



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KRİYOJENİK KOŞULLAR ALTINDA TERMAL STRES İLE
MODİFİYE EDİLMİŞ ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN
MAKRODİSPERSİYONUNA YÜZEY AKTİF MADDELERİN
ETKİSİ**

Yüksek Lisans Tezi

Aykut YİRMİBEŞOĞLU

Çorum - 2023

**KRİYOJENİK KOŞULLAR ALTINDA TERMAL STRES İLE MODİFİYE
EDİLMİŞ ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN
MAKRODİSPERSİYONUNA YÜZEY AKTİF MADDELERİN ETKİSİ**

Aykut YİRMİBEŞOĞLU

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANLARI

Doç. Dr. Nihan KAYA

İkinci Danışman: Doç. Dr. Filiz BORAN

Çorum 2023

Aykut YİRMİBEŞOĞLU tarafından hazırlanan “Kriyojenik Koşullar Altında Termal Stres İle Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Makrodispersiyonuna Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi” adlı tez çalışması 14/06/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Abdurrahman ASAN

.....

Doç. Dr. Nihan KAYA

.....

Doç. Dr. Filiz BORAN

.....

Doç. Dr. Erol ALVER

.....

Dr. Öğr. Üyesi Gediz UĞUZ

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve sayılı kararı ile Aykut YİRMİBEŞOĞLU' nun Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Aykut YİRMİBEŞOĞLU



KRİYOJENİK KOŞULLAR ALTINDA TERMAL STRES İLE MODİFİYE EDİLMİŞ ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN MAKRODİSPERSİYONUNA YÜZEY AKTİF MADDELERİN ETKİSİ

Aykut YİRMİBEŞOĞLU

ORCID: 0009-0002-5366-1390

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2023

ÖZET

Bu çalışmada, özellikle polimer filmlerin hazırlanmasında kullanılmak üzere kriyojenik koşullar altında termal stres ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) makrodispersiyonuna yüzey aktif maddelerin etkisi araştırılmıştır. İlk olarak sıvı azot kullanılarak, kriyojenik koşullarda termal stres ile MWCNT'nin modifikasyonu için optimum koşullar belirlenmiştir. Bu amaçla döngü sayısı (2, 4 ve 6), sıvı azotta bekleme süresi (10, 20 ve 30 dk) ve oda sıcaklığında bekleme süresi (5, 12 ve 20 dk) değişken parametreler olarak belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, en yüksek yüzey alanına 2 döngü, 20 dk sıvı azotta ve 5 dk oda sıcaklığında bekleme süresi koşullarında ulaşılmıştır. İşlevselleştirme prosesinin MWCNT'lerin içsel grafitik yapı ve kalınlık dağılımı üzerindeki etkisini incelemek için Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi, X-Işını Kırınım analizi (XRD), Raman spektroskopisi ve Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarla, karbon nanotüpler için tipik olan kapalı, grafitik uç kapaklarının sıvı azotta termal stres ile işlevselleştirilen uzun MWCNT'lerde nasıl etkilendiği, tüplerin kısaltılabileceği ve yüzey alanının nasıl değiştiği incelenmiştir. CTEM mikrografikleri, kriyojenik koşullarda termal stres ile işlevselleştirilen uzun MWCNT'lerin boylarının kısaltılabildiğini, Raman analiz sonuçları ise işlevselleştirme ile ortalama grafit kalitesinin arttırıldığını göstermiştir. Bu sonuçlar, BET yüzey alanının da 297,551 m²g⁻¹ değerinden 397,295 m²g⁻¹ değerine artmasıyla desteklenirken, modifikasyon işleminin örnek kaybı oluşmadan %100 verimle gerçekleştiği belirlenmiştir. MWCNT'lerin makro dağılım dereceleri (%DM) ve enerji bant aralıkları üzerine yüzey aktif maddelerin (Tween80: Polietilen glikol sorbitan monooleat, SDS: Sodyum Dodesil Sülfat ve CTAB: Setiltrimetil Amonyum Bromür)

etkisi UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Yapılan analiz sonucunda, MWCNT'lerin CTAB çözeltisinde en yüksek ve kararlı makro dağılım derecesine ulaştığı belirlenmiştir. Yüzey aktif madde kullanımının MWCNT'lerde enerji bant aralıklarının 5,65-5,75 eV aralığından 3,53-3,60 eV aralığına düşmesini sağlamıştır. Kullanılan yüzey aktif maddeler içerisinde en iyi kolloidal stabilitenin 44,2 mV zeta potansiyeli ile CTAB katyonik sürfaktant ve -49,9 mV ile SDS anyonik sürfaktant ile sağlandığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, en yüksek ve kararlı makro dağılım derecesine ulaşılan MWCNT çözeltileri ile PVA polimer filmleri hazırlanmıştır. MWCNT dispersiyon işleminin PVA/MWCNT filmin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisinin anlaşılması için polimer filmlerin karakterizasyonu SEM, FTIR ve DSC analizleri ile yapılmıştır. Sonuç olarak, MWCNT'nin PVA filmleri içerisinde homojen bir şekilde dâhil edilmesinin başarıyla gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Bu çalışmada geliştirilen tekniğin MWCNT'nin termal modifikasyonu için kolay ve basit bir yol sağladığı ve daha iyi dağılım ile çeşitli polimer filmlerinde kullanımı için yüksek dağılım derecelerine ve kararlılığa (stabilite) sahip MWCNT çözelti ortamlarının oluşturulmasına yol açabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kavramlar: Çok duvarlı karbon nanotüp, termal stres fonksiyonelleştirmesi, kriyojenik koşullar, yüzey aktif madde, makrodispersiyon.

Bilim Kodu: 91204

EFFECT OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES ON THE MACRODISPERSION OF THERMAL STRESS MODIFIED MULTI-WALL CARBON NANOTUBES UNDER CRYOGENIC CONDITIONS

Aykut YİRMİBEŞOĞLU

ORCID: 0009-0002-5366-1390

HİTİT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

June 2023

ABSTRACT

In this study, the effect of surfactants on the macrodispersion of thermal stress-modified multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) under cryogenic conditions, especially for use in the preparation of polymer films, was investigated. Firstly, optimum conditions for the modification of MWCNT by thermal stress in cryogenic conditions were determined using liquid nitrogen. For this purpose, the number of cycles (2, 4 and 6), the waiting time in liquid nitrogen (10, 20 and 30 min) and the waiting time at room temperature (5, 12 and 20 min) were determined as variable parameters. According to the experimental results, the highest surface area was reached under conditions of 2 cycles, 20 min in liquid nitrogen and 5 min at room temperature. Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis, X-Ray Diffraction analysis (XRD), Raman spectroscopy and High Contrast Transmittance Electron Microscopy (CTEM) were used to examine the effect of the functionalization process on the internal graphitic structure and thickness distribution of MWCNTs. With the results obtained, it was investigated how the closed, graphitic end caps typical for carbon nanotubes are affected by thermal stress functionalized long MWCNTs in liquid nitrogen, how the tubes can be shortened and how the surface area changes. CTEM micrographs showed that long MWCNTs functionalized by thermal stress under cryogenic conditions could be shortened in length, while Raman analysis results showed that the average graphite quality was increased by functionalization. While these results are supported by the increase in the BET surface area from 297,551 m²g⁻¹ to 397,295 m²g⁻¹, it was determined that the modification process was carried out with 100% yield without sample loss. The effects of surfactants (Tween 80: Polyethylene glycol sorbitan monooleate, SDS: Sodium Dodecyl Sulfate and CTAB:

Cetyltrimethyl Ammonium Bromide) on the macrodispersion degrees (DM%) and energy band gaps of MWCNTs were investigated using UV-Vis absorption spectroscopy. As a result of the analysis, it was determined that MWCNTs reached the highest and stable macrodispersion degree in CTAB solution. The use of surfactants allowed the energy band gaps of MWCNTs to decrease from 5.65-5.75 eV to 3.53-3.60 eV. Among the surfactants used, it was determined that the best colloidal stability was achieved with CTAB cationic surfactant with a zeta potential of 44.2 mV and SDS anionic surfactant with -49.9 mV. According to these results, PVA polymer films were prepared with MWCNT solutions with the highest and stable macrodispersion degree. In order to understand the effect of the MWCNT dispersion process on the physical properties of the PVA/MWCNT film, the characterization of the polymer films was performed by SEM, FTIR and DSC analyses. As a result, homogeneous incorporation of MWCNT into PVA films has been achieved successfully. It has been shown that the technique developed in this study provides an easy and simple way for thermal modification of MWCNT and can lead to the creation of MWCNT solution media with higher dispersion degrees and stability for use in various polymer films with better dispersion.

Key Terms: Multi-walled carbon nanotube, thermal stress functionalization, cryogenic conditions, surface-active substances, macrodispersion.

Science Code: 91204

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőması boyunca verdikleri değerli tavsiyeler, destek ve rehberlik için kıymetli hocalarım Do. Dr. Nihan KAYA ve Do. Dr. Filiz BORAN' a minnettarım. Tez alıőmamın başarılı bir Şekilde tamamlanmasında, sizlerin yol gostericiliği ve sabrı büyük önem taőıdı. Tez çalıőmam süresince sağladığınız değerli yönlendirmeler, eleőtiriler ve öneriler için çok teşekkür ederim. İlgili alanlardaki uzmanlığınız ve titiz çalıőmalarınız benim için büyük bir ilham kaynağı oldu.

Özellikle değerli hocam Doç. Dr. Filiz BORAN' ın tez çalıőmamda yer alması benim için büyük bir onur kaynağı oldu. Çalıőmalarıma olan ilginiz, sağladığınız destek ve boş vaktiniz olmadığı halde zaman ayırarak çalışmalarda bana yardımcı olduğunuz için size çok teşekkür ederim. Gösterdiğiniz sabır, anlayıő ve desteğiniz için minnettarım. Ayrıca çalıőmamda kullandığım ekipman, araç/gereç ve kaynakları temin etme konusunda da yardımcı olduğunuz için ayrıca teşekkür etmek isterim.

Aykut YİRMİBEŞOğLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

1.1. Karbon Nanotüp (CNT).....	2
1.1.1. Karbon nanotüplerin yapısal özellikleri	2
1.2. Karbon Nanotüp Çeşitleri	3
1.3. Karbon Nanotüp Sentezinin Temel Yöntemleri.....	4
1.3.1. Ark deşarj yöntemi	4
1.3.2. Lazer ablasyon.....	5
1.3.3. Kimyasal buhar biriktirme (CVD).....	5
1.3.4. Yeşil sentez yöntemi.....	6
1.4. Karbon Nanotüp Kullanım Alanları	7
1.5. Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu ve Kullanılan Analiz Yöntemleri	7
1.5.1. Termogravimetri	8
1.5.2. Mikroskopik yöntemler	8
1.5.3. X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	9
1.5.4. Raman spektroskopisi.....	9

1.5.5. Infrared spektroskopisi (IR).....	9
1.5.6. X ışını kırınımı (XRD).....	10
1.6. Karbon Nanotüplerin Modifikasyonu ve Önemi.....	10
1.7. Termal Stres Yöntemiyle Karbon Esaslı Malzemelerin İşlevselleştirilmesi.....	11
1.7.1. MWCNT'lerin modifikasyonu.....	11
1.8. Yüzey Aktif Maddeler.....	11
1.9. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması ve Özellikleri	11
1.9.1. Sentetik yüzey aktif maddeler.....	12
1.9.1.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	12
1.9.1.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler	12
1.9.1.3. Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler	12
1.9.1.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler.....	12
1.9.2. Doğal yüzey aktif maddeler.....	12
1.10. Yüzey Aktif Maddelerin Miselizasyonu	13
1.11. Misellerin Özellikleri	13
1.12. Yüzey Aktif Maddelerin Kullanım Alanları.....	14
1.13. CNT'nin Dağılıma Zorlukları.....	15
1.13.1. Kimyasal ve mekanik işlemler ile kesme yöntemi	16
1.13.2. Gaz fazı termal oksidasyon işlemi ile kesme yöntemi	16
1.13.3. Hızlı ısıtma ve soğutma tekniği ile kesme yöntemi	17
1.14. Nanokompozitlerin Hazırlanmasında CNT'lerin Kesme İşleminin Önemi	17
1.15. CNT'lerin Makrodispersiyonuna Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi	18
1.15.1. CNT dispersiyon yöntemleri	20
1.15.2. CNT'nin makrodağılımı için kullanılan yüzey aktif maddeler.....	22
1.16. Literatür Araştırması	23

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal	28
2.2. Yöntem.....	28
2.2.1. MWCNT'lerin modifikasyonu	28
2.2.2. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin karakterizasyonu	29
2.2.3. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin dağılım deneyleri ve optik özelliklerinin incelenmesi.....	30
2.2.4. MWCNT katkı polimer filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu.....	31

3. BÖLÜM

ANALİZ VE BULGULAR

3.1. MWCNT'nin Kriyojenik Koşullarda Termal Stres İle İşlevselleştirilmesi	33
3.1.1. Döngü sayısının etkisi.....	33
3.1.1.1. XRD Analizi.....	33
3.1.1.2. Raman Analizi	34
3.1.1.3. Brunauer-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi	36
3.1.2. Sıvı azotta bekleme süresinin etkisi	37
3.1.2.1. XRD Analizi.....	37
3.1.2.2. Raman Analizi	38
3.1.2.3. Brunauer-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi	40
3.1.3. Oda sıcaklığında bekleme süresinin etkisi.....	41
3.1.3.1. XRD Analizi.....	41
3.1.3.2. Raman Analizi	42
3.1.3.3. Brunauer-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi	44
3.1.4. CTEM analiz sonuçları.....	45
3.2. Dağılım Deneyleri ve Optik Özelliklerin İncelenmesi.....	45
3.2.1. UV-Vis analizi ve makro dağılım derecelerinin belirlenmesi.....	46

3.2.2. Optik enerji bant aralıklarının belirlenmesi	50
3.2.3. Zeta potansiyel analizi.....	51
3.3. Polimer Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	53
3.3.1. Polimer filmlerin hazırlanması.....	53
3.3.2. Polimer filmlerin FTIR analizi.....	54
3.3.3. Polimer filmlerin SEM analizi.....	55
3.3.4. Polimer filmlerin DSC analizi.....	56
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	58
KAYNAKÇA.....	60

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 1.1. SWCNT ve MWCNT'lerin özellikleri.....	3
Tablo 2.1. Dağılım deneyleri için hazırlanan örnek adlandırmaları	31
Tablo 3.1. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin Raman pik yerleri, D, G ve 2D bant şiddetleri, D/G ve G/D şiddet oranları	36
Tablo 3.2. Ticari MWCNT'nin ve modifiye edilmiş MWCNT'lerin yapısal ve fizikokimyasal özellikleri	37
Tablo 3.3. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin Raman pik yerleri, D, G ve 2D bant şiddetleri, D/G ve G/D şiddet oranları.....	39
Tablo 3.4. Ticari MWCNT'nin ve modifiye edilmiş MWCNT'lerin yapısal ve fizikokimyasal özellikleri.....	40
Tablo 3.5. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin Raman pik yerleri, D, G ve 2D bant şiddetleri, D/G ve G/D şiddet oranları	43
Tablo 3.6. Ticari MWCNT'nin ve modifiye edilmiş MWCNT'lerin yapısal ve fizikokimyasal özellikleri.....	44
Tablo 3.7. PVA ve MWCNT katkılı polimer filmlerin termal özellikleri.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Bir ark boşaltma şeması	4
Şekil 1.2. Lazer sistemini kullanan LA kurulumunun şematik gösterimi	5
Şekil 1.3. CNT'leri üretmek için CVD diyagramı	6
Şekil 1.4. Ultrasonikasyon ve yüzey aktif madde stabilizasyonu ile elde edilen demetten nanotüp izolasyon mekanizması	21
Şekil 2.1. Deney sisteminin şematik gösterimi	29
Şekil 2.2. Dağılım deneyleri için hazırlanan sistem	31
Şekil 3.1. Ticari MWCNT'nin ve farklı döngü sayılarında modifiye edilmiş MWCNT'lerin XRD difraktogramları	34
Şekil 3.2. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin Raman spektrumları	35
Şekil 3.3. Ticari MWCNT'nin ve sıvı azotta farklı bekleme sürelerinde modifiye edilmiş MWCNT'lerin XRD difraktogramları	38
Şekil 3.4. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin Raman spektrumları	39
Şekil 3.5. Ticari MWCNT'nin ve oda sıcaklığında farklı bekleme sürelerinde modifiye edilmiş MWCNT'lerin XRD difraktogramları	42
Şekil 3.6. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin Raman spektrumları	43
Şekil 3.7. a) Ticari MWCNT ve b) modifiye MWCNT örneklerinin CTEM mikrografikleri [ölçek çubuğu: 50 nm]	45
Şekil 3.8. Ticari ve modifiye MWCNT'lerin santrifüjden hemen sonra ölçülen UV-Vis absorpsiyon spektrumları	47
Şekil 3.9. Ticari ve modifiye MWCNT'lerin makro dağılım dereceleri	48
Şekil 3.10. Ticari ve modifiye MWCNT'lerin distile su, CTAB, SDS ve TW80 çözeltileri içindeki makro dispersiyonlarının fotografik görüntüleri	50
Şekil 3.11. Ticari ve modifiye MWCNT'lerin Tauc grafikleri ve optik enerji bant aralıkları ..	51
Şekil 3.12. Ticari ve modifiye MWCNT'lerin zeta potansiyelleri	53
Şekil 3.13. PVA ve MWCNT katkılı polimer filmlerin optik resimleri	54

Şekil 3.14. PVA ve MWCNT katkı polimer filmlerin FTIR spektrumları.....	55
Şekil 3.15. PVA ve MWCNT katkı polimer filmlerin SEM mikrografları.....	56
Şekil 3.16. PVA ve MWCNT katkı polimer filmlerin DSC eğrileri.....	57



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Açıklama

g	Gram
kV	Kilovolt
mL	Mililitre
mmol	Milimol
nm	Nanometre
N	Normalite
ppm	Milyonda bir tanecik
λ_{\max}	Maksimum dalga boyu
rpm	Dakikadaki devir
°C	Santigrat derece
%T	Yüzde geçirgenlik

Kısaltmalar

Açıklama

BSA	Bovin Serum Albümini
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
CNT	Karbon Nanotüp
CCVD	Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme
CTAB	Setiltrimetil Amonyum Bromür
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DPPC	1,2-dipalmitoil-sn-glisero-3-fosfokolin
EDX	Elektron Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
FESEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Infraraed Dönüşüm Spektroskopisi

HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LA	Lazer Ablasyon
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NaDDBS	Dodesil-Benzen Sodyum Sülfonat
NASA	Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
NIST	Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü
PBO	Poli(p-fenilen benzobisoksazol)
PECVD	Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PEG	Polietilen Glikol
PIL	Polimerize İyonik Sıvılar
PMMA	Poli Metil Metakrilat
PS	Polistiren
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Naotüp
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TW80	Polietilen Glikol Sorbitan Monooleat
UV-Vis	Ultra Viyole ve Görünür Işık
XRD	X- Işını Difraktometresi

GİRİŞ

Karbon nanotüplerin (CNT), geniş çaptaki mekanik ve elektriksel anizotropiye sahip olmaları nedeniyle son yıllarda büyük bir ilgi görmeleri kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu malzemelerin olağanüstü özellikleri, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) olmak üzere iki farklı sınıfa ayrılmalarını sağlamıştır. Ancak CNT'lerin bu üstün özelliklerine rağmen, çözücü içinde homojen bir şekilde dağılmama veya mekanik olarak dağıtılan nanotüplerin zamanla birleşerek çökmesi gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda karbon nanotüplerin modifiye edilmesi, literatürde sıkça karşılaşılan bir araştırma alanı haline gelmiştir.

Ticari olarak temin edilebilen, MWCNT'ler genellikle doğal olarak birbirine dolanırlar fakat kesilerek ayrılabilirler ve yüzey alanları arttırılabilir. Literatürde, MWCNT'lerin hızlı ısıtma-soğutma işlemini içeren termal stres tekniğinin kullanılmasının, açık uçlu, orta düzeyde işlevselleştirme ve arttırılmış çözücü dağılılırlığı olan malzeme üretmenin etkili bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Ancak bu teknik sonucu ulaşılan üretim verimleri çok düşüktür. Bu tekniğin yanısıra CNT'leri kesmek için kimyasal metodlar, ultrason veya mekanik öğütme/kesme gibi çeşitli yöntemler mevcuttur. Ancak, bunlar gibi çoğu kesim yöntemi hem nanotüplere zarar verir hem de uzun bir çalışma süreci içerir. Bu tekniklerin CNT'ler için endüstriyel miktarlara ölçeklendirmede uygulanması kolay değildir. Ayrıca, pahalı ek ekipmanlar gerektirir ve kullanılan kimyasallar sonucu ortaya çıkan tehlikeli sıvı atıklar önemli bir sorundur. Bu nedenlerle yeni tekniklerin araştırılmasına veya var olan tekniklerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, yüksek sıcaklıklarda termal stres ile modifikasyon işleminin tam tersi mantıkla çalışan hızlı soğutma-ısıtma tekniği ile MWCNT'lerin basit termal stres ile işlevselleştirilmesi yöntemi araştırılmıştır. Bu amaçla, kriyojenik koşullarda termal stres ile modifikasyon tekniği ve özellikle yüzey aktif maddelerin yardımıyla MWCNT'lerin homojen dağılımları geliştirilerek, yukarıda belirtilen zorluklara odaklanılmıştır. Sonuç olarak, geliştirilen yeni teknik ile MWCNT'lerin uzunluğunun kısaltılabildiği ve grafit kalitesinin arttığı tespit edilmiş ve %100 üretim verimi elde edildiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, geliştirilen kriyojenik koşullarda termal modifikasyon yöntemiyle elde edilen ürünlerin farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak yüksek dağılım derecesine ve kararlılığa sahip MWCNT çözelti ortamlarının oluşturulabileceği tespit edilmiştir. Hazırlanan bu kararlı çözeltiler ile MWCNT'lerin polimer filmlerin içerisinde homojen dağılım oluşturabildikleri sonucuna varılmıştır.

1. BÖLÜM

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

1.1. Karbon Nanotüp (CNT)

Karbon nanotüpler (CNT'ler), 1.000.000'dan daha büyük bir uzunluk-çap oranına sahip olabilen bir nano yapıya sahip karbon allotroplarındır. Ark deşarjı, lazer ablasyonu ve kimyasal buhar biriktirme dahil olmak üzere yüksek miktarlarda nanotüp üretmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Son birkaç yıldaki gelişmeler, nanomalzemelerin, özellikle biyomedikal görüntüleme, ilaç dağıtımı, biyoalgılama ve fonksiyonel nanokompozitlerin tasarımında potansiyel olarak devrim yaratan etkisini göstermiştir (Saifuddin ve ark., 2013). Japon bilim adamı Iijima tarafından (Iijima, 1991) 1991 yılında keşfedilen karbon nanotüpler (CNT'ler), günümüzde akademik araştırmalarda en ilgi çeken araştırma konularından birisi olarak görülmektedir.

Karbon nanotüpler karbon allotroplarındır ve grafenden oluşmaktadırlar. Çapları nanometre ölçeğinde ve uzunlukları birkaç milimetreye kadar ulaşabilen silindirik tüpler şeklindedirler (Iijima, 1991; Kroto ve ark., 1985). Oldukça küçük boyutları ve kütleleri, güçlü mekanik dayanımları ve yüksek elektriksel ve termal iletkenlikleri ile sıradışı yapısal, mekanik ve elektronik özelliklere sahiptirler (Iijima ve Ichihashi, 1993). Karbon nanotüpler ilk olarak elektronik, optik, plastik ve nanoteknoloji alanlarındaki diğer malzemeler için çeşitli yapısal malzemelere katkı maddesi olarak kullanılmışlardır.

1.1.1. Karbon nanotüplerin yapısal özellikleri

Karbon nanotüpler (CNT'ler), yalnızca bir dizi yoğunlaştırılmış benzen halkası içinde boru şeklinde bir yapıya sarılmış karbon atomlarından oluşur. Bu yeni yapay nanomateryal, sırasıyla hem doğal sp^2 (düzlemsel) hem de sp^3 (kübik) formlar olan grafit ve elmas ile birlikte karbonun üçüncü allotropik formu olan fullerenler ailesine aittir (Iijima, 1991; Kroto ve ark., 1985). Katman sayısına bağlı olarak, CNT'lerin yapıları SWCNT'ler ve MWCNT'ler olmak üzere başlıca iki başlıkta incelenmektedir.

SWCNT'ler, çapları 0,4 ile 2 nm arasında değişen tek bir grafen silindirinden oluşur ve genellikle altıgen sıkı paketler halinde dizilmişlerdir. MWCNT'ler, her biri içi boş bir çekirdeği çevreleyen tek bir grafen tabakasından oluşan iki veya daha fazla koaksiyel silindirden oluşur. MWCNT'lerin dış çapı 2 ila 100 nm arasında değişirken, iç çap 1-3 nm aralığındadır ve uzunlukları 0,2 ila birkaç μm arasındadır (Hirlekar ve ark., 2009; Iijima, 1991).

Kimyasal reaktivite açısından, karbon naotüpler uçlar ve yan duvarlar olmak üzere iki bölgeye ayrılabilir. Sahip oldukları benzersiz özellikleri kontrol eden önemli bir faktör, grafen

tabakasının bir tüpe sarılması nedeniyle olduğu çeşitli tübül yapılarından gelir. SWCNT'lerin ve MWCNT'lerin yapıları ve karakterizasyonları, Tablo 1.1 'de özetlenerek sunulmuştur (Saifuddin ve ark., 2013).

Tablo 1.1. SWCNT ve MWCNT'lerin özellikleri

SWCNT	MWCNT
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Tek katmanlı grafenden oluşurlar. ❖ Sentezlenebilmeleri için katalizör kullanımı gereklidir. ❖ Sentezleri atmosferik koşullar üzerinde hassas bir kontrol gerektirdiğinden büyük miktarlarda üretimler zordur. ❖ Tamamen disperse olmazlar ve demetlenmiş yapılar formunda bulunurlar. ❖ Genellikle daha düşük elektrik direncine sahiptirler. ❖ Yüksek saflıkta üretilebilmeleri zordur. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle hazırlanan numunelerdeki tipik SWCNT içeriği ağırlıkça yaklaşık %30-50'dir. Ancak ark deşarj sentez yöntemi kullanılarak %80'e varan yüksek saflıklara ulaşılabilmektedir. ❖ İşlevselleştirme sırasında kusur oluşma olasılığı daha fazladır. ❖ Karakterizasyonu ve tanımlanması kolaydır. ❖ Kolayca bükülebilir ve nispeten daha esnektir. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Çok katmanlı grafenden oluşurlar. ❖ Katalizör kullanmadan da sentezlenebilirler. ❖ Büyük miktarlarda üretimleri nispeten daha kolaydır. ❖ Genellikle demet oluşturmadan homojen bir şekilde disperse olurlar. ❖ Nispeten daha yüksek bir elektrik direncine sahiptirler. ❖ Yüksek saflıkta üretilebilmeleri kolaydır. CVD yöntemiyle hazırlanan numunelerdeki tipik MWCNT içeriği ağırlıkça yaklaşık %35-90'dır. ❖ Özellikle ark deşarj yöntemiyle üretildiklerinde kusur olasılığı daha azdır. ❖ Çok karmaşık bir yapıya sahiptirler. Bu nedenle karakterizasyonları nispeten daha zordur. ❖ Kolayca bükülemezler.

1.2. Karbon Nanotüp Çeşitleri

Karbon nanotüpler iki yapıda bulunur; SWCNT'ler veya iç içe geçmiş silindirik levhalar şeklindeki MWCNT'lerdir. Silindirik formun ucu açık veya kapalı olabilir. Grafen levhasının kıvrılma şekline göre koltuk, zikzak ve spiral olarak sınıflandırılabilir. SWCNT'ler ve MWCNT'ler kendi aralarında benzer özelliklere sahiptirler. SWCNT 1-2 nm çapında bir grafenin yuvarlanmasıyla oluşur. MWCNT'ler ise birçok SWCNT'den oluşur. Katmanlar arasında 0,34 ila 0,39 nm aralıkla, 0,335 nm'lik tek kristal grafit değerinden biraz daha büyük

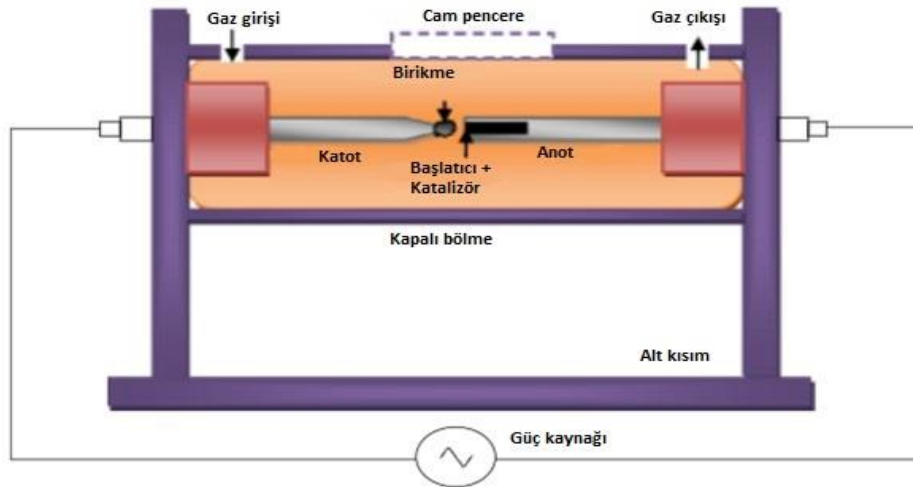
olan ortak bir merkezi oyuk etrafına yerleştirilmiş silindirlere sahiptirler (Eatemadi ve ark., 2014; Çakırtaş, 2016).

1.3. Karbon Nanotüp Sentezinin Temel Yöntemleri

CNT'leri sentezlemek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Temel ve teknolojik uygulamalar için farklı yapıda ve yüksek kaliteli CNT'leri sentezlemek için genellikle üç ana teknik kullanılarak üretim gerçekleştirilir. Bunlar; ark deşarjı, lazerle ablasyon ve kimyasal buhar biriktirmedir (CVD). Bunların yanında yeni sentez yaklaşımları da vardır.

1.3.1. Ark deşarj yöntemi

Ark deşarjı, CNT'leri üretmek için kullanılan en eski ve en yaygın tekniktir. Yöntem, plazma üretmek için bir gazın elektriksel bozulmasına dayanmaktadır. Plazmadaki karbon atomlarını buharlaştırmak için 1700°C'nin üzerinde sıcaklıklar kullanır. Şekil 1.1'de görüldüğü gibi ark boşaltma odası biri anot ve diğeri katot olan iki elektrottan oluşur. Anot, bir grafit tozu ve katalizör karışımı ile doldurulur; katot ise saf bir grafit çubuktan oluşur. Elektrotların kızarmasıyla bir plazma oluşur ve böylece karbon, tüketilen pozitif anottan süblimleşir ve katot üzerinde filamentli karbon ürünü olarak yoğunlaşır. Reaksiyonun son aşamasında makine soğumaya bırakılır. Daha sonra, oda duvarlarında biriken CNT'ler ve kurum toplanır, ardından saflaştırılır ve son olarak morfolojilerini araştırmak için bir elektron mikroskobu altında gözlemlenir. Akış hızı, soy gaz basıncı ve metal konsantrasyonu, yüksek CNT verimi elde etmek için önemli parametrelerdir. Ark deşarj yönteminde üretim sürecinde yüksek sıcaklık, düşük basınç ve pahalı soy gazların kullanılması bu yöntemin dezavantajlarından (Salah ve ark., 2021).

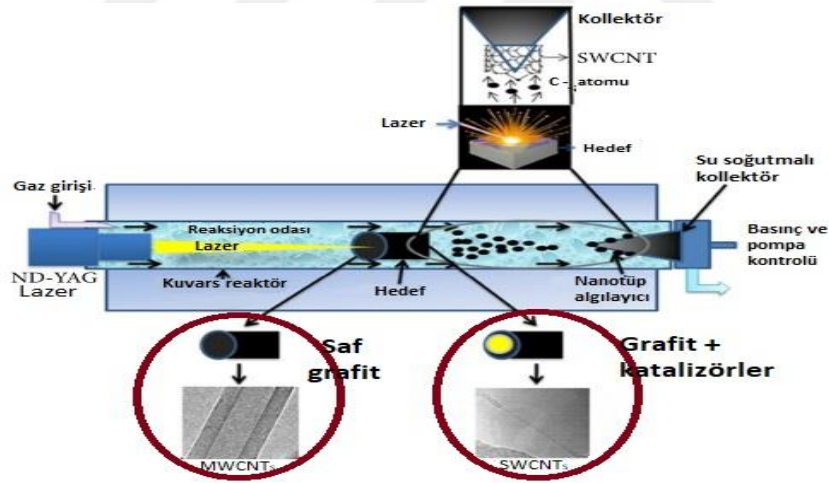


Şekil 1.1. Bir ark boşaltma şeması (Salah ve ark., 2021)

Maria ve Mieno (2015), sabit akım ve sabit darbeye sahip bir bipolar darbeli akım devresi kullanarak düşük frekanslı bipolar darbeli ark deşarj yöntemiyle SWCNT'leri sentezlemişlerdir. Artan sıklıkta üretilen kurum oranının arttığını, üretilen SWCNT'lerin kalitesinin ise hemen hemen aynı kaldığını tespit etmişlerdir.

1.3.2. Lazer ablasyon

Lazer ablasyon (LA), SWCNT'leri üretmek için üstün yöntemlerden biridir. LA, birkaç dakika içinde iyi kalitede, daha yüksek verimde ve yüksek saflıkta SWCNT üretme avantajına sahiptir. Bu yöntem yüksek maliyeti nedeniyle MWCNT'lerin sentezi için pek tercih edilmez. Lazer ışınlanması, pencereden ve yüksek sıcaklıkta ve kuvars tüp içinde bir soy gaz akışı veya karışık gaz bileşimi, 200 ve 400 Torr arasındadır ve inert gaz tarafından süpürülen hedef çubuğun buharlaşmasına ve kurumu CNT'leri biriktirmek için filtreleyen fırının çıkışında bulunan su soğutmalı bir toplayıcı üzerinde biriktirmesine izin verir. Sentezlenen MWCNT, boyutları ve çok duvarlı yapısı sayesinde geleneksel tekniklerle üretilen CNT'lerden çok daha güçlüdür.

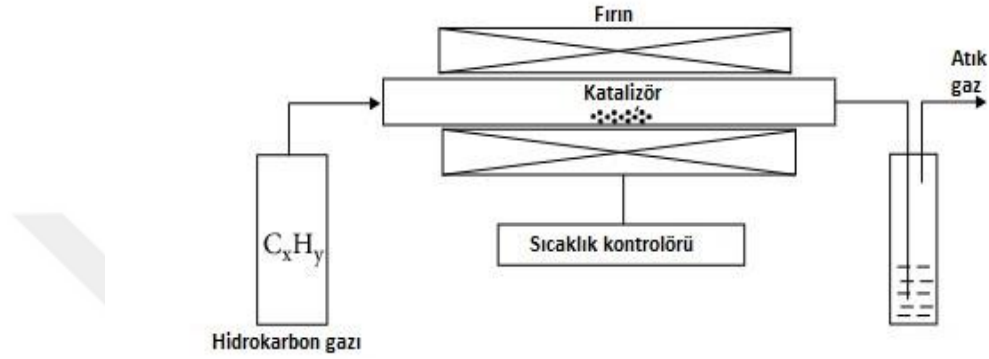


Şekil 1.2. Lazer sistemini kullanan LA kurulumunun şematik gösterimi (Salah ve ark., 2021)

1.3.3. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, CNT gibi lifler ve monolitik yarı iletken elektronik bileşenler dahil olmak üzere çeşitli ürünlerin üretimi için en önemli ve uygun süreç olarak kabul edilir. CVD yöntemi, bir gazdan veya bir gaz karışımından katının birikmesi yoluyla gerçekleşen heterojen kimyasal reaksiyon nedeniyle geri dönüşü olmayan bir işlemdir. İlk olarak katalizör, 500–1200°C sıcaklık aralığında yeterli reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılan seramik veya kuvars bir tüpe yerleştirilir. Daha sonra bir hidrokarbon kaynağı ve bir soy gaz

akışı içeren reaksiyon karışımı katalizör yatağı üzerinden geçirilir. Karbon öncüsünün ayrışmasından sonra, karbon atomları üretilir ve CNT'ler katalizör partikülü üzerinde büyür ve yüzeyde ince film çöker. Son olarak sistem oda sıcaklığına soğutulur ve CNT'ler duvarlardan ve desteklenen yüzeylerden toplanır (Salah ve ark., 2021). Bu yöntemin şematik gösterimi Şekil 1.3'de verilmektedir.



Şekil 1.3. CNT'leri üretmek için CVD diyagramı (Salah ve ark., 2021)

1.3.4. Yeşil sentez yöntemi

Nanoparçacık üretiminde geleneksel yöntemler uzun süredir kullanılsa da, bu yöntemlerin istenmeyen özellikleri nedeniyle yeni teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin, bu yöntemlerin birçoğu çevreye zararlı atıklar üretir, tehlikeli kimyasallar kullanır veya yüksek enerji tüketimi gerektirir. Bu nedenle, nanoparçacık üretiminde yeşil sentez yaklaşımı giderek daha fazla önem kazanmaktadır.

Yeşil sentez yaklaşımı, doğada var olan malzemeleri ve biyolojik yapıları kullanarak nanoparçacıkların üretimini hedefler. Bu yaklaşımın en önemli avantajlarından biri, çevre dostu olmasıdır. Bitki ve mikroorganizmalarla biyosentez yaklaşımı, geleneksel üretim yöntemlerinin aksine doğada var olan malzemeleri kullanır ve genellikle düşük enerji tüketimi ve düşük atık üretimi ile sonuçlanır.

Bitki ve mikroorganizmalarla biyosentezin diğer avantajları arasında, daha kararlı, farklı boyutlarda ve şekillerde nanoparçacıkların üretilmesi ve üretim sürecinin hızlı olması yer alır. Bitki özleri, geleneksel sentez yöntemleri ile kıyaslandığında daha çeşitli boyut ve şekillerde nanoparçacıkların elde edilmesine imkân tanıyan daha esnek bir yaklaşım sunar. Ayrıca, biyosentezin genellikle daha az enerji ve daha az atık ürettiği gözlemlenmiştir. Doğal kaynakların genellikle kolay erişilebilir olması, bitki ve mikroorganizmalarla biyosentezin daha yaygın hale gelmesine de olanak sağlar. Doğal kaynaklar genellikle ucuz ve bol miktarda

bulunur ve bu, nanoparçacık biyosentezinin daha büyük ölçekte uygulanmasını mümkün kılar. Bu nedenle, yeşil sentez yaklaşımı, gelecekte nanoparçacık üretiminde önemli bir rol oynayabilir (Igwe ve ark., 2018).

1.4. Karbon Nanotüp Kullanım Alanları

Yapılan pekçok çalışma, karbon nanotüplerin potansiyel kullanım alanlarını ve bu yeni malzeme grubunun aynı tür ürünlerle birleştirildiğinde umut verici olabilecek sınırsız uygulamalara sahip olabileceğini göstermektedir. Nanotüp uygulamaları tıp, nanoteknoloji, imalat, inşaat, elektronik ve benzeri gibi birçok alanı kapsamaktadır.

Karbon nanotüpler çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanım alanına sahiptir. Özellikle yüksek dayanım özelliğinden dolayı karbon nanotüpler kalsiyum ile dolduruldukları ve kemik yapısında şekillendirildiklerinde, kemik ikameleri ve implantlar olarak iş yapabilirler.

Karbon nanotüpler doku mühendisliğinde hücresel davranışı algılama, hücre izleme ve etiketleme, doku matrislerini güçlendirme ve hücresel davranışı güçlendirme gibi alanlarda kullanılabilirler. Karbon nanotüpler, tıp alanında da farklı uygulama alanları için yüksek bir potansiyele sahip olan nanomalzemelerdir. Özellikle kanser tedavisi, teşhisi ve hastalığın erken evrede tespiti için kullanımları oldukça önemlidir. Karbon nanotüpler, yüksek uzaysal çözünürlükleri sayesinde tıbbi görüntüleme çalışmalarında önemli bir rol oynamaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalar, SWCNT'lerin kanser hücrelerinin görüntülenmesinde oldukça başarılı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Nanotüplerin kanser hücrelerinde daha yüksek bir yoğunluğa sahip olması ve bu hücrelerin daha fazla ışık emmesi, bu sonuçlara katkı sağlamaktadır.

Ayrıca, karbon nanotüpler spesifik ilaç veya genlerin CNT'lerin duvarlarına ve uçlarına entegre edilmesiyle kanser tedavisinde kullanılabilir. Bu sayede kanser hücrelerinin öldürülmesi ya da kanserli hücrelerin özelliklerinin değiştirilmesi mümkün olabilmektedir. Bunun yanı sıra, CNT'ler kanser hücrelerine özgü reseptörleri tanıyarak hedefe yönelik bir tedavi sağlayabilirler. Bu nedenle, karbon nanotüplerin kanser tedavisinde kullanımı oldukça umut vericidir. Bununla birlikte, karbon nanotüplerin tıp alanındaki kullanımı hala araştırma aşamasındadır ve daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. Özellikle CNT'lerin insan vücudundaki olası etkileri hakkında daha detaylı çalışmalar yapılarak, güvenlikleri sağlanmadan kullanımları sınırlı tutulmaktadır (Eatemadi ve ark., 2014).

1.5. Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu ve Kullanılan Analiz Yöntemleri

Karakterizasyon, nanomalzemelerin yanı sıra, sentezlenen, geliştirilen veya biyoteknolojik yöntemlerle elde edilen herhangi bir malzeme için de önemli bir konu başlığıdır. Bu malzemeler, farklı özellik ve davranışları bünyesinde barındırır ve karakterizasyon

yöntemleri, yapılarının aydınlatılması ve sergiledikleri davranışların kaynaklarının belirlenmesi açısından oldukça gereklidir. Karbon nanotüplerin benzersiz optik ve morfolojik özellikleri, ileri teknoloji ile donatılmış analitik yöntemlerin kullanılması sayesinde aydınlatılabilir ve bu da büyük yarar sağlar. Bu nedenle, malzemelerin karakterizasyonu, nanoteknoloji, malzeme bilimi, biyoteknoloji, kimya, fizik ve çevre bilimleri gibi birçok alanda önemlidir.

Karbon nanotüplerin karakterizasyonu, bilimsel araştırmalarda önemli bir konu başlığıdır. Bu amaçla, termogravimetrik analizler, karbon nanotüpler hakkında daha niceliksel bilgi elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntem, numune kütlesinin belirlenen koşullarda sıcaklığın fonksiyonu olarak nasıl değiştiğinin izlenmesi ve yorumlanması temeline dayanmaktadır. Ayrıca, taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi mikroskobik yöntemler de karbon nanotüplerin yüzey analizleri ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Bunun yanı sıra, karbon nanotüplerin kimyasal yapılarının aydınlatılması için, X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman spektroskopisi, Infrared spektroskopisi (IR) ve X-ışını kırınımı (XRD) gibi spektroskopik analitik yöntemlerden de yararlanılmaktadır (Belin ve Epron, 2005). Her bir yöntem, farklı analitik bilgi avantajları ve dezavantajları sunmaktadır. Bu yöntemler, karbon nanotüplerin özelliklerinin aydınlatılmasında önemli bir rol oynamaktadır.

1.5.1. Termogravimetri

Termogravimetri, sıcaklık artışı veya azalışı ile gerçekleşen madde kaybının zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenmesine olanak sağlayan bir ısıl analitik yöntemdir. Bu yöntem, karbon nanotüplerin karakterizasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Örneğin, belirlenen koşullarda sabit hızda gerçekleşen sıcaklık artışı veya azalışı ile gerçekleşen maddelerin termogramları, nitelik ve nicelik yönünden önemli bilgiler sağlar (Kara, 1999). Termogramlar, kararlılık, içerik, ısıtma veya soğutma sırasında olası bir ara ürünün bileşimi hakkında bilgi verir. Bu yöntem, karbon nanotüp içeriğinde var olan herhangi bir metalik safsızlığı belirlemek için kullanılabilir (Yuca, 2010).

1.5.2. Mikroskopik yöntemler

Karbon nanotüplerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi için yaygın olarak kullanılan iki mikroskopik yöntem vardır. Bu yöntemler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) olarak bilinmektedir. SEM ile elde edilen görüntüler, elektron demetinin yüzeydeki atom ve moleküllerin yansımasıyla oluşurken, TEM ile elde edilen görüntüler ise maddenin içinden geçen elektron ışınlarının yansımasıyla oluşmaktadır. Karbon

nanotüp yüzeyinde bulunan metalik safsızlıkların TEM ile ayırt edilememesi durumunda, SEM ile beraber kullanılan enerji dağılımı X-ışını (EDX) dedektörü sayesinde bu safsızlıklar tayin edilebilmektedir (Abdulkareem ve ark., 2007).

1.5.3. X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Katı yüzeyin vakum ortamında X-ışınlarına maruz bırakılması sonucu ortama salınan elektronların analiz edilmesi sonucunda yüzey hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlayan bir spektroskopik yöntem olan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzeydeki her bir element için karakteristik olan spektrumlar aracılığıyla yapının aydınlatılmasında ve bağlı bulunma miktarları hakkında bilgi vermektedir. Spektruma ait pik yüksekliği ve pik alanı, kantitatif bilgiler elde etmemizi sağlamaktadır (Ersöz, 2018). Bu yöntem, değişik kimyasal çevreye sahip atom grupları kimyasal kayma olarak tanımlanan ve o yapıya özgü pikler ile tanımlanmaktadır.

1.5.4. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, karbon nanotüplerin tanımlanabilmesi için kullanılan son derece hassas bir analitik yöntemdir. Bu yöntem, lazer kaynağından kaynaklanan titreşim hareketlerinin analizi ve buna bağlı olarak verilen sinyallerin yorumlanması ile gerçekleştirilir. Karbon nanotüplerin tanımlanabilmesi için en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olan Raman spektroskopisi, her ışığın karakteristik titreşim spektrumu vermesi sayesinde oldukça güvenilirdir (Ersöz, 2018).

Raman spektroskopisi, daha çok kalitatif analizler için kullanılır. Özellikle karbon nanotüp yapısında bulunan fonksiyonel gruplara ait bağların karakteristik Raman bandlarının gözlemlenmesine olanak sağlar. Bu analitik yöntem, karbon nanotüplerinin yapısal özellikleri hakkında son derece yararlı bilgiler sağlar (Yuca, 2010).

Özellikle Infrared sinyallerinin düşük olduğu durumlarda, Raman spektroskopisine başvurulur. Bu yöntem, her ışığın karakteristik titreşim spektrumu vermesi sayesinde, karbon nanotüplerin yapısının aydınlatılması için en güvenilir yöntemlerden biridir. Raman spektroskopisi, bağların karakteristik Raman bandlarının gözlenmesi yoluyla karbon nanotüplerin yapısını aydınlatır ve yapısal özellikler hakkında faydalı bilgiler sağlar. Bu nedenle, karbon nanotüp araştırmalarında Raman spektroskopisi son derece önemlidir.

1.5.5. Infrared spektroskopisi (IR)

Molekülün titreşim enerjisi temel alınarak yapılan ve fonksiyonel grup analizi için kullanılan bir yöntem olup, kızılötesi spektroskopisi olarak bilinmektedir. Özellikle parmak izi bölgesinde

elde edilen veriler, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi gibi diğer analitik yöntemlerle birlikte kullanıldığında, çok daha kaliteli sonuçlar elde etmek mümkündür (Yinghuai ve ark., 2005).

1.5.6. X ışını kırınımı (XRD)

Karbon nanotüplerin kristal yapılarının belirlenmesi ve safsızlıkların tespiti için kullanılan önemli bir spektroskopik yöntem, XRD'dir. Bu analiz yöntemi, numunenin herhangi bir zarar görmemesini sağlar ve malzemenin kristal yapısına özgü olarak X ışınlarının farklı açılarda kırılması esasına dayanır. Bu kırılma sonucunda oluşan XRD desenleri, kristal yapıyı tanımlamak için kullanılır (Ersöz, 2018).

1.6. Karbon Nanotüplerin Modifikasyonu ve Önemi

Karbon nanotüpler (CNT), 1991 yılında keşfedildikten sonra çeşitli özellikleri nedeniyle birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Bu özellikleri arasında fiziksel, kimyasal, elektronik ve mekanik özellikler yer almaktadır. CNT'ler, pil, hidrojen depolama materyali ve gaz sensörü gibi farklı uygulamalar için kullanılabilirler. Ancak, homojen dispersiyonlarını hazırlamak zor olabilir çünkü CNT'ler, termodinamik olarak kararlı π - π etkileşimleri ve Van der Waals bağlarına sahiptirler. Bu nedenle, CNT'lerin dispersiyon özelliklerini arttırmak için ultrasonikasyon, kimyasal modifikasyon gibi yöntemlere ihtiyaç duyulur. Kimyasal modifikasyon yöntemleri arasında oksidasyon yöntemleri en popüler ve etkili olanlardan biridir. Oksidasyon işlemi, kimyasal metodlarla yapılabildiği gibi, fotooksidasyon, oksijen plazması ve gaz fazı muamelesi ile de gerçekleştirilebilir. Oksidasyon işlemi sonucu, CNT'ler karbonil, hidroksil gibi oksijen içeren gruplar ile kaplanır ve bu grupların varlığı CNT'lerin çözünme yeteneklerini artırır. Kimyasal oksidasyon, CNT'lerin yüzey aktivasyonunu düşürerek, aynı zamanda dispers olabilme özelliklerini arttıran en etkili modifikasyon yöntemidir. Oksijen içeren fonksiyonel gruplar (-OH, -COOH, -C=O) hem SWCNT'ler hem de MWCNT'ler için uygulanabilir. Ancak, CNT boyut çap/boy oranı ve asit karışımı miktarlarına özen göstermek gerekmektedir, çünkü bazı durumlarda asit karışımları kullanımına bağlı olarak CNT yüzeyinde defektler oluşabilir. Asit karışımı kombinasyonu, reaksiyon süresi ve sıcaklığı da diğer önemli parametrelerdir. CNT'lerin potansiyel elektrik, elektronik, optik ve sensör uygulamaları için çözünebilir ve dispers olma yeteneklerinin artırılması kritik bir adımdır (Avile ve ark., 2009).

1.7. Termal Stres Yöntemiyle Karbon Esaslı Malzemelerin İşlevselleştirilmesi

1.7.1. MWCNT'lerin modifikasyonu

Termal stres ile işlevselleştirme yöntemi, amorf karbonun kullanımıyla birlikte karbon nanotüplerin kapaklarını açarak ve uzun nanotüp yapılarını kısaltarak işlevselleştirmeyi sağlar (Grobmann ve ark., 2014). Bu yöntemde, nanotüpler yüksek sıcaklığa maruz bırakılır ve bu sıcaklık, nanotüplerin sıcaklığa duyarlı olan bağlarını bozar. Bu nedenle, nanotüplerdeki kapaklar açılır ve uzun nanotüp yapıları kısaltılır. Böylece, nanotüplerin işlevselliği artar ve uygulama alanları genişler (Morovvati ve ark., 2018).

1.8. Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler, suda veya sulu çözeltilerde çözüldüklerinde genellikle yüzey gerilimini azaltan kimyasal bileşiklerdir. Aynı zamanda, bu maddeler iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkileyebilirler. Yüzey aktif madde terimi, "surface active agent" ifadesinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan "surfactant" kelimesiyle de ifade edilebilir. Kendi kendine organize olabilen yüzey aktif maddelerin en önemli karakteristik özelliği, uzun hidrokarbon zincirlerine ve polar gruplara sahip olmalarıdır. Uzun hidrokarbon zinciri, molekülün hidrofobik (suyu sevmeyen) kısmını oluştururken, polar grup molekülün hidrofilik (suyu seven) kısmını temsil eder ve su içinde çözünmeyi sağlar (Batıgöç, 2010).

Sümfaktanlar, antik Roma döneminden önce kullanılmakta olan temizleme amaçlı sabundan günümüze kadar uzanan geçmişleriyle bilinmektedirler. Günümüzde, yüzey aktif maddeler sadece temizleyici olarak değil, aynı zamanda çözücü maddeler, emülsiyonlaştırıcılar, buharlaşmayı önleyiciler, köpük gidericiler ve mürekkep gidericiler gibi çeşitli işlevler için de kullanılmaktadır. Sümfaktanlar sadece temizleyicilerden ibaret değildir ve kozmetik sektörü de bunun bir örneğidir.

Kozmetiklerde, yüzey aktif maddeler önemli bir role sahiptirler. Karışmayan sıvıları, örneğin su ve yağ gibi, homojen bir şekilde karıştırmak ve karışımın cilde veya saçta nüfuz etmesine, hatta yıllarca stabil kalmasına yardımcı olmak gibi önemli işlevlere sahiptirler. Yüzey aktif maddelerin konsantrasyonu değiştirilerek, farklı işlevler elde edilebilir. Bu nedenle, kozmetik ürünlerin işlevlerini kontrol etmek için geliştirme sürecinde vazgeçilmez bir bileşendirler.

1.9. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması ve Özellikleri

Yüzey aktif maddeler, genellikle hidrofilik (suyu seven) grubun özelliğine göre sınıflandırılırlar. Hem doğal hem de sentetik yüzey aktif maddeler mevcuttur.

1.9.1. Sentetik yüzey aktif maddeler

1.9.1.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Suda çözündüklerinde, yüzey aktif maddelerin hidrofilik grupları negatif bir yük taşır. Bu gruba örnek olarak karboksilatlar, sülfonatlar, sülfatlar ve fosfatlar verilebilir. Stearatlar, sürfaktanların küresel kullanımının >%50'sini oluşturur. Bunların birçoğu emülsiyon polimerizasyonunda kullanım bulmaktadır. Diğer anyonik yüzey aktif maddeler arasında dioktil sodyum sülfosüksinat bulunur.

1.9.1.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Katyonik yüzey aktif maddeler suda çözündüklerinde, hidrofilik gruplarının pozitif bir yük taşıdığı gözlenir. Bu gruba, aminler ve kuaterner amonyum tuzları örnek olarak verilebilir. Bu yüzey aktif maddeler, kumaş yumuşatıcılarında yumuşaklık sağlama özelliğinden dolayı ve ev ve banyo temizlik ürünlerinde dezenfeksiyon etkilerinden dolayı kullanılabilirler.

1.9.1.3. Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler

Suda çözündüklerinde hidrojen bağları sayesinde çözünürler ve herhangi bir yüklü grup içermezler. Etoksilatlar, esterler ve amidler örnek olarak verilebilir. Negatif veya pozitif yük içermedikleri için sert suya karşı dayanıklıdır. Yağı çok iyi uzaklaştırabildikleri için çamaşır deterjanlarında, ev temizleyicilerinde ve elde bulaşık yıkama ürünlerinde kullanılırlar.

1.9.1.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Aynı molekül içerisinde hem anyonik hem de katyonik hidrofilik grupları bulduran yüzey aktif maddelerdir. Ortamın pH değerine bağlı olarak pozitif, negatif veya nötral yük alabilirler. Dermatolojik açıdan mükemmel özelliklere sahip olduklarından genellikle kişisel bakım ürünlerinde kullanılırlar. Ayrıca yüksek köpürme sağlama yeteneklerinden dolayı elde kullanılan bulaşık deterjanları, ev temizlik ürünleri, şampuanlar ve kozmetik ürünler gibi alanlarda kullanılmaktadırlar.

1.9.2. Doğal yüzey aktif maddeler

Glukozidler, şeker esterleri, fosfolipidler ve proteinler gibi bileşikler, bu sınıfa dahil edilirler. Bu tür bileşikler doğada kolaylıkla parçalanabilirler ve herhangi bir zehir etkisi göstermezler.

1.10. Yüzey Aktif Maddelerin Miselizasyonu

Sümfaktanların belirgin özelliklerinden biri, belirli bir konsantrasyona ulaştıklarında, sümfaktan moleküllerinin birleşerek kendiliğinden oluşan bir moleküler küme olan bir misel oluşturmasıdır. Kritik misel konsantrasyonu (CMC), yüzey aktif maddelerin misel oluşturduğu konsantrasyondur. Miseller sulu çözeltilerde nasıl oluşur? Bu fenomenin anahtarı, sümfaktan molekülleri ile etkileşime giren su moleküllerindeki entropinin artmasından kaynaklanan hidrofobik etkileşimdir (L'Annunziata, 2016). Yüzey aktif maddeler suya eklendiğinde, hidrofobik grupların etrafındaki su molekülleri buzdağı yapısı gibi düzenlenir ve su moleküllerinin entropisi azalır. Konsantrasyon arttıkça ve yüzey aktif madde moleküllerinin sayısı arttıkça, hidrofobik gruplar birbirleriyle karşılaşır ve birleşmeye başlarlar. Buzdağı yapısının çökmesi ve serbest suyun salınması, su moleküllerinin entropisinin artmasına neden olur ve bu enerji miselleşmeyi tetikler. Bir yüzey aktif madde, tek moleküller halinde bulunduğunda ve sulu çözeltilerde farklı özellikler gösterir. Miselleşme konsantrasyonlarına ulaşırlar ve CMC, çözeltinin yüzey gerilimi ölçülerek belirlenebilir.

1.11. Misellerin Özellikleri

Bir çözeltinin konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonundan (CMC) daha yüksek olduğunda, miseller ve monomoleküler yüzey aktif maddeler (monomerler) sulu çözeltide bir arada bulunur ve dinamik bir denge oluşturur. Dinamik denge, çok kısa bir süre içinde gerçekleşir. Basit miseller genellikle, alkil zincirleriyle dolu ve kabaca küresel bir yapıya sahip olan düzensiz bir şekilde düzenlenmiş yapılar olarak tasvir edilir (Arğun, 2013).

Bir miseldeki ilişkili moleküllerin sayısı, misel ağırlığını (misel boyutunu) ölçmek için yaygın olarak ışık saçılma yöntemi kullanılarak hesaplanabilir ve daha sonra misel ağırlığının yüzey aktif madde molekülünün moleküler ağırlığına bölünerek elde edilir. İçindeki molekül sayısı, yüzey aktif maddenin moleküler yapısına bağlıdır ve düşük konsantrasyonlu ortamlarda konsantrasyonla değişmezken, ortama bağlı olarak değişir.

Örneğin, iyonik olmayan yüzey aktif maddeler, sıcaklık arttıkça misellerin büyüdüğü ve iyonik yüzey aktif maddelerin ise karşı iyon konsantrasyonu arttıkça büyüdüğü bilinmektedir. Bir hidrofilik gruba bağlı bir alkil grubuna sahip olan en yaygın yüzey aktif madde türü, küresel bir misel oluşturur. Bununla birlikte, çift zincirli yüzey aktif maddelerin düzlemsel miseller oluşturduğu bilinmektedir.

Monomer konsantrasyonu arttıkça küresel miseller oluşurken, tek zincirli sümfaktanlar küresel miseller oluşturduğu için ve iki zincirli yüzey aktif maddeler düzlemsel miseller oluşturduğu için, hem hidrofilik grubun hem de lipofilik grubun paketleme alanının geometrik dengelemesi tahmin edilebilir. Kritik paketleme parametresi (CPP) paketleme alanı ve misel yapısını tahmin etmek için kullanılır.

Yüzey aktif maddeler, yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça ve belirli faz koşullarında farklı ilişkili formlar sergiler. Bu formlar misellerden farklı şekillere, yapıya veya optik özelliklere sahip olabilir. Genellikle sıcaklık T_c 'den (hidratlı katılar ile çözünen hal arasındaki faz geçiş sıcaklığı) düşük olduğunda, çözünen halde (hidratlı katılar veya kristal hidratlar) bulunurlar. İki katmanlı yapıya ve konsantrasyona bağlı değildirlir.

Konsantrasyon arttıkça, küresel misellerden çubuk benzeri misellere geçiş yaparlar ve daha yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif madde molekülleri, sıvı kristallerin (liyotropik sıvı kristaller) hizalanması ve yönlendirilmesiyle bir araya gelir. Genel olarak, altıgen sıvı kristaller, çubuk benzeri misellerin hizalanmasıyla oluşturulur ve daha yüksek konsantrasyonlarda katmanlı sıvı kristallere dönüşür.

Sıvı kristaller, optik anizotropi sergileyen ve bazen kübik sıvı kristaller oluşturan yapılar olarak bilinir. Küresel ve çubuk benzeri misellerin özelliklerine benzer bir izotropik özellik gösterirler. Reolojik özellikler, miselden sıvı kristale geçişte büyük ölçüde değişir ve bu özellikten çeşitli uygulamalarda yararlanır, temizleyicilerden emülgatörlere kadar çeşitli formülasyonlar için kullanılır (Yoshii ve ark., 2006).

1.12. Yüzey Aktif Maddelerin Kullanım Alanları

Yüzey aktif maddeler, günlük yaşamımızda ve endüstride çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunlar arasında temizlik ürünleri, kozmetikler, ilaçlar, gıda, tekstil, boya ve vernikler, petrol ve gaz, metal işleme ve tarım ürünleri bulunmaktadır.

Temizlik ürünlerinde yüzey aktif maddeler, kir ve yağları çözmek, suyun yüzey gerilimini düşürmek ve köpük oluşturmak için kullanılır. Bu ürünlere örnek olarak deterjanlar, sabunlar, sıvı sabunlar ve bulaşık deterjanları verilebilir. Kozmetiklerde yüzey aktif maddeler, şampuan, saç kremi, vücut yıkama jeli ve diş macunu gibi ürünlerde köpük oluşturmak, ciltteki yağları temizlemek ve nemlendirici etki sağlamak için kullanılır. İlaçlarda yüzey aktif maddeler, ilaçların etkisini artırmak, çözünürlüğünü artırmak ve ilaçların hücrelere daha kolay girmesini sağlamak için kullanılır. Gıda endüstrisinde yüzey aktif maddeler, yağların suyla karıştırılmasına yardımcı olmak, köpük oluşturmak, lezzet arttırıcılar ve renklendiricilerin dağılmasını sağlamak için kullanılır. Tekstil endüstrisinde yüzey aktif maddeler, boyama ve baskı işlemlerinde, kumaşların suyla temasını sağlamak ve boyaların daha iyi dağılmasını sağlamak için kullanılır. Boya ve verniklerde yüzey aktif maddeler, renk pigmentlerinin dağılmasını sağlamak, yapışkanlığı arttırmak ve yüzey gerilimini düşürmek için kullanılır. Petrol ve gaz endüstrisinde yüzey aktif maddeler, petrol ve gazın taşınmasını kolaylaştırmak, su ve petrolü birbirinden ayırmak ve boru hatlarını temizlemek için kullanılır. Metal işleme endüstrisinde yüzey aktif maddeler, metal işleme yağlarının suyla karıştırılmasını sağlamak ve kesme işlemi sırasında oluşan sıcaklığı düşürmek için kullanılır. Tarım endüstrisinde yüzey

aktif maddeler, böcek ilaçları ve herbisitlerin bitki yüzeyinde kalmasını ve etkisini artırmak için kullanılır.

Yüzey aktif maddeler, bu kullanım alanları sayesinde hayatımızın birçok yönünde etkili bir rol oynamaktadır. Ancak aşırı kullanımı ve çevresel etkileri nedeniyle de dikkatli kullanılmalıdır. Yüzey aktif maddelerin doğal çevreye ve su kaynaklarına zarar verebileceği bilinmektedir. Bu nedenle, üreticiler ve tüketicilerin çevresel etkileri azaltmak için sürdürülebilir ve çevre dostu alternatifleri tercih etmeleri önemlidir.

Sonuç olarak, yüzey aktif maddelerin kullanım alanları oldukça geniştir ve günlük yaşamımızın birçok yönünde etkili bir rol oynamaktadır. Temizlik ürünlerinden kozmetiklere, ilaçlardan gıda endüstrisine, tekstil üretiminden petrol ve gaz sektörüne kadar birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ancak, çevresel etkileri göz önünde bulundurularak, sürdürülebilir ve çevre dostu alternatiflerin tercih edilmesi önemlidir. Böylelikle, yüzey aktif maddelerin faydalarından yararlanırken doğal çevreye de zarar vermeden kullanım sağlanabilir.

1.13. CNT'nin Dağılma Zorlukları

Büyük miktarlarda ticari olarak temin edilebilen düşük kaliteli nanotüplerin kullanımı, çoğu matrislerde dağılma ile ilgili zorluklar ve nanotüplerle hazırlanan kompozit materyalleri arasında zayıf ara yüzey yapışması nedeniyle engellenmiştir. Makroskopik ölçekte karbon nanotüpü temin etmedeki zorluk henüz çözülememiştir. Karbon nanotüp aglomeratlarının dolaşma derecesi, kristalin kalitelerini (düzlüklerini) arttırarak veya uzunluklarını azaltarak azaltılabilir. Bu nedenle, nispeten kısa uzunluklara sahip CNT'ler büyük bir ilgi çekmektedir ki bu CNT'lerin moleküler elektronik cihazlarda konektörler ve bileşenler sağlaması ve zengin kimyaya sahip olması beklenmektedir.

Çeşitli yöntemlerle sentezlenmiş CNT'lerin kalitesini artırmak, günümüzde önemli bir araştırma konusudur. Ancak özellikle pratik hayatta kompozit uygulamaları için büyük miktarlar gerektiğinden, bu konu oldukça zorlayıcıdır. Bu nedenle araştırmacılar, bazen nanotüplerin yanlışlıkla kırılması hatta fark edilmeden gerçekleşmesine rağmen, dağılımı kolaylaştırmak için CNT'lerin boylarının kesimine yönelmişlerdir. CNT'yi kimyasal veya fiziksel olarak kesebilmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. CNT'leri, saatlerce yüksek kırma işlemine veya ultrasonik işlemlere maruz bırakmak dağılmayı iyileştirmede en fazla kullanılan yöntemlerdir. Bu işlemler nanotüplerin uzunluğunu düşürerek çeşitli zararlar verebilir. Başka araştırmacılar ise kimyasal metodlar, ultrasonik veya mekanik ezme, kesme ve öğütme işlemlerini kullanarak CNT'leri kesmeyi denemişlerdir (Tran ve ark., 2007; Li ve ark., 2006).

1.13.1. Kimyasal ve mekanik işlemler ile kesme yöntemi

Karbon nanotüpleri parçalamanın kimyasal yöntemleri, nanotüplerin uzunluğu boyunca kusur bölgelerinin daha yüksek reaktivitesine dayanmaktadır. Altı üyeli olmayan karbon halkalar, grafit kenarlar, yüksek eğrilik kıvrımları, uç başlıkları ve diğer sp^3 hibritleştirilmiş karbonlar gibi kusurların tümü kesmek için olası yerlerdir(Saito ve ark., 2002; Tran, 2007).

En yaygın işlem, genellikle nitrik-sülfürik asit karışımı olan yoğunlaştırılmış asitlerle hidrojen peroksit-sülfürik asit karışımı olan piranha çözeltisi gibi asidik çözeltilerle sıvı faz oksidasyonuna dayanır (Kierkowicz ve ark., 2018). Diğer kimyasal kesme yöntemleri arasında seyreltik sülfürik asit varlığında γ -radyasyon kullanımı, monoklorobenzen içinde bir polimetil metakrilat (PMMA) çözeltisi varlığında sonikasyon ve florlama işlemi ardından flor gruplarının ısı işlem yoluyla uzaklaştırılması yer alır. CNT'lerin mekanik olarak kesilmesi, reaktif atmosferlerde bilyeli öğütme, siklodekstrinlerin yanısıra elmas parçacıkları ile ezme ve küçük miktarlarda PMMA varlığında iki silindirik öğütme kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler nanotüpleri verimli olarak keser de, hiçbir zaman ideal bir yöntem olmamışlardır. Kimyasal işlemler; tehlikeli kimyasal atıkların üretilmesi ve günler alabilen reaksiyon süresinden yavaş bir izolasyon basamağı içerme eğilimindedir. Mekanik ezme yaygın olarak uygulanan bir boyut küçültme tekniğidir, ancak malzemelerin, özellikle CNT'lerin, nanometre ölçeklerine mekanik ezmenin tamamlanması saatler ile günler sürebilir ve grafit yapıya tamamen zarar verebilir. Her iki yöntemin de, CNT'ler için endüstriyel değerli ölçeklendirmede uygulanması zor görünmektedir. Ayrıca kimyasal ve mekanik kesim yöntemleri ek ekipman gerektirir ve açığa çıkan sıvı atık önemli bir bertaraf sorunu haline gelebilir (Tran ve ark., 2007).

1.13.2. Gaz fazı termal oksidasyon işlemi ile kesme yöntemi

Gaz fazı termal oksidasyon işlemleri genellikle CNT arıtma protokollerinin bir parçası olarak kullanılır, ancak sıvı faz oksidasyonlarındaki temel mekanik fark nedeniyle kesme için tam olarak kullanılmamıştır. Her iki yolun da uç kapaklar ve bükülmeler gibi yapısal olarak gerilmiş bölümlere ve kusurlara saldırdığı bilinmektedir. Nispeten düşük sıcaklıkta sıvı faz oksidasyonunda, ilk saldırının maruz kaldığı grafit kenarlar, oksijen içeren grupların, özellikle de karboksilik asitlerin mevcudiyeti ile bir miktar stabilize edilir. Reaksiyon daha sonra nispeten düz, açık uçlar üreten MWCNT'nin kabuklarından lokal olarak içeriye doğru ilerler. Gaz fazı oksidasyonunda, kenarlar yüksek oranda reaktif kalır ve lokalize bir saldırıdan ziyade, tabaka inceltme ile bir tabaka gözlenir. Bununla birlikte, kısa süreli termal oksidatif maruz kalma çalışmaları, CNT yüzeyindeki tek bir kusurun, büyük olasılıkla termal oksidasyon reaksiyonunun ekzotermik doğası tarafından tahrik edilen, kusurun altındaki bütün grafit çeperinin gazlanmasına yol açabileceğini göstermiştir. SWCNT için, termal oksidasyon bir kusur lokasyonu olarak kullanılmıştır fakat aynı zamanda ayrı ayrı CNT'lerin kısılması ile

sonuçlanmıştır (Tran ve ark., 2007).

1.13.3. Hızlı ısıtma ve soğutma tekniği ile kesme yöntemi

Kesme mekanizması, kusurların ve nano tüplerin uzunluğu boyunca yapısal olarak gerilmiş bölümlerin tercihli oksidasyonuna dayanır. Bu önerilen mekanizma, gözlemlenen karbon nano borunun karakteristik özellikleri ile desteklenmektedir. Hızlı ısıtma ve soğutma, oksidasyonun tüplerin en kusurlu bölgelerinde lokalize edilmesine yardımcı olur. Buna dayanarak, Tran ve arkadaşları (2007) çalışmalarında, ticari olarak temin edilen ve CVD tarafından büyütülen MWCNT'leri ani, havada oksitleyici koşullara tekrar tekrar maruz bırakarak, açık uçlu malzeme üretme, orta düzeyde işlevselleştirme ve arttırılmış çözücü dağılımının etkili bir araç olduğunu kanıtlamışlardır (Tran ve ark., 2007).

1.14. Nanokompozitlerin Hazırlanmasında CNT'lerin Kesme İşleminin Önemi

Geliştirilmiş arayüzey etkileşimi nanokompozitler için çok önemlidir, çünkü özellikle ham nanotüpler düşük yüzey enerjisine sahiptir. Ayrıca, yeni sentezlenen CNT'lerin soğutma ve ekstraksiyon işlemine dikkat etme gereğini belirtmekte fayda vardır, yüzey karakteri yanlışlıkla değişebilir. Bu gibi değişiklikler elektron mikroskobu ve Raman spektroskopisi gibi standart kalite kontrol analizlerinde ortaya çıkmayacak, ancak işlenebilirlik ve performans üzerinde potansiyel olarak büyük bir etkiye sahip olacaktır. Kısacası, kesme işlemi nanokompozitlerde kullanıma uygun, kullanışlı, dağılıbilir, yüzey modifiye edilmiş malzemeler ve örneğin elektrotlar ve katalizör destekleri dahil olmak üzere çok çeşitli başka uygulamalar üretir (Tran ve ark., 2007).

CNT'lerin içi boş tübüler morfolojisi, iç kısımlarında çok çeşitli bileşiklerin kapsüllenmesine imkân sunarken, dış duvarların modifikasyonu kompozit malzemelerden enerji alanına, ilaç dağıtımına kadar uygulama alanlarını daha da genişletir. Ancak, tam potansiyellerinden yararlanmak için bazı engellerin aşılması gerekmektedir. Üretilen CNT'ler tipik olarak birkaç mikrometreye kadar uzanan uzunluklara sahiptir ve güçlü hidrofobiklik sergiler, bu nedenle işlenebilirlikleri sınırlıdır. Kısa ve fonksiyonel nano tüpler daha yüksek bir dağılıbilirlik ve biyoyumluluk gösterir ve bu nedenle hedeflenen bazı uygulamalar için tercih edilir (Kierkowicz ve ark., 2018; Wang ve ark., 2008).

Fulleren C60 türevleri, su ve metal halojenür kristalleri gibi bir takım maddeler kanalların içine yerleştirilebilir. Kanallardaki uzamsal sınırlamalar nedeniyle CNT'nin içerisine yerleştirilen maddelerin özelliklerinde değişiklikler gözlenmektedir. Dolayısıyla, eğer metal katalizörler CNT'lerin içine yerleştirilirse, yapıları ve elektronik özellikleri, CNT'lerin dış yüzeyinde bulunan katalizörlerden farklı bir şekilde etkilenebilir. Yapılan çalışmalar geçiş metallerinin redoks özelliklerinin CNT'ler içinde değiştirildiğini ve modifikasyon derecesinin nanotüplerin iç çaplarına bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, CNT'lerin içinde veya dışında tek tip bir

boyuta sahip metal nanokatalizörlerin seçici olarak dağılması, şu ana kadar büyük bir zorluktur ve bu, katalizörlerin aktivitesini güçlü bir şekilde etkileyebilir (Wang ve ark., 2008).

CNT'leri metallerle doldurmak için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Uçucu metal komplekslerinin dolumu ve takiben ayrıştırılması, erimiş tuz emilimi ve CNT'lerin kılcal kuvvetlerine dayanan ıslak kimya yöntemleri vardır. Doldurulan malzemelerin genellikle nanotel, çubuk ve parçacık veya bunların bir karışımı halinde olduğu bildirilmektedir. Bu doldurma teknikleri arasında, metal öncüllerinde taşımak için organik veya inorganik çözücüler kullanan ıslak kimya yöntemleri, en basit ve çok yönlü görünmektedir. Bu yöntem, metallerin ve metal oksit nanopartiküllerinin çoğunun homojen bir şekilde doldurulması için uygundur. Ancak, doldurma verimliliği şu ana kadar düşük olmuştur. Genelde az miktarda tüp doldurulur ve CNT'lerin dışına büyük miktarda metal biriktirilir. Ayrıca, sıvının birkaç mikrometre uzun CNT kanalı içinde karşılaştığı nakil direnci ihmal edilemez, bu da doldurmayı engelleyebilir. Aynı şekilde, kanalların içinde reaksiyonlar meydana gelirse uzun kanallar da reaktanlar ve ürünler için taşıma direncine neden olacaktır. Bu nedenle, daha iyi ıslatma özelliklerine sahip daha kısa CNT'ler, nanokatalitlerin homojen dispersiyonu ve katalitik reaksiyonlar için tercih edilir. Bununla birlikte, yalnızca birkaç yüz nanometre uzunluğundaki CNT'leri çoğaltırken aynı zamanda tübüler morfolojiyi ve grafitik yapıyı korumak zordur. Bu sebeple, uzun nanotüpleri kesme yöntemlerini geliştirmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Wang ve ark., 2008).

Tran ve arkadaşlarının yanısıra Grobmann ve arkadaşları CNT'leri termal stres ile işlevselleştirdikten sonra küçük çaplı CNT'lerin kanallarında bakır ve çinko oksit nanoparçacıklarını kapsüllemişlerdir (Grobmann ve ark., 2015). Wang ve arkadaşları da, MWCNT'lerin katalitik oksidasyon yoluyla kesilmesini kontrol etmek için bir süreç geliştirmeyi planlamışlardır. Bu süreç, uzun CNT'lerin kontrol edilerek kesilmesini ve CNT kanalları içine nanopartiküllerin geçirilmesini içermektedir. Kesme işlemini, gümüş veya demir yardımıyla katalize edilen oksidasyon yoluyla gerçekleştirmişlerdir. Metal nanoparçacıklarını, 4-8 nm iç çaplı CNT kanallarının içinde, ıslak kimya yöntemiyle kılcal güçlere yardım etmek için ultrasonik işlem ve uzatılmış karıştırma kullanılarak aynı oranda dağıttıklarını bildirmişlerdir. Uzunluk dağılımının, katalizör taneciklerinin CNT'ler üzerinde dağılımına ve yüklenmesine bağlı olduğunu ve CNT'lerin içinde metal nanoparçacıklarının homojen bir şekilde dağıldığını ifade etmişlerdir (Wang ve ark., 2008).

1.15. CNT'lerin Makrodispersiyonuna Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi

Pek çok endüstriyel uygulama için, parçacıklı maddenin düzgün ve kararlı dağılımı büyük önem arz etmektedir. Bu gereklilik, özellikle mikron altı veya nanometre boyutundaki partiküller söz konusu olduğunda kritiktir. Bu tür aralıklarda yüzey kimyası, nihai bir ürün içindeki parçacıkların dağılımı durumunu kontrol eder. İstenilen özelliklere sahip bir ürün elde

etmek için yüzey özelliklerinin nasıl değiştirileceğini öğrenmek son derece önemlidir. Çoğu koloidal sistem, parçacıkların, örneğin farklı elektrolit konsantrasyonları için, nispeten geniş bir farklı konsantrasyon aralığında, uzun süre stabil kalmasını ve dağılmış halde kalmasını gerektirir.

Bu durumlarda, bir tür yüzey aktif maddenin eklenmesi, agregasyonu önleyerek nano parçacıkların dağılımını sürdürmek için tercih edilen yöntemdir. Bir yüzey aktif maddenin yüzeylerde veya arayüzlerde birikme özelliği, farklı ortamlarda katıların stabil dağılımlarını desteklemek için yaygın olarak kullanılmıştır. Bu amfilik moleküller, yani hem polar hem apolar gruplara sahip bileşikler, yağ ve su, hava ve su veya partiküller ve çözelti gibi karışmaz yığın fazlar arasındaki arayüzde adsorbe olur ve yüzey gerilimini azaltmak üzere hareket eder.

Bir yüzey aktif maddenin belirgin yapısal özelliği, onun "ikiliğinden" kaynaklanır: molekülün hidrofilik bölgesi veya polar baş grubu; ve genellikle bir veya birkaç hidrokarbon zincirinden oluşan hidrofobik bölge veya kuyruk grubu. Sürfaktanlar baş gruplarının yüküne göre sınıflandırılırlar, dolayısıyla katyonik, anyonik, noniyonik veya zwitteriyonik olarak bilinirler. DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek) teorisine göre, parçacık dağılımlarının kararlılığı, elektrostatik itici etkileşimler ve Van der Waals çekici etkileşimler olmak üzere iki farklı etkileşim tarafından belirlenir. Elektrostatik itici enerji, parçacıkların dağınık çift katmanları arasındaki örtüşmesinden kaynaklanır ve parçacıklar arasındaki ayrılma mesafesi ile yaklaşık olarak üssel olarak azalır; bu nedenle, parçacıklar arasındaki etkileşimler, uzun aralıklarda bile kalır. Öte yandan, Van der Waals çekici enerjisi bir güç yasasına göre bozunur. Bir yüzey aktif maddenin eklenmesiyle elektrostatik itici etkileşimin kontrolü için, DLVO teorisine göre yüzey aktif maddenin partikül yüzeyi üzerinde adsorpsiyonu ile partiküllerin toplanması önlenebilir (Vaisman ve ark., 2006; Kato, 2009).

Karbon nanotüpler suda süspansiyonlar oluştururlar ancak dağılım durumları zamanla değişir ve bu da dağılım derecelerini ölçmeyi zorlaştırır. Bu sorunu çözmek için Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST) ve Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA), karbon nanotüp süspansiyonları için "makrodispersiyon" ve "nanodispersiyon" terimlerini tanımlamıştır. Makro dispersiyon, dağılmış karbon nanotüp kümelerini temsil ederken, nano dispersiyon ayrı karbon nanotüplerden oluşan kümeleri ifade eder. Her iki dispersiyon türünün de kendi önemi ve uygulamaları vardır (Zaib ve Ahmad, 2019).

Nanomalzemeler, sırasıyla Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik kuvvetler ve sinterlenmiş bağlar gibi zayıf ve güçlü kuvvetlerin bir sonucu olarak aglomerasyon ve kümelenme eğilimindedir. Ayrıca, CNT'ler, özellikle yüksek bir Van der Waals etkileşim enerjisi ile birlikte paketlenmiştir. ISO TS 27687 (2008), aglomerasyonu, zayıf şekilde bağlı parçacıkların veya agregaların veya ikisinin karışımının toplanması olarak tanımlamıştır; burada, elde edilen dış yüzey alanı, tek tek bileşenlerin yüzey alanlarının toplamına benzerdir. Bu nedenle, bir aglomerayı bir arada tutan kuvvetler zayıf kuvvetlerdir, örneğin Van der Waals kuvvetleri veya basit fiziksel dolaşıklık. Bu arada, ISO TS 27687 (2008), kümelenmeyi, güçlü bir şekilde

bağlanmış veya kaynaşmış parçacıkların toplanması olarak tanımlamıştır; burada ortaya çıkan dış yüzey alanı, tek tek bileşenlerin hesaplanan yüzey alanlarının toplamından önemli ölçüde daha küçük olabilir. Bu nedenle, bir agregayı bir arada tutan kuvvetler, örneğin kovalent bağlar veya sinterleme veya karmaşık fiziksel dolaşmadan kaynaklanan kuvvetli kuvvetlerdir. Bu nedenle, aglomerasyon daha gevşek bağlı partikülleri temsil eder ve nanopartikül yük itmesini koruyan çevresel ve biyolojik sıvıların yüksek iyonik kuvvetinden kaynaklanırken, agregasyon çok sıkı bağlı veya kaynaşmış partikülleri temsil eder ve nanopartiküllerin boyutunu, yüzey alanını ve tortulaşma özelliklerini değiştirir (Kim ve ark., 2011).

CNT'nin nano ölçekli boyutları, bir parçacığın yüzey alanı arttıkça agregalar arasındaki çekici kuvvetler de arttığından, dispersiyonu bir zorluğa dönüştürür. Yüksek en-boy oranları, yüksek esnekliklerle birleştiğinde, nanotüp dolaşıklığı ve yakın paketlenme olasılığını artırır. Düşük dağılıbilirlik, bozulmamış nanotüplerin, Van der Waals tarafından sıkıca bağlanmış yüzlerce sıkı paketlenmiş CNT içeren demetler veya halatlar halinde bir araya gelme eğiliminden kaynaklanır. Bireysel karbon nanotüplerin tekrarlanabilir dağılımları için yaklaşımlar geliştirmek için çok çaba harcanmıştır. Daha önce belirtildiği gibi, tüplerin benzersiz özelliklerini tam olarak kullanan yüksek özellikli CNT bazlı malzemeler geliştirmek için, agregasyona yönelik termodinamik etkilerin üstesinden gelinmelidir. Bu nedenle, üretim zincirinin ayrılmaz bir adımı olarak bir dispersiyon yöntemi, CNT bazlı malzemenin işleme koşullarına uygun olarak seçilmelidir (Vaisman, 2006).

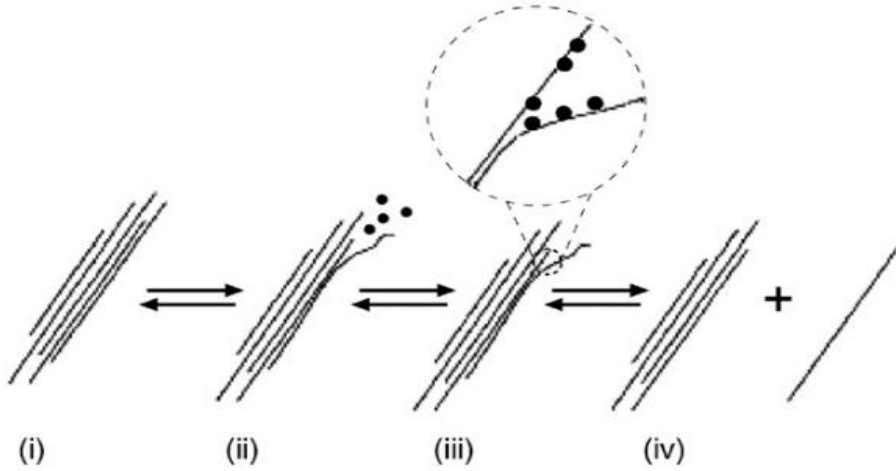
1.15.1. CNT dispersiyon yöntemleri

Karbon nanotüplerin, kompozitlerin elektriksel, mekanik ve fotokatalitik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği bilinmektedir. Karbon nanotüplerin bu istisnai faydaları, ancak kompozitlerin sentezi sırasında makul ölçüde (ortamda) dağılırlarsa kullanılabilir (Zaib ve Ahmad, 2019).

Karbon nanotüpleri dağıtmak için iki farklı yaklaşım vardır: katıların yüzey enerjisini fiziksel olarak (kovalent olmayan işlem) veya kimyasal olarak (kovalent işlem) değiştirmek için tasarlanmış mekanik yöntem ve/veya yöntemler. Ultrasonikasyon ve yüksek kesmeli karıştırma gibi mekanik dispersiyon yöntemleri, nanotüpleri birbirinden ayırır, ancak aynı zamanda nanotüpleri parçalayarak en-boy oranlarını azaltabilir. Kimyasal yöntemler, hedef ortamla (çözücü veya polimer çözeltisi/eriyik) kimyasal uyumluluğunu geliştirmek, yani ıslatma veya yapışma özelliklerini geliştirmek ve topaklaşma eğilimlerini azaltmak için CNT'nin yüzey işlevselleştirmesinde kullanılabilir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda saf asitlerin kullanılması gibi agresif kimyasal işlevselleştirme, borular için daha düşük özelliklerle sonuçlanan yapısal kusurlara neden olabilir. Ancak, tipik bir dispersiyon işleminde, yüzey aktif madde nanotüp yüzeyinde içine çekildikten sonra, dakikalar veya saatler boyunca ultrasonikasyon ile bir yüzey aktif maddenin sterik veya elektrostatik itmelerle nanotüpleri ayrıştırmasına yardımcı olabilir (Vaisman ve ark., 2006).

Sonikasyon, temel olarak uygulama basitliği nedeniyle en yaygın olarak kullanılan mekanik dağılım tekniğidir. Karbon nanotüp agregalarının boyutunu küçültür, uzunluklarını kısaltır, uçlarını açar ve yan duvarlarında ve terminal uçlarında fonksiyonel gruplar oluşturur. Karbon nanotüplerin morfolojisindeki ve işlevselliğindeki bu değişiklik, hidrofilitikliklerini artırır ve suda daha iyi dağılmalarını sağlar (Zaib ve Ahmad, 2019).

Literatürde ultrasonikasyon ve yüzey aktif madde adsorpsiyonunun birleşik yardımı ile bir demetten nanotüp izolasyon mekanizması önerilmiştir (Şekil 1.4). Ultrasonik işlemin rolünün, özellikle nanotüp demet ucuna (ii) yüksek yerel kesme sağlaması muhtemeldir. Demet uçlarında boşluklar oluşturulduktan sonra, bunlar yüzey aktif madde adsorpsiyonu (iii) ile yayılır ve sonuçta bireysel nanotüpler demetten ayrılır (iv). Genel olarak, CNT/suda çözünür çözeltiler için iyonik yüzey aktif maddeler tercih edilir. Alternatif olarak, organik çözücülerin kullanılması gerektiğinde iyonik olmayan yüzey aktif maddeler önerilmektedir. Sözde "açma" mekanizmasına göre, bir yüzey aktif madde, demet ile izole edilmiş tüp arasındaki küçük boşluklara girmeli ve yeniden toplanmalarını önlemelidir. Daha sonra, çok hacimli hidrofobik gruplara sahip yüzey aktif maddeleri, tüpler arası bölgeye nüfuz etmesi engellenecek ve düşük ayrıştırma verimliliği gösterecektir. Bununla birlikte, muhtemelen daha uzun polimerik gruplar tarafından sağlanan gelişmiş sterik stabilizasyon nedeniyle, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerle süspanse edilmiş nanotüpler durumunda, hacimli hidrofilitik grupların bir avantaja sahip olduğu rapor edilmiştir (Vaisman ve ark., 2006).



Şekil 1.4. Ultrasonikasyon ve yüzey aktif madde stabilizasyonu ile elde edilen demetten nanotüp izolasyon mekanizması (Vaisman ve ark., 2006)

Aksi gerekmedikçe, su, evrensel kullanılabilirliği, düşük maliyeti, doğası gereği toksik olmaması ve kullanım kolaylığı ve çeşitli çözünen maddeler için yüksek çözünürlüğü kolaylaştırması nedeniyle çözücü için doğal bir seçimdir.

Karbon nanotüpler, çözücüye karşı spesifik olmayan hidrofobik kuvvetler ve CNT'ler arasındaki önemli Van der Waals çekimleri nedeniyle suda toplanma eğilimindedir (Zaib ve Ahmad, 2019). Ancak, karbon nanotüpler, tercihen nispeten yüksek hidrofil-lifofil dengesine sahip olanlarla adsorbe edilmiş yüzey aktif maddelerle kaplandığında suda dağılabilir. Bu kovalent olmayan yöntem basittir ve hem organik hem de inorganik parçacıkları sulu çözeltilerde dağıtmak için klasik olarak kullanılır. Sürfaktanın doğası, konsantrasyonu ve etkileşim tipinin, karbon nanotüplerin yanı sıra klasik kolloidlerin faz davranışında da çok önemli bir rol oynadığı bilinmektedir.

Farklı ortamlardaki karbon nanotüplerin yüzey yükünü bilmek, iyonik yüzey aktif maddelerle etkileşim (adsorpsiyon) mekanizmasını anlamak ve CNT çözeltilerinin kolloidal stabilitesini tahmin etmek için kesinlikle gereklidir. Literatürde baş grup yükünün etkisi, çeşitli CNT tabanlı sistemler için araştırılmış ve tüpleri dağıtmada ne katyonik ne de anyonik yüzey aktif maddelerin üstünlüğü konusunda net bir sonuç ortaya konmamıştır. CNT yüzeyi ile elektrostatik etkileşimler tarafından desteklenen iyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyon mekanizmasının, saflaştırma işlemi ve tüpün duvar işlevselleştirilmesi tarafından yoğun bir şekilde kontrol edildiği ve bunun da yüzey yükünü belirlediği görülmektedir (Vaisman ve ark., 2006).

1.15.2. CNT'nin makrodağılımı için kullanılan yüzey aktif maddeler

İyonik yüzey aktif maddelerden sodyum dodesil sülfat (SDS) ve dodesil-benzen sodyum sülfonat (NaDDBS), sudaki CNT agregasyon eğilimini azaltmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüzey aktif madde boyunca benzen halkasının, NaDDBS'nin yüksek dağılma etkinliğinin ve hatta Dowfax yüzey aktif maddesinin (anyonik alkildifenil-oksit disülfonat) daha iyi etkinlik göstermesinin ana nedenlerinden biri olduğu öne sürülmektedir; ayrıca, NaDDBS iki katı yüke ve bir di-benzen grubuna sahiptir. Benzen halkalarının CNT yüzeyi üzerindeki π istifleme etkileşimlerinin, sürfaktanların yanı sıra diğer yüksek aromatik moleküllerin ve sert konjuge polimerlerin adsorpsiyon oranını arttırdığına inanılmaktadır. Ayrıca, sadece aromatik grupların değil, aynı zamanda naftenik (doymuş halkalar) grupların da iyi yüzey aktif madde-tüp afinitesi sağladığı gösterilmiştir. Bu nedenle, Aerosol OS sürfaktanı (sodyum diizopropilnaftalin sülfonat), UV-Vis spektroskopisi analizi ile teyit edildiği gibi, NaDDBS ve Dowfax sürfaktanları ile elde edilen sonuçlara kıyasla tek tek tüplerin daha yüksek fraksiyonları gösterildiği bildirilmiştir. Yüzey aktif madde kaplı CNT kullanımı, çeşitli uygulamalar için neredeyse standart bir işlem haline gelmiştir. Örneğin literatürde, SDS kaplı nanotüplerin arildiazonyum tuzları ile kimyasal işlevselleştirilmesi rapor edilmiştir. CTAB (setiltrimetil amonyum bromür) ve O π -10 (polietilen oksit (10) nonilfenil eter) gibi yüzey aktif maddelerin, CNT-polimer kompozitlerinin yerinde polimerizasyonu sırasında başarıyla kullanıldığı bildirilmiştir. Polistiren (PS) ve polimetil metakrilat (PMMA) mikroküreler, karbon

nanotüp adsorbe edilmiş polimerik mikroküreler üretmek için sulu MWCNT ve CTAB (veya NaDDBS) çözeltisine damlatıldığı rapor edilmiştir (Vaisman ve ark., 2006).

Nano ölçekli materyaller fiziko-kimyasal özellikleri açısından yığın materyallerden farklı olduğundan ve aglomere nanoparçacıkların iyi dağılmış nanoparçacıklarla karşılaştırıldığında farklı biyolojik etkilere sahip olduğu görüldüğünden, dağılım da CNT'lerin toksisitesini değerlendirmek için en önemli belirleyicilerden biridir. Ayrıca dispersan, hücre hatları, mikroorganizmalar ve hayvanlar gibi test sistemi üzerinde herhangi bir etkiye sahip olmamalıdır. Ancak, CNT toksisitesini değerlendirmek için iyi bir biyoyoumlu dispersan ve etkili dispersiyon yöntemi bulmak çok zordur. Dispersiyon ortamının partikülleri kaplayarak partikül toksisitesini azaltabileceği ve maskeleyebileceği bildirilmiştir. Damıtılmış su, dimetilsülfoksit (DMSO), 1,2-dipalmitoil-sn-glisero-3-fosfokolin (DPPC) solüsyonu, %0,5 bovin serum albümini (BSA) ve %1 Tween 80 nanomalzeme toksisite değerlendirme çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu dispersanların tümü, dispersiyonu iyileştiren ve aglomerasyondan kaynaklanan toksik varyasyonu önleyen biyolojik mimik sıvılardır (Kim ve ark., 2011).

Karbon nanotüp bazlı esnek şeffaf iletken filmler, modern teknolojiye giyilebilir ekranların geliştirilmesiyle büyük ilgi görmektedir. CNT'lerin üstün elektriksel iletkenliği, yüksek elastikiyet ve esnekliği, CNT filmlerinin giyilebilir ekranlarda elektrot olarak uygulanmasına olanak sağlamaktadır. CNT filmlerinin iletkenliğini ve geçirgenliğini geliştirmek için büyük çaba gösterilmesine rağmen, film performansı, filmin hazırlanmasına, dağılım koşullarına ve CNT türlerinin kalitesine güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu nedenle literatürde bildirilen sonuçlar önemli farklılıklar göstermektedir. Çoğunlukla birkaç on mikrometre uzunluğundaki CNT'ler Van der Waals etkileşimlerinin bir sonucu olarak demetler halinde bulunur. Bu nedenle CNT'ler çeşitli solventlerde zayıf dağılılabirlik gösterir. Bu, bilimsel ve teknolojik açıdan bir darboğaz olmuştur. Filmleri CNT'lerle imal etmek için rutin bir yaklaşım, CNT'leri çeşitli yöntemlerle çözelti dökümü için kullanılabilen bir dağıtıcı olarak SDS veya sodyum dodesilbenzen sülfonat ile dağıtmaktır. Bu yöntem bir dereceye kadar nanodispersiyon elde edebilmesine rağmen, büyük demetli CNT'leri çıkarmak için santrifüjleme sırasında CNT'lerin çoğunun kaybı, filmlerde pratik kullanımları için büyük bir engeldir. Bu engellerin aşılması için yeni modifikasyon tekniklerine ihtiyaç vardır (Geng ve ark., 2008).

1.16. Literatür Araştırması

Boran (2021) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, ticari olarak temin edilebilen, genellikle doğal olarak iç içe olan MWCNT'ler, havadaki oksitleyici koşullara ani şekilde ve tekrar tekrar maruz bırakılarak kesilmiştir. Bu sürecin orta düzeyde işlevselleştirme üretmenin etkili bir yolu olduğu kanıtlanmıştır. Bu çalışmada, bakır oksiti kapsüllemek için etkili bir çalışma sunulmuştur. MWCNT kanalları içindeki nanopartiküller MWCNT'ler termal stres ile

fonksiyonel hale getirildikten sonra ıslak emdirme yöntemiyle bakır oksit nanoparçacıkları ile kapsüllenmiştir. Bu çalışma daha sonra kullanılacak metallere ve metal oksitlere de uygulanabilir. Çalışmada termal stres yöntemi (CNT-M) ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler için kapalı grafit uç kapaklarının, ortalama grafit kalitesini iyileştirirken uzun MWCNT'leri kısaltabileceği ortaya konulmaktadır. Sonuçlar, BET yüzey alanının 284,772 m²g⁻¹'den 463,890 m²g⁻¹'ye artmasıyla ispatlanmıştır. Farklı türevleri ve moleküler ağırlıkları olan polietilen glikol (PEG) iyonik olmayan yüzey aktif maddeler kullanılarak sentezlenen bakır oksit nanoparçacıkları (CuO-PEG_x), basit ıslak emdirme tekniği ile CNT-Ms içine kapsüllenmiştir. Çalışmada diğer numuneler çoklu partikül boyutu dağılımı gösterirken, yalnızca CNT-M-CuO-PEG950 numunesi, CNT-M kanalları içinde en küçük partiküllerle tek tip partikül boyutu dağılımı göstermiştir. Nanokompozitlerin BET yüzey alanları, MWCNT 'lerin yüzey alanına yakın ve geniş iken, CNT-Ms'nin yüzey alanından daha düşük çıkmıştır. Sadece CNT-M-CuO-PEG950 numunesi, CNT-M kanalları içinde en küçük partiküllerle tek tip partikül boyutu dağılımı göstermiştir. BET yüzey analizi MWCNT'lerin saflığının ve homojenliğinin göstergesinin yanı sıra CNT'lerin çeşitli özellikleri hakkında da fikir vermiştir. BET sonuçlarına göre, termal stres ile fonksiyonelleştirilmiş ticari MWCNT'lerin yüzey alanı iki katına çıkarılabildiği (Boran, 2021).

Grobmann ve çalışma arkadaşları (2015) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, bakır ve çinko oksit nanoparçacıkları, 6-7 nm iç çaplı karbon nanotüplere farklı metal tuzları ile basit emprenye teknikleri uygulandıktan sonra ardından termal ayrışması ve Cu olması durumunda H₂'nin indirgenmesi yoluyla yeniden üretilebilir bir şekilde biriktirilmiştir. Termal şokları içeren gaz fazı yöntemiyle oksijen işlevselleştirmesi kritik bir adım olarak değerlendirilmiş olup, nitrik asit ile geleneksel işlevselleştirme başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Cu ve Zn oksit nanoparçacıklarının tümünün CNT iç alanı boyunca birikebileceği bulunmuştur. Ham CNT'ler uygun görülen işlemler izlenerek termal stres ile işlevselleştirilmiştir. Kuvars bir boru, boru şeklindeki bir fırının içine ve dışına hareket ettirerek, 150 mL/dakika kuru hava akışında 873 K'ye ısıtılmış ve hızla soğutulmuştur. Bu işlem iki kez tekrarlanmıştır. Bu teknik, amorf karbonun yanı sıra nanotüplerin kapaklarını da çıkarmış ve uzun süre kısaltabilmiştir ancak daha fazla tekrarlama işlemi CNT'lerin tamamen kaybolmasına neden olmuştur. Bakır için işlevselleştirilmiş CNT'ler, uç sonikasyonu altında bir Zn(NO₃)₂ çözeltisi ile emprenye edilmiştir. Emprenye işleminden sonra kurutma ve ısı işlem uygulanmıştır. İlk olarak, çinko oksit nanoparçacıkları, ZnO/O-CNT yolunu izleyerek karbon nanotüplerin iç kısmında kapsüllenmiştir. Daha sonra CuO/O-CNT için tarif edildiği gibi bakır ile emprenye edilerek karbon nanotüplerin iç kısmında kapsüllenmiştir. Her iki emprenye işleminden sonra yıkama adımı uygulanmıştır. Çalışmalar sonucunda, CuO ve ZnO nanoparçacıklarının 6-7 nm iç çaplı karbon nanotüplerde daha önce işlevsel hale getirildiğinde termal stres içeren bir gaz fazı yolu ile yeniden üretilebilir bir şekilde biriktirilebileceği ortaya konmuştur. CNT'ler bakır oksit partiküllerini geleneksel nitrik asit yolu ile işlevselleştirilme girişimleri başarısız olduğu için havadaki termal stres ile işlevselleştirilmiştir. Bakır ve çinko oksit hazırlanan malzemede çok

küçük ve düzensiz oluşumlar gözlemlense de, TEM analizinde gözlemlenmemiştir (Grobmann ve ark., 2015).

Tran ve çalışma arkadaşları (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları, ticari olarak elde edilebilen ve CVD yöntemi ile büyütülen MWCNT'lerin; genellikle birbirine yapışık halde bulunsada kesme yöntemiyle ayrılabilceğini göstermiştir. Bununla birlikte unutulmamalıdır ki, çoğu kesme yöntemi hem nanotüplere zarar verir hem de uzun bir çalışma süreci içerir. Bu çalışmada, havadaki oksitleyici koşullara bir anda ve tekrar tekrar maruz kalmak verimi %68 düzeyine getirmiştir. Bu durum; orta düzeyde işlevselleştirilmiş, gelişmiş solvent dağılılılılığına sahip açık uçlu malzeme üretimini ifade eder. Ayrıca %68 verim; ortalama uzunlukların 5 µm'den yaklaşık 650 nm'ye kadar düştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte, yüzey oksitlerinin karakteri basit bir ısıl işlem kullanılarak asidik veya bazik bir karaktere sahip olacak şekilde ayarlanabilir. Bu yaklaşımlar; geleneksel CVD prosesleri ile bağdaştırılabilir. Fakat standart nanotüp sentezinin ürünlerini de kapsamaktadır. Kesimlerin içsel grafitik yapı ve uzunluk dağılılılımı üzerindeki etkisini incelemek için Raman spektroskopisi ve elektron mikroskobu kullanılmıştır. Bu yapının kapsamını belirlemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılmıştır. Kesilmiş karbon nanotüpler, hafif sonikasyon kullanılarak bir Lewis bazik çözücüsü olan dimetilformamid (DMF) ve bir Lewis asidik çözücüsü olan kloroform içinde dağıtılmıştır. Deneysel olarak belirlenmiş bir sönme katsayısının kullanılmasıyla kesilmiş ve karbon nanotüplerin DMF ve kloroform içindeki dağılılılılığı belirlenmiştir (Tran ve ark., 2007).

Karbon nanotüplerin (CNT'ler) elektriksel ve mekanik özellikleri, CNT ile güçlendirilmiş nanokompozitleri, izlenme potansiyeline sahip çekici malzemeler haline getirir. CNT'lerin polimerik matris içindeki dağılılılımı, elde edilen CNT takviyeli nanokompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerinde önemli bir role sahiptir. Tanabi ve Erdal (2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada; CNT konsantrasyonu ve dispersiyon prosesi parametrelerinin, CNT/epoksi nanokompozitlerin gerinim algılama, mekanik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılması için bir takım deneyler yapılmıştır. Yine bu çalışmada, kompozit numuneler; farklı CNT/reçine dispersiyon koşulları altında üretilmiş ve çekme testi, iletkenlik ölçümleri, mikrografi kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlara göre; CNT/epoksi nanokompozitlerin elektrik iletkenliğini ve çekme kuvvetini tahmin etmek amacıyla iki model kurulmuştur. Modellerin sağlamlığı ve doğruluğu, testler uygulanarak kanıtlanmıştır. Daha düşük miktarda CNT'nin, yüksek karıştırma hızı ve uzun karıştırma süresi ile disperse olması sonucu üretilen nanokompozitlerin gelişmiş algısal farklara sahip olduğu görülmüştür. Bu nanokompozitler, gerinim algılama uygulamaları için uygun bulunmuştur. Nanokompozitlerin bir manyetik alana maruz bırakılması sayesinde; dispersiyonun elektriksel iletkenlik üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Manyetize nanokompozitlerin elektriksel iletkenliğini tahmin etmek için iki boyutlu perkolasyon modeli kullanılmıştır. Hem deneysel hem de sayısal sonuçlar; CNT'lerin manyetizasyon ile disperse olması sonucu elektrik iletkenliğinin önemli ölçüde artırılabilceğini göstermiştir (Tanabi ve Erdal, 2019).

Chiang ve çalışma arkadaşları (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, farklı derecelere sahip MWCNT'lerin doğasındaki çeşitli oksidasyonlar araştırılmıştır. Mikroyapısı, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri ile belirlenerek, yüzey kimyası değerlendirilmiştir. Fonksiyonel gruplar açısından analizinde ise kütle spektroskopisi (TA-MS) kullanılmıştır. Ek olarak, ürünün termal kararlılığını belirlemek için TGA kullanılmıştır. Bulgular, nanotüplerin grafit yapısının hafif bir karışımla oksitlendiğini göstermekte olup, H_2SO_4/HNO_3 güvünde tutulmuştur. Kristallik derecesindeki azalmaya bağlı olarak XRD kırınım tepe noktası, ardından bu tepe noktasının daha düşük açılara kayması söz konusu olmuştur. Nano tüplerin baskın yüzey işlevleri, bir günlük işlemlerin ardından bazik gruplardan asidik gruplara değiştirilmiştir. Numuneler iki gün boyunca oksitlenerek, en büyük yüzey alanına ve en yüksek oksidasyon direncine sahip malzemeler elde edilmiştir. Hafif H_2SO_4/HNO_3 karışımında gerçekleştirilen oksidasyon ile MWCNT'lere ait mekanizma belirlenmiştir (Chiang ve ark., 2011).

Farklı uygulamalar için kısa karbon nanotüpler (CNT'ler) tercih edilir. Kierkowicz ve çalışma arkadaşları (2018) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, kimyasal yollarla üretilen CNT'lerin uzunluğunu kesmek ve kısaltmak için birçok fiziksel ve kimyasal yollar araştırılmıştır. Belirlenen yöntemin verimliliği büyük ölçüde fiziko-kimyasal özelliklere bağlıdır. Avantaj ve dezavantajlarını doğrudan karşılaştırabilmek için yaygın olarak kullanılan SWCNT'lere kimyasal buhar biriktirme ve bir grup MWCNT'ye ise dört tane kesme/kısaltma stratejisi uygulanmıştır. TEM ile de uzunluk dağılımı değerlendirilmiştir. Numune saflığı ve CNT duvar yapısı ise Raman spektroskopisi, termogravimetrik analiz ve manyetik ölçümler ile belirlenmiştir. Uygulanan stratejiler arasında pirana tedavisinin kısa SWCNT'ler elde etmek için en verimli strateji olduğu ortaya çıkmıştır. Kısa buhar işlemi, fonksiyonel grupların çıkarılmasına izin vererek SWCNT'ler için 266 nm ve 225 nm'lik medyan uzunluk dağılımlarına yol açmıştır (Kierkowicz ve ark., 2018).

Grobmann ve çalışma arkadaşları (2015) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, çinko ve bakır oksit nanoparçacıkları, farklı metal tuzları ile basit teknikler kullanılarak 6-7 nm iç çaplı karbon nanotüplere yeniden üretilebilir bir şekilde yerleştirilmiştir. Bakır oksit nanoparçacıkları kullanılması durumunda H_2 'de azalma meydana gelmiştir. Oksijen işlevselleştirme termal şokları içeren gaz fazı yöntemiyle, nitrik asit ile geleneksel işlevselleştirmede kritik bir adım olarak belirlenmiş olup, başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Bakır oksit parçacıklarının karbon nanotüp içindeki konumu STEM görüntüleri ile kanıtlanmış ve çeşitli yollarla hazırlanan malzemeler TEM analizi ile incelenerek, bakır ve çinko oksit olduğu bulunmuştur. Bakır oksit nanoparçacıklarının indirgenmesinden sonra XAFS, XRD, N_2O reaktif frontal kromatografi ile incelenerek, karbon nanotüplerin dışında aglomeraların varlığından dolayı iki modlu bir partikül boyutu dağılımı gözlenmiştir (Grobmann ve ark., 2015).

Yapılan literatür araştırmasından da görüldüğü gibi, her ne kadar MWCNT'lerin hızlı ısıtma-soğutma tekniği içeren termal stres ile işlevselleştirilmesi üzerine gerçekleştirilen çalışma

literatürde çok az sayıda bildirilmiş olsa da, bu işlemin tam tersi olan hızlı soğutma-ısıtma tekniği ile MWCNT'lerin basit termal stres ile işlevselleştirilmesi üzerine literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Yukarıda belirtilenler ışığında, bu çalışmada sıvı azotta hızlı soğutma ve havada aniden ısıtma tekniği ile MWCNT'lerin basit termal stres ile işlevselleştirilmesi gerçekleştirilecektir. Çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak elde edilecek sonuçlar, bu çalışmada kullanılan ve ticari olarak bilinen MWCNT'lerin sonuçlarıyla da karşılaştırılacaktır. Tek tip dağılım ve yüksek saflıkta malzemenin düşük maliyetlerle seri üretimi, bu benzersiz nano-malzemenin entegrasyonu için ana zorluklardandır (Vaisman ark., 2006). Bu çalışma, kriyojenik koşullarda termal stres ile modifikasyon tekniği ve özellikle yüzey aktif maddelerin yardımıyla karbon nanotüplerin homojen dağılımlarını geliştirerek yukarıda belirtilen zorluklara odaklanmaktadır.



2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Ticari MWCNT Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Kullanılan ticari MWCNT, dış çap 10 ± 1 nm, iç çap $4,5 \pm 0,5$ nm, uzunluk 3~6 μm boyutlarına sahiptir. Polivinil alkol (PVA, MW:85.000–124.000 g/mol, hidroliz derecesi > %99), gliserin, hegzadesiltrimetilamonyumbromür (CTAB, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$, %98) ABCR firmasından, sodyumdodesilsülfonat (SDS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, %99,5) ve polietilen glikol sorbitan monooleat (Tween 80: TW80, viskoz sıvı) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan sıvı azot Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜBTUAM) ve ÇORUM ilinde bulunan Hakim Gaz Sanayi Gazları Dolum Tesisi'nden temin edilmiştir.

2.2. Yöntem

2.2.1. MWCNT'lerin modifikasyonu

Termal stres ile fonksiyonelleştirme tekniği, düzensiz karbon ile birlikte nanotüpleri çıkarır ve uzun CNT'leri kısaltabilir (Yi ve ark., 2018). Bu amaçla, ticari MWCNT'ler sıvı azotta hızlı soğutma ve havada aniden ısıtma işlemleri uygulanarak termal stres ile işlevselleştirilmiştir. Öncelikle içerisine örnek konulacak olan falkon tüpün sıvı azota daldırılabilmesi için sarmal bir aparat tasarlanmıştır (Şekil 2.1). Bu aparata yerleştirilen falkon tüpün içerisindeki ticari MWCNT'ler yaklaşık -196 °C' deki 10 litre hacmindeki sıvı azotta 20 dakika bekletildikten sonra hızla 12 dakika tutulduğu oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu bir döngü olarak belirlenmiştir. Bu işlemler, uzun MWCNT'leri kısaltabilmek için 2, 4 ve 6 döngü sayılarında tekrarlanmıştır. Aynı işlemler, karar verilen döngü sayısında sabit tutularak sıvı azotta bekleme süresinin etkisini incelemek için sıvı azotta 10, 20, 30 dakika bekletildikten sonra hızla 12 dakika tutulduğu oda sıcaklığında bekletilmiştir. Modifiye edilen örnekler son döngülerinden sonra oda sıcaklığında kapaklı tüplerde yapılacak analizler için saklanmıştır.



Şekil 2.1. Deney sisteminin şematik gösterimi

Bu çalışmada “hızlı ısıtma soğutma temeline dayanan termal stres ile işlevselleştirme tekniği” temel alınarak “hızlı soğutma ve havada aniden ısıtma tekniği” geliştirilmiştir. Temel alınan asıl teknik dahilinde uygulanan 600°C civarlarında gerçekleştirilen kül fırınında yakma işleminden dolayı ürün kaybı çok olmaktadır. Bu temel alınan teknik sonucu ulaşılan verimi, kriyojenik koşullarda gerçekleştirilerek geliştirilen teknik sonucu ulaşılan verimle karşılaştırmak için ticari MWCNT, 10 dk 600°C’de kül fırınında ve 12 dk oda sıcaklığında 2 döngü olacak şekilde ayrıca modifiye edilmiştir. Modifiye edilen nanomalzemeler için verim hesabı gravimetrik yöntemle Eşitlik 2.1’e göre yapılmıştır.

$$\% \text{ Verim} = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte m_0 (g) ticari MWCNT, m_1 (g) ise modifikasyon sonrası elde edilen ürün miktarlarıdır. Kriyojenik koşullarda modifikasyon sonucu yapılan tartım işlemleri malzeme kaybının olmadığını göstermektedir ve bu modifikasyon işleminin gravimetrik olarak % 100 verimle gerçekleştiği belirlenmiştir. Bununla beraber diğer teknik dahilinde uygulanan 600°C civarlarında gerçekleştirilen kül fırınında yakma işleminden dolayı ürün kaybı sonucu elde edilen nihai ürün veriminin (%11,6 ± 3,6) çok düşük olduğu görülmektedir.

2.2.2. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT’lerin karakterizasyonu

Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı analizi, Quantachrome/IQ-Chemi cihazı ile Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde yapılmıştır. Numune miktarı tipik olarak minimum 100 mg olmak kaydıyla kullanılmıştır. Bütün numunelerin gazı, 200° C’de 24 saat ve daha sonra 200 ° C’de 120 dakika boyunca vakum altında degas ünitesinde giderilmiştir. Spesifik yüzey alanları, sıvı azot ile 5 noktalı BET ölçümü ile belirlenmiştir. Analiz için 0,099, 0,150, 0,200, 0,250 ve 0,300 bağıl basınçları (P/P_0) kullanılmıştır.

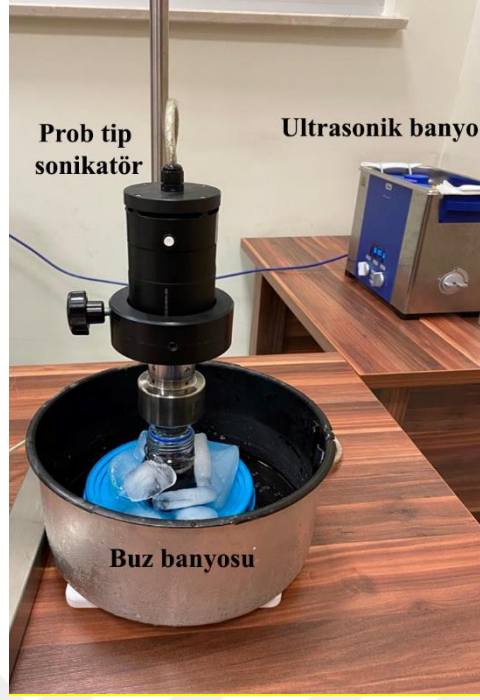
Sentezlenen örneklerin XRD analizleri Rigaku DMAX IIIC model X-ışınları difraktometresi (35 kW, 15 mA, $\text{CuK}\alpha$, 1,541871 Å) kullanılarak 2°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Raman spektroskopisi, oda sıcaklığında 0-3500 cm⁻¹ (4 cm⁻¹ adım) frekans aralığında 532 nm lazer uyarma dalga boyuna sahip bir Renishaw inVia Raman Mikroskobu (İngiltere) kullanılarak yapılmıştır.

Hazırlanan nanokompozitlerin morfolojik özellikleri Lantan hekzaborür (LaB₆) elektron tabanlı, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka Tecnai G2 Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) kullanılarak Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında incelenmiştir. Etil alkol ile süspansiyonu yapılan toz örnekler 1 saat boyunca ultrasonik temizleyicide karıştırılarak ızgara üzerine damlatılıp en az bir gece kurumaya bırakılmıştır.

2.2.3. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin dağılım deneyleri ve optik özelliklerinin incelenmesi

UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak MWCNT'lerin optik özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, CTAB (katyonik), SDS (anyonik) ve TW80 (non-iyonik) olmak üzere 3 ayrı yüzey aktif madde grubundan sürfaktanlar seçilmiştir. 20 mg ticari MWCNT ve uygun koşullarda modifiye edilen MWCNT örnekleri 100 ml su, CTAB, SDS ve TW80 çözeltilerine ilave edilmiştir. MWCNT ve anyonik/katyonik sürfaktan oranı kütlece 1:1 olarak alınmıştır. TW80 non-iyonik sürfaktan ise 100 mg alınarak çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilere, %50 amplitud'da 2 s on/off döngüde 1 saat boyunca buz ile soğutma yapılarak 13 cm çapında TT 213 prob kullanılarak tip sonikasyon uygulanmıştır. Bu işlemin hemen ardından örnekler, 37 frekansda, %50 güç ve pulse seçeneğinde çalıştırılan ultrasonik banyoda 40-50 °C aralığında 24 saat boyunca tutulmuştur (Şekil 2.2). Bu süre sonunda örneklerden 10 ml alınarak 13500 rpm'de santrifüjlenmiş ve hemen ardından örnekler 1:3 (örnek: çözelti) oranında seyreltilerek zeta potansiyeli analizi ve UV analizleri gerçekleştirilmiştir. 200-900 nm aralığında absorpsiyon spektrumları alınarak makrodağılım dereceleri ile optik bant aralıkları belirlenmiştir. Zeta potansiyeli analizi, Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde 10 mW ve 633 nm lazerli Malvern ZetaSizer Nano ZSP lazer partikül analiz cihazı ile yaptırılmıştır. Kullanılan yüzey aktif maddeye göre hazırlanan MWCNT çözeltileri Tablo 2.1'de verildiği gibi adlandırılmıştır.



Şekil 2.2. Dağılım deneyleri için hazırlanan sistem

Tablo 2.1. Dağılım deneyleri için hazırlanan örnek adlandırmaları

Örnek adlandırmaları	Kullanılan MWCNT	Kullanılan yüzey aktif madde
Su-T	Ticari MWCNT	Yok
Su-M	Optimum koşullarda modifiye edilen MWCNT	Yok
CTAB-T	Ticari MWCNT	CTAB
CTAB-M	Optimum koşullarda modifiye edilen MWCNT	CTAB
SDS-T	Ticari MWCNT	SDS
SDS-M	Optimum koşullarda modifiye edilen MWCNT	SDS
TW80-T	Ticari MWCNT	TW80
TW80-M	Optimum koşullarda modifiye edilen MWCNT	TW80

2.2.4. MWCNT katkılı polimer filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu

1 g PVA tozu ultra saf su ilave edilerek 90 °C silikon banyosunda 4 saat boyunca ısıtılarak çözüldürülmüştür. Süre sonunda örnekler silikon banyosundan çıkarılmış ve oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiştir. 0,5 mL gliserin ilave edilerek 1 saat daha karıştırılarak PVA/gliserol çözeltisi hazırlanmıştır. PVA/gliserol karışımına, Bölüm 2.2.3’de makrodağılım derecesinin belirlenmesi amacıyla hazırlanan MWCNT çözeltileri ilave edilerek 1 saat karıştırılmıştır. Ardından, teflon petri kaplarına dökülerek dondurma (-16°C, 16 saat)/çözdürme (oda sıcaklığı, 8 saat) tekniği ile hidrojel 4 döngüde elde edilmiştir. Bu

işlem sonrasında örnekler oda sıcaklığında kurutulmuştur. Hazırlanan filmler kilitli paketlerde hava almayacak şekilde analizler için saklanmıştır.

Hazırlanan MWCNT katkılı polimer filmlerin karakterizasyonu Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen örneklerin yüzey morfolojileri FEI/Quanta 450 FEG SEM cihazı ile Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yaptırılarak incelenmiştir. Numunelerin yüzey fonksiyonel grupları, 4000 ila 650 cm^{-1} aralığında bir zayıflatılmış toplam yansıma (ATR; Attenuated Total Reflectance) (Thermo Scientific, Nicolet IS10) ile donatılmış FTIR spektrofotometre kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen örneklerin termal analizi, $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) sıcaklık aralığında, 0,2 mW kalorimetre duyarlılığına sahip diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSCQ2000) kullanılarak, azot atmosferinde gerçekleştirilmiş olup, DSC analizleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yaptırılmıştır.

3. BÖLÜM

ANALİZ VE BULGULAR

3.1. MWCNT'nin Kriyojenik Koşullarda Termal Stres İle İşlevselleştirilmesi

MWCNT'nin kriyojenik koşullarda termal stres ile işlevselleştirilmesi amacıyla çalışılması belirlenen optimizasyon koşulları;

- Döngü sayısı (2, 4 ve 6)
- Sıvı azotta bekleme süresi (10, 20 ve 30 dk)
- Oda sıcaklığında bekleme süresi (5, 12 ve 20 dk)

olarak belirlenmiştir.

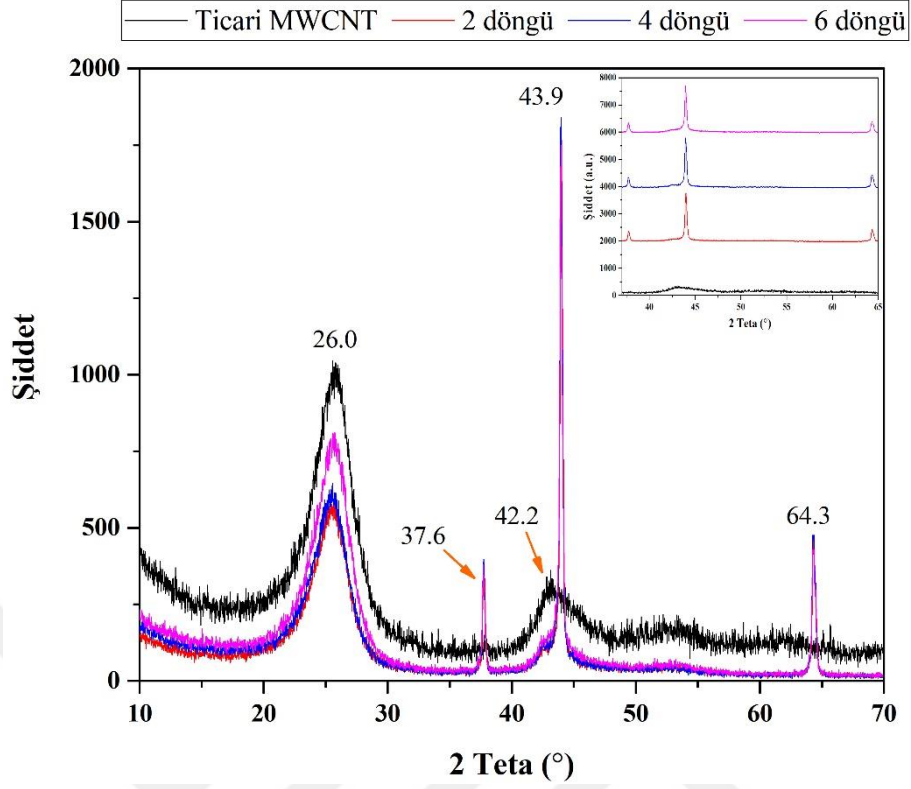
3.1.1. Döngü sayısının etkisi

MWCNT'nin kriyojenik koşullarda termal stres ile işlevselleştirilmesi amacıyla sıvı azotta bekleme süresi 20 dakika ve ardından oda sıcaklığında bekleme süresi 12 dakika olacak şekilde sabit tutularak, döngü sayısının etkisini incelemek için falkon tüpün içerisindeki ticari MWCNT'leri yaklaşık -196 °C'deki 10 litre hacmindeki sıvı azotta 2, 4 ve 6 döngü sayılarında bekletilmiştir.

3.1.1.1. XRD Analizi

Şekil 3.1 'de ticari MWCNT ve farklı döngü sayılarında modifiye edilmiş MWCNT'lerin XRD difraktogramları görülmektedir. Ticari MWCNT'nin XRD difraktogramında, sırasıyla grafit yapısına ait (002) ve (100) yansıma düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 26^\circ$ ve $42,2^\circ$ 'deki iki önemli şiddetli pik gözlemlenmiştir (JCPDS kart no.75-1621) (Zhao ve ark., 2018; Boran, 2021).

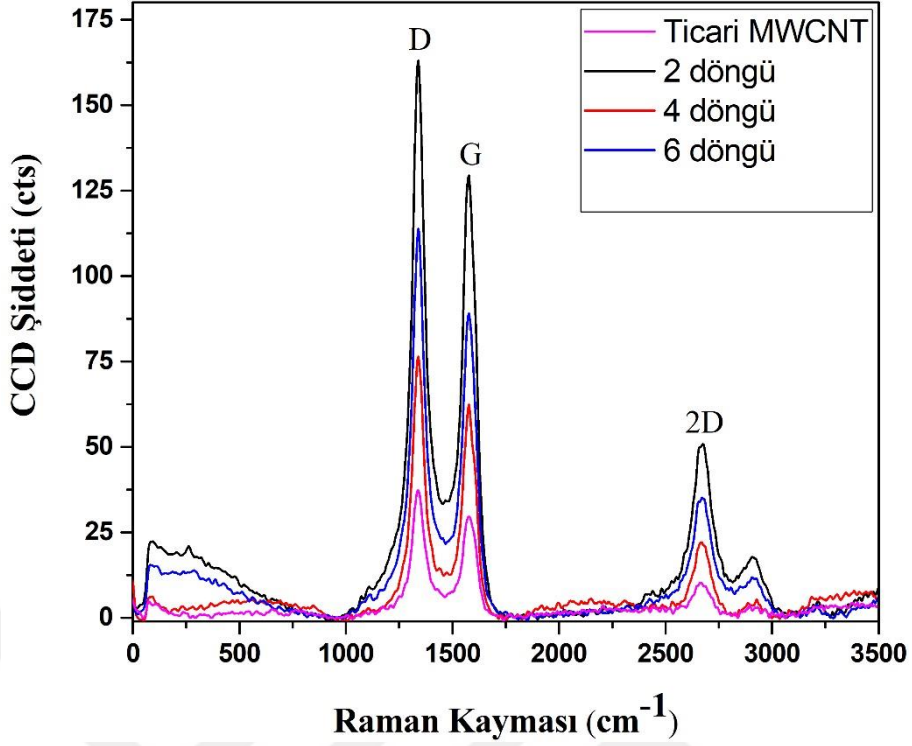
Farklı döngü sayılarında modifiye edilmiş MWCNT'lerin XRD difraktogramları ticari MWCNT'ninki ile karşılaştırıldığında, 26° 'deki pikin şiddetinin, yapılan termal modifikasyon işleminin döngü sayısının azalmasıyla düştüğü görülmektedir. Ayrıca, $42,2^\circ$ 'deki pikin $43,9^\circ$ ye sağa kaydığı ve şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte termal stres ile ticari MWCNT'nin işlevselleştirilmesi sonucu modifiye örneklerin XRD difraktogramında görülen, $37,6^\circ$ ve $64,3^\circ$ 'deki iki yeni yansıma artık büyüme katalizöründen oluşturulan manyetite (ICSD # 01-075-0449) bağlanabilir (Grobmann ve ark., 2015).



Şekil 3.1. Ticari MWCNT'nin ve farklı döngü sayılarında modifiye edilmiş MWCNT'lerin XRD difraktogramları

3.1.1.2. Raman Analizi

Ticari MWCNT ve döngü sayıları değiştirilerek modifiye edilen MWCNT örneklerinin Raman spektrumları, Şekil 3.2 'de kaydedilmiş ve verileri Tablo 3.1 'de sunulmuştur. Ticari MWCNT ile kıyaslandığında, sıvı azot ortamında modifiye edilen örneklerin G, D ve 2D bantları normal konumlarında gözlenirken, çok az kayma gözlenmiştir. Bu durum ticari MWCNT'nin termal stres ile işlevselleştirilmesiyle ilgili olduğu söylenebilir. Ancak, CCD şiddeti modifikasyon sonucu artarken, Raman kaymaları ticari MWCNT'ye yakındır.



Şekil 3.2. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin Raman spektrumları

2 tepe yoğunluğunun (ID/IG) oranlarının karşılaştırılması, numunelerin kalitesini gösterir. Oranların sıfıra yaklaşması, karbon atomlarının daha düzenli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Boran ve Gürer, 2019). ID/IG'deki artış, karbon kafeslerinin yer değiştirmesi veya püskürtülmesiyle karbon kafeslerindeki kusurların üretimine bağlanırken, ID/IG'deki düşüş yapı restorasyonuna bağlanmıştır. ID/IG değerleri, ticari ve modifiye MWCNT'de birbirine yakındır. Bu sonuçlar, modifiye MWCNT'nin yapısının, ticari MWCNT'nin yapısına eş oranda kusurlu olduğunu göstermektedir.

Ek olarak, oksidasyon işlemi tercihen kusurlu karbonu uzaklaştırdığı için, kalan malzeme sonraki oksidasyona daha dirençlidir. Raman spektrumundan belirlenen IG/ID oranı ise ID/IG oranına benzer şekilde, nanotüplerdeki kusur konsantrasyonunun yarı kantitatif bir göstergesini verir (Tablo 3.1). CNT'ye ait IG/ID oranı 0,80'dir. Bu değer, değişmeli olarak önemli bir sorun konsantrasyonunu göstermektedir. Fakat ısıtılardan sonra değişen MWCNT'nin IG/ID oranı 0,82 değerine kadar artmıştır. Malzemelerin ortalama grafit kalitesinin arttırıldığı bir göstergesi olan IG/ID oranındaki artış ise en kusurlu veya yapısal olarak gerilmiş karbonun tercihli olarak uzaklaştırılmasına bağlanır (Tran ve ark., 2007).

Tablo 3.1. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin Raman pik yerleri, D, G ve 2D bant şiddetleri, D/G ve G/D şiddet oranları

Örnekler	D band (cm ⁻¹)	I _D	G band (cm ⁻¹)	I _G	2D band (cm ⁻¹)	I _{2D}	I _D /I _G	I _G /I _D
Ticari MWCNT	1338,69	37,61	1574,96	29,98	2666,34	10,45	1,25	0,80
2 döngü	1337,55	163,01	1575,24	129,91	2676,11	50,91	1,25	0,80
4 döngü	1336,41	76,75	1577,25	62,64	2669,16	22,55	1,24	0,82
6 döngü	1337,55	113,01	1574,96	89,99	2670,48	35,59	1,26	0,80

3.1.1.3. Brunauer-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi

Adsorpsiyon, dispersiyon, katalitik aktivite, işlevsellik ve toksisite, bir malzemenin yüzey mimarisine doğrudan bağlı olan özelliklerden bazılarıdır. MWCNT'lerin birçok yaygın olmayan özelliği, benzersiz üç boyutlu yüzey yapılarına atfedilir. Bu nedenle, yüzey alanını anlamak, MWCNT'nin diğer malzemelerle etkileşimini açıklamaya yardımcı olur (Zaib ve Ahmad, 2019). Ayrıca, BET yüzey alanı analizi, MWCNT'lerin saflığını belirlemek için belirleyici bir yoldur. Yüksek saflığa sahip MWCNT'lerin yüksek yüzey alanlarına sahip olduğu literatürde bildirilmiştir. MWCNT'ler yapısal özellikleri nedeniyle çok farklı yüzey alanlarına sahip olabilir. MWCNT'ler, sentez yöntemi, duvarların sayısı, boru çapı, boru uzunluğu, yüzey işlevselliği, metal ve amorf karbon kirlilikleri gibi çeşitli yapısal özellikleri nedeniyle çok farklı yüzey alanlarına sahip olabilir. Sentez işlemlerinden sonra boruların ayrıştırılması için uygulanan ultrasonikasyon gibi işlemlerin de yüzey alanını arttırdığı bildirilmiştir. Sonuç olarak, MWCNT'nin saflığının artırılması ile yüzey alanının artması beklenmektedir (Birch ve ark., 2013).

Bu çalışmada modifiye edilen örnekler çok çeşitli yüzey alanlarına sahiptir (Tablo 3.2). Ölçülen BET yüzey alanları ürün özelliklerinden farklı derecelere ve benzer ürünler arasında farklılık göstermiştir. MWCNT'nin sıvı azot kullanılarak termal stres ile işlevselleştirme yöntemiyle amorf karbonun uzaklaştırılması ve safsızlıklarının giderilmesi işleminden sonra BET yüzey alanında 252,439 m²g⁻¹ değerinden 275,060 m²g⁻¹ değerine artış gözlenmiştir.

İkinci döngüde en yüksek yüzey alanı elde edilmiştir. Döngü sayısı daha da artırıldığında yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Artış kısmen, safsızlıkların giderilmesinden sonra azot adsorpsiyonu için erişilebilir yüzeydeki artıştan kaynaklanmaktadır (Birch ve ark., 2013). Ayrıca gözenek hacimlerinde de 1,183 (cm³g⁻¹) değerinden 1,920 (cm³g⁻¹) değerine artış gözlenmiştir. Döngü sayısı arttıkça 4 döngüye kadar önce gözenek hacminin arttığı ve daha yüksek döngü sayılarında gözenek hacminin azaldığı görülmüştür.

Tablo 3.2. Ticari MWCNT'nin ve modifiye edilmiş MWCNT'lerin yapısal ve fizikokimyasal özellikleri

Örnekler (döngü sayısı)	Dış yüzey alanı (m^2g^{-1}) (t eğrisine göre)	BET yüzey alanı (m^2g^{-1}) (DFT metoduna göre)	Gözenek hacmi (cm^3g^{-1}) (DFT metoduna göre)	Toplam gözenek hacmi (cm^3g^{-1}) ($P/P_0=0,99$ ' da)	Ortalama gözenek yarıçapı (nm)
Ticari MWCNT	297,551	252,439	1,183	4,033	27,11
2 döngü	317,957	275,060	1,781	3,462	21,77
4 döngü	283,746	243,180	1,920	3,976	28,03
6 döngü	276,359	234,147	1,612	3,189	23,08

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, döngü sayısının en yüksek yüzey alanını veren 2 döngü koşulunda sabit tutulmasına karar verilerek, sıvı azotta bekleme süresinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına geçilmiştir.

3.1.2. Sıvı azotta bekleme süresinin etkisi

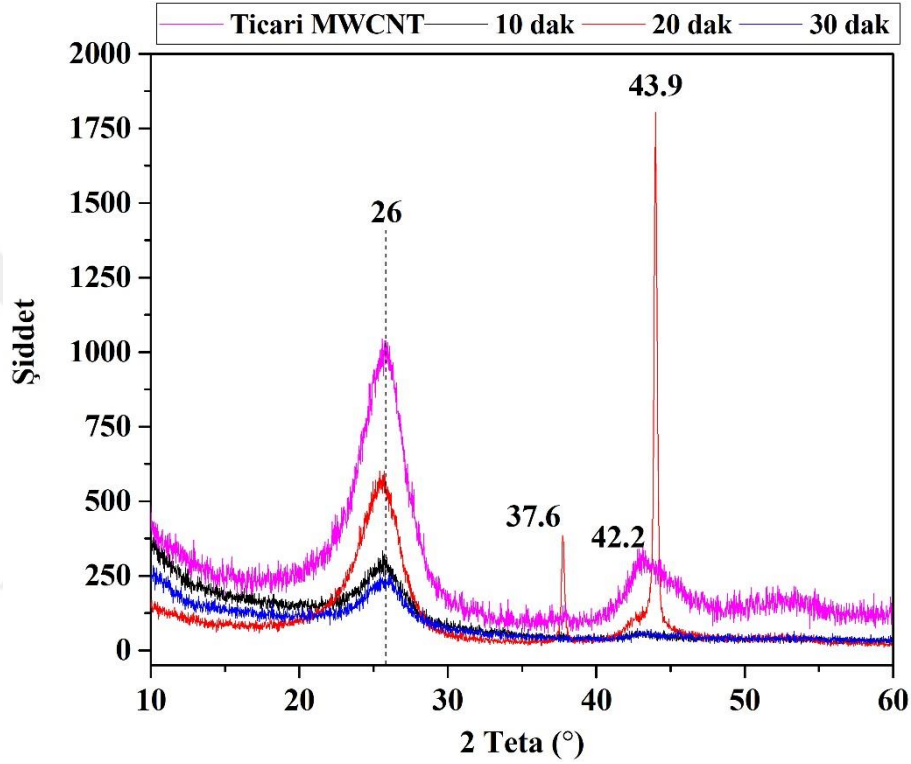
Aynı işlemler döngü sayısı 2 olarak sabit tutularak, sıvı azotta bekleme süresinin etkisini incelemek için falkon tüpün içerisindeki ticari MWCNT'leri yaklaşık $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki 10 litre hacmindeki sıvı azotta 10, 20, 30 dakika bekletildikten sonra hızla 12 dakika tutulduğu oda sıcaklığına getirilmiştir.

3.1.2.1. XRD Analizi

Şekil 3.3 'de ticari MWCNT ve sıvı azotta farklı bekleme sürelerinde modifiye edilmiş MWCNT'lerin XRD difraktogramları görülmektedir. Ticari MWCNT'nin XRD difraktogramında, sırasıyla grafit yapısına ait (002) ve (100) yansıma düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 26^\circ$ ve $42,2^\circ$ 'deki iki önemli şiddetli pik gözlemlenmiştir (JCPDS kart no.75-1621) (Saravanakkumar ve ark., 2019; Chinnappan, 2018).

Sıvı azotta farklı bekleme sürelerinde modifiye edilmiş MWCNT'lerin XRD difraktogramları ticari MWCNT'ninki ile karşılaştırıldığında, 26° 'deki pikin şiddetinin, yapılan termal modifikasyon işlemi sıvı azotta bekleme süresinin değişmesiyle düştüğü görülmektedir. Ayrıca, yalnızca 20 dakika sıvı azotta bekletilen örneğin difraktogramında $42,2^\circ$ 'deki pikin

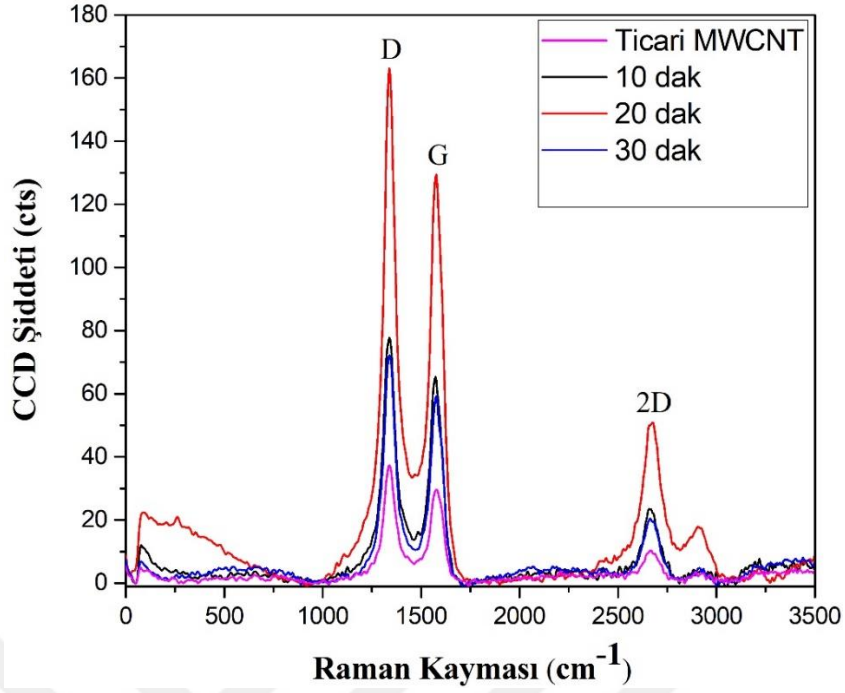
43,9°'ye sağa kaydığı ve şiddetinin arttığı gözlenirken, bu pikin 10 ve 30 dakika sıvı azotta bekletildiği örneklerin difraktogramlarında kaybolduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte termal stres ile ticari MWCNT'nin işlevselleştirilmesi sonucu 20 dk sıvı azotta bekletilerek modifiye edilmiş örneğin XRD difraktogramında görülen, 37,6°'deki yeni yansıma artık büyüme katalizöründen oluşturulan manyetite (ICSD # 01-075-0449) bağlanabilir (Maity ve ark., 2018).



Şekil 3.3. Ticari MWCNT'nin ve sıvı azotta farklı bekleme sürelerinde modifiye edilmiş MWCNT'lerin XRD difraktogramları

3.1.2.2. Raman Analizi

Ticari MWCNT ve sıvı azotta bekleme süreleri değiştirilerek modifiye edilen MWCNT örneklerinin Raman spektrumları, Şekil 3.4 'de kaydedilmiş ve verileri Tablo 3.3 'de sunulmuştur. Ticari MWCNT ile kıyaslandığında, sıvı azot ortamında modifiye edilen örneklerin G, D ve 2D bantları normal konumlarında iken kayma gözlenmiştir. CCD şiddeti tüm modifiye örneklerde artmıştır. Bu durumun ticari MWCNT'nin termal stres ile işlevselleştirilmesiyle ilgili olduğu söylenebilir.



Şekil 3.4. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin Raman spektrumları

D ve G bantlarına ait 2 tepe yoğunluğunun (I_D/I_G) oranlarının karşılaştırılması yapıldığında, modifikasyon işlemi ile oranların düştüğü, karbon atomlarının daha düzenli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Boran ve Gürer, 2019). Raman spektrumundan belirlenen I_G/I_D oranının ise modifikasyon işlemi ile arttığı görülmektedir. Isıl işlemden sonra değişen MWCNT'nin I_G/I_D değerleri 0,80 ila 0,85 arasında artış göstermiştir. Malzemelerin ortalama grafit kalitesinin artırıldığına bir göstergesi olan I_G/I_D oranındaki artış ise en kusurlu veya yapısal olarak gerilmiş karbonun tercihli olarak uzaklaştırılmasına bağlanabilir (Tran, 2007).

Tablo 3.3. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin Raman pik yerleri, D, G ve 2D bant şiddetleri, D/G ve G/D şiddet oranları

Örnekler	D band (cm^{-1})	I_D	G band (cm^{-1})	I_G	2D band (cm^{-1})	I_{2D}	I_D/I_G	I_G/I_D
Ticari MWCNT	1338,69	37,61	1574,96	29,98	2666,34	10,45	1,25	0,80
10 dk	1337,37	77,84	1567,84	65,83	2662,76	24,32	1,18	0,85
20 dk	1337,55	163,01	1575,24	129,91	2676,11	50,91	1,25	0,80
30 dk	1340,63	72,23	1578,02	59,43	2660,72	20,41	1,22	0,82

3.1.2.3. Brunauer-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi

Sıvı azota daldırıldıktan sonra -196 °C sıcaklıkta belirli sürelerde bekletilerek modifiye edilen örnekler çok çeşitli yüzey alanları sergilemiştir (Tablo 3.4). MWCNT'nin sıvı azot kullanılarak termal stres ile işlevselleştirme yöntemiyle amorf karbonun uzaklaştırılması ve safsızlıklarının giderilmesi işleminden sonra BET yüzey alanında 19,840 m²g⁻¹ ile 275,060 m²g⁻¹ değerleri arasında değişkenlik gözlenmiştir. 20 dk sıvı azotta bekletilme işlemi en yüksek yüzey alanı elde edilmesini sağlamıştır. Sıvı azotta bekleme süresinin 10 dk gibi kısa bir süre olması yüzey alanının azalmasına sebep olmuştur. Sıvı azotta bekleme süresi 20 dk'ya çıkartıldığında yüzey alanının artması, safsızlıkların giderilmesinden sonra azot adsorpsiyonu için erişilebilir yüzeydeki artıştan kaynaklanmaktadır (Birch ve ark., 2013). Sıvı azotta bekleme süresi 30 dk'ya çıkartıldığında yüzey alanında azalma gözlenmiştir. Ayrıca gözenek hacimlerinde de 0,148 cm³g⁻¹ değeri ile 2,040 cm³g⁻¹ değerleri arasında değişkenlik gözlenmiştir. Sıvı azotta bekleme süresinin değiştirilmesinin, MWCNT'nin gözenek hacmini ve yüzey alanını etkilediği görülmüştür.

Tablo 3.4. Ticari MWCNT'nin ve modifiye edilmiş MWCNT'lerin yapısal ve fizikokimyasal özellikleri

Örnekler (sıvı azotta bekleme süresi)	Dış yüzey alanı (m ² g ⁻¹) (t eğrisine göre)	BET yüzey alanı (m ² g ⁻¹) (DFT metoduna göre)	Gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹) (DFT metoduna göre)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹) (P/P ₀ =0,99'da)	Ortalama gözenek yarıçapı (nm)
Ticari MWCNT	297,551	252,439	1,183	4,033	27,11
10 dk	23,492	19,840	0,148	0,2794	23,78
20 dk	317,957	275,060	1,781	3,462	21,77
30 dk	286,427	251,822	2,040	4,102	28,65

BET ve XRD sonuçları beraber değerlendirildiğinde sıvı azotta bekletilme süresinin 10 ve 30 dakika için yetersiz olduğu ve 20 dakikada en yüksek BET yüzey alanını vererek XRD difraktogramlarından MWCNT'nin sıvı azot ortamında termal stres yöntemiyle modifiye edildiği yapıda var olan piklerin değişikliklere uğramasından anlaşılmaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek yüzey alanına ulaşılan 2 döngü ve 20 dakika sıvı azotta bekleme süresi koşullarının sabit tutulmasına karar verilerek, oda sıcaklığında bekleme

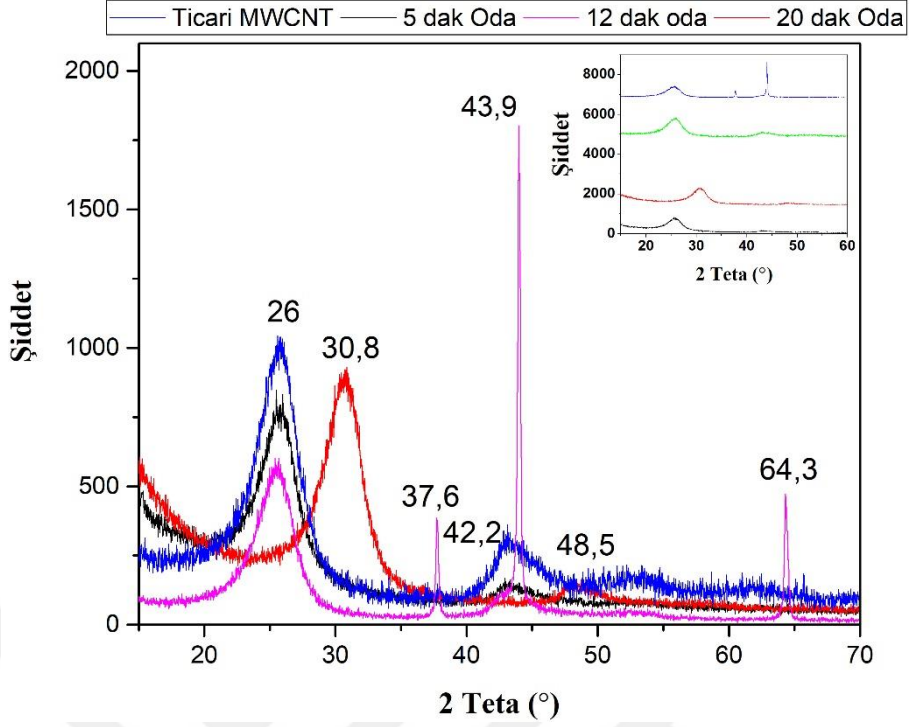
süresinin etkisinin incelenmesi çalışmalarına geçilmiştir.

3.1.3. Oda sıcaklığında bekleme süresinin etkisi

Aynı işlemler döngü sayısı 2 ve sıvı azotta 20 dakika bekleme süresi sabit tutularak, oda sıcaklığında bekleme süresinin etkisini incelemek için falkon tüpün içerisindeki ticari MWCNT'leri yaklaşık -196 °C' deki 10 litre hacmindeki sıvı azotta 20 dakika bekletildikten sonra hızla 5, 12 ve 20 dakika tutulduğu oda sıcaklığına getirilmiştir.

3.1.3.1. XRD Analizi

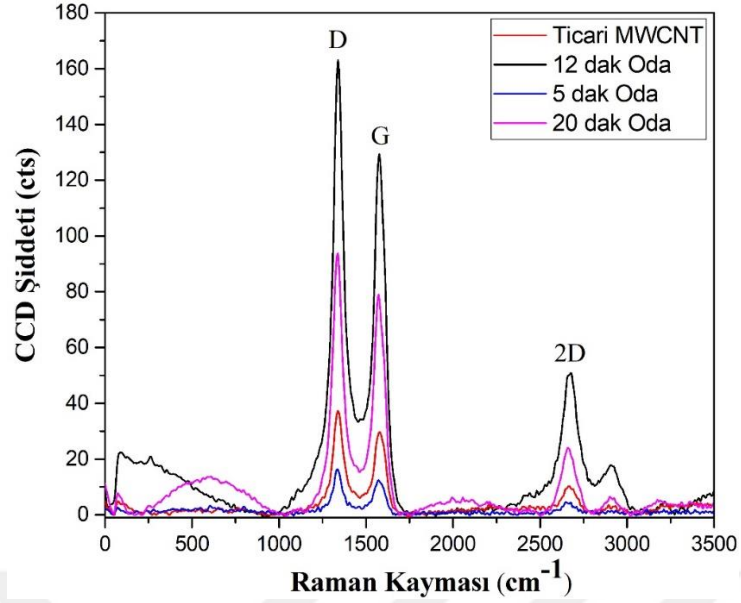
Şekil 3.5 'de ticari MWCNT ve oda sıcaklığında farklı bekleme sürelerinde modifiye edilmiş MWCNT'lerin XRD difraktogramları görülmektedir. Ticari MWCNT'nin XRD difraktogramında, sırasıyla grafit yapısına ait (002) ve (100) yansıma düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 26^\circ$ ve $42,2^\circ$ 'deki iki önemli şiddetli pik gözlemlenmiştir (JCPDS kart no.75-1621) (Chinnappan ve ark., 2018; Saravanakkumar ve ark., 2019). Oda sıcaklığında farklı bekleme sürelerinde modifiye edilmiş MWCNT'lerin XRD difraktogramları ticari MWCNT'ninki ile karşılaştırıldığında, 26° 'deki pikin şiddetinin, yapılan termal modifikasyon işlemi sırasında azotta bekleme süresinin değişmesiyle düştüğü görülmektedir. Ayrıca, 12 dakika oda sıcaklığında bekletilen örneğin difraktogramında $42,2^\circ$ 'deki pikin $43,9^\circ$ ye sağa kaydığı ve şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, 20 dakika oda sıcaklığında bekletilen örneğin difraktogramında 26° 'deki pikin $30,8^\circ$ 'ye sağa kayarken $42,2^\circ$ 'deki pikin $48,5^\circ$ ye sağa kaydığı ve şiddetinin azaldığı gözlemlenmiştir. Piklerde gözlenen bu kaymaların termal stresle modifikasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte termal stres ile ticari MWCNT'nin işlevselleştirilmesi sonucu 12 dk oda sıcaklığında bekletilerek modifiye örneğin XRD difraktogramında görülen, $37,6^\circ$ 'deki ve $64,3^\circ$ yeni yansıma artık büyüme katalizöründen oluşturulan manyetite (ICSD # 01-075-0449) bağlanabilir (Maity ve ark., 2018).



Şekil 3.5. Ticari MWCNT'nin ve oda sıcaklığında farklı bekleme sürelerinde modifiye edilmiş MWCNT'lerin XRD difraktogramları

3.1.3.2. Raman Analizi

Ticari MWCNT ve oda sıcaklığında bekleme süreleri değiştirilerek modifiye edilen MWCNT örneklerinin Raman spektrumları, Şekil 3.6 'da verilmiş olup, analiz verileri Tablo 3.5 'de sunulmuştur. Ticari MWCNT ile kıyaslandığında, sıvı azot ortamında modifiye edilen örneklerin G, D ve 2D bantları normal konumlarında iken kayma gözlenmiştir. CCD şiddeti 5 dakika oda sıcaklığında tutulan modifiye örnekte azalırken, 12 ve 20 dakika oda sıcaklığında bekletilen modifiye örneklerde artmıştır. Bu CCD şiddetinde görülen değişiklikler ticari MWCNT'nin termal stres ile işlevselleştirilmesine bağlanabilir.



Şekil 3.6. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin Raman spektrumları

D ve G bantlarına ait 2 tepe yoğunluğunun (ID/IG) oranlarının karşılaştırılması yapıldığında 20 dk oda sıcaklığında bekletildiğinde bu oranın düştüğü, karbon atomlarının daha düzenli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Boran ve Gürer, 2019). Bu oran 12 dk oda sıcaklığında bekletilen örnek için değişmezken, 5 dk bekletilen örnek için arttığı gözlenmiştir. Raman spektrumundan belirlenen IG/ID oranının ise modifikasyon işlemi ile arttığı görülmektedir. Isıl işlemden sonra modifiye MWCNT'nin IG/ID oranı değerleri 0,78 ile 0,84 arasında değişim göstermiştir. Malzemelerin ortalama grafit kalitesini arttırıldığına bir göstergesi olan IG/ID oranındaki artış ise en kusurlu veya yapısal olarak gerilmiş karbonun tercihli olarak uzaklaştırılmasına bağlanabilir (Tran ve ark., 2007).

Tablo 3.5. Ticari MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin Raman pik yerleri, D, G ve 2D bant şiddetleri, D/G ve G/D şiddet oranları

Örnekler	D band (cm ⁻¹)	ID	G band (cm ⁻¹)	IG	2D band (cm ⁻¹)	I2D	ID/IG	IG/ID
Ticari MWCNT	1338,69	37,61	1574,96	29,98	2666,34	10,45	1,25	0,80
5 dk	1334,54	16,54	1571,04	12,97	2653,33	5,45	1,28	0,78
12 dk	1337,55	163,01	1575,24	129,91	2676,11	50,91	1,25	0,80
20 dk	1334,88	94,30	1571,73	79,12	2660,67	24,50	1,19	0,84

3.1.3.3. Brunauer-Emmet-Teller (BET) Yüzey Alanı Analizi

20 dk süre ile -196 °C sıcaklıktaki sıvı azotta bekletildikten sonra 5, 12 ve 20 dk oda sıcaklığında bekletilerek modifiye edilen örnekler çok çeşitli yüzey alanları sergilemiştir (Tablo 3.6). MWCNT'nin sıvı azot kullanılarak termal stres ile işlevselleştirme yöntemiyle amorf karbonun uzaklaştırılması ve safsızlıklarının giderilmesi işleminden sonra BET yüzey alanında 317,957 m²g⁻¹ ila 397,295 m²g⁻¹ değerleri arasında değişkenlik gözlenmiştir. 5 dk oda sıcaklığında bekletilme işlemi ile 324,312 m²g⁻¹ değerinde en yüksek BET yüzey alanı elde edilmiştir. Oda sıcaklığında bekleme süresinin arttırılması yüzey alanının azalmasına sebep olmuştur. Yüzey alanının artması, safsızlıklar giderildikten sonra azot adsorpsiyonu için ulaşılan yüzeydeki artıştan dolayıdır (Birch ve ark., 2013). Ayrıca gözenek hacimlerinde de 1,781 cm³g⁻¹ değeri ile 2,749 cm³g⁻¹ değerleri arasında değişkenlik gözlenmiştir. Oda sıcaklığında bekleme süresinin değiştirilmesinin, MWCNT'nin gözenek hacmini ve yüzey alanını etkilediği görülmüştür.

Tablo 3.6. Ticari MWCNT'nin ve modifiye edilmiş MWCNT'lerin yapısal ve fizikokimyasal özellikleri

Örnekler (oda sıcaklığında bekleme süresi)	Dış yüzey alanı (m²g⁻¹) (t eğrisine göre)	BET yüzey alanı (m²g⁻¹) (DFT metoduna göre)	Gözenek hacmi (cm³g⁻¹) (DFT metoduna göre)	Toplam gözenek hacmi (cm³g⁻¹) (P/P₀=0,99'da)	Ortalama gözenek yarıçapı (nm)
Ticari MWCNT	297,551	252,439	1,183	4,033	27,11
5 dk	397,295	324,312	2,749	5,379	27,08
12 dk	317,957	275,060	1,781	3,462	21,77
20 dk	345,785	288,163	2,197	4,421	25,57

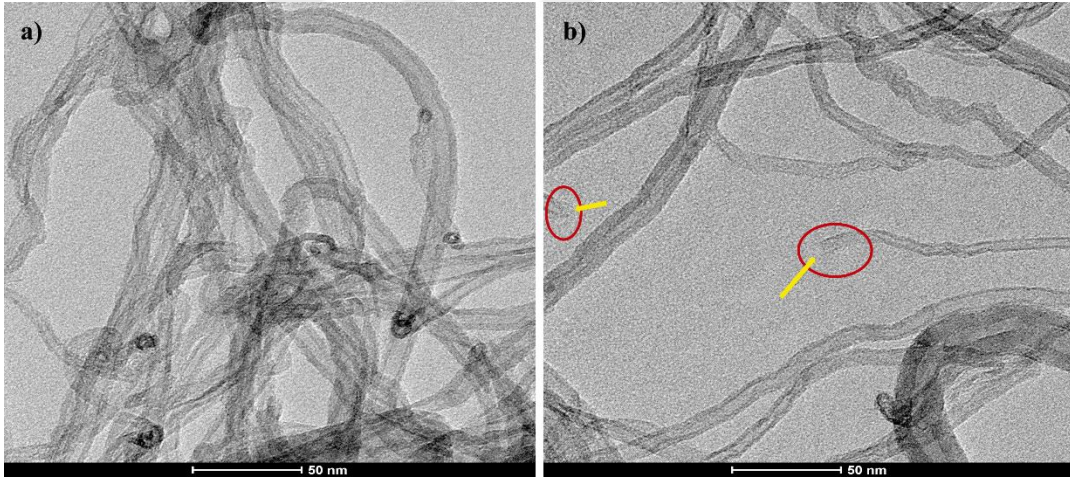
BET ve XRD sonuçları beraber değerlendirildiğinde, oda sıcaklığında bekletilme süresinin 12 ve 20 dk için yetersiz olduğu ve 5 dakikada en yüksek BET yüzey alanını vererek XRD difraktogramlarından MWCNT'nin sıvı azot ortamında termal stres yöntemiyle modifiye edildiği yapısında var olan piklerin değişikliklere uğramasından anlaşılmaktadır.

Elde edilen deneysel sonuçlara göre, en yüksek yüzey alanına 2 döngü, 20 dk sıvı azotta ve 5 dk oda sıcaklığında bekleme süresi koşullarının sebep olduğu görülmüştür. Dolayısıyla sıvı azot kullanılarak, kriyojenik koşullarda termal stres ile MWCNT'nin modifikasyonu için en iyi (optimum) koşullar belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde; 2

döngü, 20 dk sıvı azotta bekleme ve 5 dk oda sıcaklığında bekleme süresi koşullarında modifiye edilen örneğin kullanılması uygun görülmüştür.

3.1.4. CTEM analiz sonuçları

Ticari MWCNT ve optimum koşullarda modifiye edilen MWCNT örneklerinin daha detaylı yüzey araştırması için CTEM analizi yapılmıştır. CTEM mikrografikleri, termal kesmenin karbon nanotüp yapısı üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Ticari MWCNT'nin Şekil 3.7.a'da verilen CTEM mikrografiginden, nanotüplerin daha karmaşık ve kapalı uçlara sahip olduğu görülmektedir. Modifiye MWCNT'nin Şekil 3.7.b 'de verilen CTEM mikrografiginde sarı okla gösterilen nanotüpün tamamen pürüzlü açık uçları görülebilmektedir. Ayrıca, dolaşık olan nanotüplerin de modifikasyon sonucu dolaşıklıklarının azaldığı gözlenmiştir. TEM mikrografikleri, CNT'ler için uygun olan kapalı, grafitik uç kapaklarının termal stres ile fonksiyonelleştirilerek uzun MWCNT'lerin kısaltılabileceğini göstermektedir.



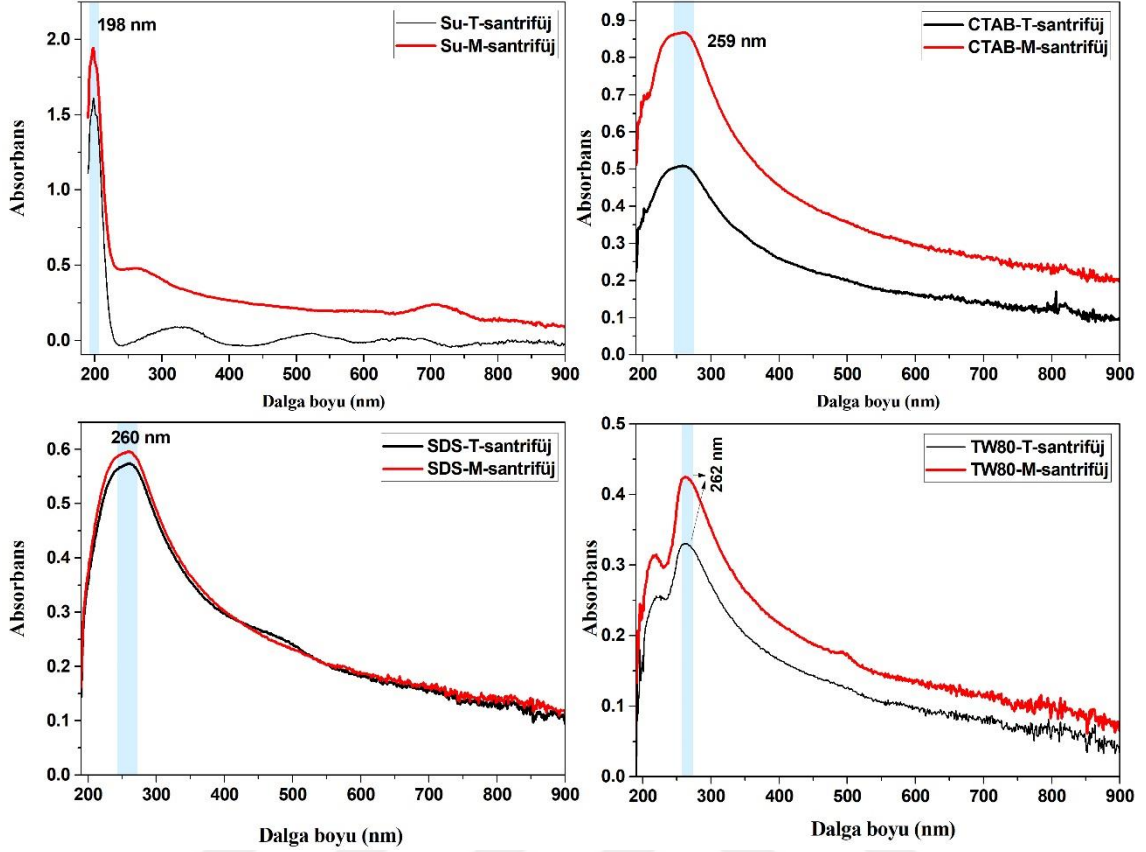
Şekil 3.7. a) Ticari MWCNT ve b) modifiye MWCNT örneklerinin CTEM mikrografikleri [ölçek çubuğu: 50 nm]

3.2. Dağılım Deneyleri ve Optik Özelliklerin İncelenmesi

Dağılım deneyleri için ticari MWCNT ve optimum koşullarda modifiye edilen MWCNT örneklerinin optik özellikleri UV-Vis cihazı kullanılarak incelenmiş ve zeta potansiyel analizleri yapılmıştır.

3.2.1. UV-Vis analizi ve makro dağılım derecelerinin belirlenmesi

Su, anyonik (SDS), katyonik (CTAB) ve non-iyonik (Tween 80-TW80) çözeltilerin içinde dağılmış ticari ve modifiye MWCNT'lerin absorpsiyon spektrumları, 190 ile 900 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir. MWCNT örneklerinin optik absorpsiyon spektrumu Şekil 3.8 'de gösterilmektedir. Gözlenen sonuçlar, sentezlenen MWCNT'nin ultraviyole bölgesindeki tepkisini göstermektedir. Absorpsiyon spektrumları su, CTAB, SDS ve TW80 çözeltileri içerisinde sırasıyla 198, 259, 260 ve 262 nm'de şiddetli absorpsiyon zirvesi göstermiştir. Bu absorpsiyon bandı, görünür bölgede absorpsiyon olmadığını göstermektedir (Dwivedi ve ark., 2019). Bu absorpsiyon zirvesi, nanotüpün π elektronlarının serbest elektron bulutundaki plazmon rezonanslarından kaynaklanmaktadır. π plazmon absorpsiyonu, 310–155 nm (4,0 – 8,0 eV) civarında meydana gelen π elektronlarının toplu uyarımları ile ilişkilidir. Ayrıca, TW80 haricindeki çözelti ortamlarında hazırlanan modifiye MWCNT örneklerinin absorpsiyon değerleri, ticari MWCNT örneklerinininkinden daha yüksek bulunduğu görülmektedir. Belirli bir MWCNT konsantrasyonunda modifikasyon işlemi ile tüm çözeltilerde absorpsiyon artmıştır. Bu durumu, MWCNT'lerin modifikasyon sonucu tüm çözeltilerde daha iyi dağılmasına bağlayabiliriz. Böylece santrifüjleme sırasında süpernatantta daha fazla MWCNT kalmış ve bunun bir sonucu olarak CNT'ler tarafından absorpsiyonun arttığı görülmüştür. Literatürde de benzer şekilde nafyon ile SWCNT'nin dağılımlarını artırmak için benzer çalışma yapılmıştır. Belirli bir SWCNT konsantrasyonunda artan nafyon içeriği ile absorpsiyonun arttığı ve bu durumun yüksek nafyon içeriği ile CNT'nin daha iyi dağılmasına dayandığı bildirilmiştir (Geng ve ark., 2008).

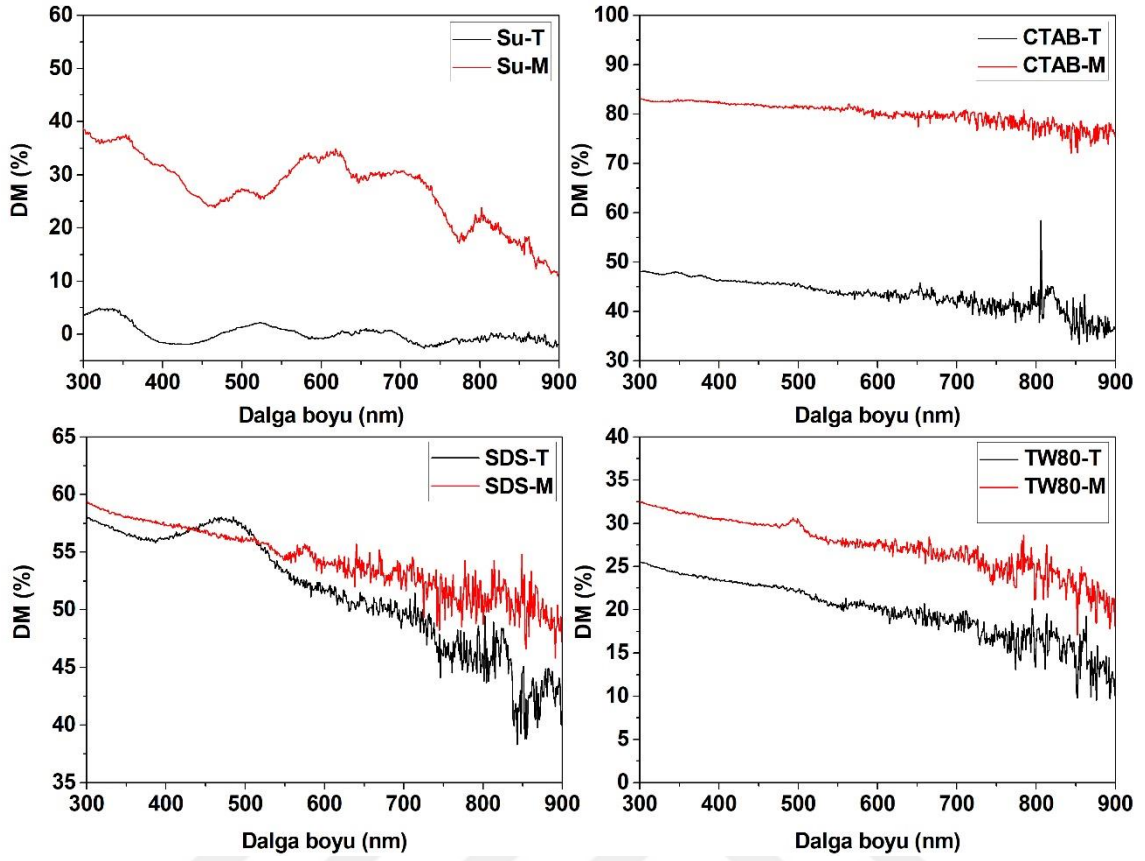


Şekil 3.8. Ticari ve modifiye MWCNT'lerin santrifüjden hemen sonra ölçülen UV-Vis absorpsiyon spektrumları

Buna göre, absorbansın sadece doğrudan MWCNT konsantrasyonu ile ilgili olduğu varsayılmıştır. Dağılmış MWCNT'ler daha sonra 30 dakika boyunca 13500 rpm'de santrifüjlenmiştir. Santrifüjden önce ve sonra MWCNT çözeltisinin absorbansı sırasıyla $A_b(\lambda)$ ve $A_a(\lambda)$ olarak tanımlanmıştır. Böylece, MWCNT'lerin makro dağılım derecesi Eşitlik 3.1 ile belirlenmiştir (Kim ve ark., 2009; Kim ve ark., 2011).

$$DM (\%) = \frac{A_a(\lambda)}{A_b(\lambda)} \times 100 \quad (3.1)$$

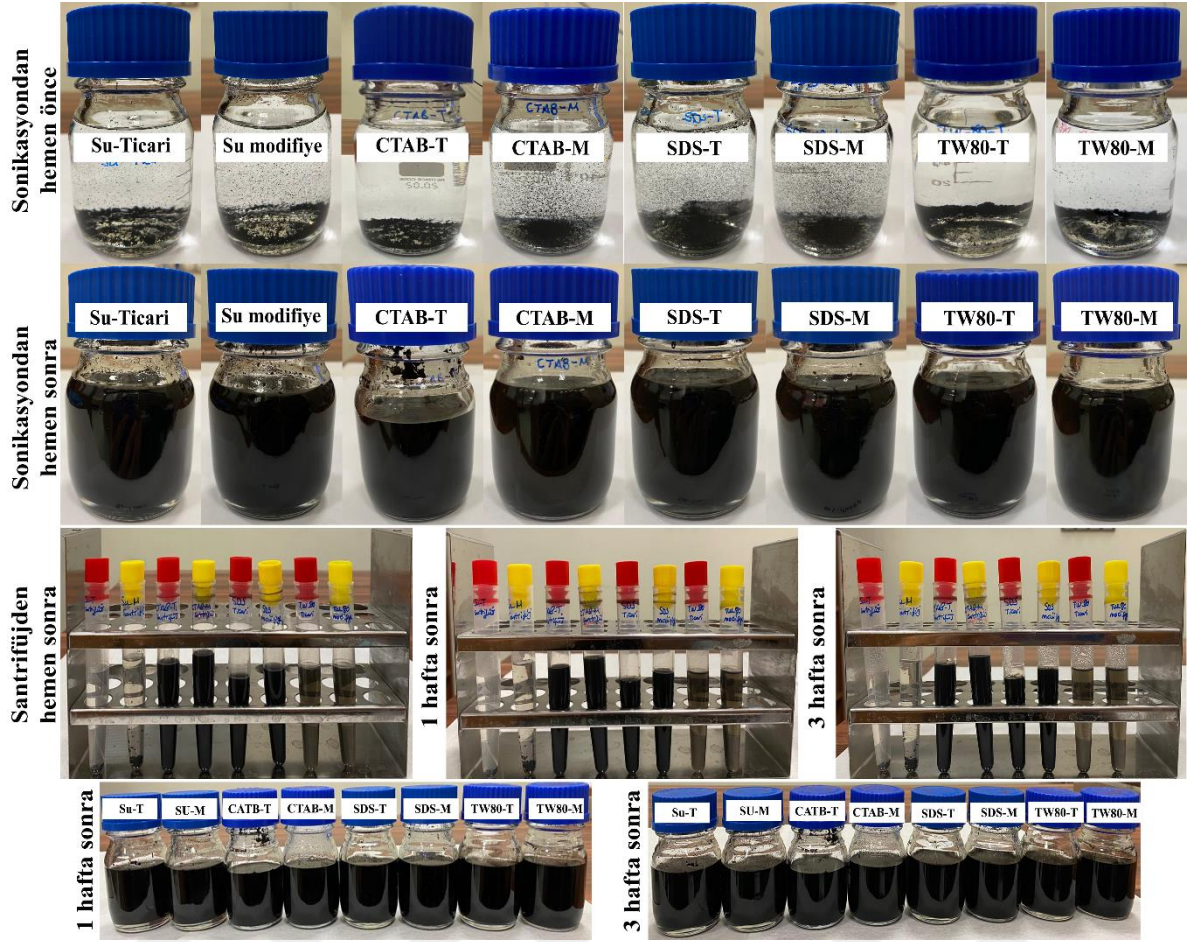
Burada λ dalga boyu, $A_b(\lambda)$ ve $A_a(\lambda)$ santrifüjden önceki ve sonraki absorbanstır. Bu anda, homojenizasyondan sonra şişenin dibinde MWCNT'lerin herhangi bir çökeltisi meydana gelirse, bu çözelti standardizasyon için daha fazla kullanılamaz. Literatürde, UV-Vis spektroskopisi verileri kullanarak MWCNT'lerin makro dağılım derecesinin ölçülmesinin güvenilir bir değerlendirme yöntemi olarak kullanıldığı bildirilmektedir (Kim ve ark., 2009).



Şekil 3.9. Ticari ve modifiye MWCNT'lerin makro dağılım dereceleri

Ticari ve modifiye MWCNT'lerin makro dağılım dereceleri Şekil 3.9 'da verilmiştir. Ticari MWCNT'nin su içerisindeki makro dağılım derecesi 0-5 aralığında değişirken, kriyojenik şartlar altında termal stresle optimum koşullarda modifiye edilen MWCNT örneğinin makro dağılım derecesi artarak % 15-40 aralığında belirlenmiştir. Sıvı ortamında katyonik sürfaktan (CTAB) kullanıldığında ticari ve modifiye edilen örneğin makro dağılım dereceleri sırasıyla % 40-50 ve %75-85 aralığında belirlenirken, sıvı ortamında anyonik sürfaktan (SDS) kullanıldığında ticari ve modifiye edilen örneğin makro dağılım dereceleri sırasıyla % 40-60 ve %50-60 aralığında belirlenmiştir. Sıvı ortamında non-iyonik sürfaktan (TW80) kullanıldığında ise ticari ve modifiye edilen örneğin makro dağılım dereceleri sırasıyla %10-25 ve %20-32,5 aralığında belirlenmiştir. En düşük makro dağılım derecesinin TW80 ile elde edilmesi, TW80 kullanımının MWCNT'lerin dağılılırlığını sınırlandırmasından kaynaklandığı söylenebilir (Geng ve ark., 2008). Modifiye edilen örneklerin makro dağılım dereceleri, ticari MWCNT'ye göre daha yüksek bulunurken, çözelti ortamına SDS ve CTAB ilavesi ile makro dağılım derecesinin arttığı ve CTAB ile en yüksek ve kararlı makro dağılım derecesine ulaşıldığı görülmektedir. Bu sonuçlar, modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve daha iyi dağılım gerçekleşmesini sağladığını göstermektedir.

Şekil 3.10 'da ticari ve modifiye MWCNT'lerin distile su, CTAB, SDS ve TW80 çözeltisi içindeki makro dispersiyonlarının, sonikasyondan hemen önce, sonikasyon işleminden hemen sonra ve 1 ve 3 hafta sonra, sonikasyon işleminden sonra yapılan santrifüj işleminden hemen sonra ve 1 ve 3 hafta sonraki fotografik görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler, MWCNT'lerin makro dağılımlarının kabaca tahmini için yardımcı olabilir ve makro dağılım derece sonuçlarını da ayrıca desteklemektedir. Sonikasyon işleminden önce ticari ve modifiye MWCNT'lerin tüm çözeltiler içinde dağılmadan dipte çökelmiş olarak bulunduğu görülmektedir. Sonikasyon işleminden hemen sonra ise büyük miktarda MWCNT'nin dağıldığı ve bu dağılım stabilitesinin 3 haftaya kadar devam ettiği görülmektedir. Bununla beraber, tüm nanoakışkanlar siyah ve yarı karanlık görünmektedir. Ancak, santrifüj işleminden hemen sonra CTAB ve SDS nanoakışkanları çok opak ve iyi dağılmışken, sudaki ve TW80'deki nanoakışkanlar oldukça şeffaftır. Bu gerçek, sonikasyondan hemen sonraki resimlerde belirgin değildir; hacimli aglomeraların varlığı nanoakışkanların yüzeyinde kolayca görülebilir. Santrifüj işleminden hemen sonra ticari MWCNT su içerisinde tamamen çökerken, modifiye MWCNT'nin sudaki çözeltisinin daha koyu olduğu ve bir dereceye kadar dağılım gösterdiği görülmektedir. Bu sonuç, modifikasyon tekniğinin sadece su ortamında bile MWCNT'lerin dağılılabirliğini geliştirdiğini göstermektedir. Bununla birlikte, ticari ve modifiye MWCNT'lerin santrifüj işleminden sonra sürfaktant çözeltileri içerisindeki dağılım stabiliteilerini 3 hafta boyunca sürdürdüğü görülmektedir. Şekil 3.10 'da verilen optik mikrograflarda görülebileceği gibi, ticari ve modifiye MWCNT'lerin en iyi dağılımı CTAB ve SDS içerisinde gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 3.10. Ticari ve modifiye MWCNT'lerin distile su, CTAB, SDS ve TW80 çözeltileri içindeki makro dispersiyonlarının fotografik görüntüleri

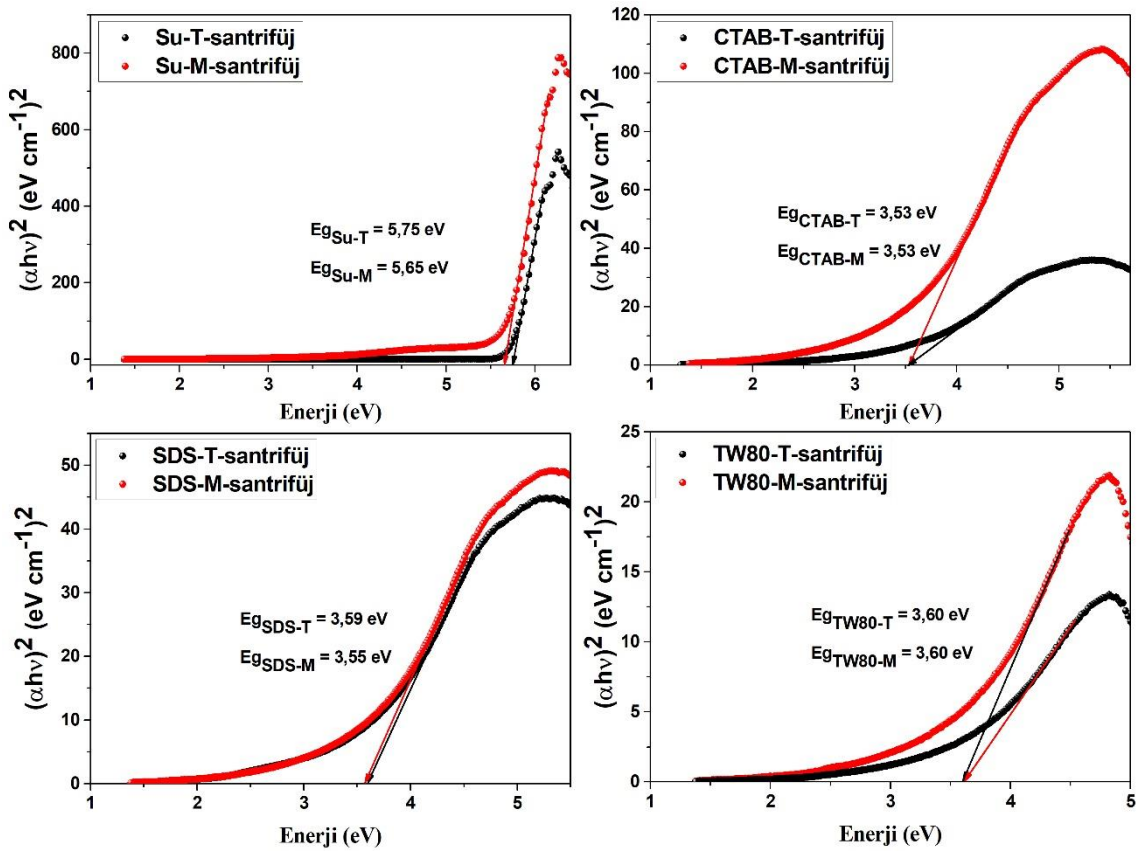
3.2.2. Optik Enerji Bant Aralıklarının Belirlenmesi

Kubelka-Munk denkleminde (Eşitlik 3.2) göre çizilen $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı hv grafiği Tauc grafiği olarak isimlendirilmekte olup, Şekil 3.11 'de gösterildiği gibi ticari ve modifiye MWCNT örneklerinin optik enerji bant aralıklarını belirlemek için kullanılabilir.

$$(\alpha hv)^2 = B(hv - E_g) \quad (3.2)$$

Burada, α absorpsiyon katsayısı, h Planck sabiti, ν fotonun frekansı, E_g optik enerji bant aralığı ve B sabittir (Nazim ve ark., 2021; Zhao ve ark., 2018). Literatürde, Tauc spektrumunun lineer bölümü tahmin edilirse, MWCNT'lerin optik enerji bant aralığının (E_g) tahmin edilebildiği bildirilmiştir. Sonuç olarak, yatay ekseninde elde edilen kesişim, E_g 'nin yaklaşık değerini vermektedir. Buna dayanarak, örneklerin E_g değerlerini belirlemek için deneysel eğrilere uyacak şekilde düz çizgiler çizilmiş ve bu çizgiler ($h\nu$) eksenini kesecek şekilde uzatılmıştır (Dwivedi ve ark., 2019; Keiteb ve ark., 2016).

Optik enerji bant aralığı, bir yarı iletkenin kendine has bir karakteridir ve temeldeki elektronik ve optik özellikleri yönetir. Bu nedenle, iletkenliği etkilemeden nanomalzemelerin optik enerji bant aralığını daha düşük bir değere getirmek gerekmektedir (Book, 2021). Bu çalışmada kullanılan aynı ticari ve modifiye MWCNT örneklerinin su ve farklı çözeltiler içerisinde farklı bant aralıklarına sahip olduğu görülmektedir. Su içerisine sürfaktanın katılarak MWCNT'lerin iyi dağılımının sağlanması ile bant aralıklarının 5,65-5,75 eV aralığından 3,53-3,60 eV aralığına düştüğü belirlenmiştir. Bu durum, sürfaktan kullanılması ile MWCNT nanopartiküllerin daha iyi dağılmasının sağlanmasına bağlanabilir.



Şekil 3.11. Ticari ve modifiye MWCNT'lerin Tauc grafikleri ve optik enerji bant aralıkları

3.2.3. Zeta potansiyel analizi

Zeta potansiyel değerlerine ayrıntılı bir bakış, MWCNT dağılımlarının kalitesi hakkında daha iyi bir açıklama yapmamızı sağlamaktadır. Zeta potansiyeli ölçümleri, iyonik olarak stabilize edilmiş kolloid sistemlerin bir göstergesidir. Kolloidal sistemin stabilitesi, asılı parçacıkların zeta potansiyelinin $\pm 25 \text{ mV}$ 'nin üzerine artmasıyla artar. Yani, zeta potansiyeli -25 mV 'den düşük veya 25 mV 'den fazla olan parçacıkların elektrostatik hususlara göre kararlı olması

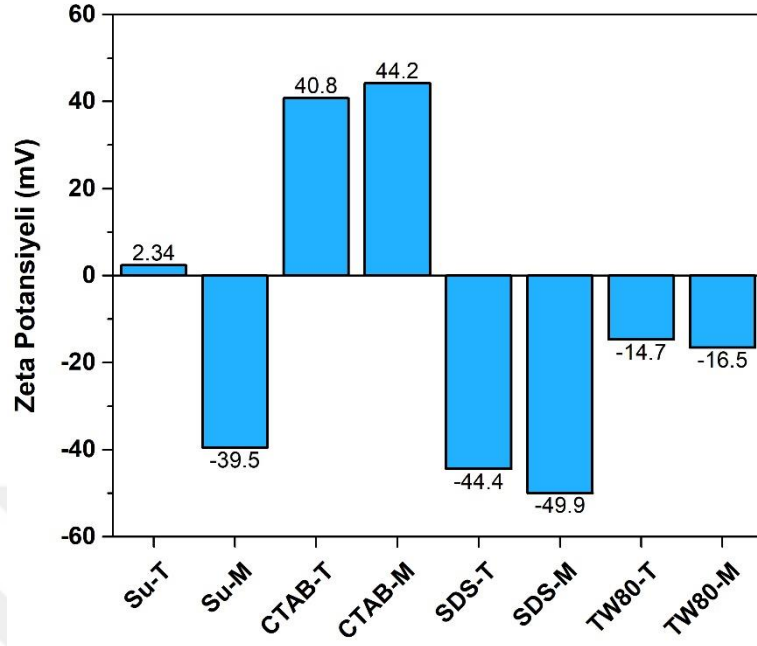
beklenmektedir (Zaib ve Ahmed, 2019; Oueiny ve ark., 2016). Buna dayanarak çalışmamızda, farklı sürfaktantlar kullanılarak hazırlanan ticari ve modifiye MWCNT süspansiyonların koloidal stabiliteleri zeta potansiyelleri ölçülerek ayrıca değerlendirilmiştir. Şekil 3.12 'de su, CTAB, SDS ve TW80 olmak üzere dört farklı dağıtma ortamı kullanılarak ticari ve modifiye MWCNT süspansiyonları için zeta potansiyeli görülmektedir.

Kullanılan TW80 dispersiyon ortamı için, zeta potansiyel değerlerinin -20 mV'den fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç, kararsız bir süspansiyon elde edildiğini ve agregasyon eğilimi ile belirlenmiş sınırlar arasında olduğunu belirtmektedir (Cerpa ve ark., 2019). Literatürde yapılan benzer çalışmalarda da TW80 sulu çözeltisindeki SWCNT'lerin zeta potansiyeli, DLVO teorisine dayalı olarak partikül dağılımlarının stabilitesi için itici güç sağlamasına rağmen, zeta potansiyel değerleri yaklaşık 10 ile 0 mV arasında bulunduğu rapor edilmiştir. Bu SWCNT dispersiyonunun stabilitesi, TW80 sulu çözeltisindeki SWCNT'lerin yüksek stabilitesinin, SWCNT'ler üzerinde adsorbe edilen TW80 molekülleri arasındaki sterik etkileşim ile korunabileceğini ve TW80 molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimin etkisinin beklediği gibi küçük olduğunu göstermiştir. TW80 ile sarılmış SWCNT'ler arasındaki uzun menzilli entropik itme, kümelenme üretimini önlemek için bir engel görevi görebildiği de ayrıca bildirilmiştir (Kato, 2009).

Dağılım ortamı su olduğunda modifiye edilen MWCNT'nin ticari MWCNT'ye göre zeta potansiyel değerinde 2,34 mV'den -39,5 mV'ye değişen açık bir fark gözlemlenmektedir. Bu durum, çalışmamızda kullanılan modifikasyon tekniğinin MWCNT'nin koloidal stabilitesini su ortamında bile iyileştirebildiğini göstermektedir. Ayrıca, ticari MWCNT'nin zeta potansiyel değeri pozitif bulunurken, modifiye MWCNT'nin zeta potansiyelinin negatif olduğunu belirtmekte fayda vardır. Literatürde benzer sonuçlar bulunmakta olup, bu durum hammaddelerin saflaştırılması sırasında CNT yüzeyine bazı fonksiyonel hidroksil ve karboksilik grupların eklendiğinin göstergesi olarak açıklanmıştır (Oueiny ve ark., 2016).

Kullanılan tüm dispersiyon ortamları için, modifiye edilen MWCNT örneklerinin zeta potansiyel değerleri ticari MWCNT ile karşılaştırıldığında bir miktar arttığı görülmektedir. Dağılım ortamı CTAB kullanılarak hazırlandığında, CTAB yüzey aktif maddeleri dağılmış nanotüplere pozitif bir yük verir. Bu pozitif yük, aralarında elektrostatik itmeye yol açar ve bu, nanotüp kolloidlerini stabilize eder. Sonuç olarak zeta potansiyeli mutlak değerlerinde pozitif artışa yol açmaktadır. Bunun tam tersi etkiye dağılım ortamına SDS ilave edilerek ulaşılmıştır. SDS'nin eklenmesiyle, maksimum zeta potansiyeli -49,9 mV kadar düşmüştür. Bu, MWCNT süspansiyonu için ölçülen zeta potansiyelindeki azalmaya SDS neden olmuştur. Yani çalışılan ticari ve modifiye MWCNT için, SDS'nin CNT'lere adsorbe edilebileceği anlamına gelmektedir. SDS'nin etkisi, CNT'leri Van der Waals çekimine karşı stabilize eden adsorbe edilmiş yüzey aktif maddeleri tarafından sağlanan elektrostatik itmeye bağlanabilir (Jiang ve ark., 2003).

Sonuç olarak, tüm sürfaktantlar karşılaştırıldığında en iyi koloidal stabiliteyi 44,2 mV zeta potansiyeli ile CTAB katyonik sürfaktant ve -49,9 mV ile SDS anyonik sürfaktant sağlamıştır.



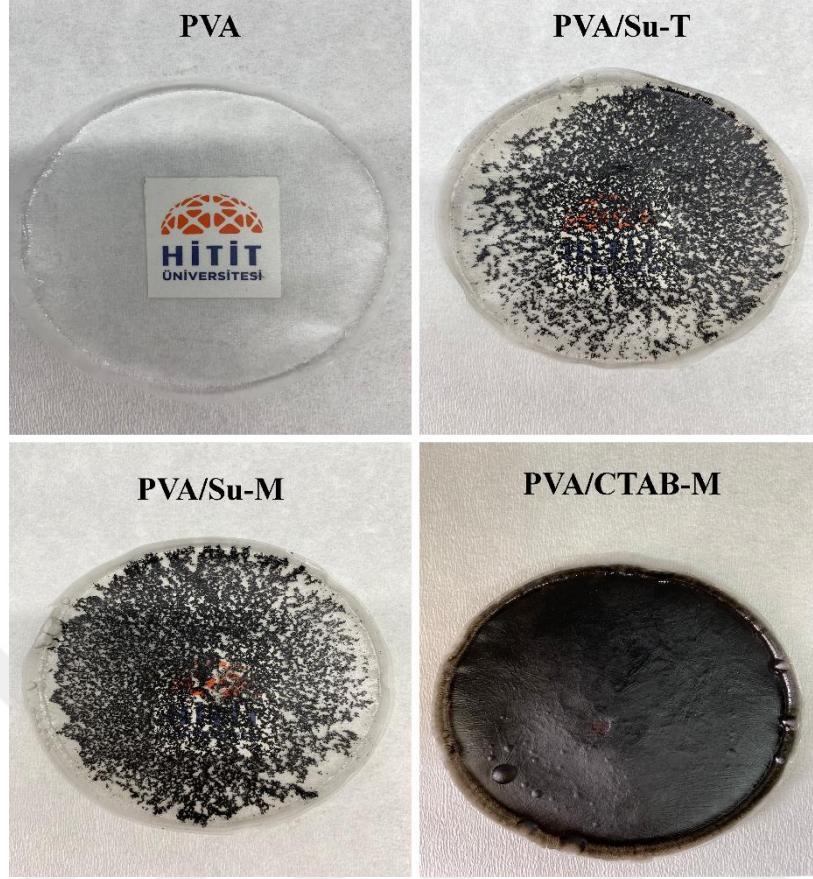
Şekil 3.12. Ticari ve modifiye MWCNT'lerin zeta potansiyelleri

3.3. Polimer Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

3.3.1. Polimer filmlerin hazırlanması

Dağılım deneyleri sonucu, modifiye edilen örneklerin makro dağılım dereceleri, ticari MWCNT'ye göre daha yüksek bulunurken, çözelti ortamına CTAB ilavesi ile en yüksek ve kararlı makro dağılım derecesine ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, MWCNT'nin polimer filmlerin içerisinde iyi dağılmasını ve uniform yapıda polimer filmlerin hazırlanmasına imkân sunulduğunu kanıtlamak için CTAB-M çözeltisinin kullanılmasına karar verilmiştir. Katyonik yüzey aktif madde kullanılmadan hazırlanan MWCNT katkılı polimer filmlerin hazırlanmasında karşılaşılabilecek yapıyı kıyaslayabilmek için Su-T ve Su-M çözeltileri ayrıca kullanılmıştır.

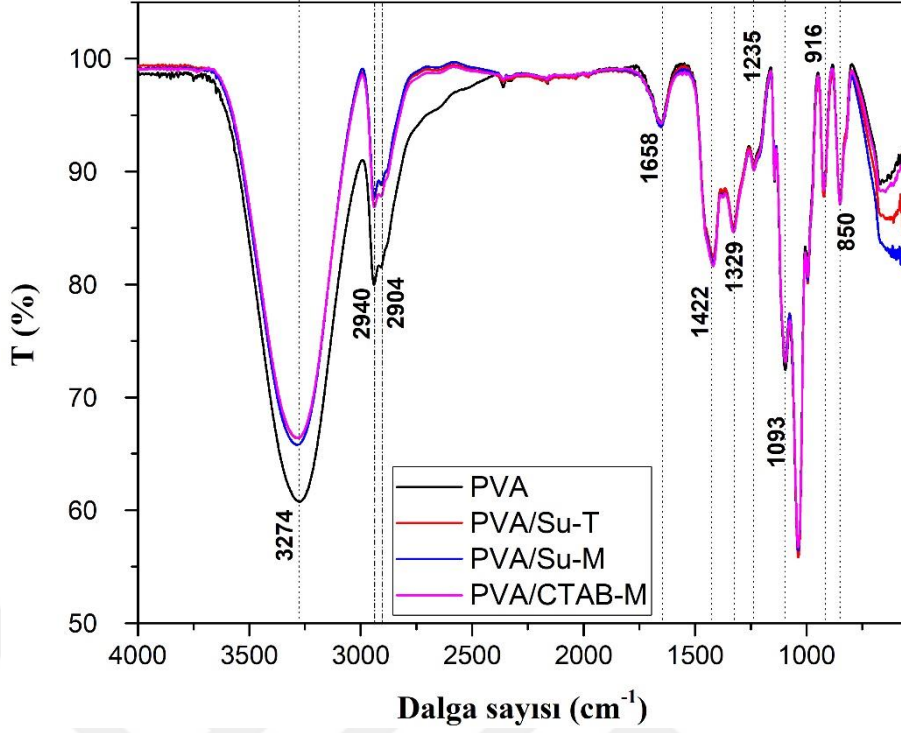
Şekil 3.13'de verilen polimer filmlerin optik resimleri incelendiğinde, CTAB-M çözeltisi ile MWCNT'lerin polimer yapısının içerisinde daha iyi dağılım sergilediği açıkça görülmektedir.



Şekil 3.13. PVA ve MWCNT katkıli polimer filmlerin optik resimleri

3.3.2. Polimer filmlerin FTIR analizi

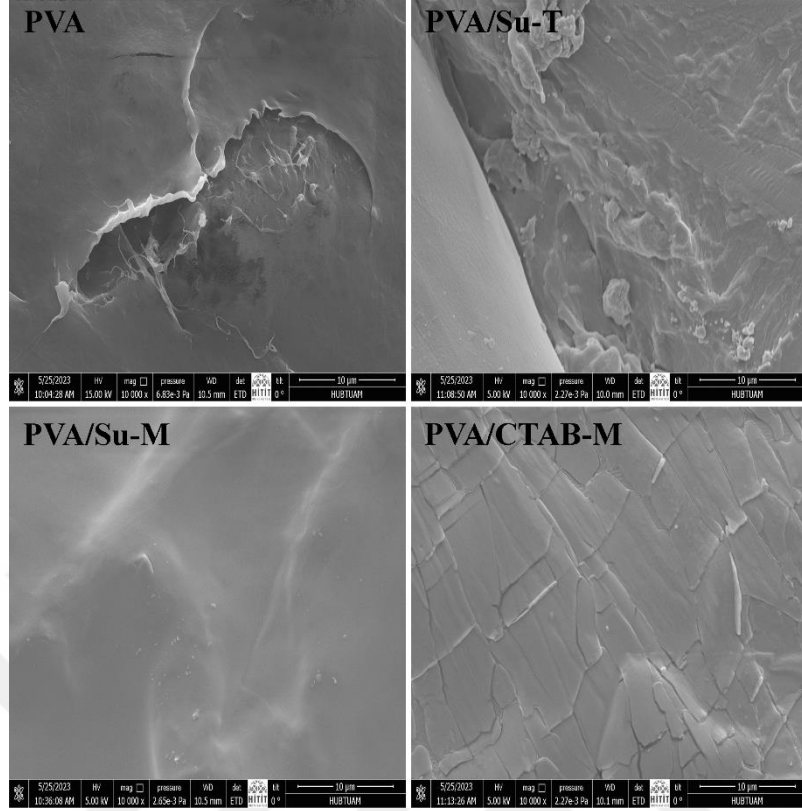
Saf PVA ve MWCNT katkıli polimer filmlerin FTIR spektrumları Şekil 3.14'de gösterilmektedir. MWCNT katkıli polimer filmlerin tüm FTIR spektrumlarında, alkollerin karakteristik tepe noktası olan polimerdeki O-H gerilme bandı 3274 cm^{-1} civarında gözlemlenmiştir. 2940 cm^{-1} ve 2904 cm^{-1} 'deki karakteristik bantlar sırasıyla PVA'ya ait -CH ve -CH₂'nin C-H gerilme titreşimi ile C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1422 cm^{-1} , 1329 cm^{-1} , 1093 cm^{-1} , 916 cm^{-1} ve 850 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla CH₂ makaslama modu, CH₂ deformasyonu, C-O esneme titreşimleri, C-C esneme titreşimleri ve CH₂ sallanma moduna atfedilmektedir. 1658 cm^{-1} 'deki pik, PVA'daki -OH gruplarının O-H bükülmesine karşılık gelirken, 1235 cm^{-1} 'deki pik, vinil asetat grubundaki C-O-C titreşiminden kaynaklanmaktadır (Hussain ve ark., 2016; Gong ve ark., 2014). Yapıya MWCNT ilavesi ile piklerin şiddetlerinin düştüğü ayrıca gözlenmiştir.



Şekil 3.14. PVA ve MWCNT katkıli polimer filmlerin FTIR spektrumları

3.3.3. Polimer filmlerin SEM analizi

Şekil 3.15, PVA ve MWCNT katkıli polimer filmlerin üstten görünüş SEM mikrograflarını göstermektedir. PVA gözenekli ve pürüzsüz bir yüzeyin varlığını vurgulamaktadır. PVA matrisindeki Su-T (ticari MWCNT) ile Su-M (modifiye MWCNT) içeriğine sahip filmler karşılaştırıldığında, PVA/Su-M filmleri daha az kümelenmiş MWCNT ile pürüzsüz bir yüzey göstermektedir. PVA/CTAB-M filminde ise CTAB-M içeriğinin polimer yüzeyinde kümelenmediği ve homojen dağılım gösterdiği görülmektedir. MWCNT'lerin PVA içerisine katkılanması için, Şekil 3.15'de gösterildiği gibi, CTAB, PVA içindeki MWCNT'lerin homojen dağılımına önemli ölçüde katkıda bulunmuştur.

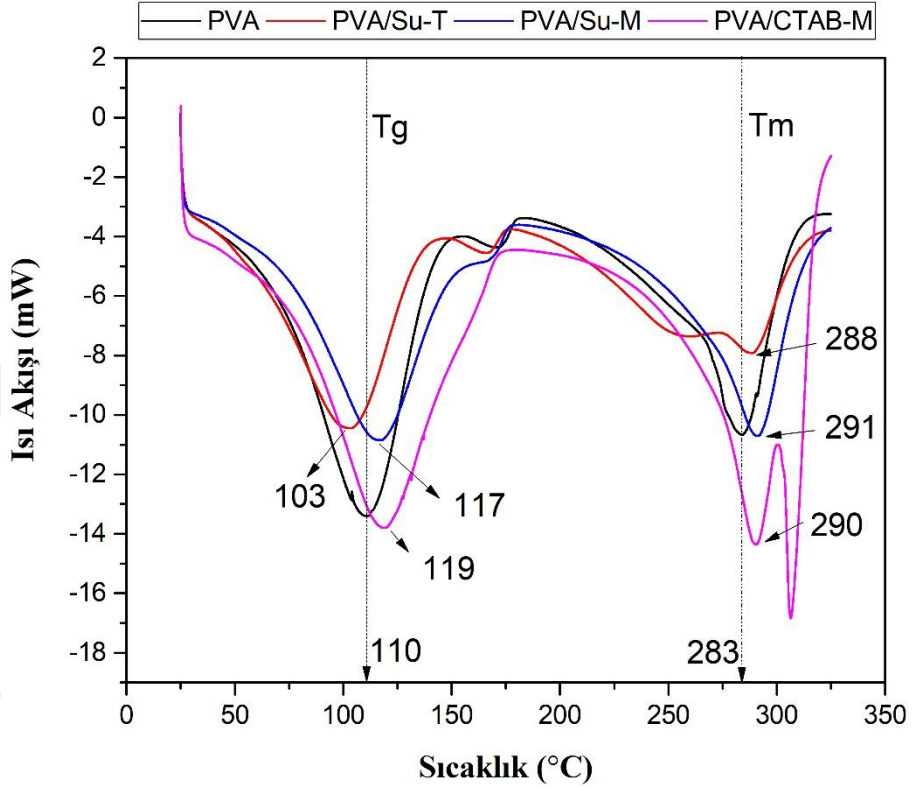


Şekil 3.15. PVA ve MWCNT katkı polimer filmlerin SEM mikrografları

3.3.4. Polimer filmlerin DSC analizi

MWCNT-polimer etkileşimini incelemek için Saf PVA ve MWCNT katkı polimer filmlerin DSC ölçümleri yapılmıştır. Saf PVA ve MWCNT katkı polimer filmlerin DSC eğrileri Şekil 3.16'da gösterilmiştir. Hazırlanan numuneler için erime sıcaklığı (T_m) değerleri ile camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), Şekil 3.16'da gösterilen endotermik tepe noktalarından tahmin edilmiş ve Tablo 3.7'de listelenmiştir. Sonuç olarak, PVA'nın T_m değerinde 5-8 °C aralığında artışa doğru bir kayma gerçekleşmiştir. Bunun nedeni CNT'nin polimer-karbon nanotüp etkileşimleri için çekirdeklenme bölgeleri olarak hareket ettiği nanokompozit hidrojenlerin kristallindeki artıştır (Özkahraman ve Tamahkar Irmak, 2017). Matris içindeki CNT'ler ve CTAB zıt etkiler göstermiştir. Aslında, CNT'ler camsı geçiş sıcaklığında bir artışa neden olmaktadır, ancak CTAB'ın varlığı bu olumlu etkiyi çok az azaltmıştır. Modifiye edilen numune için T_m sıcaklığının en yüksek olduğu T_g değerinin de saf PVA filmine göre arttığı görülmüştür. Yapıya CTAB eklendiğinde saf PVA filmine göre T_m değeri yükselirken, modifiye örneğe göre çok az düşüş gözlenmiştir. Literatürde benzer sonuçların elde edildiği çalışmalar bulunmaktadır (Rigotti ve ark., 2018) Bu sonuçlara ek olarak, PVA/Su-T örneğinin T_g değerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum, aglomerasyondan dolayı yığılan MWCNT'lerin muhtemelen PVA molekülleri arasında hidrojen bağlarının oluşumunu engelleyerek T_g 'nin azalmasına neden

olabilmesine bağlanabilir (Zhang ve ark., 2015; Ekrem, 2017). MWCNT'nin polimer film içerisinde homojen dağılımı sağlandıkça filmlerin T_g değerlerinin arttığı görülmüştür. DSC sonuçları modifikasyon işlemiyle beraber CTAB kullanımının, MWCNT'nin PVA polimer filmlerin içerisine homojen bir şekilde dahil edilmesinin başarıyla gerçekleştirilmesini sağladığını göstermektedir.



Şekil 3.16. PVA ve MWCNT katkıli polimer filmlerin DSC eğrileri

Tablo 3.7. PVA ve MWCNT katkıli polimer filmlerin termal özellikleri

Örnekler	T_g (°C)	T_m (°C)
PVA	110	283
PVA/Su-T	103	288
PVA/Su-M	117	291
PVA/CTAB-M	119	290

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Nanoteknolojinin gelişmesiyle beraber, sanayide kullanılacak hem ucuz hem de özellikleri geliştirilmiş malzeme üretimi üzerine çalışmalar her geçen gün hızla artmaktadır. Bununla beraber, çalışmanın ana malzemesini oluşturan MWCNT'ler olağanüstü yapısal, mekanik ve elektronik özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Ancak, ticari olarak temin edilebilen MWCNT'ler genellikle doğal olarak dolaşmış yapıdadır, ancak kesilerek ayrılabilirler. MWCNT'leri kesmek için kimyasal metotlar, ultrason veya mekanik öğütme/kesme gibi çeşitli yöntemler mevcuttur. Ancak, bunlar gibi çoğu kesim yöntemi hem nanotüplere zarar vermekte hem de uzun bir çalışma süreci içermektedir. Bu yöntemlerin MWCNT'ler için sanayileşme alanında ölçeklendirmede uygulanması kolay değildir. Ayrıca, pahalı ek ekipmanlar gerektirmekte ve kullanılan kimyasallar sonucu ortaya çıkan tehlikeli sıvı atıklar önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bunlara ek olarak hızlı ısıtma soğutma temeline dayanan termal stres ile işlevselleştirme tekniğinin endüstriyel miktarlara ölçeklendirmede uygulanması da kolay değildir. Bu teknik dâhilinde uygulanan 600°C civarlarında gerçekleştirilen kül fırınında yakma işleminden dolayı ürün kaybı sonucu elde edilen nihai ürün veriminin ($11,6 \pm 3,6$) çok düşük olması büyük bir dezavantajdır. Ancak, bu teknikte, ticari olarak temin edilebilen MWCNT'leri ani, havada oksitleyici koşullara tekrar tekrar maruz bırakarak, açık uçlu malzeme üretme, orta düzeyde işlevselleştirme ve arttırılmış çözücü dağılımının etkili bir araç olduğu literatürde kanıtlanmıştır. Bu araştırmalar sonucunda ticari MWCNT'lerin yüksek verimle aynı kalitede yahut daha iyi kalitelere elde edilebilmesi için yeni tekniklere ihtiyaç olduğu görülmektedir. Buradaki soruna çözüm üretebilmek için bu çalışma ile üstün özelliklere sahip MWCNT nanomalzemesinin modifikasyon şartları optimize edilerek, birçok uygulama alanına yeni özelliklere sahip bir malzeme geliştirecek bir teknik geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışma sonucu, en yüksek yüzey alanına sahip MWCNT'lerin elde edilebilmesi için "20 dk sıvı azotta bekletme ardından 5 dk oda sıcaklığında tutma işleminin 2 döngü olarak gerçekleştirildiği" kriyojenik koşullarda termal stres ile işlevselleştirme tekniği geliştirilmiştir. Bu tekniğin geliştirilmesi için döngü sayısı (2, 4 ve 6), sıvı azotta bekleme süresi (10, 20 ve 30 dk) ve oda sıcaklığında bekleme süresinin (5, 12 ve 20 dk) etkisi incelenmiştir. Yukarıda belirtilen yöntem adımları sonrasında elde edilen hiçbir ürün için örnek kaybı olmamıştır ve modifikasyonun %100 verimle gerçekleştiği belirlenmiştir. Modifikasyon sonrası BET yüzey alanı 1,33 kat artırılırken, gözenek hacmi 2,32 kat arttırılmıştır. CTEM sonuçları ile açık uçlu nanotüp kanallar belirlenmiştir. XRD ve Raman analizleri de ticari MWCNT örneğinin modifikasyonunu ayrıca desteklemektedir.

Tez çalışması kapsamında, yüzey aktif maddelerin MWCNT'lerin optik özellikleri üzerine etkisi incelendiğinde, CTAB (katyonik), SDS (anyonik) ve TW80 (non-iyonik) olmak üzere 3 ayrı yüzey aktif madde grubundan sürfaktanlar seçilmiştir. Modifiye edilen örneklerin makro

dağılım dereceleri, ticari MWCNT'ye (suda % 0-5) göre daha yüksek bulunurken, çözelti ortamına SDS (%50-60) ve CTAB (%75-85) ilavesi ile makro dağılım derecesinin arttığı ve modifiye örneğin CTAB çözeltisinde en yüksek ve kararlı makro dağılım derecesine ulaştığı görülmüştür. Optik mikroskopiklerle desteklenen bu sonuçlar, modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve daha iyi dağılım gerçekleşmesine katkı sağladığını göstermiştir. Ayrıca, su içerisine sürfaktanın katılarak MWCNT'lerin iyi dağılımının sağlanması ile bant aralıklarının 5,65-5,75 eV aralığından 3,53-3,60 eV aralığına düştüğü belirlenmiştir. Tüm sürfaktantlar içerisinde en iyi kolloidal stabiliteyi 44,2 mV zeta potansiyeli ile CTAB katyonik sürfaktant ve -49,9 mV ile SDS anyonik sürfaktantın sağladığı görülmüştür.

Çalışmaların devamında, MWCNT dispersiyon işleminin MWCNT polimer filmlerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesinde, MWCNT katkılı PVA polimer filmleri hazırlanmıştır. Sonuç olarak, MWCNT'nin PVA filmleri içerisine homojen bir şekilde dâhil edilmesinin başarıyla gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Bu çalışmada geliştirilen tekniğin MWCNT'nin termal modifikasyonu için kolay ve basit bir yol sağladığı ve daha iyi dağılım ile çeşitli polimer filmlerinde kullanımı için yüksek dağılım derecelerine ve kararlılığa (stabilite) sahip MWCNT çözelti ortamlarının oluşturulmasına yol açabileceği gösterilmiştir.

Bu çalışmada geliştirilen "kriyojenik koşullar altında termal stresle modifikasyon tekniği", içerisine karbon katkısı yapılması düşünülen birçok nanokompozit çalışmalarında kullanılması planlanan SWCNT, grafen, grafen oksit, aktif karbon, karbon siyahı gibi çeşitli karbon bazlı nanomalzemelere uyarlanabilir. Dolayısıyla kriyojenik koşullar altında termal stresle modifikasyon tekniğinin diğer karbon bazlı malzemelerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi araştırılarak, bu tez çalışmasının geliştirilebilmesi ve uygulanabilirlik açısından daha ileri seviyelere taşınabilmesi mümkündür. Ayrıca, geliştirilen modifikasyon tekniği ile hazırlanan örnekler su içerisinde yüksek makrodağılım sağladığından dolayı sağlık alanı ve nanokaplama çalışmaları gibi zararlı kimyasalların istenmediği çeşitli alanlarda çözücü sıvısı su olan diğer birçok polimer nanokompozit malzemelerin hazırlanmasında kullanılabilirliği araştırılabilir.

KAYNAKÇA

Abdulkareem, A.S., Afolabi, A.S., Iyuke, S.E., Pienaar, H.C. (2007). Synthesis of carbon nanotubes by swirled floating catalyst chemical vapour deposition method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, 3233-3238.

Arğun, A. (2013). *Kendi kendini onarabilen hidrofobik modifiye poliakrilamid hidrojelinin mekanik özelliklerine bileşenlerinin etkisinin incelenmesi* (Doktora Tezi), İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Avilés, F., Cauich-Rodríguez, J.V., Moo-Tah, L., MayPat, A. ve Vargas-Coronado, R. (2009). Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon*, 47, 2970-2975.

Batıgöç, Ç. (2010). Yüzey aktif maddelerin etkileşimlerinin ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi. (Doktora Tezi), Edirne: Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Belin, T. ve Epron, F. (2005). Karbon nanotüplerin karakterizasyon yöntemleri: *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği: B*, 119(2), 105-118.

Birch, M.E., Ruda-Eberenz, T.A., Chai, M., Andrews, R., Hatfield, R.L. (2013). Properties that influence the specific surface areas of carbon nanotubes and nanofibers. *Annals of Occupational Hygiene*, 57, 1148-1166. <http://doi:10.1093/annhyg/met042>

Book, P. (2021). Icaens 1. In *1 st International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences*, 1-1115.

Boran, F. (2021). Encapsulation of CuO nanoparticles inside the channels of the multi-walled carbon nanotubes functionalized with thermal stress. *Diamond and Related Materials*, 114, 108306. <http://doi:10.1016/j.diamond.2021.108306>

Boran, F., Çetinkaya Gürer, S. (2019). The effect of starting material types on the structure of graphene oxide and graphene. *Turkish Journal of Chemistry*, 43, 1322-1335. <http://doi:10.3906/kim-1901-47>

Cerpa, A., Lado, I., Quiroga, O., Moreno, R., García, R., Cerdán, S., Abu-Lail, N. I. (2019). Colloidal and reological characterization of SWCNT in biological media. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 10, 300-315. <http://doi:10.1080/19475411.2019.1694555>

Chiang, Y.C., Lin, W.H., Chang, Y.C. (2011). The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. *Applied Surface Science*, 257, 2401-2410. <http://doi:10.1016/j.apsusc.2010.09.110>

Chinnappan, A., Ji, D., Baskar, C., Qin, X., Ramakrishna, S. (2018). 3-Dimensional MWCNT/CuO nanostructures use as an electrochemical catalyst for oxygen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2311–2317. <http://doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.390>

Çakırtaş, S. (2016). Grafen tabakaların membran ve plak ile modellenmesi. (Yüksek Lisans Tezi) Antalya: Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Dwivedi, N., Dubey, K.C., Shukla, R.K. (2019). Structural and optical studies of multi-walled carbon nanotubes. *Materials Today: Proceedings*, 29, 872–875. <http://doi:10.1016/j.matpr.2020.05.074>

Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., Joo, S.W. (2014). Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications, *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 1-13.

Ekrem, M. (2017). Mechanical properties of MWCNT reinforced polyvinyl alcohol nanofiber mats by electrospinning method. *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, 4(2), 190-200.

Ersöz, M. (2018) *Nanoteknoloji. 1.Baskı*, Denizli: Bilal Ofset.

Geng, H.Z., Kim, K.K., Song, C., Xuyen, N.T., Kim, S.M., Park, K.A., Lee, D.S., An, K.H., Lee, Y.S., Chang, Y., Lee, Y.J., Choi, J.Y., Benayad, A., Lee, Y.H. (2008). Doping and de-doping of carbon nanotube transparent conducting films by dispersant and chemical treatment. *Journal of Materials Chemistry*, 18 (11), 1261-1266. <http://doi:10.1039/b717387c>

Gong, X., Tang, C.Y., Pan, L., Hao, Z. ve Tsui, C.P. (2014). Characterization of poly(vinyl alcohol) (PVA)/ZnO nanocomposites prepared by a one-pot method. *Composites: Part B*, 60, 144–149.

Grobmann D., Dreier A., Lehmann C., Grünert W. (2015). Encapsulation of copper and zinc oxide nanoparticles inside small diameter carbon nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 189-197.

Hirlekar, R., Yamagar, M., Garse, H., Vij, M., & Kadam, V. (2009). Karbon nanotüpler ve uygulamaları: bir inceleme. *Asya Farmasötik ve Klinik Araştırma Dergisi*, 2(4), 17-27.

Hussain, R., Tabassum, S., Gilani, M.A., Ahmed, E., Sharif, A., Manzoor, F., Shah, A.T., Asif, A., Sharif, F., Iqbal, F. ve Siddiqi, S.A. (2016). In situ synthesis of mesoporous polyvinyl alcohol/hydroxyapatite composites for better biomedical coating adhesion, *Applied Surface Science*, 364, 117–123.

Igwe, O.U., & Ejiako, C.M. (2018). Bioconstruction of copper nanoparticle nitida and their ant. *Research Journal of Chemical Sciences*, 8(2), 10-15.

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58. doi:10.1038/354056a0

- Iijima, S. & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603-605.
- Jiang, L., Gao, L., Sun, J. (2003). Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260, 89-94. [http://doi:10.1016/S0021-9797\(02\)00176-5](http://doi:10.1016/S0021-9797(02)00176-5)
- Kara, M. (1999). Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması (Doktora Tezi) İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kato, H., Mizuno, K., Shimada, M., Nakamura, A., Takahashi, K., Hata, K., Kinugasa, S. (2019). Observations of bound Tween80 surfactant molecules on single-walled carbon nanotubes in an aqueous solution. *Carbon*, 47, 3434-3440. <http://doi:10.1016/j.carbon.2009.08.006>
- Keiteb, A.S., Saion, E., Zakaria, A., Soltani, N. (2016). Structural and optical properties of zirconia nanoparticles by thermal treatment synthesis. *Journal of Nanomaterials*, 1-6. <http://doi:10.1155/2016/1913609>
- Kierkowicz, M., Pach, E., Santidrián, A., Sandoval, S., Gonçalves, G., Tobías-Rossell, E., ... & Tobias, G., (2018). Comparative study of shortening and cutting strategies of single-walled and multi-walled carbon nanotubes assessed by scanning electron microscopy. *Carbon*, 139, 922-932.
- Kim, J.S., Song, K.S., Lee, J.H., & Yu, I.J. (2011). Evaluation of biocompatible dispersants for carbon nanotube toxicity tests. *Archives of toxicology*, 85, 1499-1508.
- Kim, K.K., Kim, S.M., Cui, Y., Jeong, M.S., Han, J.H., Choi, Y.C., ... & Lee, Y.H. (2009). Evaluating the degree of macrodispersion of carbon nanotubes using UV-VIS-NIR absorption spectroscopy. *Carbon letters*, 10(1), 14-18.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. & Smalley, R.E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 162-163.
- L'Annunziata, M.F. (2016). *Radioactivity: introduction and history, from the quantum to quarks*. Elsevier.
- Li, J. & Zhang, Y. (2006). Cutting of multi walled carbon nanotubes. *Applied surface science*, 252(8), 2944-2948. <http://doi:10.1016/j.apsusc.2005.04.039>
- Maity, S., Das, S., Sen, D. & Chattopadhyay, K.K. (2018). Tailored CuO nanostructures decorated amorphous carbon nanotubes hybrid for efficient field emitter with theoretical validation. *Carbon*, 127, 510-518.
- Maria, K.H. ve Mieno, T. (2015). Synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-frequency bipolar pulsed arc discharge method. *Vacuum*, 113, 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.11.025>

Morovvati, M.R. ve Mollaei-Dariani, B. (2018). Kümülatif rulo yapıştırma işlemi kullanılarak karbon nanotüplerle güçlendirilmiş alüminyum levhaların mekanik özelliklerinin deneysel olarak incelenmesi. *Amirkabir J Mech Eng*, 52(3), 1-3.

Nazim, M., Khan, A.A. P., Asiri, A.M., & Kim, J.H. (2021). Exploring rapid photocatalytic degradation of organic pollutants with porous CuO nanosheets: Synthesis, dye removal, and kinetic studies at room temperature. *ACS omega*, 6(4), 2601-2612.

Oueiny, C., Berlioz, S., Patout, L., Perrin, F. X. (2016). Aqueous dispersion of multiwall carbon nanotubes with phosphonic acid derivatives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 493, 41-51. <http://doi:10.1016/j.colsurfa.2016.01.028>.

Özkahraman, B. ve Tamahkar Irmak, E., (2017). Carbon nanotube based polyvinylalcohol-polyvinylpyrrolidone nanocomposite hydrogels for controlled drug delivery applications. *Anadolu University Journal of Science and Technology A- Applied Sciences and Engineering*, 18(3), 543 - 553.

Rigotti, D., Fambri, L. ve Pegoretti, A. (2018). Polyvinyl alcohol reinforced with carbon nanotubes for fused deposition modeling. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 37(10), 716-727.

Saifuddin, N., Raziah, A. Z. & Junizah, A. R. (2013). Carbon nanotubes: a review on structure and their interaction with proteins. *Journal of Chemistry*, 2013, 676815.

Saito, T., Matsushige, K., Tanaka, K. (2002). Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes. *Physica B*, 323, 280-283. <http://doi:10.1109/ACC.2014.6858906>

Salah, L.S., Ouslimani, N., Bousba, D., Huynen, I., Danlée, Y. & Aksas, H. (2021). Carbon nanotubes (CNTs) from synthesis to functionalized (CNTs) using conventional and new chemical approaches. *Journal of Nanomaterials*, 2021, 1-31.

Saravanakkumar, D., Oualid, H.A., Brahmi, Y., Ayeshamariam, A., Karunanaithy, M., Saleem, A.M., Kaviyarasu, K., Sivaranjani, S., Jayachandran, M. (2019). Synthesis and characterization of CuO/ZnO/CNTs thin films on copper substrate and its photocatalytic applications. *OpenNano*, 4, 100025. <http://doi:10.1016/j.onano.2018.11.001>

Tanabi, H. & Erdal, M. (2019). Effect of CNTs dispersion on electrical, mechanical and strain sensing properties of CNT/epoxy nanocomposites. *Results in Physics*, 12, 486-503. <http://doi:10.1016/j.rinp.2018.11.081>

Tran, M.Q., Tridech, C., Alfrey, A., Bismarck, A., Shaffer, M.S.P. (2007). Thermal oxidative cutting of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 45, 2341-2350. <http://doi:10.1016/j.carbon.2007.07.012>

Vaisman, L., Wagner, H.D. ve Marom, G. (2006). Sürfaktanların karbon nanotüplerin dağılımındaki rolü. *Kolloid Ve Arayüz Bilimindeki Gelişmeler*, 128, 37-46.

Wang, C., Guo, S., Pan, X., Chen, W., & Bao, X. (2008). Tailored cutting of carbon nanotubes and controlled dispersion of metal nanoparticles inside their channels. *Journal of Materials Chemistry*, 18(47), 5782-5786.

Yi, J., Fang, D., Li, L., Bao, R., Liu, P. (2018). A facile synthesis of CNTs/Cu₂O-CuO heterostructure composites by spray pyrolysis and its visible light responding photocatalytic properties. *Advanced Powder Technology*, 29, 2027–2034. <http://doi:10.1016/j.apt.2018.05.009>

Yinghuai, Z., Peng, A.T., Carpenter, K., Maguire, J.A., Hosmane, N.S., Takagaki, M. (2005). Substituted carborane-appended water-soluble single-wall carbon nanotubes: new approach to boron neutron capture therapy drug delivery. *American Chemical Society*, 127(27), 9875-9880.

Yoshii, N., Iwahashi, K. & Okazaki, S. (2006). A molecular dynamics study of free energy of micelle formation for sodium dodecyl sulfate in water and its size distribution. *The Journal of chemical physics*, 124(18), 184901.

Zaib, Q., Ahmad, F. (2019). Optimization of carbon nanotube dispersions in water using response surface methodology. *ACS Omega*, 4, 849–859.

Zhang, P., Zhou, T., He, L., Zhang, S., Sun, J., Wang, J., Qin, C. ve Dai, L. (2015). Dispersion of multi-walled carbon nanotubes modified by rosemary acid into poly(vinyl alcohol) and preparation of their composite fibers. *RSC Adv.*, 5, 55492. DOI: 10.1039/c5ra06804e

Zhao, J., Ge, S., Pan, D., Shao, Q., Lin, J., Wang, Z., Hu, Z., Wu, T., Guo, Z. (2018). Solvothermal synthesis, characterization and photocatalytic property of zirconium dioxide doped titanium dioxide spinous hollow microspheres with sunflower pollen as bio-templates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 529, 111–121. <http://doi:10.1016/j.jcis.2018.05.091>

