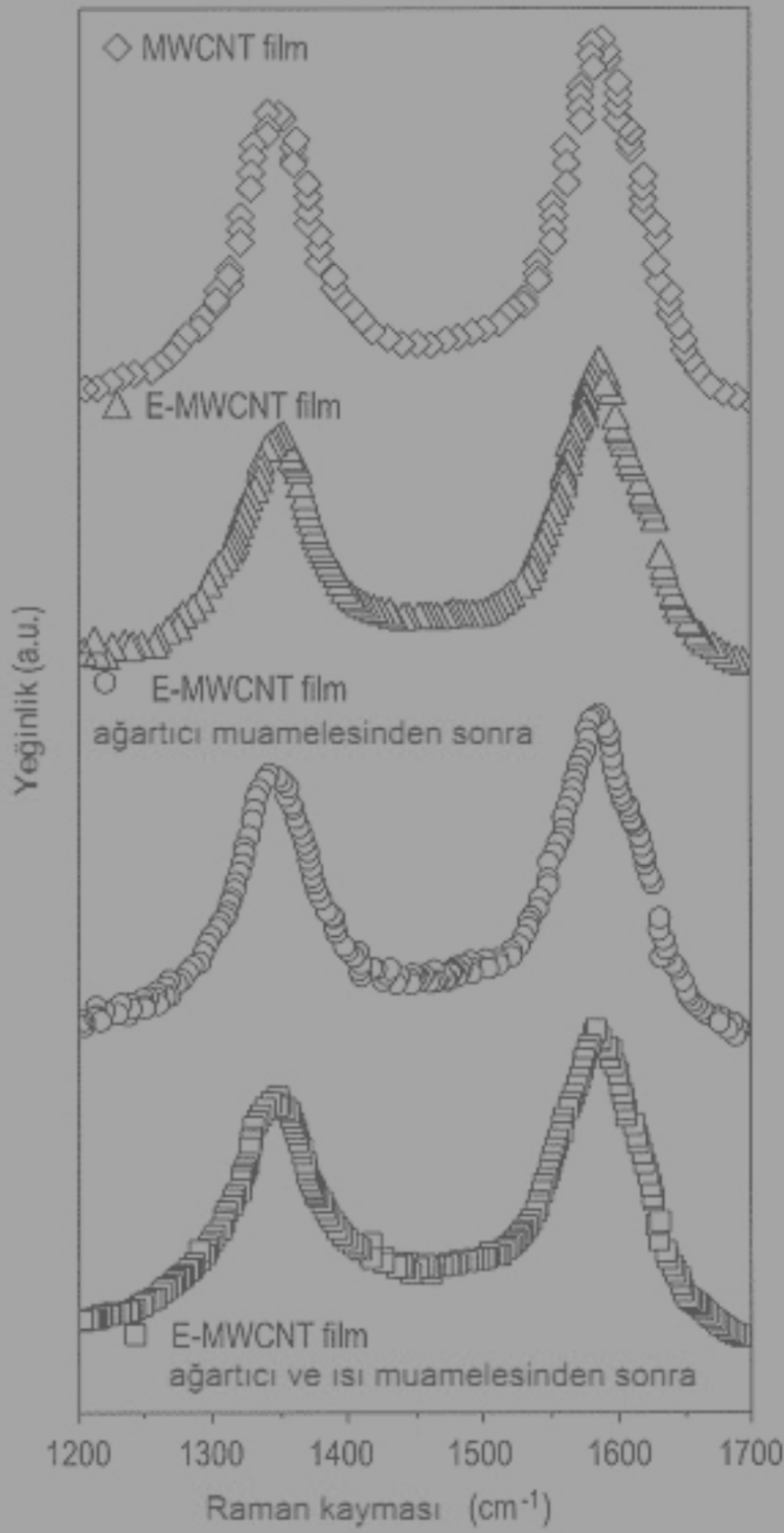


FIG. 6E



ŞEKİL 6F

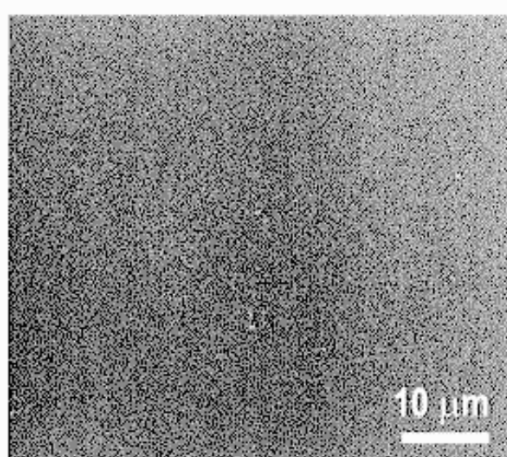


FIG. 7A

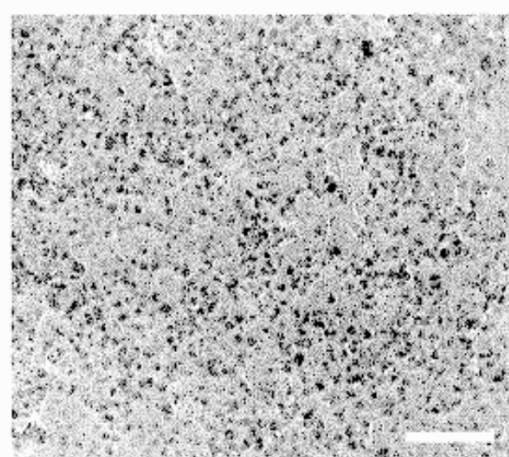


FIG. 7B

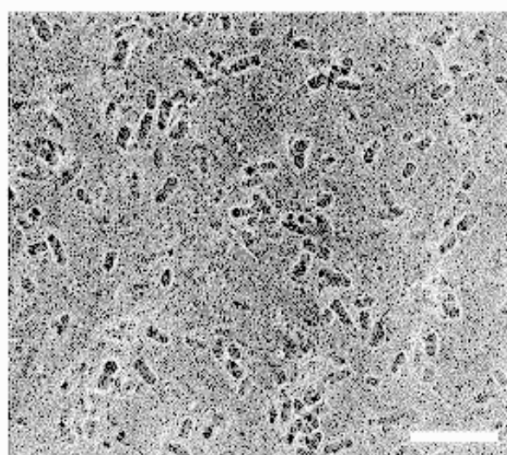


FIG. 7C

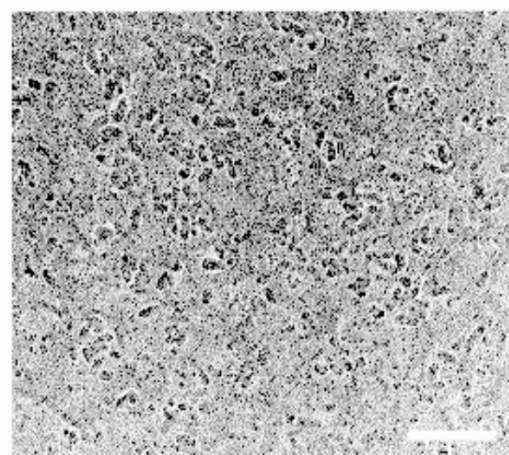


FIG. 7D

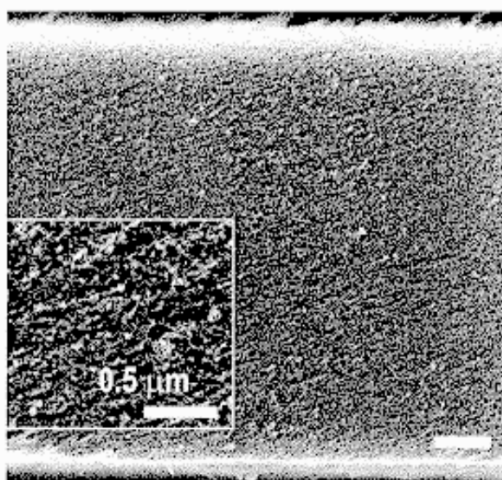


FIG. 8A

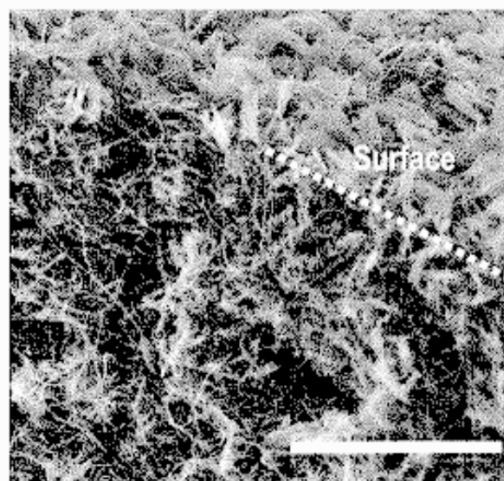


FIG. 8B

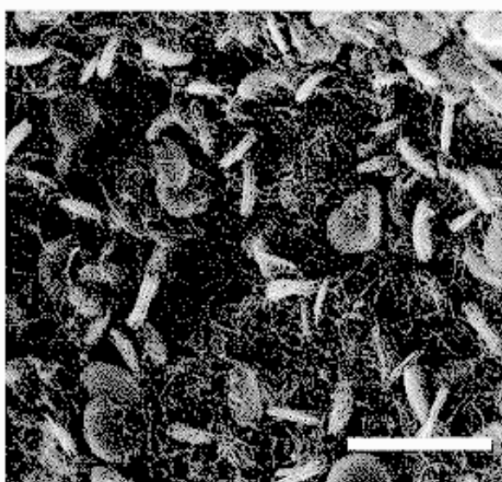


FIG. 8C

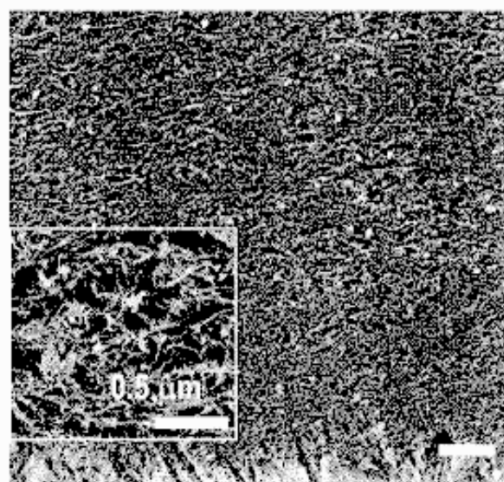


FIG. 8D

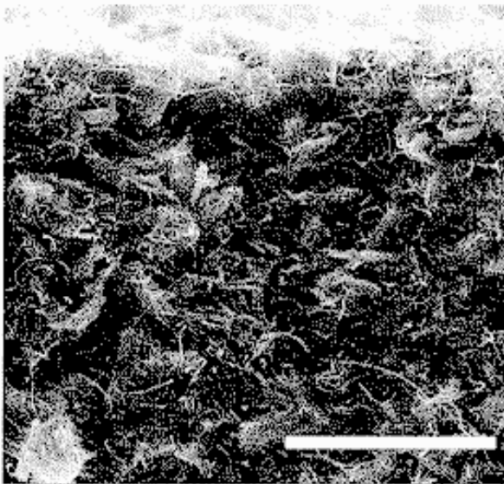


FIG. 8E

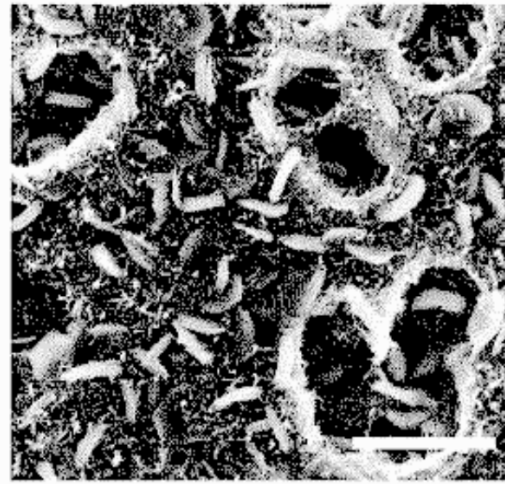


FIG. 8F

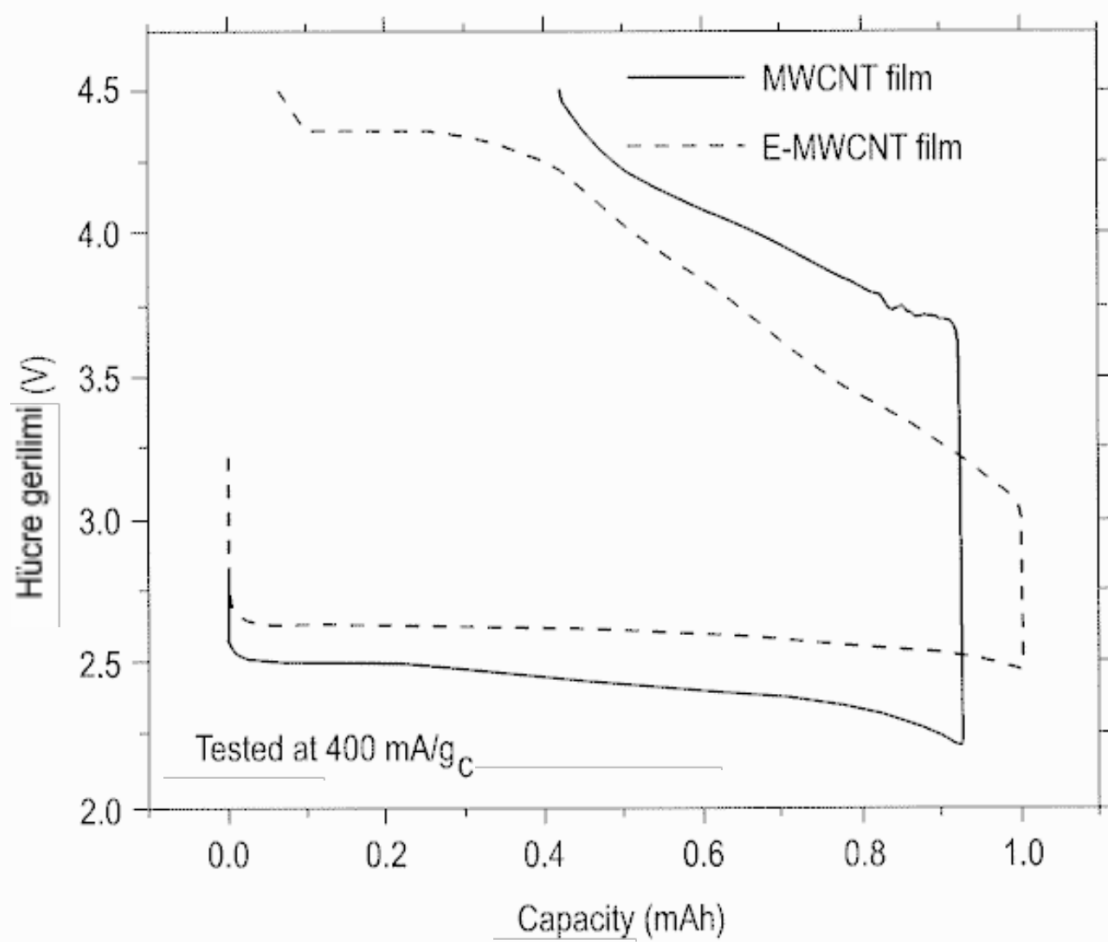


FIG. 9A

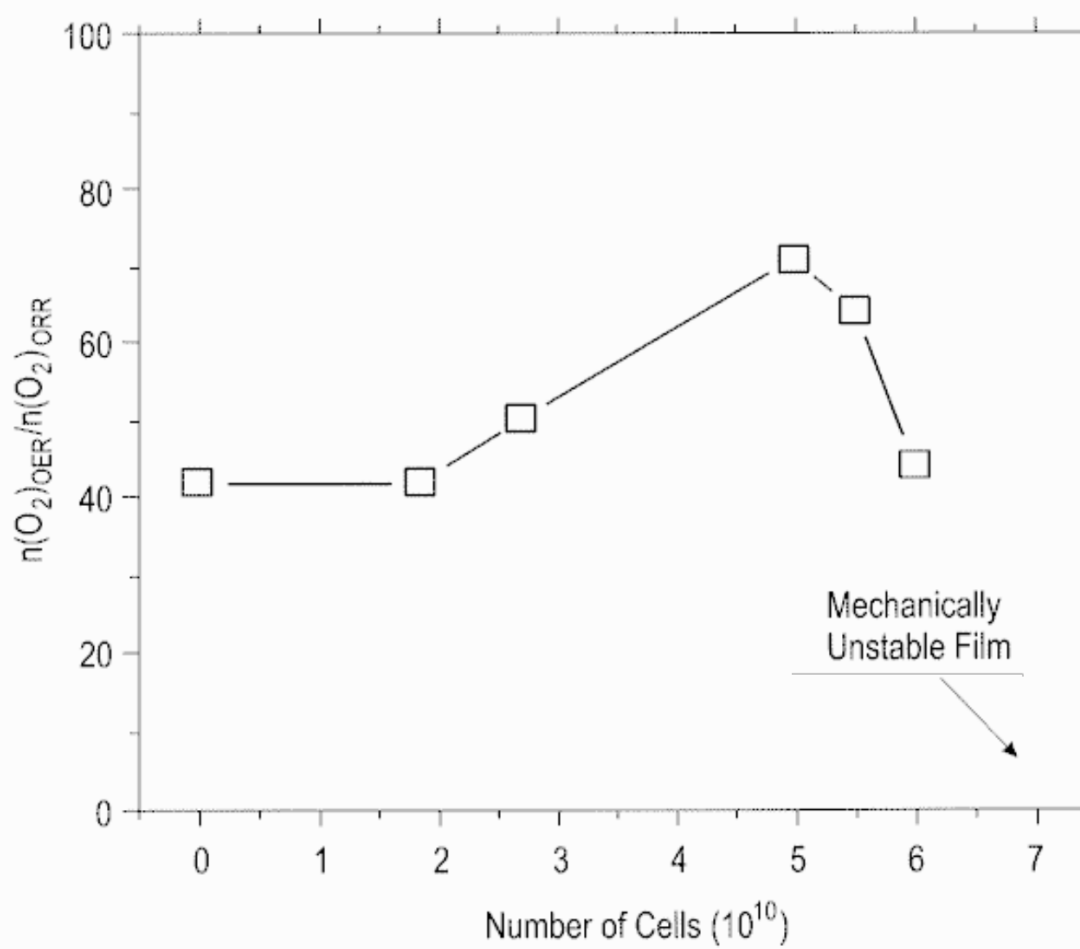


FIG. 9B