

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO DÖNDÜRME YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN KARBON NANOLİF
VE KARBON NANOTÜPLERİN KARAKTERİZASYONU VE
İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve YILMAZER

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

MAYIS, 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO DÖNDÜRME YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN KARBON NANOLİF
VE KARBON NANOTÜPLERİN KARAKTERİZASYONU VE
İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Merve YILMAZER
(506111518)**

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Filiz ALTAY

MAYIS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111518 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Merve YILMAZER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ELEKTRO DÖNDÜRME YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN KARBON NANOLİF VE KARBON NANOTÜPLERİN KARAKTERİZASYONU VE İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Filiz ALTAY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Funda KARBANCIOĞLU GÜLER**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Zeki DURAK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **05 Mayıs 2014**
Savunma Tarihi : **30 Mayıs 2014**

Aileme, Emrah'a ve Gizem'e,

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, gıda alanında nanoteknoloji uygulamalarına katkıda bulunmak hedeflenmiştir. Son yılların en çok araştırılan konularından birisi olan nanoteknoloji ve karbon nanotüpler ile geliştirilebilecek sensörlerin gıda alanında kullanılabileceği düşünülmektedir.

Nanoteknolojiyle tanışmamı sağlayan, fikir ve düşünceleri ile bakış açımın genişlemesine katkıda bulunan ve en çok da çalışmalarına duyduğu heyecanın bir yansıması olarak bilimi bana sevdiren, sonraki hayatıma şekil verdiğini düşündüğüm, ilgi ve desteğini esirgemeyen çok değerli Hocam Yrd. Doç. Dr. Filiz ALTAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için laboratuvar ve cihaz imkanlarını sunan Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e, Yrd. Doç. Dr. Zeki DURAK'a ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Funda KARBANCIOĞLU GÜLER'e teşekkür ederim.

Mayıs 2014

Merve YILMAZER
(Gıda Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	4
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1 Karbon Nanotüpler	5
2.1.1 Karbon nanotüplerin tarihçesi	7
2.1.2 KNT sentezleme yöntemleri	7
2.1.2.1 Katı halde karbondan sentezlenenler	8
2.1.2.2 Gaz halde karbondan sentezlenenler.....	9
2.1.2.3 Diğer sentezleme yöntemleri.....	10
2.1.3 KNT yapısı ve özellikleri.....	10
2.1.3.1 KNT'lerin yapısal özellikleri.....	10
2.1.3.2 KNT'lerin mekanik özellikleri	11
2.1.3.3 KNT'lerin elektriksel özellikleri	11
2.1.3.4 Diğer özellikler	12
2.1.4 KNT'lerin kullanım alanları.....	13
2.1.4.1 KNT'lerin sensör olarak kullanımı	14
2.2 Nanolifler	19
2.2.1 Nanolif üretim yöntemleri.....	20
2.3 Elektro Döndürme Yöntemi.....	23
2.3.1 Elektro döndürme yönteminin tarihçesi.....	23
2.3.2 Elektro döndürme yöntemi ile nanolif üretimi.....	24
2.3.3 Nanolif üretimine etki eden faktörler	26
2.4 Elektro Döndürme Yöntemi ile KNT Eldesi	28
2.5 KNT'lerin İşlevselleştirilmesi	30
2.5.1 Kimyasal işlevselleştirme	30
2.5.2 Fiziksel işlevselleştirme	31
2.6 KNT ve Nanoliflerin Karakterizasyonu.....	32
2.6.1 Fiziksel karakterizasyon teknikleri.....	32
2.6.1.1 Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM)	32
2.6.1.2 Geçirimli elektron mikroskopu (TEM)	32
2.6.1.3 Atomik kuvvet mikroskopu (AFM)	33
2.6.1.4 Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümü	33

2.6.2 Kimyasal karakterizasyon teknikleri	34
2.6.2.1 Raman spektroskopisi	34
2.6.2.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	35
2.6.2.3 X-ışını kırınımı (XRD)	36
2.6.2.4 Dönüşümlü Voltametri (CV)	37
2.7 Hipotez	38
3. MATERYAL VE METOT	39
3.1 Materyal	39
3.2 Metot	39
3.2.1 Çözelti hazırlama ve elektro döndürme yöntemi ile nanolif üretimi	39
3.2.2 Nanoliflerin pirolizi	41
3.2.3 KNT ve nanoliflerin karakterizasyonu	42
3.2.3.1 FE-SEM	42
3.2.3.2 BET	42
3.2.3.3 FTIR	42
3.2.3.4 XRD	42
3.2.4 KNT'lerin işlevselleştirilmesi	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1 KNT ve Nanoliflerin FE-SEM Görüntüleri	45
4.2 KNT ve Nanoliflerin BET Analizi	50
4.3 KNT'lerin FTIR Analizleri	53
4.4 KNT ve Nanoliflerin XRD Analizleri	54
5. SONUÇLAR	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	75

KISALTMALAR

KNT	: Karbon nanotüp
CNT	: Carbon nanotube
PAN	: Poliakrilonitril (polyacrylonitrile)
DMF	: Dimetilformamid
BET	: Braunauer Emmett Teller
XRD	: X-ışını kırınımı
FE-SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskopu
CV	: Dönüşümlü Voltametri
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
PMA	: 1-piren metilamin
PMMA	: Polimetil metakrilat
TNT	: Trinitrotoluen
CVD	: Kimyasal buhar çöktürme
ASTM	: American Society for Testing Materials
DNA	: Deoksiribonükleik asit
HCN	: Hidrojen siyanür
CO	: Karbon monoksit
CO₂	: Karbon dioksit
Zn	: Çinko
TiO₂	: Titanyum dioksit
NO₂	: Nitrojen dioksit
NH₃	: Amonyak
NH₂	: Amin
H₂	: Hidrojen
H₂O₂	: Hidrojen peroksit
SnO₂	: Kalay dioksit
Pd	: Paladyum
Au	: Altın
SEB	: Staphylococcal enterotoxin B
OPEP	: Oktil piridinyum hekzafosfat
ITO	: Indiyum kalayoksit
PVP	: Polividon
PCL	: Polikaprolakton
PET	: Polietilen teraftalat
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
IR	: İyonik radyasyon

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Karbon allotroplarının bazı özellikleri.....	6
Çizelge 2.2: Çeşitli maddelerin ısı iletkenlikleri.....	12
Çizelge 2.3: KNT'nin karakteristik özellikleri.....	13
Çizelge 2.4: KNT kullanım alanları.	14
Çizelge 2.5: Gıda uygulamalarında kullanılan KNT'li sensörler.	18
Çizelge 2.6: Nanoliflerin potansiyel kullanım alanları.....	20
Çizelge 2.7: Elektro döndürme sisteminde etkili çözelti parametreleri.....	27
Çizelge 2.8: AFM, TEM, SEM ve optik mikroskopların kıyaslanması	33
Çizelge 3.1: Tek ve eş eksenli elektro döndürmede uygulanan parametreler.....	40
Çizelge 4.1: KNT ve nanoliflerin BET sonuçları.....	50
Çizelge 4.2: PAN'dan elde edilen bazı KNT ve nanoliflerin BET yüzey alanları.	52

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Karbon allotroplarının kristal yapısı.....	6
Şekil 2.2: Lazerle aşındırma yöntemi	8
Şekil 2.3: Ark boşaltma yöntemi	9
Şekil 2.4: Tek ve çok katmanlı KNT.....	11
Şekil 2.5: PMA ile işlevselleştirilmiş KNT sensörün muhtemel TNT algılama mekanizması	19
Şekil 2.6: Kendiliğinden düzenlenme metodu ile nanolif eldesi	20
Şekil 2.7: Çekim yöntemi ile nanolif üretimi.....	21
Şekil 2.8: Şablon sentezi yöntemi ile nanolif üretimi	22
Şekil 2.9: Faz ayırma yöntemi ile nanolif üretimi.....	22
Şekil 2.10: Eriyikten nanolif üretimi	23
Şekil 2.11: Elektro döndürme düzeneğinin şematik gösterimi	25
Şekil 2.12: Eş eksenli elektro döndürme düzeneğinin şematik gösterimi (a) Eş eksenli nanolif görüntüsü	25
Şekil 2.13: Elektro döndürme yöntemi ile KNT üretimi şematik gösterimi. a) Elektro döndürme yöntemi ile içi yağ dolgulu nanolif üretimi, b) içi yağ dolgulu nanolif, c) KNT.....	29
Şekil 2.14: Piroliz sırasında PAN'da meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ve moleküler değişimlerin şeması (Nataraj ve diğ., 2012).	30
Şekil 2.15: Işın saçılımı şematik gösterimi	34
Şekil 3.1: Eş eksenli elektro döndürme düzeneğinde nanolif üretimi.	40
Şekil 3.2: Nanoliflerin piroliz için hazırlık aşamaları (a) Alüminyum folyodan sıyrılan nanolifler, (b) piroliz için krozeyle alınan nanolifler ve (c) pirolizden sonra elde edilen nanolifler (KNT).	41
Şekil 4.1: PAN nanoliflerinin FE-SEM görüntüsü (x5.000), a) (x50.000).....	45
Şekil 4.2: Karbonize edilmiş PAN nanoliflerinin FE-SEM görüntüsü a) (x1.000), b) (x35.000), c) (x30.000).	46
Şekil 4.3: PAN/yağ nanoliflerinin FE-SEM görüntüsü. a) (x20.000), b) (x50.000). ..	47
Şekil 4.4: Karbonize edilmiş PAN/yağ nanoliflerinin (KNT) FE-SEM görüntüsü. ..	47
Şekil 4.5: Elde edilen KNT'lerin FE-SEM görüntüleri.	49
Şekil 4.6: KNT ve nanoliflerin BET grafikleri. a) PAN nanolifi, b) Karbonize edilmiş PAN nanolifi, c) PAN/yağ nanolifi, d) Karbonize edilmiş PAN/yağ nanolifi (KNT).	51
Şekil 4.7: KNT'lerin FTIR grafikleri.	53
Şekil 4.8: KNT ve nanoliflerin XRD grafikleri. 1) PAN nanolifi, 2) Karbonize edilmiş PAN nanolifi, 3) PAN/yağ nanolifi, 4) Karbonize edilmiş PAN/yağ nanolifleri (KNT).....	56
Şekil 4.9: İşlevselleştirilen KNT'lerin XRD grafiği.	58

ELEKTRO DÖNDÜRME YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN KARBON NANOLİF VE KARBON NANOTÜPLERİN KARAKTERİZASYONU VE İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Nanoteknoloji son yıllarda sıklıkla araştırılan bir konudur. Gelişmiş ülkelerde bu araştırmalar için nanoteknolojiye büyük bütçeler ayrılmaktadır. Ülkemizde de nanoteknolojinin öncelikli alan olarak belirlenip desteklenmesi ile nanoteknoloji ile ilgili araştırmaların artacağı beklenmektedir.

Nanoteknolojinin disiplinler arası bir bilim olması, önümüzdeki yıllarda nanoteknolojik uygulamalar ile geliştirilmiş çeşitli ürünlerin günlük hayatımıza girmesini sağlayacaktır. Özellikle sağlık, savunma, tekstil, enerji ve elektronik gibi alanlarda elde edilecek katma değeri yüksek ürünlerin insanoğlunun hayatını kolaylaştırması beklenmektedir. Nanoteknolojinin gıda alanında da uygulanması konusunda araştırmalar mevcut olsa da henüz sınırlı sayıdadır. Tarımdan gıda üretimine, besin takviyelerinden gıda ambalajlama sistemlerine kadar nanoteknolojiden faydalanılabilir. Gıda bileşenlerinden oluşan nano emülsiyonlar, nanoparçacıklar, nanokompozitler, nanolifler, nanotüpler ve nanosensörler çeşitli amaçlarla gıda uygulamalarında kullanılabilme özelliğine sahiptirler. 100 nm'den küçük boyuttaki iplikçikler olarak tanımlanan nanoliflerin gıda kaynaklı bileşenlerden elde edilmesi ve bunların gıda sanayinde kullanımı ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Elektro döndürme yöntemi ile etkin ve basit bir şekilde elde edilebilen nanolifler, geniş yüzey alanları ile dikkat çekmektedir. Nanotüpler ise mikro ve nano boyuttaki liflerin içi boş, tüp şeklindeki yapılar olarak düşünülebilir. Nanotüpler, yüksek yüzey alanına sahip olmakla beraber farklı materyallerle işlevselleştirilebilir olması ve başlı başına nanotüp yapısının üstün özellikleri nedeniyle birçok alanda olduğu gibi gıda araştırma ve uygulamalarında da yer edinmiştir. Karbon kaynağı olarak kullanılan bir materyalin çeşitli metotlarla nanotüp şekline dönüştürülmesi ile elde edilen yapı karbon nanotüp (KNT) olarak adlandırılmaktadır. KNT'ler üstün mekanik, elektriksel ve optik özellikleri nedeni ile son yılların en çok araştırılan konularından birisidir. Gıda alanında da KNT'ler ile geliştirilen sensörler ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır. Çeşitli bileşiklere karşı seçicilik kabiliyeti olan maddeler, KNT'leri işlevselleştirmek için kullanılmakta ve böylece hassas bir algılama sağlanabileceği belirtilmektedir. KNT ile geliştirilen sensörlerin gıda ambalajlama ve depolama sistemleri ile birlikte gıda analizlerinde ve gıda taşıyıcılarının belirlenmesinde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında elektro döndürme yöntemi ile karbon nanolif ve karbon nanotüp eldesi amaçlanmıştır. İlk aşamada, nanolif eldesinde yaygın bir şekilde kullanılan elektro döndürme metodu ile karbon kaynağı poliakrilonitril (PAN)'dan nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Eş eksenli elektro döndürme metodu ile iç ve dış olmak üzere iki tabakadan oluşan nanolifler üretilebilmektedir. Kaplama (dış) tabakası olarak PAN, iç tabaka olarak (çekirdek) yağ kullanılarak PAN/yağ nanoliflerinin üretimi

gerçekleştirilmiştir. İkinci aşama, nanoliflerin ısıtma işlemleriyle kontrollü atmosferde yakılmasını (piroliz) oluşturmaktadır. Piroliz işlemi stabilizasyon ve karbonizasyon olarak iki aşamayı içermektedir. Stabilizasyon, nanoliflerin 280 °C'ye ısıtılması ve böylece nanolif yapısının kararlı hale gelmesidir. Karbonizasyon ise bir gaz atmosferi ortamında nanoliflerin 1000 °C'ye ısıtılmasını içermektedir. Bu işlemle, PAN nanolif yapısında bulunan karbon olmayan elementlerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Eş eksenli metodla elde edilen PAN/yağ nanolifleri karbonize edildiğinde çekirdek tabakada bulunan yağ yanıp uzaklaşmakta ve böylece içi boş nanotüp yapısı elde edilmektedir. Üçüncü aşama, elde edilen nanolif ve KNT'lerin karakterizasyonunun yapılmasıdır. Bu amaçla KNT ve nanoliflerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri alınmış, BET yüzey alanı hesaplaması yapılmış ve X-ışını kırınım (XRD) analizi ile kristal yapıları incelenmiştir. İşlevselleştirilen KNT'lerin karakterizasyonu ise XRD'ye ek olarak FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) ile gerçekleştirilmiştir. Ortalama 600 nm çapında PAN nanolifleri ve 400 nm çapında KNT'ler elde edilebilmiştir. SEM görüntülerinde içi boşluklu nanotüp yapısı açıkça gözlemlenebilmektedir. Ayrıca değişen çaplarda gözeneklere de rastlanmıştır. XRD analizinde nanoliflerin düzensiz amorf yapıda oldukları görülmektedir. KNT'lerin ise mükemmel grafitik yapıdan uzak olduğu görülse de nanoliflere göre daha düzenli bir kristal yapıya sahip oldukları söylenebilir. BET ölçümlerinde, nanoliflerin yüzey alanı 82,23 m²/g olarak bulunurken KNT'ün 207,86 m²/g olarak bulunmuştur. Son olarak, elde edilen KNT'ler yağ ile işlevselleştirilmiş ve bu işlemin başarı ölçütü olarak XRD ve FTIR analizi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen sonuca göre, KNT'ler işlevselleştirildiğinde daha düzenli bir kristal yapıya sahip olmaktadır. FTIR analizi ile XRD deseninde ortaya çıkan kararlı yapıyı sağlayan bağlanmalar gözlemlenebilmiştir. Elektro döndürme yöntemi ile KNT eldesi ve işlevselleştirilmesinde en önemli aşamalar elektro döndürme parametreleri ve piroliz işlemidir. Burada uygun koşullar sağlandığında, mükemmel yapıda KNT'lerin elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu tez çalışması ile KNT'lerin işlevselleştirmede kullanılan materyale bağlı olarak sensör uygulamalarında kullanılabileceği öngörülmektedir.

CHARACTERISATION AND FUNCTIONALIZATION OF ELECTROSPUN CARBON NANOFIBERS AND CARBON NANOTUBES

SUMMARY

Nanotechnology is become a frequently researched topic in recent years. Nanotechnology involves the characterization, fabrication and/or manipulation of structures, devices or materials that have at least one dimension that is approximately 1–100 nm in length. When particle size is reduced below this threshold, the resulting material exhibits physical and chemical properties that are significantly different from the properties of macroscale materials composed of the same substance. Research in the nanotechnology field has skyrocketed over the last decade, and already there are numerous companies specializing in the fabrication of new forms of nanosized matter, with applications that include medical therapeutics and diagnostics, energy production, molecular computing and structural materials. In developed countries, the large amount of budgets have been allocated for nanotechnology. In our country, nanotechnological studies are expected to increase by which nanotechnology is identified as priority areas and supported by the government.

Nanotechnology is an interdisciplinary science which provides entering a variety of products enhanced by nanotechnological applications into everyday life in the years ahead. High value added products especially in health, defense, textiles, energy and electronics, are expected to easy to life of humans. Although there are some studies about implementation of nanotechnology in the food area, it is limited yet. Scientists and industry stakeholders have already identified potential uses of nanotechnology in virtually every segment of the food industry, from agriculture (e.g., pesticide, fertilizer or vaccine delivery; animal and plant pathogen detection; and targeted genetic engineering) to food processing (e.g., encapsulation of flavor or odor enhancers; food textural or quality improvement; new gelation or viscosifying agents) to food packaging (e.g., pathogen, gas or abuse sensors; anticounterfeiting devices and stronger, more impermeable polymer films) to nutrient supplements (e.g., nutraceuticals with higher stability and bioavailability).

Nanoemulsions, nanoparticles, nanocomposites, nanofibers, nanotubes or nanosensors consisted of fod components are capable of being used in food applications for various purposes. Nanofibers defined as fibrils having an average diameter of less than 100 nm. Research on the potential applications of nanofibers increased in recent years. Nanofibers, take interest with their large surface area, aspect ratio and porosity. There are several methods used in the production of nanofibers such as drawing, template synthesis, phase separation, self assembly, meltblown, electrospinning and bicomponent technique. The simplest and most efficient method is electrospinning. Electrospinning method is carried on after dissolving the polymer in a suitable solvent such as water, asetic acid, formic acid etc. Polymer solution is placed in the syringe and finally, uniform nanofibers are obtained by applying high voltage between the tip

and collector plate. Continuous nanofibers can be fabricated by electrospinning technique which is an application of high voltage to sprayed solution from a capillary tube. Electrospinning is easiest and more economical method comparing to other methods for obtaining nanofibers.

Nanotubes can be considered as tubular structure of micro/nano sized hollow fibers. Basically, a carbon source material is formed nanotube structure by the various methods which is called carbon nanotube (CNT). A CNT is a hexagonal network of carbon atoms rolled up into a seamless, hollow cylinder, with each end capped with half of a fullerene molecule. Although chemical composition of CNTs is similar to graphite, CNTs are highly isotropic, and it is this topology that distinguishes nanotubes from other carbon structures and gives them their unique properties. There are several methods used in producing CNTs which are classified according to the phase of used materials as solid or gaseous. Solid methods are arc discharge, laser vaporization and solar furnace technique while there are several types of chemical vapor deposition (CVD) techniques in gaseous methods such as atmospheric pressure, low-pressure or ultrahigh vacuum CVD. Besides, CNTs can also be produced by diffusion flame synthesis, electrolysis and electrospinning method. The electrospinning method is used in this study to obtain CNT following by pyrolysis of electrospun carbon nanotubes. There are two main kinds of nanotubes: single walled nanotubes (SWNTs), individual cylinders of 1-2 nm in diameter, which are actually a single molecule; and multi-walled nanotubes (MWNTs), which are a collection of several concentric graphene cylinders. CNTs used as electrically conductive fillers in plastics firstly. In the automotive industry, conductive CNT plastics have enabled electrostatic-assisted painting of mirror housings, as well as fuel lines and filters that dissipate electrostatic charge. Other products include electromagnetic interference-shielding packages and wafer carriers for the microelectronics industry. For load-bearing applications, CNT powders mixed with polymers or precursor resins can increase stiffness, strength, and toughness. Besides, MWNTs are widely used in lithium ion batteries for notebook computers and mobile phones, marking a major commercial success. These CNTs provide increased electrical connectivity and mechanical integrity, which enhances rate capability and cycle life. Ongoing interest in CNTs as components of biosensors and medical devices is motivated by the dimensional and chemical compatibility of CNTs with biomolecules, such as DNA and proteins. At the same time, CNTs enable fluorescent and photoacoustic imaging, as well as localized heating using near-infrared radiation. Especially, their unique electrochemical, electronic and optical properties provide a unique platform for the development of chemo- and biosensors based on electrochemical, electrical or optical signal outputs. Although CNTs can act as a signal transduction substrate, they have no intrinsic recognition ability for selective binding and sensing. Thus, CNTs are usually needed to hybrid with a component having specific recognition unit to prepare composite probe to address this issue. Substances capable of selectivity to various compounds are used to functionalize CNTs and sensitive detection can be achieved in this way is indicated. Nanotubes appeared in food research and applications as in many fields, due to the large surface area, superior features of themselves and enabling to be functionalized by different materials. The CNT based sensors are of interest and investigated in food science. CNT based nanosensors considered to be use of determination of food adulteration, food analysis, beside food packaging and storage areas.

In this thesis, it was aimed to obtain carbon nanofiber and carbon nanotube by electrospinning method. Firstly, nanofiber is produced from polyacrylonitrile (PAN) as

a carbon source, by electrospinning method which is widely used to obtain nanofiber. PAN, a well-known polymer with good stability and mechanical properties, has been widely used in producing carbon nanofibers (CNFs) as these have attracted much recent attention due to their excellent characteristics, such as spinnability, environmentally benign nature and commercial viability. The core/shell electrospun nanofibers can be produced by coaxial electrospinning method. PAN/oil nanofibers produced whereby PAN was used as shell and oil was used as core.

Second step is heating of nanofibers (pyrolysis) under atmosphere controlled conditions. Pyrolysis is comprised of two steps as stabilization and carbonization. Stabilization is a heating process about 250 °C by which nanofibers become stable. Stabilization involves heating PAN fibers in an oxygen-containing atmosphere, inducing cyclization of nitrile groups and crosslinking of the chain molecules, a process that prevents melting during subsequent carbonization. When the PAN fiber is subjected to the stabilization temperature, dense ladder-polymer structure begins to form by reacting with oxygen that prevents melting during subsequent carbonization. In the second step, carbonizing the stabilized PAN fibers in an inert atmosphere removes non-carbonized components selectively in the form of gases, to give carbon fibers with a yield of about 50–57% of the mass of the original PAN. After carbonization, denitrogenation takes place, resulting in the formation of a network structure. Briefly, carbonization is carried out by which nanofibers are heated in an atmosphere controlled furnace about 1000 °C. The non-carbon elements are removed by carbization process. When PAN/oil nanofibers carbonized, the core is evaporated and the hollow nanotube structure is obtained.

Characterization of obtained nanofibers and CNTs are in the third stage. For this purpose, SEM images of obtained nanofibers and CNTs were taken, surface area and crystal structure of them measured by BET and X-Ray diffraction method, respectively. We obtained PAN nanofibers in diameter of 600 nm and CNTs about 400 nm. The hollow nanotube structure could be seen clearly at SEM images. In addition, pores were found in varying diameters. According to XRD patterns, it was observed that nanofibers were disordered amorphous structure. Although, CNTs were far away from perfect graphitized structure, it can be said that CNTs have ordered crystalline structure in comparison with nanofibers. BET results show that the surface area of nanofibers were 82,23 m²/g, while surface area of CNTs were 207,86 m²/g. Lastly, the obtained CNTs were functionalized by treatment with oil olive. For this purpose, 0.1 g of CNT was treated with 100 mL of oil olive. The flask was stirred in a magnetic stirrer for 10 min and ultrasonically vibrated at room temperature for 15 min. After that, the functionalized MWCNTs was collected via filtered method under vacuum and then washed thoroughly chloroform to remove oil from sample. Success of the functionalization process was stated by XRD and FTIR analyses.

Results indicates that, functionalization of CNTs become more ordered crystal structure and FTIR results supported that idea. The oil could be successfully bound on the CNT surface covalently. We state that, electrospinning parameters and pyrolysis are the most important stages to obtain perfect structured CNTs. This study provides that according to the choosen selective material, CNTs may be used in sensor applications.

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, maddeler üzerinde 100 nanometre (nm) ölçeğinden küçük boyutlarda gerçekleştirilen işleme, ölçüm, tasarım, modelleme ve düzenleme gibi çalışmalarla maddeye atom ve molekül seviyesinde gelişmiş veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler kazandırmayı hedefleyen bilim ve teknoloji alanıdır (Roco, 2007). Materyal nano boyutlara ulaştığında tamamen yeni ya da gelişmiş düzeyde fiziko-kimyasal karakterler kazanabilmektedir. Bu nedenle son yıllarda nanoteknoloji üzerine yapılan çalışmalar hızla artmaya devam etmektedir.

Yapılan araştırmalar 2004 yılında nanoteknolojik ürünlerinin pazar payının 13 milyar dolar ile küresel üretimin % 0,1'ini oluşturduğu belirtilirken, bu rakamın 2014 yılında 2,5 trilyon dolara, 2015 yılında ise 3,1 trilyon dolara ulaşarak küresel üretimin %18'ini oluşturacağı belirtilmiştir (Tübitak, 2012; Çıracı, 2010). 2006 yılında 250 civarında nano ürün üreten şirket varken, 2007 yılı itibarıyla 580 ve 2009 yılında 1015 şirket ile nanoteknoloji pazarında yükselen ivmeyle ilerlemektedir. Küresel alanda nanoteknoloji harcamaları gün geçtikçe artmaktadır. Devletlerin nanoteknolojiyi öncelikli alan ilan etmesi ile nanoteknoloji araştırma merkezleri açılarak çalışmalar ve ilerlemeler kaydedilebilecektir. 2001 yılında ABD'de nanoteknolojinin öncelikli alan ilan edilmesi ile 2001-2007 yılları arasında her birinin maliyeti 100 milyon dolar olan 46 Nanoteknoloji Araştırma Merkezi açılmıştır (Çıracı, 2010). 2010 yılında ise 3,7 milyar doların üzerinde Ar-Ge harcamaları için kaynak sağlandığı belirtilmiştir (Özgüz). Kore, 2001 yılında nanoteknoloji teşvik yasası çıkararak 2006-2015 yılları arasında 4 milyar dolarlık kaynak tahsis etmiştir. Rusya, 7 milyar dolar ve İsrail ise 5 yıl için 230 milyon dolarlık yatırım bütçesi ile nanoteknolojik araştırmalara öncülük eden ülkeler arasındadır (Çıracı, 2010). Dünyada 2000 yılından itibaren toplam 70 milyar dolarlık yatırım yapılmıştır. ABD'nin % 25'lik paya sahip olmasıyla birlikte, Rusya, Japonya, Çin, Fransa ve İngiltere dünyada toplam Ar-Ge araştırma ve harcamalarının % 70'ini oluşturmaktadır. ABD'de nanoteknoloji alanında Ar-Ge ve inovasyona ayrılan pay toplam gayri safi milli hasılanın % 3'ünü oluşturmaktadır. Avrupa birliği ülkelerinde bütün teşviklere rağmen bu oran % 1,8 iken Türkiye'de bu

oranın 2010 yılında % 0,85 olduğu bildirilmiştir. Ülkemizin yatırım programında Ar-Ge yatırımlarına ayrılan kamu kaynakları 2004 yılında 291 milyon TL iken, 2010 yılında bu miktar yaklaşık 1,5 milyar TL'dir (Özgüz). Ar-Ge merkezleri ve teknoparkların kurulması, San-Tez programı ve teknogirişim sermayesi gibi adımlar atılarak ülkemizde nanoteknoloji alanında destekler gün geçtikçe artış göstermektedir.

Nano yapıların elde edilmesi aşağıdan yukarıya (bottom-up) ve yukarıdan aşağıya (top-down) olmak üzere 2 yaklaşıma dayanmaktadır. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı maddenin en küçük birimi olan atomdan başlayarak moleküllerin, organik ve inorganik yapıların inşa edilmesini ifade etmektedir. Nanotüpler bu yaklaşımın en güzel örneklerinden birisidir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ise mekanik ve kimyasal yöntemler ile nano yapıların endüstriyel olarak üretimini temsil etmektedir (Sözer ve Kokini, 2012).

Nanoteknoloji ve nanobilim, atomik ve moleküler düzeyde madde işlemek için fizik, kimya, biyoloji ve mühendislik ile birlikte disiplinler arası bir araştırma alanına sahiptir (Sözer ve Kokini, 2012). Elektronik, bilgisayar, tıp, ilaç, tekstil, çevre, enerji, biyoteknoloji, tarım ve gıda gibi birçok alanda uygulama imkânı sunabilmektedir (Tarhan ve diğ., 2010). Tarımdan gıda üretimine, besin takviyelerinden gıda paketleme sistemlerine kadar gıda endüstrisinin hemen hemen her alanında nanoteknolojinin potansiyel kullanım alanları belirlenmiştir (Duncan, 2011). Gıdaların oksidasyondan korunmasında, patojenlerin belirlenmesinde, gıda güvenlik ve kalite analizlerinde, enkapsüle edilmiş besin maddelerinin, vitamin ve lezzet maddelerinin kontrollü salımı ve dağıtılmasında nanoteknolojiden yararlanılmaktadır. Ek olarak, gıda ambalajlarının gaz ve nem bariyerleri ile geliştirilmesinde ve mekanik dayanımının artırılmasında, antibakteriyel ve kendi kendini temizleyen ambalajların üretiminde, akıllı ve aktif paketleme sistemlerinde, nakliye sırasında ürün durumunun izlenmesinde nanoteknoloji etkin bir şekilde rol oynamaktadır (Sözer ve Kokini, 2008). Protein ve polisakkarit gibi gıda makromoleküllerinden oluşturulan nanoemülsiyonlar, nanoparçacıklar, nanokompozitler, nanolifler, nanotüpler ve nanosensörler çeşitli amaçlarla gıda uygulamalarında kullanılabilmek özelliğine sahiptirler (Shimoni ve diğ., 2013; Majeed ve diğ., 2013). 100 nm'den küçük çaplara sahip iplikçikler olarak tanımlanan nanoliflere olan ilgi giderek artmakta olsa da gıda kaynaklı bileşenlerden (protein, karbonhidrat vs) nanolif üretimi ve gıda sanayinde kullanımı ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır. Literatürde nanoliflerin paketleme sistemlerinde, sentetik

gıda matrisleri oluşturulmasında ve biyosensörlerde kullanımı öngörülmektedir (Tarhan ve diğ., 2010; Luo ve diğ., 2010).

Nanolif üretiminde etkin ve basit bir yöntem olan elektro döndürme tekniği ile elde edilen nanolifler geniş yüzey alanı ve lif uzunluğu/çap oranı ile ilgi çekmektedir (Altay, 2011). Çeşitli teknikler kullanılarak nanoliflerden çekirdek/kılıf yapısı elde etmek mümkündür. Eş eksenli elektro döndürme yöntemi ile birbirine karışan ya da karışmayan iki polimer, biri diğerinin kaplama materyali olacak şekilde içi dolgulu nanolifler üretilebilmektedir (Sung ve diğ. 2012). Elektro döndürme yöntemi ile lif oluşturma yeteneğine sahip çok çeşitli polimerler mevcuttur. Sentetik ve doğal polimerlerden, proteinlerden, polisakkaritlerden ve nükleik asitlerden nanolif üretildiği rapor edilmiştir. Yıllar içinde, 200'den fazla polimerin başarılı bir şekilde elektro üretimde kullanılabildiği bildirilmiştir (Jiang ve diğ., 2004).

Nanotüpler, nano/mikro boyuttaki liflerin içi boş halde tüp şeklindeki yapılar olarak düşünülebilir. Yüzey alanının liflerden daha fazla olması, farklı materyallerle işlevselleştirilebilir olması ve başlı başına nanotüp yapısının üstün mekanik, elektronik ve optik karakterleri nedeni ile tekstilden tıpa kadar birçok alanda ilgi çekmiştir. Literatürde peyniraltı suyu proteini laktalbuminden nanotüp elde edilmiş ve bu tüplerin enkapsülasyon uygulamaları, jelleşme ve viskozite artırma amacı ile gıda sanayinde kullanılabileceği düşünülmektedir (Ipsen ve Otte, 2007). Ayrıca KNT'ler ile geliştirilen sensörler son birkaç yılda en çok araştırılan konulardan birisi olmuştur.

Birçok alanda yaygın bir araştırma ve uygulama alanı bulan sensörler gıda alanında da oldukça ilgi çeken bir konudur. Tarım, biyomedikal, kozmetik, çevre, gıda, imalat, askeri, tıp, gibi çeşitli alanlarda fayda sağlayan elektronik burun (electronic nose) cihazları ve/veya sensörleri ile kalite kontrol süreci iyileştirilebilmektedir. Bu sensörler ile ürünlerden salınan uçucu aroma maddeleri ölçülebilmekte ve karakterize edilebilmektedir (Wilson ve Baietto, 2009). İnsanın koku alma duyusunu taklit eden elektronik burun sensörleri ile şarap, çeşitli meyve ve meyve sularında bulunan aroma maddeleri başarılı bir şekilde tespit edilebilmektedir (Benady ve diğ., 1995; Oshita ve diğ., 2000; Saevels ve diğ., 2003; García ve diğ., 2006; Zhang ve diğ., 2008; Farnworth ve diğ., 2002; Gobbi ve diğ., 2010; Karlshoj ve diğ., 2007; Reinhard ve diğ., 2008). Literatürde elektronik burun sensörlerinin gıdaların taşışışinde kullanımına dair çeşitli örnekler mevcuttur. Örneğin, domates suyunun ve koyun eti kıymasına karıştırılan domuz eti taşışışinin tespit edilmesi için elektronik burun geliştirilmiştir (Hong ve

Wang, 2014; Tian ve diğ., 2013). Elektronik burunun yanında, elektronik dil (electronic tongue) sensörleri ile acı, tatlı, tuzlu, ekşi ve umami olmak üzere beş temel tat başarılı bir şekilde algılanabilmektedir. Bu teknoloji ile gıdaların tanımlanması, tazeliğinin değerlendirilmesi, raf ömrünün tespit edilmesi, özgünlüğünün belirlenmesi, kalite kontrolü ve taşışın tespit edilmesi sağlanabilmektedir (Turner ve diğ., 2003; Gomez ve diğ., 2008; Parra ve diğ., 2006; Legin ve diğ., 1997; Beullens ve diğ., 2006). Gıda taşışının tespit edilmesine bir örnek olarak; inek sütü ile keçi sütünün karıştırılması elektronik dil sensörü ile daha basit, hızlı ve ekonomik bir biçimde belirlenebilmektedir (Dias ve diğ., 2009). Yapılan başka bir çalışmada da yine süt taşışının belirlenmesi amacı ile geliştirilen bir direnç sensörü (impedance sensor) süte karıştırılan musluk suyu, üre ve sıvı peynir altı suyunun belirlenmesinde kullanılmıştır (Das ve diğ., 2011).

Gıdalarda da kullanım alanı bulan sensörlerin geliştirilmesinde KNT'lerden etkin bir şekilde yararlanılmaktadır. Özellikle, gazların tespit edilmesi için geliştirilen elektronik burun sensörlerinde KNT'ler yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, viskilerde metanol tespiti için KNT-SnO₂ gaz sensörü geliştirilerek taşınabilir bir elektronik burun üretilmiştir (Wongchoosuk ve diğ., 2010). Gıda analizleri ve taşışı için kullanım olanağı bulan nanosensörlerin üretiminde KNT'lerin üstün elektriksel iletkenliklerinden faydalanılabileceği düşünülmektedir.

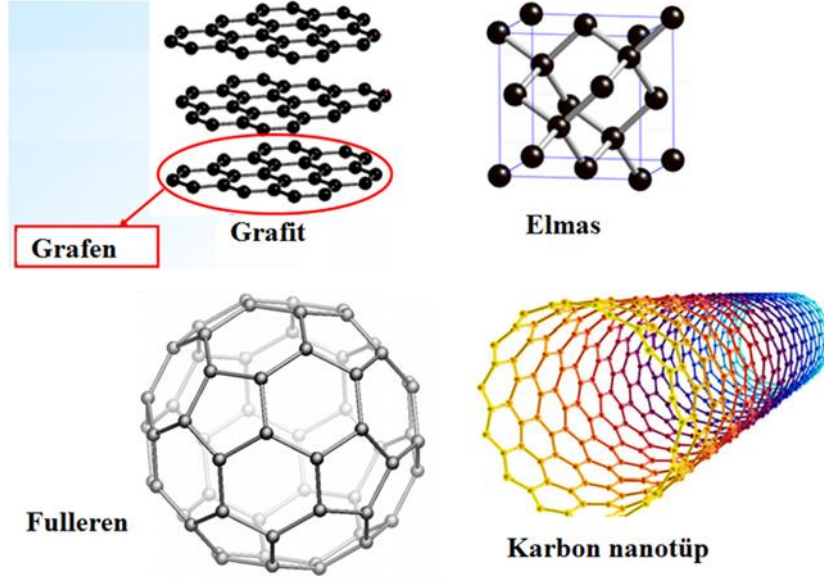
1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, nanolif üretiminde öne çıkan elektro döndürme yöntemi ile sensör yapımında kullanılabilirliğinin araştırılması için karbon nanotüp elde edilmesidir. Eş eksenli elektro döndürme tekniği ile karbon kaynağı poliakrilonitril (PAN)'dan elde edilen içi yağ dolgulu karbon nanoliflerin ısıtılımlar ile stabilize ve karbonize (piroliz) edilerek içi boşluklu nanotüp şekline dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Elde edilen nanolif ve karbon nanotüplerin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (Scanning electron microscope-SEM), BET-Yüzey alanı ölçümü, FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) ve X-ışını kırınımı (X-ray Diffraction-XRD) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Sensör uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılması için KNT yüzeyi yağ ile işlevselleştirilmiş ve FTIR ve XRD analizleri ile elde edilen işlevselleştirilmiş KNT'ler karakterize edilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Karbon Nanotüpler

Doğadaki bileşiklerinin % 94'ünü oluşturan karbon atomu evrende doğal halde ve diğer elementlerle bileşik halinde bulunabilmektedir. Periyodik tablonun en önemli elementlerinden biri olan karbon gündelik hayatta karşımıza grafit (kurşun kalem) ve elmas şeklinde çıkarken, fulleren ve nanotüp gibi yeni sentezlenen formları ile de araştırmaların odak noktası olmuştur. Elmas doğadaki en sert maddelerden birisi olup ametalik özellik gösterirken, grafit iki boyutlu yarımetal özellik gösterir. Elmasta her karbon atomu dört başka karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu bir yapı oluşturur. Grafit ise karbon atomlarının üst üste yığılmış yassı levhalar oluşturacak şekilde iki boyutlu olarak dizilimi ile oluşan yarı metalik özellikte bir karbon allotropudur. Grafitin tek katmanlı hali grafen olarak adlandırılmış olup karbon atomunun bal peteği örgülü yapılarından birisidir. Grafit üzerine tekrar tekrar selobant yapıştırıp kaldırarak tekil grafen katmanını elde eden Andre Geim ve Konstantin Novoselov, bu buluşlarından dolayı 2010 Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür (Nobel Prize in Physics, 2010). Fullerenler (Buckminster Fullerene), 'Buckyballs' olarak da adlandırılan, yapay olarak sentezlenmiş, 20 altıgen ve 12 beşgen şeklinde dizilime sahip 60 C atomlu küresel yapılardır. Grafitin buharlaştırılmasıyla elde edilen fullerenler sıfır boyutlu geometrik yapıda olup küresel, silindirik ya da oval şekilde oluşabilmektedir. Grafen ya da fullerenlerden üretilebilen, grafen levhasının rulo şeklinde kıvrılması ile elde edilen silindirik yapılar karbon nanotüp (KNT) olarak adlandırılmaktadır (Elibol, 2008). Grafit, grafen, fullerene, elmas ve karbon nanotüp şekilleri Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Karbon allotroplarının kristal yapısı (Musso, 2011).

Kendine özgü yapıları ve üstün özelliklerinden dolayı KNT'ler teknolojiye önemli bir yer edinmiştir (Zhang ve diğ., 2014a). Grafit ile benzer kimyasal kompozisyona sahip olsa da KNT'ler son derece izotropiktir. Bu topoloji, nanotüpleri diğer karbon yapılardan ayırmakla beraber, onlara eşsiz özellikler kazandırmaktadır (Breuer ve Sundararaj, 2004). Çizelge 2.1'de karbon allotroplarının farklı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1: Karbon allotroplarının bazı özellikleri (Ma ve diğ., 2010).

Özellik	Grafit	Elmas	Fulleren	KNT	
				Tek katmanlı	Çok katmanlı
Özgül ağırlık (g/cm ³)	1,9-2,3	3,5	1,7	0,8	1,8
Elektriksel iletkenlik (S/cm)	4000	10 ⁻² – 10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁵	10 ² – 10 ⁶	10 ³ – 10 ⁵
Electron hareketliliği (Electron mobility) (cm ² /V.s)	2,0	1800	0,5	10 ⁵	10 ⁴ – 10 ⁵
Isıl iletkenlik (W/m.K)	298	900-2320	0,4	6000	2000
Genleşme katsayısı (K ⁻¹)	-1x10 ⁶	(1-3)x10 ⁶	6.2x10 ⁻⁵	~0	~0
Isıl kararlılık (havada) (K)	450-650	<600	600	>600	>600

Karbon ailesi içerisinde KNT'ler yüksek yüzey/hacim oranı ve son derece ince tel formu ile elmasın sertliği ve grafitin iletkenliğinden daha üstündür (Li, 2005). Çapları

0,3 ile 7 nm arasında değişen karbon nanotüplerin uzunluk/çap oranları 107 gibi şaşırtıcı değerlere kadar çıkabilmektedir (Chandra, 2009). Bir KNT'nin kendi ağırlığının 300 milyon katı ağırlığa dayanabileceği, çelikten 100 kat daha güçlü ve 6 kat daha hafif olduğu bilinmekte ve tüm bu özellikler KNT'leri şimdiye kadar bulunmuş en güçlü malzeme yapmaktadır (Özdoğan ve diğ. 2006).

2.1.1 Karbon nanotüplerin tarihçesi

Rice Üniversitesi'nden Richard Smalley ve ekibi, 1985 yılında bir grafit diski helyum atmosferinde ve 10 bar basınç altında lazerle ışıktandırarak bir tepkime gerçekleştirmiş ve 60 ve daha fazla karbon atomunun oluşan küresel şekilli fulleren molekülünü keşfetmiştir (Kroto ve diğ., 1985). Fullerenin keşfi, karbon nanotüplerin temelini oluşturmuştur. Nanoteknolojinin kurucuları arasında sayılan Smalley, ekibi Robert Curl ve Harold Kroto ile bu karbon yapısını buluşlarından dolayı 1996 yılında kimya dalında Nobel ödülünü kazanmıştır (The Nobel Prize in Chemistry, 1996; Cenger, 2006).

İlk tüp şeklindeki moleküller 1991 yılında ark buharlaştırma yöntemi ile fulleren eldesi sırasında katotta biriken malzemenin araştırılması sırasında Sumia Iijima tarafından bulunmuştur. Iijima'nın bulduğu bu yapı matruşka bebekler (Russian dolls) gibi iç içe geçmiş, en az iki grafen tabakası ihtiva eden çok duvarlı karbon nanotüpler (Multi walled carbon nanotube- MWCNT) olarak tanımlanmıştır. Daha sonra Iijima ve ekibi, iç çapı 1 nm kadar küçük olan tek duvarlı KNT'leri keşfetmiştir (Iijima, 1991). 1992 yılında farklı araştırma gruplarının tek duvarlı KNT'lerin elektronik özelliklerini keşfetmesiyle KNT'ler ilgi odağı haline gelmiştir (Mintmire ve diğ., 1992; Saito ve diğ., 1992; Hamada ve diğ., 1992). Son yirmi yıldır KNT'lerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları üzerine çok sayıda çalışma yapılmış olup deneysel araştırmalar gün geçtikçe daha da artmaktadır.

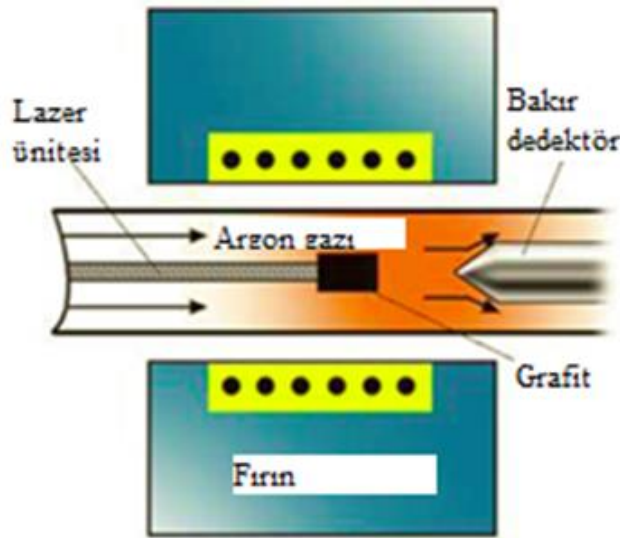
2.1.2 KNT sentezleme yöntemleri

Iijima'nın 1991 yılında ilk olarak bulduğu çok duvarlı yapıdaki nanotüp ark boşaltma yöntemi (arc discharge) ile elde edilmiştir. Birkaç yıl sonra metal katalizör ilavesi ile tek duvarlı KNT yapısı elde edilmiştir (Grobert, 2007).

KNT'lerin üretiminde kullanılan malzemelerin fiziksel hallerine göre katı hâlde ve gaz hâlde karbondan sentezleme şeklinde sınıflandırılmıştır. (Bhushan 2004; Küçükyıldırım ve Eker, 2012).

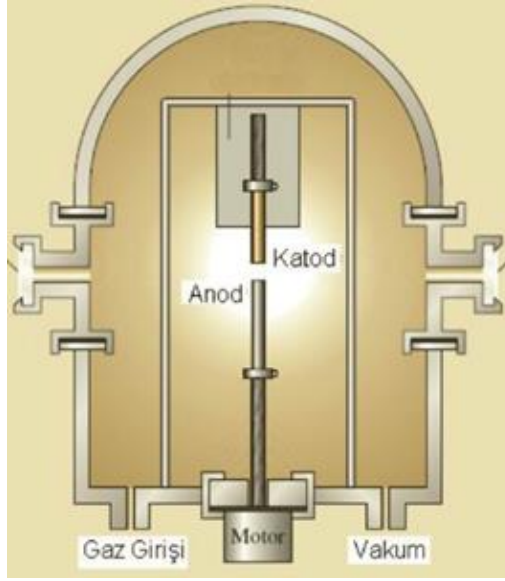
2.1.2.1 Katı halde karbondan sentezlenenler

Lazerle aşındırma yöntemi: Grafit paçasının 500 Torr basınç ve 1200 °C sıcaklık altında lazer ünitesiyle bombardımanı ile KNT sentezlenmesi gerçekleştirilmektedir. Bu metotla nanotüplerin beraberinde nanopaçıklar da elde edilmektedir. Kaliteli bir tek duvarlı nanotüp üretimine elverişli bir yöntem olsa da maliyetli olması ve düşük üretim kapasitesi dezavantajlarından bazılarıdır (Küçükyıldırım ve Eker, 2012). Şekil 2.2 Lazerle aşındırma yönteminin şematik gösterimini vermektedir.



Şekil 2.2: Lazerle aşındırma yöntemi (Küçükyıldırım ve Eker, 2012).

Ark boşaltma yöntemi (Arc discharge): Yöntemin esası, biri anot biri de katot olmak üzere hazırlanan iki grafit çubuk arasında ark oluşacak şekilde bir mesafe oluşturularak uygulanan doğru akım sonucu nanotüp sentezlenmesine dayanır (Şekil 2.3). Genellikle helyum gazı ile 600 mbar'dan yüksek bir basınç sağlanır ve anot ile katot arasında 20-40 V arası bir gerilim ve 50-100 A arası bir akım oluşturulur. Anoda geçen elektronlar anot ile çarpışarak katot üzerinde bir birikim oluşumuna yol açar. Bu oluşan birikim içinde nanotüpler (Küçükyıldırım ve Eker, 2012).



Şekil 2.3: Ark boşaltma yöntemi (Küçükyıldırım ve Eker, 2012).

Güneş Fırın Yöntemi: Güneş fırınları (Solar furnace) kullanılarak yüksek yoğunluklu güneş ışınları üretilerek grafitin inert gaz atmosferinde buharlaştırılması prensibine dayanan metot fulleren sentezi için tasarlanmış olup sonradan KNT üretimi için de kullanılmıştır (Laplaze ve diğ., 1996). Düşük verimli olduğu için bu yöntemin kullanımı yaygın değildir (Küçükyıldırım ve Eker, 2012).

2.1.2.2 Gaz halde karbondan sentezlenenler

Lazerle aşındırma ve ark boşaltma yöntemi ile üretim veriminin düşük olması ve nanotüp beraberinde oluşan diğer parçacıkların ayrıştırılmasının gerekmesi gaz fazı tekniklerinin geliştirilmesine neden olmuştur. Hidrakerbon gibi gazların karbon kaynağı olarak kullanıldığı bu yöntemler, yüksek miktarda KNT üretimi için günümüzde sıklıkla kullanılmaktadır (Küçükyıldırım ve Eker, 2012).

Kimyasal Buhar Çöktürme/Biriktirme (CVD): CVD (Chemical vapor deposition) metodu karbon içeren kaynağın metalik parçacıklar üzerinde ayrışma prensibine dayanmaktadır. İşlem için katı bir taban kullanımı durumunda heterojen işlem, gaz fazı içerisinde gerçekleşmesi durumunda ise homojen işlem olarak tanımlanmaktadır. Katı faz yöntemlerine göre daha düşük sıcaklıkta gerçekleşen bu metod ile daha uzun, küçük çaplı ve düşük maliyetli KNT eldesi gerçekleştirilmektedir. Bu avantajlar, CVD yönteminin endüstriyel uygulamalarda dikkat çekmesini ve yaygın olarak kullanımı sağlamaktadır. CVD yöntemine ek olarak literatürde gaz halde karbondan nanotüp

sentezinde kullanılan diğer yöntemler aşağıda sıralanmıştır (Küçükyıldırım ve Eker, 2012):

- Isıl Kimyasal Buhar Çökeltme
- Plazmayla Güçlendirilmiş Kimyasal Buhar Çökeltme
- Mikrodalga Plazmayla Kimyasal Buhar Çökeltme
- Buhar Fazında Büyütme

2.1.2.3 Diğer sentezleme yöntemleri

Nanotüp sentezinde esas metotlara ek olarak deneysel ve geliştirme aşamasındaki uygulamalarda kullanılan çeşitli yöntemler de mevcuttur.

Hidrotermal Sentezleme: Hidrotermal sentezleme yönteminde, maddeler çeşitli teknikler kullanılarak yüksek sıcaklık ve basınç altında bir sulu çözeltiden kristalize edilmektedir (Gogotsi ve diğ., 2000). Deneysel çalışmalar sonucunda çapları 10 nm ile 1,3 µm arasında değişen çok duvarlı tüpler elde edilmiştir.

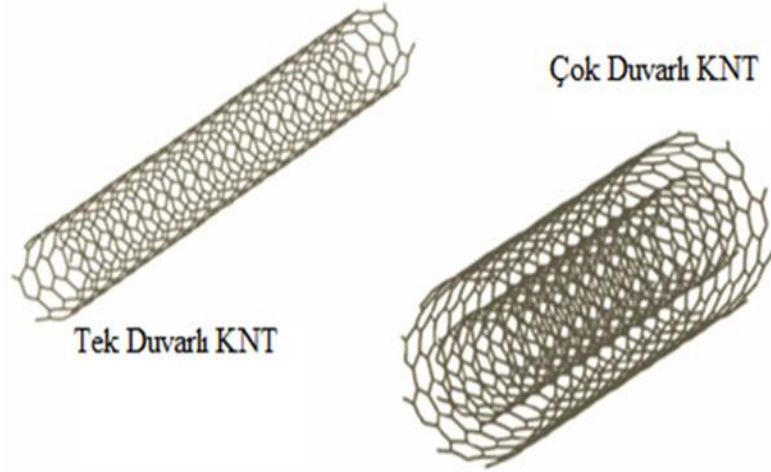
Elektroliz: Bu yöntemde eriyik lityum klorürün, grafit bir hücre kullanılarak elektrolize edilmesiyle 2-10 nm çaplı 0,5 µm ve daha fazla uzunlukta çok duvarlı nanotüpler üretilmektedir (Alekseev ve diğ., 2005).

Elektro döndürme yöntemi: Elektro döndürme yöntemi ile karbon kaynağından elde edilen nanolifler 700 - 1000 °C’de yakma işlemi ile karbonize edilerek KNT üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Park ve diğ., 2013)

2.1.3 KNT yapısı ve özellikleri

2.1.3.1 KNT’lerin yapısal özellikleri

Grafen düzlemi denilen örülü yapının bir silindir şekline sarılması ile oluşan KNT’ler çeşitli yöntemlerle tek (Single walled carbon nanotube-SWCNT) veya çok duvarlı (Multi walled carbon nanotube-MWCNT) yapılar halinde elde edilebilmektedir (Şekil 2.4). MWCNT’ler, eşmerkezli SWCNT’lerden oluşmaktadır ve birbirlerine Van der Waals bağları ile bağlıdır (Thostenson ve diğ., 2001). MWCNT’lerde katmanlar arası mesafe 0,34-0,36 nm olup C-C bağları arası mesafe 0,14 nm’dir. Elmastaki bağlardan daha kısa olan bu mesafe, nanotüplerin elmastan daha güçlü bir materyal olduğunu göstermektedir (Doğan ve diğ., 2005).



Şekil 2.4: Tek ve çok katmanlı KNT (Thostenson ve diğ., 2001).

2.1.3.2 KNT'lerin mekanik özellikleri

KNT'lerin üstün özellikleri, grafen yapısında bulunan güçlü sp^2 hibrit C-C bağlarından kaynaklanmaktadır. Bu bağ yapısı elmasın sp^3 bağ yapısından daha güçlüdür. Bu nedenle, KNT'lerin en güçlü ve en sert materyaller olduğu söylenebilmektedir (Ma ve diğ., 2010). Son derece yüksek esneme kabiliyeti, yüksek elastiklik ve kırılma gerilimi ile KNT'ler dikkat çekici mekanik özelliklere sahiptir (Wong ve diğ., 1997; Bower ve diğ., 1999). Yapılan çalışmalar KNT'lerin plastikleşme ya da kırılma göstermeksizin gerginliğini koruyabildiğini göstermiştir. KNT'lerin elastiklik özellikleri üzerine yapılan çalışmalarda, Lu (1997) KNT çapının ve tek ya da çok katmanlı oluşunun elastikliğe etkisinin olmadığı gösterirken Hernandez ve diğ (1998) elastikliğin nanotüp çapı ile doğrudan ilgili olduğunu bulmuştur.

Nanotüp üzerindeki etki geri çekildiğinde eski orijinal şeklini aldığı ve bu geri dönüşümün 110 derece bükme açısına kadar geçerli olduğu gösterilmiştir (Iijima ve diğ., 1996). Maksimum çekme mukavemeti 30 GPA'ya yakın olan KNT'ün bu özelliği çelikten 100 kat fazla olup yoğunluğu çeliğin 1/6'sı kadardır (Akbulut 2006). Tüm bu mekanik özellikleri ile KNT'ler, karbon nanoliflerin avantajlarının yanında daha ileri fonksiyonlar kazandığı için ilgi çekmektedir.

2.1.3.3 KNT'lerin elektriksel özellikleri

Grafen levhası yarı-metal olarak nitelendirilirken, grafen levhasının silindirik şeklinde kıvrılması ile oluşan KNT'ler hem yarı-metal hem de metalik karakter gösterebilirler. KNT'lerin elektriksel iletkenlikleri çapa bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir.

Metalik iletkenliğe ulaşmak için nanotüp yüzeyinde kusurlara ya da madde ilavesine gerek duymaksızın ulaşılabilir. Metalik KNT'ler balistik (saçılan) bir elektriksel iletim sağlar, bu da tüp boyunca sıfır direnç olduğu anlamına gelmektedir ve saçılma davranışına neden olur. Çok düşük miktardaki enerji kaybı vasıtasıyla KNT'ler, teoride süper iletken tellere oranla 10 kat fazla akım taşıyabilmektedirler (Breuer ve Sundararaj, 2004). Literatürde SWCNT'lerin elektriksel iletkenliğinin 10^6 S/m'den daha fazla olduğu belirtilmiştir (Malik ve diğ., 2014). Ayrıca, metalik (iletken) ya da yarı iletken bir KNT üretebilmek için karbon silindirin büyüklüğünün ya da nasıl rulo haline getirildiğinin önemi olmadığını belirtilmiştir (Grove-Rasmussen ve diğ., 2000).

2.1.3.4 Diğer özellikler

Nanotüplerin ısı iletimlerinin de çok iyi olduğu bilinmektedir. Isı iletkenlikleri izotropik olmayan (anizotropik) karaktere sahip olan KNT'lerin enine kesiti yalıtkan özellik gösterirken, tüp boyunca iyi bir ısı iletim gerçekleşir (Breuer ve Sundararaj, 2004). Çizelge 2.2'de çeşitli maddelerin ısı iletkenliği verilmiştir ve KNT'lerin en iyi ısı iletkenliğe sahip materyaller olduğu söylenebilir.

Çizelge 2.2: Çeşitli maddelerin ısı iletkenlikleri (Arı ve diğ., 2012).

Madde	Isı İletkenlik W/mK
Altın	314-318
Bakır	353-386
Gümüş	406-429
Elmas	2000-2500
Grafit (grafen katmanına paralel)	0.0131
Grafit (grafit katmanına zıt yönde)	1900
SWCNT (tek duvarlı KNT)	6600

Çizelge 2.3'de tek ve çok duvarlı KNT'lerin gerilme direnci, esneme modülü, yoğunluğu, elektriksel iletkenliği, ısı kararlılığı, çap ve özgül yüzey alanını gibi özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3: KNT'ün karakteristik özellikleri (Malik ve diğ., 2014).

Özellikler	Tek Duvarlı KNT (SWCNT)	Çok Duvarlı KNT (MWCNT)	Kaynak
Gerilme direnci (GPa)	13-53	10-60	(Malik ve diğ., 2014)
Esneleme modülü (TPa)	~1	0,3-1	(Malik ve diğ., 2014)
Yoğunluk (g/cm ³)	1,3-1,5	1,8-2,0	(Malik ve diğ., 2014)
Elektriksel iletkenlik(S/m)	>10 ⁶		(Malik ve diğ., 2014)
Isıl kararlılık (°C)	>600 (havada) >2800 (vakum altında)		(Fan ve diğ., 1999)
Çap (nm)	1	~20	(Malik ve diğ., 2014)
Özgül yüzey alanı (m ² /g)	400		(Malik ve diğ., 2014)

KNT'lerin mekanik, elektriksel ve optik özellikleri belirlenmiş olup geliştirilmesi ve uygulanması için çalışmalar yapılmaktadır. Optik özelliklerin ayarlanması ile, laboratuvar ortamında nanotüp yapılar ile üretilen ışık yayan diyodlar ve fotodetektörler vasıtasıyla yayılan ışının dalga boyunda sınırlı seçicilik, ışığı algılama ve ince ayar imkanı sağlanabilmiştir (Misewich ve diğ., 2003; Chen ve diğ., 2005; Freitag ve diğ., 2003). Bunlara ek olarak, verileri optik olarak yazıp elektriksel olarak okuyan/silen opto-elektronik belleklerin ve ışık şiddetlerini ölçen aygıtların (bolometre) duyarlılıkları, ışığa duyarlı polimerlerle işlevselleştirilmiş KNT'ler vasıtasıyla geliştirilmiştir (Itkis ve diğ., 2006; Star ve diğ., 2004).

2.1.4 KNT'lerin kullanım alanları

Nanotüpler, tüm dünyada birçok araştırma grubu tarafından üzerinde çalışma yapılan bir konudur. Özellikle mühendislik açısından günümüzde uygulamaların ve geleceğe dair öngörülerin anlaşılması, bu teknolojiye dair açık bir vizyon oluşumu sağlayacaktır. Çizelge 2.4'de KNT kullanım alanları, kullanım amacı ve KNT'ün hangi özelliğinden faydalandığı verilmiştir.

Çizelge 2.4: KNT kullanım alanları.

Uygulama Alanı	Kullanım Amacı	Özellik	Kaynak
Yapı malzemesi	İletken plastik ve kompozitler, Savaş malzemesi, cihaz ve araçlar için takviye materialler, Sürtünmesiz tekerler, Tenis raketleri, beyzbol sopaları, ayakkabı altlıkları	Mekanik	(De Volder ve diğ., 2013; Akbulut, 2006; Adidas, 2008)
Filteler	Çevre temizliği	Mekanik/ yüzey alanı	(De Volder ve diğ., 2013)
Depolama	Pil yapımı (KNT’de lityum depolayarak) Hidrojen içeren yakıt üretimi (H) atomunun KNT’de taşınması ve depolanması ile	Elektriksel	(De Volder ve diğ., 2013; Akbulut, 2006).
Elektronik cihazlar	Elektron yayılımı kuvvetli olduğu için elektron yayılım temelli cihazlar ve mikroskop problemlerinde çözünürlüğü arttırmak amacıyla	Elektriksel	(Küçüküyıldırım ve Eker, 2012).
Üç boyutlu güneş hücreleri	Güneş ışığının neredeyse hepsi yakalanabilmektedir.	Optik	(Küçüküyıldırım ve Eker, 2012).
Elektrik kabloları	Bakır ve alüminyumdan 1000 kat fazla akım taşıyabileceği öne sürülmüştür.	Elektriksel	(Zhao ve diğ. 2011).
Tıp/medikal	Kimyasal ve genetik sondalarda, DNA ipliklikçiklerinde uygulanmış olup KNT uçlu AFM mikroskobu ile DNA iplikçığı izlenerek gen haritası çıkarabilmektedir. Damarların KNT’den yapılması, Kanseri tedavisinde, Dokuların tamiri (adele yırtılması), Nefes tıkanıklığının saptanması amacı ile nefes sensörü	Elektriksel Optik Mekanik	(Akbulut, 2006; Liu ve diğ., 2013)
Uzay	Uzay asansörü	Mekanik Elektriksel	(Smitherman, 2000).
Sensör	Biyosensör Kemo-sensör Işınım sensörü	Elektriksel Optik	(Wang, 2005; Boghossian ve diğ., 2011)

2.1.4.1 KNT’lerin sensör olarak kullanımı

KNT’ler sentez, saflaştırma veya kimyasal modifikasyon gibi işlemler ile kimyasal ve biyolojik analitlerin tespit edilmesine olanak sağlamaktadır. Mevcut yöntemlerden daha basit, hassas ve hızlı tepki verebilen KNT sensörler, sinyal iletici bir tabaka olarak davranabilir ancak gerçek bir tanıma yeteneğine sahip değildir. Bu nedenle

KNT genellikle spesifik tanıma birimine sahip olan bir bileşen ile kompozit hale getirilerek kullanılır (Li ve Shi, 2014).

Temel olarak KNT sensörler kimyasal, fiziksel ve ısıyım sensörleri olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal KNT sensör uygulamaları için KNT’de meydana gelen belirli bir özelliğın değışmesine dayanan farklı yaklaşımlar kabul edilmiştir. Örneğın kimyasal direnç sensörleri (chemiresistor) KNT’nin elektriksel iletkenliğindeki değışime dayanarak, manyetik rezonans sensörler frekans değışimine ve optik sensörler ise kimyasal maddelerin adsorpsiyonunun neden olduğı bir ışıık saçılmasına dayanarak algılama yapılabilmektedir. Elektrokimyasal sensörlerde, numunedeki yük iletimi elektronik, iyonik veya her ikisinin birleşimi şeklinde olabilirken, dönüştürücüdeki (transducer) iletim her zaman elektrondur. Grafen düzleminde C-C omurgası etrafında muntazam bir dağılım gösteren elektronlar KNT’lerde grafen tabakasının silindirik eğriliğı (bükümü) nedeni ile KNT’nin iç ve dış tabakasında asimetrik bir dağılım gerçekleştirir. Buradaki elektron toplulukları biçimsiz (düzensiz) olduğundan KNT’nin dışında güçlü bir elektron çekimine neden olur. Bu da, KNT’leri elektrokimyasal olarak aktif hale getirir. NO₂ ya da NH₃ gibi elektron alıcı veya verici moleküller, KNT’lerden elektron alarak/vererek KNT’leri yük taşıyıcı hale getirir. Böylece KNT’nin elektriksel iletkenliğinin artmasına ya da azalmasına neden olur. Sensör algılaması da KNT’de meydana gelen iletkenlik değışimiyle sağlanır. Kimyasal maddeler ile geliştirilen sensörler materyalin ısı ya da optik özelliklerinden faydalanılarak da geliştirilebilir. Optik sensörlerin mekanizması, algılama materyali ile kimyasal madde arasındaki ilişkinin, materyalin optik özelliklerinde meydana gelen değışimine dayanır. Isı algılayıcı sensörler (thermal sensors) ise kimyasal madde bilgisinin kaynağı olarak belirli bir reaksiyon ile üretilen ısıyımın algılanması prensibine dayanmaktadır. Algılama mekanizması, ısı probun üzerine seçici bir tabaka yerleştirilir, algılama elemanındaki sıcaklığın değışikliği ya da algılama elemanı aracılığı ile gerçekleşen ısı akışının ölçülmesi şeklindedir (Li, 2005). Isı duyarlı tabaka olarak, gaza maruz kaldığında KNT’de meydana gelen termoelektrik etkinin (ısıyımın elektrik enerjisine dönüşümü) ölçülmesi için KNT’ler kullanılmıştır (Adu ve diğ., 2001).

Fiziksel KNT sensörler kuvvet (basınç, strain, stres), sıcaklık, görüntü sensörleri (vision) ve ses dağılım sensörleri (acoustic sensors) şeklinde çeşitlendirilebilmektedir. Tipik bir KNT kaynaklı kuvvet sensörüne örnek, atomik kuvvet mikroskopları (AFM)

ve taramalı tünelleme mikroskoplarında (STM) kullanılan mikroskopik tarama başlıklarıdır (Li, 2005). Yapılan bir çalışmada, KNT'lerin moleküler ve makroskopik basınç sensörleri olarak kullanım potansiyelini ispatlamışlardır. KNT'lere bir kuvvet uygulanmış ve mikro-Raman spektroskopisi ile uygulanan kuvvetin etkisi ile bantlarda meydana gelen kaymalar belirlenmiştir. Uygulanan kuvvet ile Raman piklerinde değişimler meydana gelmiş ve yüksek basınç değerinde sapmalar gözlenmiştir. Bu sapmalarla, yoğunluğu düşen Raman piklerinde çakışma meydana gelmiştir. Bu verilerin, KNT'lere basınç uygulandıktan sonraki geri düzleşme oluşumuna karşılık geldiği öne sürülmüştür (Wood ve diğ., 1999). Başka bir çalışmada, KNT yığını ile altın mikro elektrot arasında elektroforez ile bir etkileşim yaratılarak KNT'nin sıcaklık ve anemometri (rüzgar hızı ölçümü) sensörü vazifesi göreceği ispatlanmıştır. Çalışmada geliştirilen KNT sensör fırına koyularak, fırın içerisinde değişen sıcaklık ile KNT sensörünün gösterdiği direnç ölçülmüştür. KNT sensörü için sıcaklık-direnç ilişkisi ölçülmüş ve temsili doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Bu da KNT'nin gösterdiği direnç ile ortamdaki sıcaklık değişiminin paralel bir değerde olduğu anlamına gelmekte ve sıcaklık sensörü olarak kullanımını ispatlamaktadır (Wong ve Li, 2003). Görüntü (vision) sensörü olarak KNT'lerin iyonik radyasyon (IR) tespitinde kullanım potansiyeli olduğu öne sürülmüştür. KNT yüzeyine gönderilen radyasyon iletkenliği arttırmıştır ve iletkenlikteki bu değişim ile IR ışınımının tespit edilebildiği düşünülmektedir. Ancak, KNT'ler ile IR tespiti henüz kavramsal aşamadadır (Li ve diğ., 1999). KNT'ler bir kulak ile aynı şekilde sesleri tespit etmek için kullanılabilir. Sese (akustik enerjiye) tepki olarak KNT'ler hareket eder ve bu hareket elektriksel tekniklerle bir elektrik sinyaline dönüştürülür. Elde edilen elektrik sinyali tipik bir mikrofon sinyali gibidir, ancak KNT'lerle çok daha zayıf sesler hakkında bilgi edinilebilir (Noca ve diğ., 2000; Li, 2005).

Kimyasal ve biyolojik analitlere ek olarak ışık, alev ve gaz sensörleri de oldukça araştırılmıştır (Mohanty ve Misra, 2014). İlk kimyasal bazlı KNT sensör, NH_3 ve NH_2 gazlarını belirlemek amacıyla geliştirilmiştir (Yalçın ve Ötleş, 2010). Literatürde KNT vasıtasıyla ortamda bulunan hidrojen (H_2) (Lee ve diğ., 2013a), hidrojen peroksit (H_2O_2) (Husmann ve diğ., 2014), amonyak (Lee ve diğ., 2013b), aseton (Lai ve diğ., 2014), etanol, metanol ve hidrojen sülfür (Mendoza ve diğ., 2014) gibi gazların tespit edilebilmesine olanak sağlayan birçok gaz sensörü geliştirilmiştir. Paladyum (Pd), altın (Au), prusya mavisi ve kalay dioksit gibi maddelerle işlevselleştirilen KNT'ler

vasıtası ile hassas, hızlı ve düşük gaz konsantrasyonlarında dahi etkin bir algılama sağlanmaktadır. Örnek olarak, gaz fazındaki molekülleri absorblama yeteneğinden dolayı KNT yüzeyine dağıtılan kalay dioksit (SnO_2) ile oda sıcaklığı gaz sensörü geliştirilmiştir (Mendoza ve diğ., 2014). Burada algılama yeteneğinden SnO_2 sorumlu olurken, algılama hassasiyetinden KNT sorumludur. Geliştirilen nano-rezonatör sensörler ile, ortamı çevreleyen yabancı atom veya moleküllerin neden olduğu titreşim, frekans değişimi ya da dalga hızları tespit edilebilmektedir (Wang ve Arash, 2014).

KNT'lere benzer şekilde, karbon nanolifler de elektrokimyasal algıma sistemlerinde ilgi çekmektedir. Karbon nanolifler kullanılarak geliştirilen elektrodlar H_2O_2 tespitinde kullanılabilmektedir. Hatta KNT ile geliştirilen elektrodların nanolifli elektrodlardan düşük potansiyele sahip olduğu, hassas ve kararlı biyosensör sistemleri için karbon nanolifli elektrodların daha uygun olduğu belirtilmiştir. Literatürde, karbon nanolifler kullanılarak geliştirilmiş oksidaz, dehidrojenaz, asetilkolin esteraz ve tirozinaz biyosensörlerinin geliştirilmesi ile ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur (Huang ve diğ., 2010).

Bu gelecek vadeden sensörlerin gıda ambalajlama ve depolama sistemlerine uygulanabileceği düşünülebilir. Gıda analizleri, analiz metotlarının geliştirilmesi ve bileşiklerin tespitinde hassaslığın ve seçiciliğin artırılması amacı ile KNT kaynaklı sensörlerden yararlanılmaktadır. Gıda uygulamalarında yer alan bazı sensörler Çizelge 2.5'de verilmiştir.

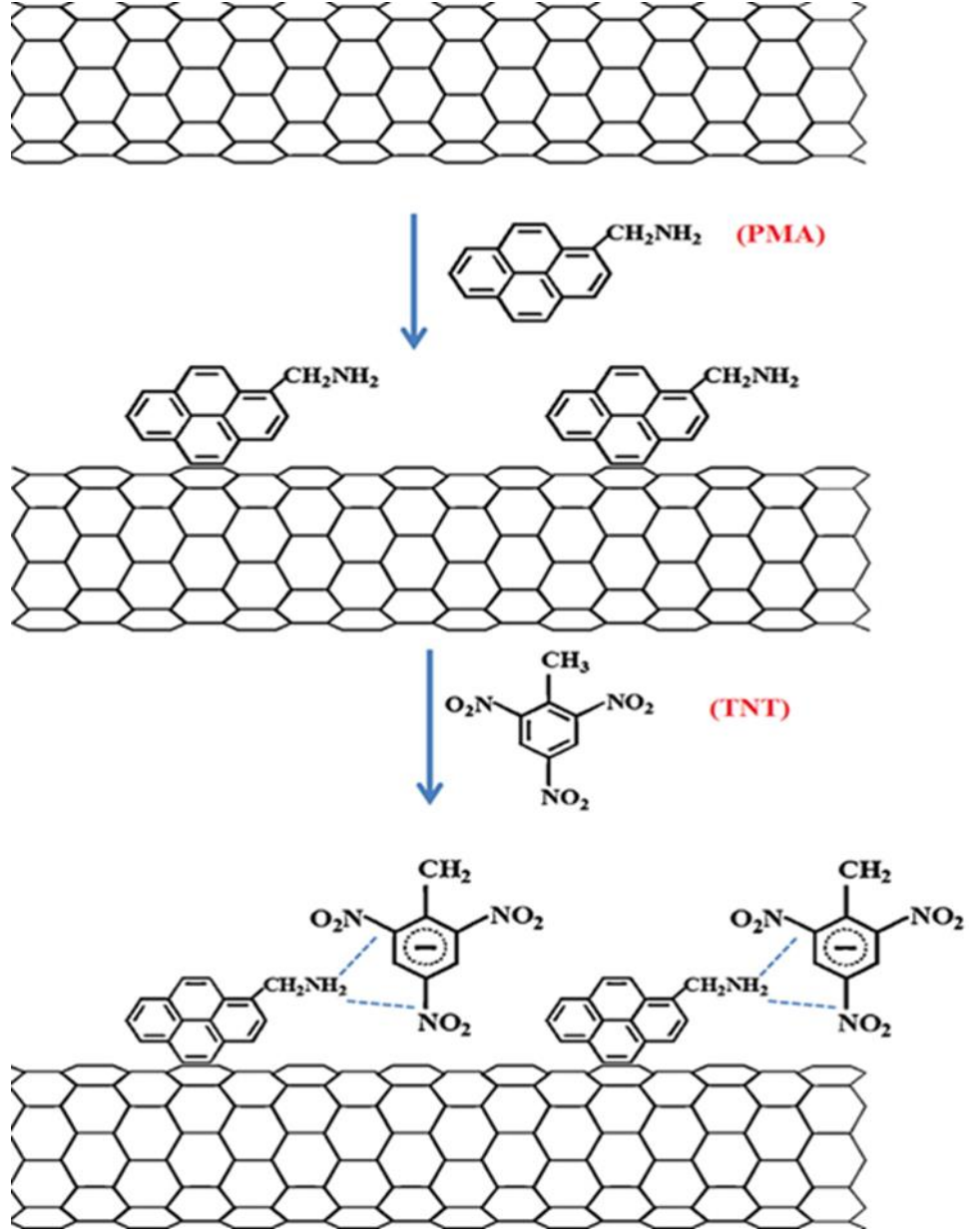
Analitlerin algılanmasında KNT bazlı sensörler geliştirilmiştir. Ancak KNT'ler tek başına belirli moleküllere karşı düşük seçicilik ve zayıf bir tepki verir. Bu nedenle, sensörlerin hassasiyetini ve seçiciliğini geliştirmek için KNT'lerin işlevselleştirilmesine ihtiyaç duyulur. Algılanması istenilen maddeye özgü bir materyal ile KNT yüzeyi işlevselleştirilerek algılama sağlanır.

Çizelge 2.5: Gıda uygulamalarında kullanılan KNT’li sensörler.

Sensör çeşidi	Algılanan madde	Yardımcı madde	Kullanımı	Kaynak
Emici KNT (solid faz ekstraksiyon için)	Aluminyum	D-mannitol	Çay, kahve, su	Sweileh ve diğ., 2007
İyonik sıvı - KNT kompozit elektrod	Askorbik asit	İyonik sıvı: oktil piridinyum hekzafosfat (OPFP)	Meyve ve sebze suları, çay ve süt	Ping ve diğ., 2012
İmmunosensör	Staphylococcal Enterotoxin B (SEB)	Antibody: Anti-SEB	Et, süt, sebze ve meyveler, unlu mamüller	Yang ve diğ., 2008
KNT film ile modifiye edilmiş elektrod	Kinolin sarısı	---	Alkolsüz içecekler	Zhao ve diğ., 2011
Biyo-toksin sensör	Epsilon toksin (<i>CL perfringens</i>)	Polidimetilsiloksan damga	Et, pirinç ve meyve suları	Palaniappan ve diğ., 2013
Elektrokimyasal sensör	Karbonhidratlar	Nikel sülfat	Analizler	Zhang ve diğ., 2014b
İmmunosensör	Aflatoksin	İndiyum kalay oksit (ITO)	Analizler	Singh ve diğ., 2013
Kimyasal dirençli sensör	Trinitrotoluen	Pirene metilamin	Su	Wei ve diğ., 2014
Lazer sensör	Glukoz	Işınlama	Analizler	Tsai ve diğ., 2013

Geliştirilen KNT’li bir sensörde, suda trinitrolouen (TNT) analizi için tek katmanlı KNT, kovalent olmayan bir şekilde 1-pirene metilamin (PMA) ile işlevselleştirilmiştir. Fonksiyonel PMA molekülleri pi (π) bağları ile güçlü bir şekilde KNT yüzeyi üzerine bağlanır. Amino ikamesi olan PMA seçici olarak KNT yüzeyinde negatif yüklü gruplar oluşturarak TNT ile etkileşime girer (Şekil 2.5). Bu yüklü gruplar, moleküler bir kapı gibi davranabilmekte ve KNT’ün elektriksel iletkenliğini değiştirmektedir. Sensör

mekanizması, KNT'ün elektriksel iletkenliğindeki değişikliğin ölçümüne dayanmaktadır (Wei ve diğ., 2014).



Şekil 2.5: PMA ile işlevselleştirilmiş KNT sensörün muhtemel TNT algılama mekanizması (Wei ve diğ., 2014).

2.2 Nanolifler

Bir mikrondan daha düşük çapa sahip iplikçikler nanolif olarak tanımlanmaktadır. Nano liflerden oluşan, geniş yüzey alanına sahip küçük çaplı ve gözenekli yüzeyler, farklı özellikleri sebebiyle pek çok alanda kullanım olanağına sahiptir (Süpüren ve diğ., 2007). Liflerin dayanıklılığı, ağırlığı, gözeneklilik ve yüzey özellikleri kullanılan polimere bağlıdır. Polimer nanoliflerin geniş yüzey alanı, esnek yüzey işlevleri, üstün

mekanik performansı ve çok yönlü tasarım özellikleri birçok alanda kullanımına potansiyel sağlamaktadır. Nanoliflerin potansiyel kullanım alanı Çizelge 2.6’de verilmiştir.

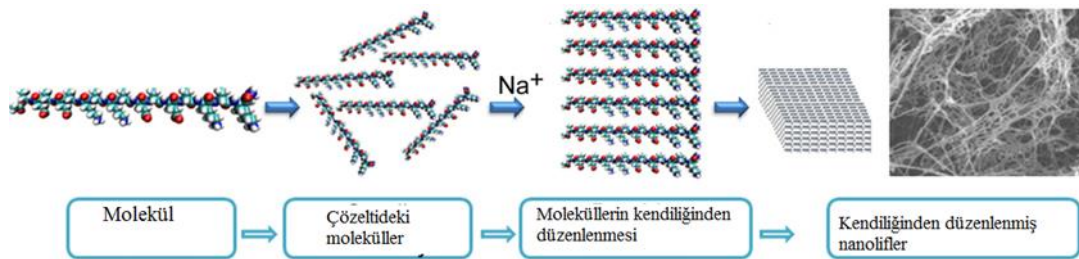
Çizelge 2.6: Nanoliflerin potansiyel kullanım alanları (Gouma, 2009).

Nanoliflerin potansiyel kullanım alanları
Gemi mühendisliği
Doku mühendisliği
İmplantlar
Yara sargı membranları
Tıp
İlaç taşınımı
Tekstil (koruyucu giysilerde)
Filtrasyon
Kataliz
Elektronik cihazlar
Biyo-tıp
Tarım

2.2.1 Nanolif üretim yöntemleri

Nanolif üretiminde kullanılan yöntemler aşağıda maddelenmiş olup temel prensipleri kısaca açıklanmıştır.

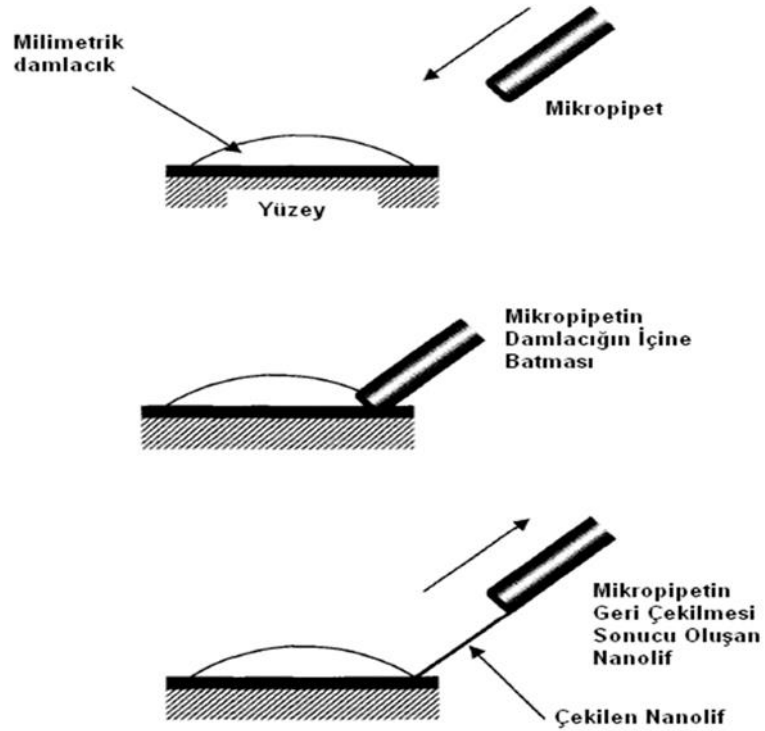
Kendiliğinden Düzenlenme (Self Assembly): Küçük moleküllerin daha büyük bir fonksiyonel ünite oluşturacak şekilde kendiliğinden birleşmesi ile çapları 7-100 nm aralığında değişen nano boyutta lifler üretilebilen bir sistemdir (Grzelczak ve diğ., 2010). Bu yöntemde, atom ya da moleküller zayıf ve kovalent olmayan etkileşimlerle (H-bağı, hidrofobik kuvvetler, vb.) belirli yapılara kendiliğinden düzenlenirler. Şekil 2.6’da kendiliğinden düzenlenme metodu ile elde edilen nanoliflerinin şematik gösterimi verilmiştir. Sodyum kullanılarak etkileşime sokulan peptid moleküllerinden nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir (Luo ve diğ., 2011).



Şekil 2.6: Kendiliğinden düzenlenme metodu ile nanolif eldesi (Luo ve diğ., 2011).

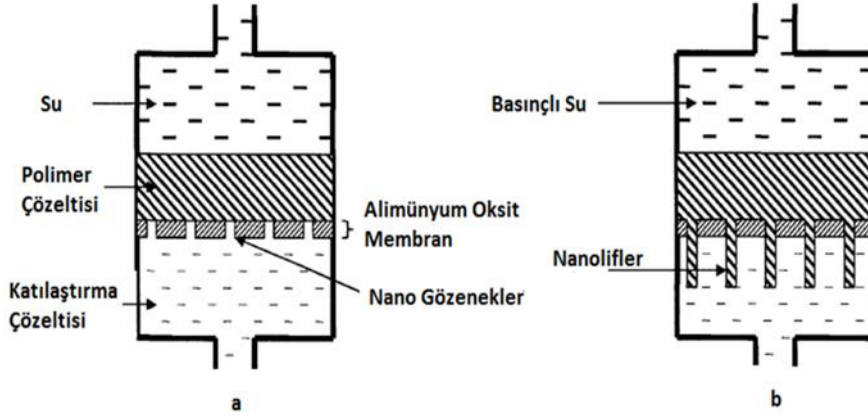
Çift bileşenli (Bikomponent) Lif Üretimi: Farklı karakterlere sahip iki polimerin aynı uçtan geçerek lif oluşturduğu sistem bikomponent yöntemi olarak ifade edilmektedir (Gün ve diğ., 2011).

Çekim (Drawing): Bu yöntem, polimer çözeltisinin bir mikro pipet yardımı ile çekilerek 2-100 nm çaplara sahip nanolif üretilmesi prensibine dayanır (Bajakova ve diğ. 2011; Şafak 2012). Üretilen nanoliflerin çapları kontrol edilemez olduğundan pratikte uygulama alanı yoktur. Şekil 2.7’de çekim yöntemi ile nanolif üretiminin şematik gösterimi verilmiştir.



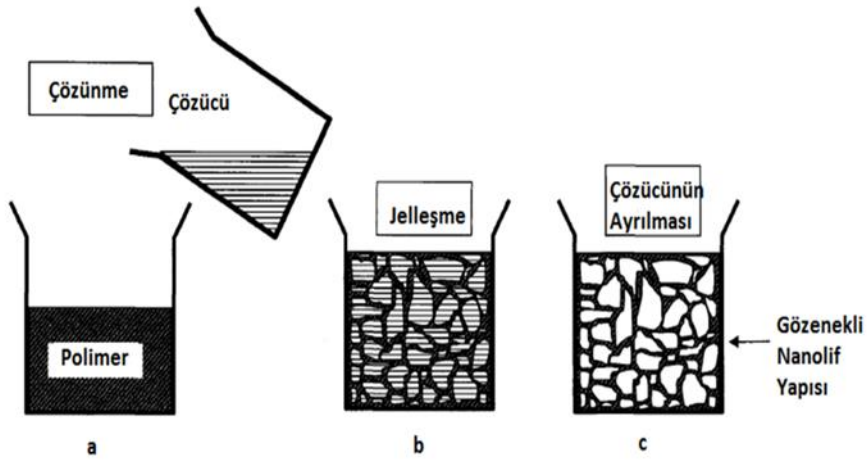
Şekil 2.7: Çekim yöntemi ile nanolif üretimi (Şafak, 2012).

Şablon Sentezi (Template Synthesis): Şablon sentezinde, gözenekli bir zardan polimer çözeltisinin geçirilmesi ile 3-15 nm çapında nanolif üretimi gerçekleştirilmektedir (Şafak, 2012). Polimer çözeltisi su basıncının etkisiyle membrandan geçer ve katılaştırıcı sıvı ile karşılaştığında nanolif oluşumu gerçekleşir (Feng ve diğ., 2002). KNT eldesinde de kullanılan bu metotta elde edilen nanoliflerin uzunluğu ve çapı, seçilen gözenekli membran tarafından kontrol edilebilmektedir. (Aleshin, 2006). Şekil 2.8’de şablon sentezi yöntemi ile nanolif üretiminin şematik gösterimi verilmiştir.



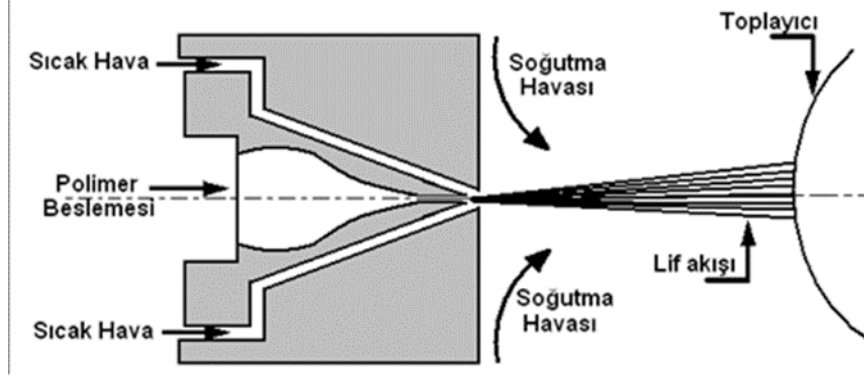
Şekil 2.8: Şablon sentezi yöntemi ile nanolif üretimi (Şafak, 2012).

Faz Ayırma (Phase Separation): Temel prensip homojen polimer çözeltisinin, polimerce zengin ve polimerce fakir iki ayrı fazın termodinamik olarak ayrışmasına dayanır (Ma ve Zhang, 1999). Polimer çözeltisinin jelleştirilmesi, çözücünün ayrılması, dondurma ve soğuk kurutma aşamalarına sahip bu metotla 50-500 nm çap aralığında nanolifler üretilmektedir (Şafak, 2012). Faz ayırma yöntemi ile nanolif üretiminin şematik gösterimi Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9: Faz ayırma yöntemi ile nanolif üretimi (Şafak, 2012).

Eriyikten nanolif üretimi (Meltblown): Genellikle tekstilde kullanılan bu yöntemde, polimerden 2-7 μ m çaplarında lif üretimi için yüksek hızlı bir hava veya başka uygun kuvvet kullanarak metal uçtan çıkan ipliklerin çekilmesi prensibine dayanır (Dahiya ve diğ., 2004). Şekil 2.10’da eriyikten nanolif üretiminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.10: Eriyikten nanolif üretimi (Şafak, 2012).

Elektro döndürme (Electrospinning) yöntemi: Elektrostatik eğirme olarak da bilinen bu metotta sentetik ve doğal polimerler kullanılarak 2 nm ile birkaç mikrometre arasında değişen çaplarda polimer nanolifler üretmek için elektrik kuvveti kullanılır (Ahn ve diğ., 2006; Hunley ve Long, 2008).

Yukarıdaki teknikler arasında elektro döndürme yöntemi, uygun maliyetli ve çok yönlü bir teknik olarak öne çıkmaktadır (Kriegel ve diğ., 2008). Elektro döndürme tekniği, nanolifli yapılar üretmek için etkili bir işleme yöntemi olarak kabul edilmiştir (Huang ve diğ., 2004). Çeşitli polimerlerden nanolif üretmek için diğer yöntemlere göre daha güçlü ve basit bir yöntemdir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Elektrodöndürme tekniği ile kompozit nanolif sentezinin, bugüne kadar alanındaki en büyük atılımlardan biri olduğu bildirilmiştir. Bu metot ile polimer çözeltilerin kompozit nanolife dönüşümü çok yaygın bir şekilde araştırılmıştır. Küçük çözünmeyen parçacıklar polimer çözeltisine eklenebilir ya da nanolifler enkapsüle edilebilir. Çözünebilir ilaçlar, bakteriyel ajanlar ve metal oksit sol jel çözeltiler polimere eklenebilir ve elektrodöndürme yöntemi ile nanolif haline getirilebilir (Gouma, 2009).

2.3 Elektro Döndürme Yöntemi

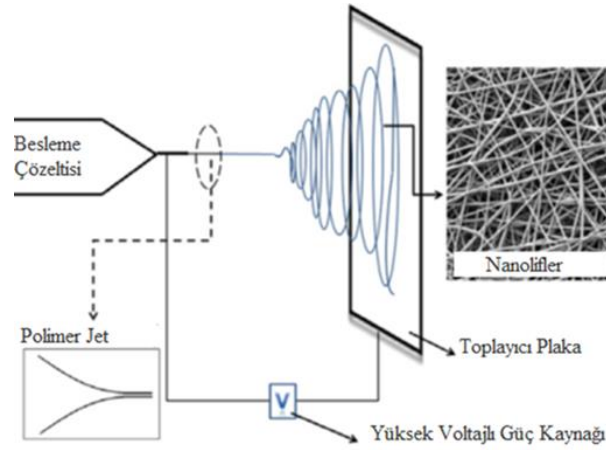
2.3.1 Elektro döndürme yönteminin tarihçesi

16. yüzyılın sonlarına doğru William Gilbert'in uygun elektriksel yük varlığında su damlacığının koni şeklini alacağı ve koninin uç noktasından fışkıracağı yönünde manyetik ve elektrostatik bir davranış tanımlaması ile elektro döndürme tekniğinin temelleri atılmıştır. 1887 yılında C.V Boys, elektrik makinasına bağlı yalıtılmış bir tabak kullanarak sıvıyı iplikçik formuna dönüştürerek elektro döndürme yöntemini tasarlamıştır (Tucker ve diğ., 2012). 1900 yılında J.F. Cooley ilk olarak elektro-

döndürme prosesinin patentini almış ve 1914 yılında Zeleny ayrıntılı incelemeler sonucunda metal kılcal uçta bulunan sıvı damlacıklarının davranışlarını belirlemiştir. Formhals, 1934 yılından 1944 yılına kadar elektrostatik kuvvet kullanılarak polimer liflerin üretimi için deney düzeneği tarif eden bir dizi patent yayınlamıştır (Huang ve diğ., 2003). İlk patent, tekstil ipliklerinin imalatında kullanılmak üzere selüloz asetattan elektrodöndürme tekniği ile nanolif üretimine verilmiştir (Pawlowski ve diğ., 2004). Taylor'un 1969 yılında, elektriksel alan etkisi altında sıvı damlasının koni formu alması ile ilgili tanımladığı matematiksel modelleme (Taylor konisi), elektrodöndürme tekniğinin zeminini hazırlamıştır. (Bhardwaj ve Kundu, 2010). 90'lı yıllarda Reneker ve Rutledge başta olmak üzere birçok araştırmacının organik polimerlerin de nanoliflere dönüşebileceğinin ispatlaması ile elektro döndürme yöntemi yaygınlaşmıştır.

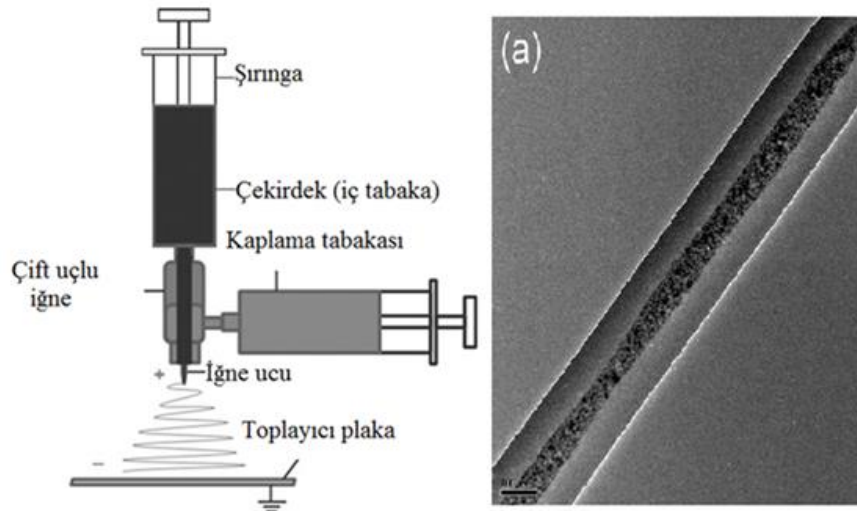
2.3.2 Elektro döndürme yöntemi ile nanolif üretimi

Elektro döndürme, nano ve mikro düzeyde lif üretimi için kullanılan basit ve etkin bir tekniktir. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi tipik bir elektro döndürme cihazı yüksek gerilim güç kaynağı, programlanabilir bir şırınga pompası, şırınga, iğne ve topraklanmış bir toplayıcı plakadan oluşur. Sistemde şırınga içine çekilen besleme çözeltisi, bir pompa yardımı ile besleme ucuna gönderilir. Besleme ucuna bağlı olan yüksek voltajlı bir güç kaynağı ile elektrik alan oluşturulur. Uygulanan voltaj arttıkça elektriksel kuvvetler, besleme ucundaki çözeltinin viskoelastik kuvvetlerini yenmektedir (Altay, 2011). Elektrik alanın yoğunluğu arttırıldıkça, elektrostatik kuvvet, yüzey gerilimine eşitlenir ve şırınga ucundaki sıvının yarı küresel yüzeyi Taylor konisi (baz bölge) olarak bilinen konik bir şekil oluşturmak için ilerler. Kritik bir voltajdan sonra, besleme ucunda bir fiskiye (jet) oluşumu gözlenir. Fiskiye oluşturan çözelti bir kıvrılma/bükülme kararsızlığına (whipping kararsızlığı/ bending instability) geçer. Burada çözücü buharlaşır ve çapı azalarak hareket eden lifler rastgele bir şekilde toplama plakası üzerinde birikir (Frenot ve Chronakis, 2003). Whipping kararsızlığı, elektro-döndürme prosesi boyunca fiskiye'nin güçlü bir şekilde incelmesinden ve uzunlamasına deformasyonundan kaynaklanmaktadır. Elektro-döndürme için gerekli başlangıç eşik değerinin (voltajın) bu kararsızlığı uyardığı iddia edilmektedir. Bu teorik düşünceler, üretimde kullanılan polimer malzemenin iletkenliği, yüzey enerjisi ve yükünün önemini işaret etmektedir (Dersch ve diğ., 2004).



Şekil 2.11: Elektro döndürme düzeneğinin şematik gösterimi (Rosic ve diğ., 2012).

Elektro döndürme yöntemi yukarıda tarif edildiği şekilde tek eksenli (uniaxial) uygulanabildiği gibi eş eksenli (coaxial/uniaxial) olarak da gerçekleştirilebilir. Eş eksenli bir sistemin temel şematik gösterimi Şekil 2.12’de gösterilmiş olup iki sıvıdan birisi iç materyali (çekirdek), diğeri dış kaplama materyalini oluşturarak nanolifler üretilmesine olanak sağlar (Gouma 2009). Bu teknoloji ile elektro döndürmeyle nanolif üretilmeyen veya moleküler ağırlığı yüksek olduğu için elektro döndürmeyle nanolif üretimi zor olan polimerler, lif üretebilen bir polimer ile kaplanarak nanolif haline getirilebilir ve yeni fonksiyonlar kazanabilir (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Kaplama polimerinin Taylor konisinde içteki polimeri çeken bir taşıyıcı olarak görev yaptığı düşünülebilir. Bu iki sıvı birbirine karışmıyorsa kaplama yapısı gözlemlenebilmektedir. Birbirine karışabilen sıvılarda ise gözeneklilik oluşabilmektedir (Bazilevsky ve diğ., 2007).



Şekil 2.12: Eş eksenli elektro döndürme düzeneğinin şematik gösterimi (a) Eş eksenli nanolif görüntüsü (Sung ve diğ., 2012).

Eş eksenli yöntem ile elde edilen çekirdek/kaplama nano yapılar, bileşenler birbirinden etkilenmeden işlevsel hale getirilebileceği için ilgi çekmektedir (Sung ve diğ., 2012). Bu teknikler yeni morfoloji ve fonksiyonlara sahip nanoliflerin ve iyi tanımlanmış mikro yapıların eldesine olanak sağlamaktadır (Yu ve diğ., 2012).

Literatürde üç-eksenli (tri-axial) elektro döndürme yöntemi ile nanolif üretim düzeneği de hazırlanmıştır. Çekirdek tabaka olarak polividon (PVP), orta ve en dış tabaka olarak polikaprolakton (PCL) ve kimyasal boya maddeleri kullanılarak üç tabakadan oluşan nanolif eldesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Han ve Steckl, 2013).

2.3.3 Nanolif üretimine etki eden faktörler

Elektrodöndürme tekniğinde, lif çapları ve damlacık oluşumu tekrarlanabilir bir şekilde kontrol edilmesi gereken özelliklerdir. Bu nedenle çözelti ve proses değişkenleri lif morfolojisi üzerinde etkiye sahiptir (Dersch ve diğ., 2004). Viskozite, çözelti konsantrasyonu, elektriksel iletkenlik ve yüzey gerilimi elektro üretim prosesinin çözelti ile ilgili değişkenleridir. Viskozite, polimer konsantrasyonu ve çözücü tipine bağlı olup her iki özellik de lif morfolojisi üzerinde temel etkiye sahiptir. Düşük viskozitede, düşük viskoelastik kuvvetlerden dolayı polimer jet kırılması ve dolayısıyla damlacık oluşumu gözlenir. Genellikle konsantrasyonu düşürmekle daha iyi lif yapısı elde etmek mümkündür ancak düşük konsantrasyon, kütle-yüzey oranının azalması ile sonuçlanacağından istenmeyen damlacıklı lif yapısının oluşma riskini arttıracaktır. Bu risk, elektriksel iletkenliği arttırarak ya da yüzey gerilimini azaltarak engellenebilir. Genellikle, polimer çözeltisinin yüzey gerilimi elektriksel alan tarafından aşılabilecek kadar düşük, yük yoğunluğu yüzey gerilimi tarafından aşılabilecek kadar yüksek ve viskozite damlacıklar oluşturmayacak kadar yüksek olmalıdır (Kriegel ve diğ., 2008). Diğer bir parametre de polimer çözeltisinin elektriksel iletkenliğidir. İletkenliğin artışı ile yüzey yük yoğunluğunun artması beklenmekte ve böylece lif uzaması sağlanmaktadır. Çok yüksek elektriksel iletkenlik damlacık oluşumuna sebep olurken çok düşük iletkenlik de sürekli lif oluşumuna engel olmaktadır (Dersch ve diğ., 2004).

Elektro döndürme prosesi, uygulanan elektriksel alan, besleme ucu ile toplama plakası arasındaki uzaklık, besleme debisi gibi bir takım parametrelerden etkilenir. Bu parametreler arasında en önemlisi elektriksel alandır. Çünkü uygulanan voltaj, polimer fiskeye oluşumunu sağlayan elektrostatik etkileşim kuvvetlerinin derecesini belirler.

Genellikle 6 kV ile 20 kV arasında değişen değerlerde uygulanan voltaj polimer jetin Taylor konisine dönüşmesini sağlar. Yüksek voltaj uygulamalarında Taylor konisinin stabilitesini sağlamak çok önemlidir. Uygulanan voltaj arttıkça, yük yoğunluğu artar ve fıskiye ivme kazanıp uzar. Bu da genellikle lif çapının azalması ile sonuçlanır (Lee ve diğ., 2007). Besleme debisinin artışı veya besleme ucu ile toplama plakası arasındaki mesafenin azalması genellikle büyük çaplarda lif oluşumuna neden olur (Han ve diğ., 2008). Damlacıklı yapılarda, debi artışı ve mesafenin azalması damlacık boyutlarını da büyütür. Çizelge 2.7’de elektro döndürme yönteminde etkili çözelti ve proses parametreleri verilmiştir.

Çizelge 2.7: Elektro döndürme sisteminde etkili çözelti parametreleri.

Çözelti Parametreleri		
Polimer konsantrasyonu	Lif çapı ile doğru orantılıdır.	(Gouma, 2009).
Viskozite	Lif oluşturabilme yeteneği ve lif çapı ile doğru orantılıdır.	(Gouma, 2009).
Elektriksel iletkenlik	Yük yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Damlacık yoğunluğu ile ters orantılıdır.	(Gouma, 2009).
Çözücü	Buharlaşma ve katılaşma hızı ile doğrudan ilgilidir.	(Gouma, 2009).
Sıcaklık	Viskozite ile ters orantılıdır. Damlacıksız tek düze lifler ile doğrudan ilgilidir.	(Gouma, 2009).
Çözelti dielektrik sabiti	Lif miktarı ve kalitesi (tek düze) ile doğru orantılıdır.	(Andrady, 2008)
Proses Parametreleri		
Elektriksel alan (voltaj)	Lif çapı ile ters orantılıdır. Yüzey gerilimi ile ters orantılıdır. Damlacık oluşumuna direkt etki.	(Gouma, 2009).
Besleme debisi	Lif çapı ile doğru orantılıdır. Elektrik akımı ile doğru orantılıdır. Yüzey gerilimi ile ters orantılıdır.	(Gouma, 2009).
Besleme ucu ile plaka arası uzaklık	Lif çapı ile ters orantılıdır. Elektriksel alan gücü ile ters orantılıdır. Damlacık yoğunluğu ile ters orantılıdır.	(Gouma, 2009).
Ortam nemi	Lif çapı ile doğru orantılıdır. (%75 üzeri nisbi rutubet koşullarında)	(Peresin ve diğ., 2010).

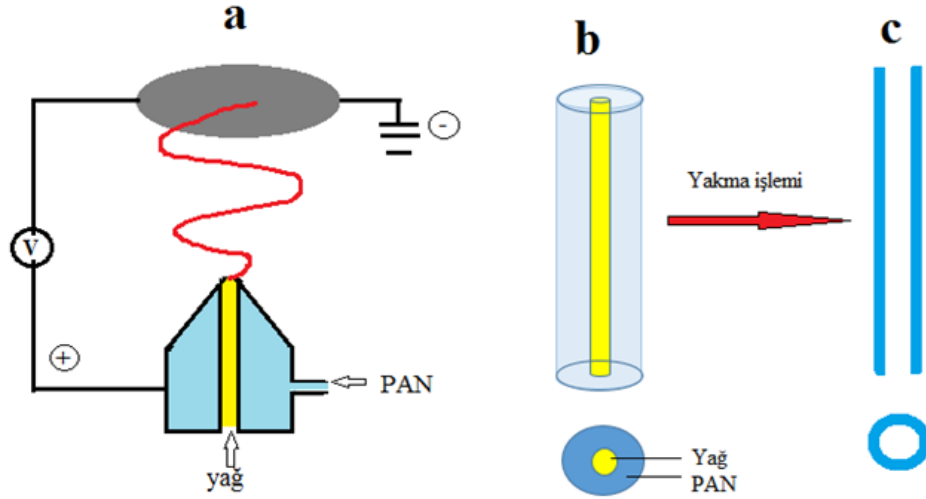
Son olarak, sıcaklık, basınç ve nem gibi çevresel etkenler de hem çözelti özelliklerini hem de çözücü buharlaşmasını etkilemektedir. Örneğin, artan sıcaklık çözelti viskozitesini düşürmekle birlikte çözücünün daha hızlı buharlaşmasına da neden olur. Diğer taraftan, yüksek nem, çözücünün uçması için gerekli itici gücü azaltacaktır (Kriegel ve diğ., 2008). Elektro-döndürme prosesi sıcaklığında (oda sıcaklığında) jelleşme veya katılaşma eğilimi gösteren polimerler, farklı polimerlerle karıştırılarak akışkan hale getirilerek başarılı bir şekilde elektro döndürme prosesine beslenebileceği belirtilmiştir (Altay, 2011).

İdeal olarak, nanolifler tekdüze çaplara ve pürüzsüz yüzeylere sahip olmalıdır. Ancak, çözelti ve proses değişkenlerine bağlı olarak gözenekli bir yapıya da sahip olabilirler. Elektro döndürmede kullanılan çözücünün çabuk buharlaşmasından kaynaklı olarak, pürüzsüz yüzeylere sahip olamayabilirler. Çözücünün tamamen uçmamasından kaynaklı olarak ise lifler, üç boyutlu süngerimsi bir yapı oluşturacak şekilde toplanabilir (Kriegel ve diğ., 2008).

2.4 Elektro Döndürme Yöntemi ile KNT Eldesi

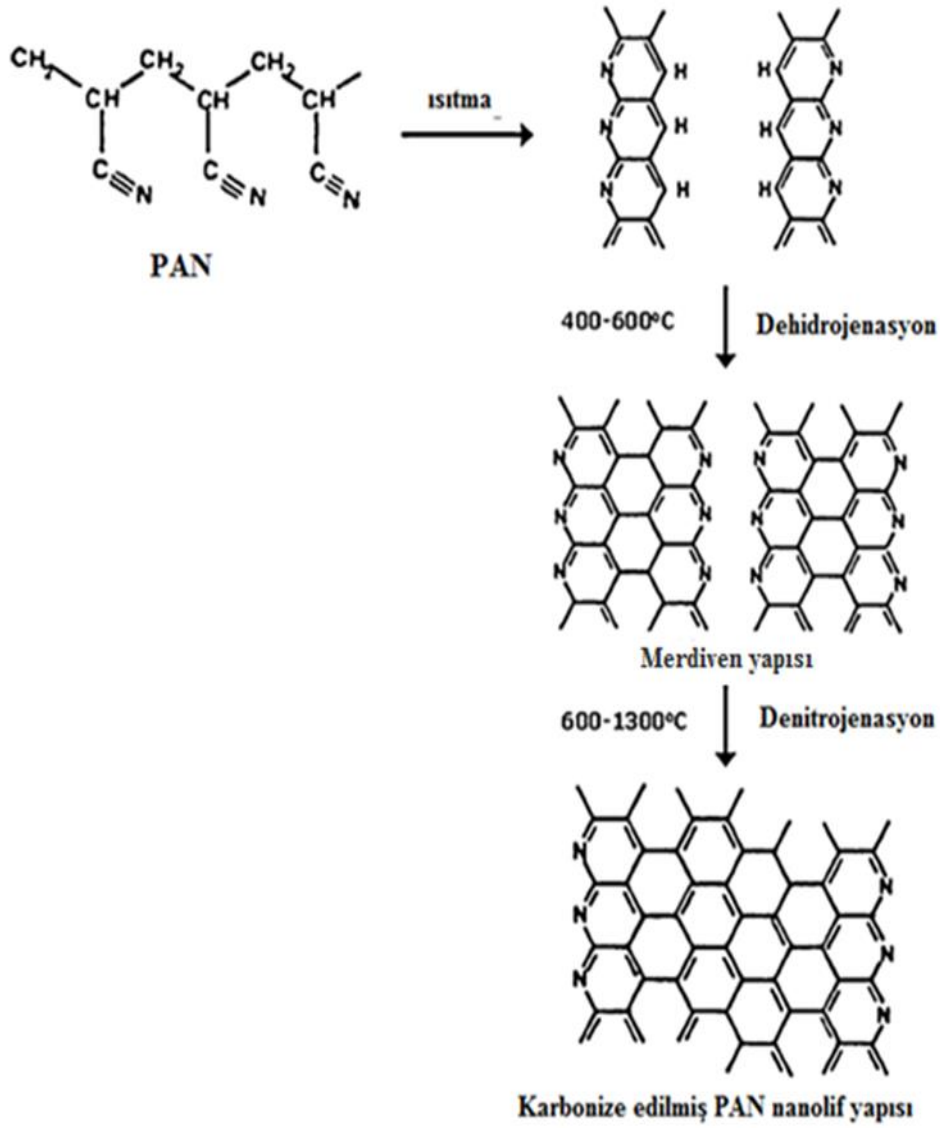
Elektro döndürme yöntemi ile KNT üretiminde karbon kaynağı olarak poliakrilonitril (PAN) kullanılmaktadır. PAN, elektro döndürülebilir, çevreye zararsız, ticari olarak sürdürülebilir ve karbon verimi yüksek (% 56 civarı) bir material olduğu için KNT üretiminde yaygın olarak kullanılan polimerdir (Nataraj ve diğ., 2012). Eş eksenli metodla üretilen nanoliflerde kaplama materyalini PAN oluştururken çekirdek materyali olarak literatürde mineral yağlar (Liu ve Peng, 2013; Li ve diğ., 2012) veya poli metilmetakrilat (PMMA) (Fu ve diğ., 2011; Park ve diğ., 2013) kullanılmıştır. Elde edilen çekirdek/kaplama yapısına sahip nanolifler piroliz işlemi ile önce stabilize ardından karbonize edilerek çekirdek materyalin buharlaşması ile içi boş nanotüp yapısına dönüştürülebilmektedir (Şekil 2.13).

Piroliz işleminde dikkat edilmesi gereken konu nanoliflerin atmosfer kontrollü fırında yakılmasıdır, çünkü nanolifler yüksek sıcaklıkta oksijen varlığında yanmaktadır. Literatürde KNT'lerin normal hava koşullarında 600 °C'nin üzerinde yandığı bildirilmiştir (Malik ve diğ., 2014).



Şekil 2.13: Elektro döndürme yöntemi ile KNT üretimi şematik gösterimi. a) Elektro döndürme yöntemi ile içi yağ dolgulu nanolif üretimi, b) içi yağ dolgulu nanolif, c) KNT.

Nanolifler, stabilizasyon işlemi için dakikada 1 °C artışla 250-280 °C'ye kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta 1-3 saat tutularak liflerdeki nemin uzaklaştırılması ve liflerin dengelenmesi (stabilizasyonu) sağlanır. Burada, nitril grupları ($C\equiv N$) uyarılarak siklizasyon gerçekleşir ve zincir molekülleri ($-C=N-C=N-$) şeklinde çapraz bağlanarak molekül kararlı hale gelir. Böylece liflerin karbonizasyon sırasında erimesinin engellenmesi sağlanır. Dehidrojenasyon, siklizasyon ve oksitlenmenin birbirini takip ettiği bu reaksiyonlar, OH ve COOH grupları ile kaynaşmış piridin halkalarının oluşumu ile sonuçlanır. Stabilizasyon sürecinde, PAN nanolifleri havadaki oksijeni emer ve PAN makromoleküllerinin siklizasyonu ve merdiven benzeri polimer yapının (ladder structure) oluşumu ile sonuçlanan kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Böylece, lif morfolojisi muhafaza edilmiş olur. Karbonizasyon işlemi nanoliflerin argon, azot, hidrojen siyanür (HCN), karbon monoksit (CO) ve karbondioksit (CO₂) gibi inert gazlar altında, dakikada 5°C artışla 750-1500°C'lere ısıtılması ve bu sıcaklıkta 1 saat tutularak karbon olmayan elementlerin uzaklaştırılması amacıyla gerçekleştirilir (Nataraj ve diğ., 2012; White, 2004; Wang ve diğ., 2012; Park ve diğ., 2013). Stabilizasyonu takip eden 800-1000 °C'de yakma işlemi ile, denitrojenizasyon gerçekleşir ve ağ örgüsü yapısının oluşumu ile sonuçlanır. Bu işlem sırasında liflerin çapı küçülür ve ağırlıklarının yaklaşık % 50'si kaybedilir (Nataraj ve diğ., 2012). Şekil 2.14'de piroliz sırasında PAN'da meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ve moleküler değişimler şematize edilmiştir.



Şekil 2.14: Piroliz sırasında PAN’da meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ve moleküler değişimlerin şeması (Nataraj ve diğ., 2012).

2.5 KNT’lerin İşlevselleştirilmesi

KNT’lerin işlevselleştirilmesinde kullanılan çeşitli metodlar vardır. Bu metodlar KNT’lerdeki karbon atomları ve aktif moleküller arasındaki etkileşime göre kimyasal (kovalent) ve fiziksel (kovalent olmayan) olarak sınıflandırılabilir.

2.5.1 Kimyasal işlevselleştirme

KNT’lerin kimyasal olarak işlevselleştirilmesi, KNT yapısında bulunan C iskelesi üzerine fonksiyonel birimlerin kovalent olarak bağlanması prensibine dayanmaktadır. Bu işlevselleştirme, KNT uçlarında ya da yan duvarlarında gerçekleştirilebilir. Yan duvarların kovalent olarak işlevselleştirilmesi, karboksilik asitlerin okside edilmesi ile

sp^2 hibritleşmesinin sp^3 'e dönüşümü ile ilişkilendirilmiştir (Ma ve diğ., 2010; Liu ve diğ., 2010). Oksitlendirilmiş KNT yan duvarları, bu duvarlarda bulunan açık uçlar veya delikler kusur olarak adlandırılmaktadır. Kusurların işlevlendirilmesi de diğer bir kovalent işlevselleştirme metodudur. Oksitlendirme işlemi, KNT yan duvarları veya açık uçları HNO_3 ve H_2SO_4 gibi güçlü asitler ya da ozon ve $KMnO_4$ gibi okside edici maddelerle muamele edilerek yapılabilir (Esumi ve diğ., 1996; Yu ve diğ., 1999; Sham ve Kim, 2006). Oluşturulan kusurlar karboksilik asit ($-COOH$) ya da hidroksil ($-OH$) gruplarının bağlanması ile kararlı hale getirilebilmektedir. Bu işlevsel gruplar zengin bir kimyasal yapıya sahiptir ve başka kimyasal reaksiyonlar için öncü olarak kullanılabilir. Bu metodlarla işlevselleştirilmiş KNT'lerin hidrofobik yapısı, polar grupların eklenmesi ile hidrofilik hale dönüşmekte ve KNT'ler birçok organik çözücülerde çözünebilir hale gelmektedir. İşlevlendirilen KNT'ler bir çok polimer ile güçlü bağlar üreterek yüksek mekanik ve fonksiyonel özelliklere sahip KNT nanokompozitlerinin üretimine olanak sağlar (Ma ve diğ., 2010).

2.5.2 Fiziksel işlevselleştirme

KNT'lerin kimyasal (kovalent) olarak işlevselleştirilmesi işleminde, özellikle ultrasonik muamelede, KNT yan duvarlarında çok sayıda hasar meydana gelebilmekte hatta KNT'ler parçalanabilmektedir. Bu hasarlar ile KNT'lerin mekanik, elektriksel ve ısı özellikleri bozulabilmektedir. Bu nedenle fiziksel (kovalent olmayan) metodlar geliştirilmiştir. KNT/polimer çözeltisi ile polimer materyalin KNT çevresini sarması ile gerçekleştirilmektedir. Polimerin sarılma işlemi, KNT ve aromatik halkalar ihtiva eden polimer zincirleri arasındaki van der Waals etkileşimleri yoluyla gerçekleşir. Her ne kadar KNT'e daha az zarar veren bir yöntem olsa da fiziksel metotta, KNT ile polimer madde arasındaki etkileşim zayıftır (Ma ve diğ., 2010).

2.6 KNT ve Nanoliflerin Karakterizasyonu

2.6.1 Fiziksel karakterizasyon teknikleri

2.6.1.1 Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM)

FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) seramik, metal, polimer, ince film, jeolojik malzemeler ve biyolojik numunelerin topografi, morfoloji, şekil, boyut, bileşim ve kristallografik yapıları hakkında bilgi veren bir mikroskoptur. SEM görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektronların numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve alınan sinyallerin dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmesi ile elde edilir. Günümüzde SEM'lerin ayırım gücü 0,05 nm'ye kadar inmiştir. Büyütme miktarı ise x5 ile x300.000 arasında değişmektedir (Flegler ve diğ., 1993).

2.6.1.2 Geçirimli elektron mikroskopu (TEM)

TEM (Transmission Electron Microscope), görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen bir cihazdır. TEM'de görüntü ve kırınım bilgisini elde etmenin temel prensibi, ortasında çok küçük bir delik bulunan numuneye paralel bir elektron demeti göndermek ve numuneden doğrudan geçen kırınım uğramamış ışınları ve numunenin belirli düzlemlerinden uygun açılarda kırınım uğramış ışınları numunenin altında toplamak esasına dayanır. Sırasıyla sadece geçen ışın demeti ve kırınım uğramış ışınlardan biri kullanılarak yapılan görüntüleme teknikleri olan "Aydınlık alan" ve "Karanlık alan" görüntüleri numunelerdeki mikron altı boyutlardaki oluşumların incelenmesinde, varolan ikinci fazların ayıredilmesinde en çok kullanılan yöntemlerdir (Url-1). TEM'de cisimden gelen ışınlar görüntüyü meydana getirirken SEM'de görüntü yansıyan elektron ışınlarından faydalanılarak elde edilir. TEM'de örnekler elektron ışınına geçirecek şekilde ince bir katman halinde hazırlanır. Örnekten saçılan ışın, manyetik alanlardan oluşan mercekler tarafından büyütüldükten sonra gözlemlenir ve örnek derinlemesine incelenebilir. TEM için hazırlanan numune ince film şeklinde olurken SEM'de daha büyük şekli ve hacimli olabilir ve örneğin yalnızca yüzey morfolojisi incelenebilir (Ulutaş ve diğ., t.y).

2.6.1.3 Atomik kuvvet mikroskopu (AFM)

AFM (Atomic force microscopy) yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskopudur. Optik tekniklerden 1000 kattan daha fazla çözünürlüğe ulaşılmaktadır. AFM cihazı, esnek bir manivela (kaldıraç) ve buna bağlı sivri bir uçtan oluşmaktadır. Bu uç, yüzeyi taramak amacıyla kullanılmakta olup nanometre ölçeğinde eğrilik yarıçapına sahiptir. Numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirildiğinde uç ile yüzey arasındaki kuvvetler manivelanın bükülmesine yol açar. Maniveladaki bükülme, bir dedektöre yansıtılan lazer ışını sayesinde ölçülür (Mersin edu). SEM ve TEM ile kıyaslandığında, numune vakum ortamında analiz edilirken AFM’de bu zorunluluk yoktur. Ayrıca, SEM’de iletken olmayan numuneler kaplanmak zorundadır. AFM ise iletken olmayan numunelerin yüzeylerinden doğrudan gözlemlene olanağı sağlar. Çizelge 2.9’da mikroskopların kıyaslaması yapılmıştır (Ulutaş ve diğ., t.y).

Çizelge 2.8: AFM, TEM, SEM ve optik mikroskopların kıyaslanması (Ulutaş ve diğ., t.y).

	AFM	TEM	SEM	Optik
En yüksek çözünürlük	Atomik	Atomic	1 nm	100 nm
Çalışma ortamı	Vakum, hava, sıvı, gaz	Vakum	Vakum	Hava, sıvı
Numune hazırlama	Kolay	Zor	Kolay	Kolay
Fiyat (x1000 \$)	100-200	≥500	200-400	10-50

2.6.1.4 Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümü

BET metodu ile nanolif ve nanotüplerin yüzey alanı ve gözenek (por) boyut dağılımı bilgileri elde edilebilir. Maddelerin m²/g olarak yüzey alanları ölçülebilmektedir. Özellikle katı maddelerin kendi aralarındaki kristal yapı farklılıklarının ve maddenin farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlem görmesi veya asit vb. kimyasallarla muamelesi sonucunda mikroyapılarında meydana gelen değişikliklerin incelenmesini sağlar.

BET teorisi katı bir yüzey üzerine gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu ile bir malzemenin özgül yüzey alanının ölçümü prensibine dayanır. Genellikle azot gazı kullanılsa da oksijen, karbondioksit, karbon monoksit, argon ve bütan gazları da kullanılabilmektedir (Leddy, 2012). Bu teoriye göre gaz molekülleri, çeşitli bağlı

denge basınçlarında (P/P_0) numune üzerine rasgele adsorbe olur. Yüzey alanının tanımlanmasında kullanılan BET eşitliği aşağıda verimiştir:

$$\frac{1}{w\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{WmC} + \frac{C-1}{WmC} + \frac{C-1}{WmC} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.1)$$

Burada W absorblanan gazın ağırlığı, Wm emici tabakanın (absorbat) ağırlığı, P/P_0 bağıl denge basıncı ve C, BET sabitidir. Denklemdaki değerler grafiğe geçirilerek BET doğrusu çizilir. Toplam yüzey alanı (St) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

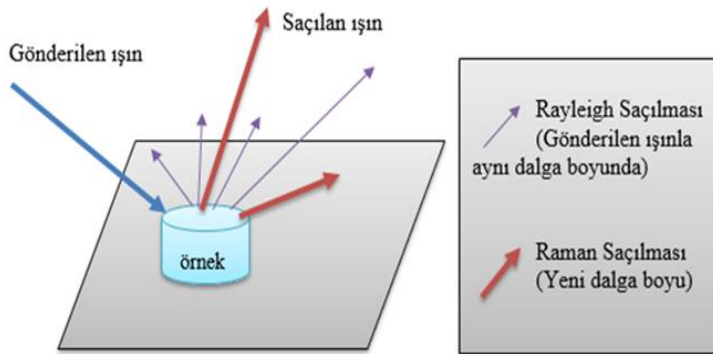
$$St = \frac{WmNAcs}{M} \quad (2.2)$$

Burada yüzey alanı St ; Wm, avagadro sayısı (N) ve absorbat kesit alanının (Acs) (azot için bu değer: 16.2 Å^2 absorbatın molekül ağırlığına (M) bölünmesi ile hesaplanır. Özgül yüzey alanı (S) ise toplam yüzey alanının (St) numune ağırlığına (w) bölünmesi ile hesaplanır.

2.6.2 Kimyasal karakterizasyon teknikleri

2.6.2.1 Raman spektroskopisi

Işın demeti şeffaf bir ortamdan geçtiği zaman ışınların bir kısmı, demetin geliş yönüne göre çeşitli açılarla her yönde saçılır. Tanecikler moleküler boyutlarda olduğunda gözle saptanamayan elastik bir ışın saçılımı gerçekleşir ve buna "Rayleigh saçılması" denir. Elastik olmayan saçılmalara ise "Raman saçılması" denir. Raman saçılmasından diğer saçılma türlerinden farkı saçılan ışının bir bölümünün frekans değişimlerine uğramasıdır ve bu değişimler moleküllerdeki titreşim enerji geçişleri ile meydana gelir. Işın saçılımının şematik gösterimi Şekil 2.15'de gösterilmiştir.



Şekil 2.15: Işın saçılımı şematik gösterimi

Raman izgesi (spectrum) bir örneğin kuvvetli, tek renkli (monokromatik) ve görünür ışıklardan oluşan, yüksek şiddetli gaz veya katı lazer kaynakları ile ışınlandırılmasıyla elde edilir. Işınlandırma süresinde saçılan ışının çoğunlukla 90° açıda ölçülür. Raman spektroskopisi, özel numune hazırlanmasına gereksinim duyulmayan ve örneğe zarar vermeyen bir yöntemdir. Katı, sıvı ve gaz örneklerin analizine uygundur. Maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karakterizasyonunda kullanılır. Organik, inorganik ve biyolojik sistemlerin nitel analizinde sıklıkla kullanılan Raman spektroskopisi ile maddelerin bağları hakkında kalitatif ve kantitatif bilgilerin yanı sıra madde yapısını meydana getiren fonksiyonel gruplar hakkında da bilgi edinilebilmektedir (Beşergil, t.y.1).

KNT'lerin yapısal ve elektronik karakterizasyonunda kullanılan Raman spectrum G ve D bandı olmak üzere iki pik verir. Raman ile ilişkilendirilen D bandı düzensiz grafitik yapıyı temsil ederken G bandı düzenli yapıyı temsil eder. D bandı genellikle karbon malzemenin yapısını, boyutunu ve kusurlarını gösterir. Oluşan kusurlar elektron transferini arttırdığı için faydalıdır (Park ve diğ., 2013). Ayrıca, D ve G bantları parçacık boyutları, kafes düzlemindeki düzensizlikler ve tüm sp^2 bağlı karbon atomu titreşimleri ile ilişkilidir. KNT'ler yakıldığında daha düzenli bir yapıya ulaşır. Bu durumda, D ve G bantlarının yoğunluklarının oranı (I_D/I_G) azalır (Wang ve diğ., 2012; Li ve diğ., 2012). Raman'da gözlenen keskin teğet modu (G bandı) ile zayıf ve düzensiz D bandının, karbon yapıları maddelerin yüksek kristallliği ile ilgili olduğu belirtilmiştir.

2.6.2.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) maddenin fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. FTIR spektroskopisi, elde edilen parmak izi niteliğindeki bilgiler ışığında moleküllerin fonksiyonel gruplarının tespit edilmesi ve dolayısıyla farklı yapıların ayırt edilmesine olanak sağlamaktır. Fonksiyonel grupların konsantrasyonları, aynı izgeden gelen sinyal şiddeti ile ya da daha hassas olarak bant alanı hesaplanarak elde edilebilir. Ek olarak, bir örnekteki moleküllerin kompozisyonu sinyal şiddeti ya da ilgili bantların alanlarının oranlarının hesaplanması ile (Örneğin, doymamış lipidlerin doymuş lipidlere ya da lipidlerin proteinlere oranı gibi) hızla analiz edilebilir. Bant pozisyonlarındaki kaymalar ise yapısal değişimleri ifade eder.

Örneğin, 3000-2800 cm^{-1} bölgesindeki C-H gerilme bandındaki kaymalar lipidlerin düzen/düzensizliklerinde olan değişimler hakkında, 1730 cm^{-1} civarında görülen C=O gerilme bandındaki değişimler ise bu fonksiyonel grup etrafındaki hidrojen bağlanması hakkında bilgi verir (Url-2).

KNT'lerin FTIR ile karakterizasyonunda 1714 cm^{-1} bölgesinde gözlenen pik C=O gerilmesi ile ilişkilendirilirken, 1610-1650 cm^{-1} bölgelerinde gözlenen pikler yüzeyde absorbe edilen suyu ifade etmektedir. 1546 cm^{-1} gerilmesi hem işlevselleştirilmiş hem de işlevselleştirilmemiş örnekler için ortak bir bölge olup KNT yapısındaki C=C gerilmesi ile ilişkililidir. Ettefaghi ve diğ. (2013), 1541 cm^{-1} bölgesindeki C-C gerilimini KNT yan duvar kusuru ile ilişkilendirmiştir. Tüm örneklerde gözlenen ve işlem görmüş örneklerde daha belirgin gözlenen 3000-3500 cm^{-1} bölgesindeki geniş pik KNT yüzeyindeki hidroksil gruplarında -OH gerilmesi ve absorbe edilen su molekülleri ile ilişkilendirilmektedir. Çevreden yüzeye edilen su ve nem absorpsiyonu yapıyı hidrofilik hale getireceği için kritik bir öneme sahiptir (Malik ve diğ, 2014).

Chen ve diğ. (2009), PET/MWCNT nanoliflerinin FTIR analizinde 1174 cm^{-1} absorpsiyon pikinin PET amorf bölgesindeki fenil halkasını işaret ettiğini ve kristallilik derecesi hakkında bilgilendirdiğini belirtmiştir. Kong ve diğ. (2012), amino-işlevselleştirilmiş MWCNT'lerin karakterizasyonunda 1552 cm^{-1} bölgesinde N-H, 1016 cm^{-1} ve 1093 cm^{-1} bölgelerinde C-N gerilmesi olduğunu doğrulamış ve amino grubun başarılı bir şekilde KNT yüzeyine aşılandığını kanıtlamışlardır.

2.6.2.3 X-ışını kırınımı (XRD)

Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, maddelerin kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin maddeye özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur (Arslan, 2010).

Temel olarak X ışını kırınımı (X-ray diffraction - XRD), kristal düzlemine belirli bir açıyla gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansımaları olayıdır. Buradaki yansıma ışığın basit bir ayna düzlemindeki yansımasından çok daha farklı olarak, gelen x-ışınları kristal düzlemin altındaki atomlara ulaşır. Atom düzleminde yansıyan x-ışınları bir kırınım deseni oluşturur (Uslu, t.y). X-ışını kırınımı ile kristalin bileşikler kalitatif olarak tanımlanabilmektedir. Her kristal madde kendine özgü bir X-ışını kırınım şekli verir. Bilinmeyen bir madde için elde edilen

kırınım şekli ile aynı şekli veren referans belirlenerek maddenin ne olduğu saptanır (Beşergil, t.y.2).

Kırınım şekilleri θ ve 2θ olarak, hatların (piklerin) şekillerinden ve şiddetlerinden yararlanılarak yorumlanır. X-ışınlarının geliş açısı (θ), Bragg eşitliği kullanılarak kaynağın bilinen dalga boyu (λ) ve yansıyan ışınlar tarafından alınan mesafe (d) ile hesaplanır. Denklem 2.1’de Bragg eşitliği verilmiştir (Arslan, 2010).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

ASTM (American Society for Testing Materials)’de saf maddelerin d mesafeleri ile hat şiddetlerini gösteren, yaklaşık 10.000 referans saf kristalin maddeye ait bir sıralama sistemi vardır. Kristaller deneysel verilere göre, piklerin d mesafelerine göre belirlenir. Oluşan grafikteki şiddetli piklerin d mesafeleri, ASTM'deki referans maddenin d mesafesi ile benzeşiyorsa, referanstaki madde ile aynı madde olduğu kesinleşir (Beşergil).

Nanoliflerin karakterizasyonunda, XRD deseni farklı açılarda pikler verir. Farklı sıcaklıklarda karbonize edilen PAN nanoliflerinin XRD analizinde, 0° ile 80° arasında belirli açı değerlerinde pikler gözlenmiştir. Bu pikler grafit kristallerinin kırınım ile eşleşmiştir. Gözlenen geniş (yayılmış) pikin ise grafit temel düzlemini gösterdiği belirtilmiştir. Bu geniş ve sivri pikler, PAN nanoliflerin düzensiz amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Bununla beraber, daha yüksek karbonizasyon sıcaklığı uygulanan nanoliflerin XRD spektrumunda, piklerin daha sivri olduğu gözlenmiş ve mükemmel olmasa da daha düzenli bir grafit yapıyı temsil ettiği belirtilmiştir (Wang ve diğ., 2012). Yapılan bir çalışmada, amido (NH_2) grubu ile işlevselleştirilen ve işlevselleştirilmeyen çok katmanlı KNT’lerin karakterizasyonu yapılarak kıyaslanmış olup, XRD spektrumunun neredeyse hiç değişmeden kaldığı gözlemlenmiştir. Buradan, KNT’lerin işlevselleştirilmesi sırasında morfolojik yapısının değişmediği sonucu çıkarılmıştır (Ettfaghi ve diğ., 2013).

2.6.2.4 Çevrimsel Voltametri (CV)

CV tekniği (Cyclic Voltammetry), elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Bu teknikte zamanla potansiyel değiştirilir ve bu değişim tarama hızı olarak adlandırılır. Potansiyel taraması bir E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapılırsa bu metot, doğrusal taramalı voltametri (LSV) olarak adlandırılır. Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk

tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı çevrimsel voltametri (CV) olur. Elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda CV tekniği daha çok kullanılır. Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman, potansiyel standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır ve madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. Akımı elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve akım da azalmaya başlar. Bu açıklamalar asılı duran civa elektrotta alınan doğrusal taramalı voltamogramın pik şeklinde olacağını göstermektedir. CV’de elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir (Çekirdek, 2005). CV, nanotüplerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan tekniktir.

2.7 Hipotez

Bu tez çalışmasında PAN’dan elektrodöndürme yöntemi ile önce nano boyutta lif üretimi, ardından nanoliflere uygulanan stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarından sonra karbon nanolif ve KNT elde edilebileceği hipotezlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Nanotüp sentezinde kullanmak üzere karbon kaynağı olarak kullanılan poliakrilonitril (PAN) (Aldrich, Türkiye) ve N,N-Dimetilformamid (DMF, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Türkiye) AYS Ltd'den temin edilmiştir. Zeytinyağı (Lio) İstanbul'da yerel bir marketten alınmıştır.

3.2 Metot

Bu kısımda elektro döndürme için PAN çözeltisinin hazırlanması, nanolif üretimi, üretilen nanoliflerden KNT eldesi için gerçekleştirilen piroliz işlemi, nanolif ve karbonize nanoliflerin karakterizasyonu ve son olarak elde edilen KNT'ün işlevselleştirilmesinde kullanılan metotlar anlatılmıştır.

3.2.1 Çözelti hazırlama ve elektro döndürme yöntemi ile nanolif üretimi

Elektro döndürme yöntemi ile nanolif üretiminde kullanmak üzere % 10 konsantrasyonda PAN çözeltisi hazırlanmıştır. Çözücü olarak DMF kullanılmıştır. Çözelti üç saat boyunca homojen hale gelene kadar manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

Nanolif üretimi oda sıcaklığında, elektro döndürme cihazında (Invenso, NE100, Türkiye) gerçekleştirilmiştir. Besleme çözeltisi 5 ml'lik bir şırıngaya alınmış ve besleme pompasına (New Era Pump Systems; NE-300, ABD) yerleştirilmiştir. Şırınganın ucuna 5x3 mm çaplara sahip polietilen pipete takılı metal uç (0.8mm) takılmıştır. Metal uç PW1010 model güç kaynağı ile bağlanıp toplayıcı plaka ile metal uç arasında elektriksel alan oluşturacak düzenek kurulmuştur.

Eş eksenli elektro döndürme yönteminde sistemde iki adet besleme pompası mevcuttur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Eş eksenli elektro döndürme düzeneğinde nanolif üretimi.

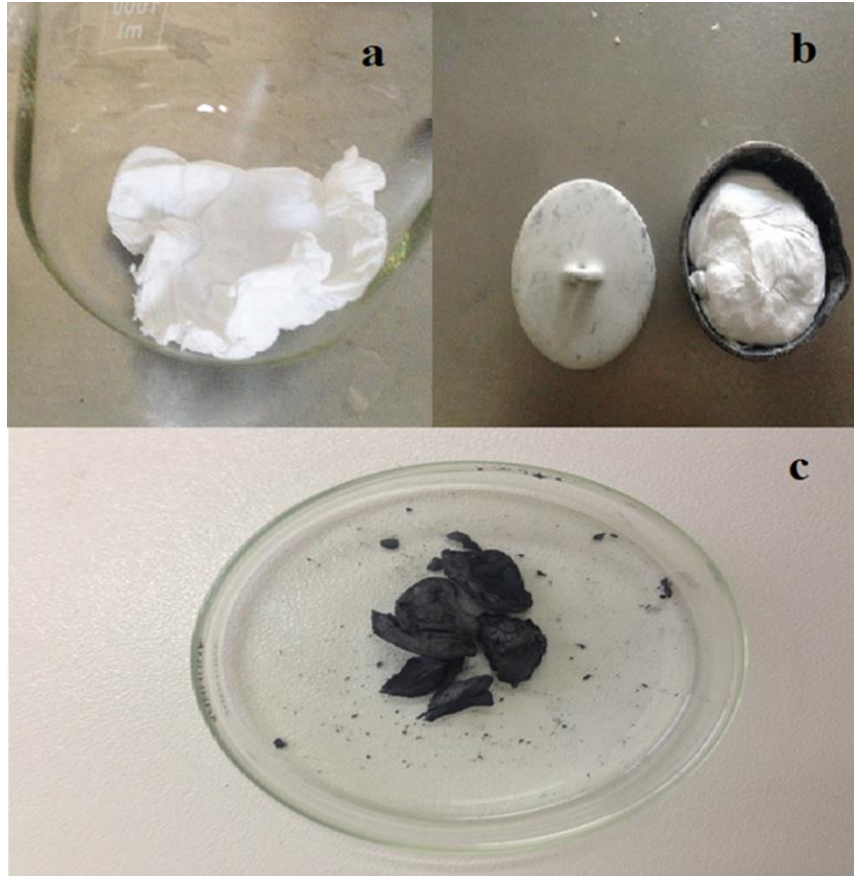
Pompalardan birisi dış kaplamayı oluşturacak şekilde besleme yaparken diğeri iç kısmı dolduracak şekilde besler ve besleme çözeltileri tek bir özel metal uçta birbirine karışamayacak şekilde toplanır. Kullanılan pipet çapı 4x2 olup iç içe geçmiş metal uçta dış çaplar 2x1,4 mm değerindedir. Elektro döndürme için tek ve eş eksenli yöntemlerde uygulanan parametreler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Tek ve eş eksenli elektro döndürmede uygulanan parametreler.

	Tek eksenli	Eş eksenli
Toplayıcı plaka ile metal uç arası mesafe	20 cm	19 cm
Besleme debisi	3 ml/h	PAN (kaplama): 1 ml/h Yağ (çekirdek): 0,3 ml/h
Voltaj	19 kV	10 kV

3.2.2 Nanoliflerin pirolizi

Nanoliflerin piroliz işlemi ile KNT'e dönüştürülmesinde iki aşama mevcuttur. İlk aşamasında nanolifler öncelikle dakikada 1 °C artışla 250 °C'ye ısıtılır ve liflerin stabilize olması için bu sıcaklıkta 1 saat bekletilir. Bu işlemle örnekte var olan nem de uzaklaştırılmış olur. Ardından dakikada 5 °C artışla 1000 °C'ye kadar argon gazı atmosferi altında ısıtılan lifler oda sıcaklığına soğutulmadan önce 1 saat 1000 °C'de tutularak karbonize edilir (Malik ve diğ., 2014; Li ve diğ., 2012; White, 2004). Piroliz işlemi İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi'nde bulunan Mekanik Metalurji ve Isıl İşlem laboratuvarında bulunan atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık fırınında (Protherm, PTF 12/38/250) gerçekleştirilmiştir. Aliminyum folyodan sıyrılan nanoliflerin, piroliz için kroze alına liflerin ve pirolizden sonra elde edilen PAN nanoliflerinin (KNT) görüntüsü Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Yakma işlemi için tüp fırın kullanıldığı için, nanolifler tüpe uygun boyutta olan bir kroze (Şekil 3.2.b) sıkıştırılarak yerleştirilmiştir.



Şekil 3.2: Nanoliflerin piroliz için hazırlık aşamaları (a) Aliminyum folyodan sıyrılan nanolifler, (b) piroliz için kroze alına liflerin ve (c) pirolizden sonra elde edilen nanolifler (KNT).

3.2.3 KNT ve nanoliflerin karakterizasyonu

3.2.3.1 FE-SEM

KNT ve nanoliflerin morfolojik özellikleri İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan JEOL marka (JSM-7000F model) alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy) kullanılarak belirlenmiştir. Nanolifler, elde edildikleri alüminyum folyodan küçük bir kesit alınarak, karbonize edilmiş nanolifler ise küçük parçaya bölünerek bunların platin ile kaplaması yapıldıktan sonra görüntü alınmıştır. Nanolif ve KNT'lerin morfolojisi ve özellikle çaplarının belirlenmesinde 1.000 ile 90.000 arasında değişen kat oranlarında büyütülmüş FE-SEM görüntüleri alınmıştır.

3.2.3.2 BET

Nanolif ve KNT'lerin yüzey alanı ve gözeneklilikleri İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan Quantachrome-NOVA 2200e model BET-Yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılarak incelenmiştir. Nitrojen gazı kullanılarak gerçekleştirilen BET analizinde karbonize edilen numuneler toz haline getirilerek ölçüm yapılmıştır. Numuneler yaklaşık 0,1 gr miktarda tartılmış ve tartım verisi BET ölçümü için bilgisayara girilmiştir. Yüzey alanı m^2/g cinsinden hesaplanacağı için numune gramının verilmesi zorunludur.

3.2.3.3 FTIR

KNT'lerin FTIR karakterizasyonları Yıldız Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Bruker marka (Tensor II) FTIR Spektra ile yapılmıştır. Ölçümler 500 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga boyları arasında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.4 XRD

KNT ve nanoliflerin kristal yapılarının belirlenmesinde İTÜ Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan, Rigaku MiniFlex model X-ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. Nanoliflerden küçük kesitler alınarak, karbonize edilen nanolifler (KNT) ise toz haline getirilerek analiz edilmiştir. Ölçümler, x-ışınlarının geliş açısına göre 10° ile 90° arasında olmak üzere dakikada 2° ve 5° artışla gerçekleştirilmiştir.

3.2.4 KNT'lerin işlevselleştirilmesi

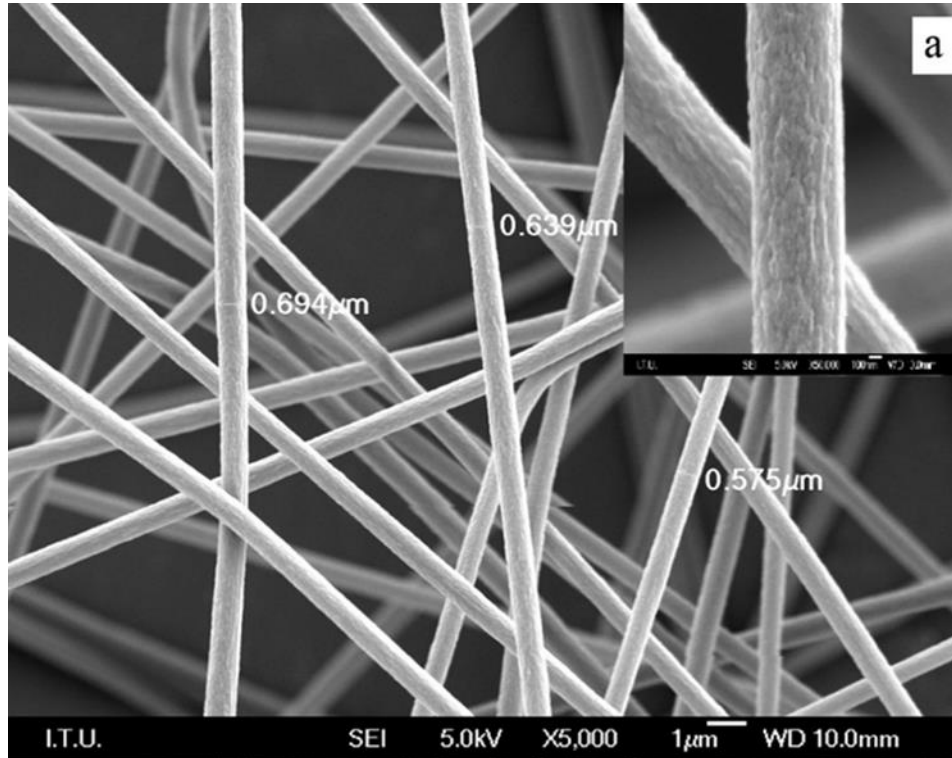
Toz haline getirilen KNT'lerin işlevselleştirilmesinde, Ahmed ve diğ. (2013) tarafından tanımlanan metot değiştirilerek uygulanmıştır. İlk olarak, 100 ml zeytin yağına 0,1 g KNT ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 10 dk karıştırılmıştır. Böylece KNT'lerin yağ içerisinde dağılması sağlanmıştır ve ultrasonik karıştırıcı kullanılarak KNT yüzeyinin yağ molekülleri ile işlevselleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Ardından işlevselleştirilen KNT'ler 0,45 µm çapında gözeneklere sahip bir membrane filtre ile süzölmüş ve 500 ml kloroform ile yıkanarak yağın uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen film filtre yüzeyinden sıyrılarak ortam sıcaklığında kurutulmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde SEM, BET, FTIR ve XRD analizleri ile KNT ve nanoliflerin karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar bu kısımda tartışılmıştır.

4.1 KNT ve Nanoliflerin FE-SEM Görüntüleri

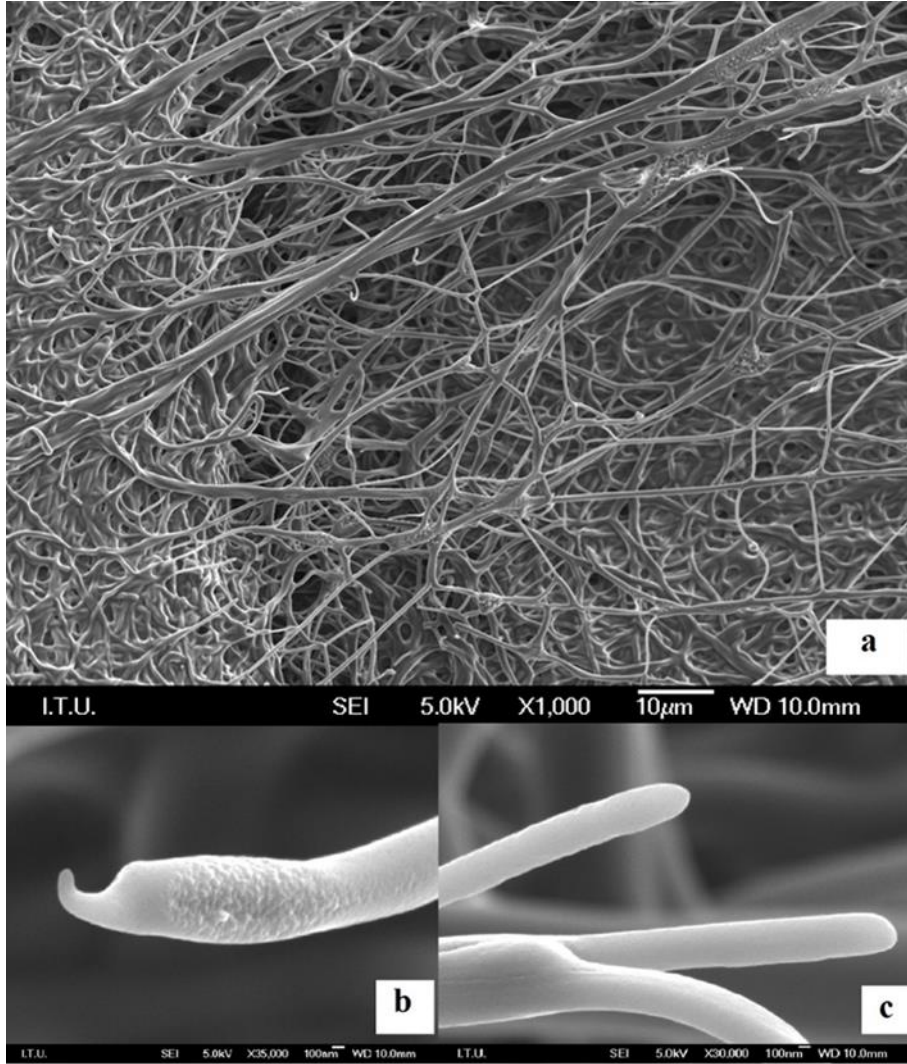
Tek eksenli elektro döndürme yöntemi ile PAN çözeltisinden elde edilen nanoliflerin FE-SEM görüntüsü Şekil 4.1’de verilmiştir. Liflerin çapları ve yüzey görünümleri 5.000 ve 50.000 kat oranda büyütülerek incelenmiştir. Liflerin çap dağılımı birbirleri ile orantılı olup ortalama $636 \pm 0,05$ nm boyutundadır. 4.1.a’da nanoliflerin yüzey yapısı yakından görüntülenmiş olup girinti ve çıkıntılara sahip, gözenekli yüzeylere sahip olduğu görüntülenmiştir.



Şekil 4.1: PAN nanoliflerinin FE-SEM görüntüsü (x5.000), a) (x50.000).

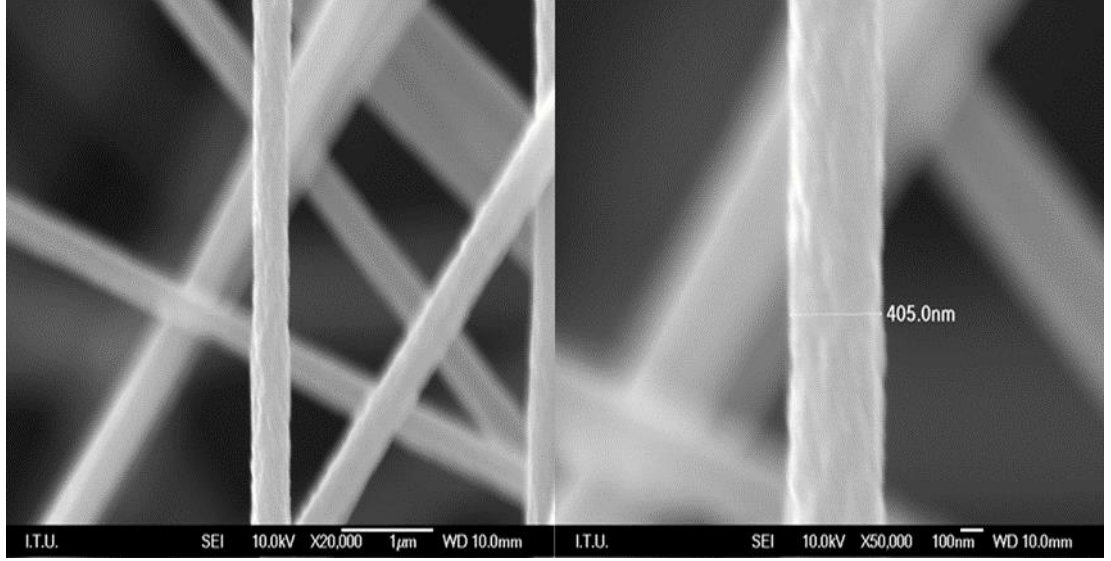
Karbonizasyon sonrası nanoliflerin FE-SEM görüntüsü Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Yakma işleminden sonra lif yüzeyinde kusurlara rastlanmıştır olup liflerin düzeninde

değişimler olduğu da görülmektedir. 35.000 oranda yakınlaştırılmış görüntüde (Şekil 4.2.b) yüzey yapısının PAN nanoliflerine benzer özellikte olduğu görülmektedirken Şekil 4.2.c’de tamamen pürüzsüz bir yüzey oluşumuna da rastlanmıştır.



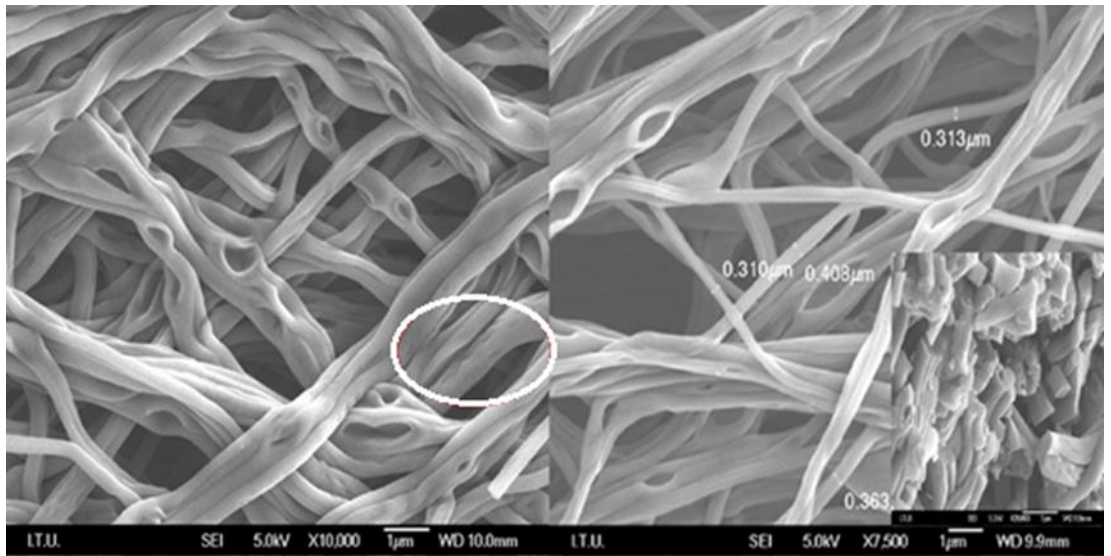
Şekil 4.2: Karbonize edilmiş PAN nanoliflerinin FE-SEM görüntüsü a) (x1.000), b) (x35.000), c) (x30.000).

Isıl işlem sonrası liflerin çaplarının dağılımları orantısız gibi görünse de Şekil 4.2.b’nin çapı 602.9 nm olarak rapor edilmiştir. Bu değer, elde edilen PAN nanoliflerin çapları ile orantılıdır. Eş eksenli elektro döndürme yöntemi ile elde edilen içi yağ dolgulu PAN nanoliflerin FE-SEM görüntüsü Şekil 4.3’de verilmiştir.



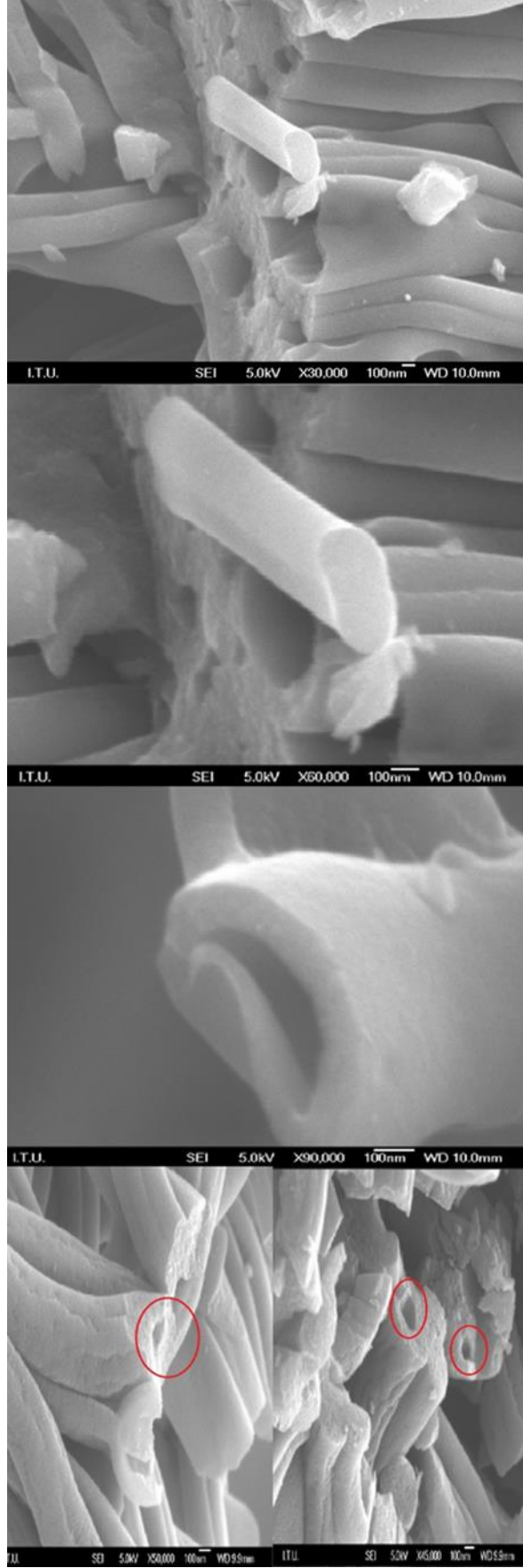
Şekil 4.3: PAN/yağ nanoliflerinin FE-SEM görüntüsü. a) (x20.000), b) (x50.000).

Eş eksenli metotla üretilen nanoliflerin çapları tek eksenli liflere oranla 200 nm civarında azalmıştır. Bu azalma, elektro döndürme proses parametrelerinin değişmesi ile açıklanabilir. Besleme debisinin önemli ölçüde azalmış olması lif çapında da azalma meydana getirmiş olabilir. Ayrıca eş eksenli üretim düzeneğindeki metal ucun gözenek çapı da tek ekseli uçtan daha küçüktür. Buna karşı, yüzey özelliklerinde belirgin farklılıklar yoktur. Çekirdek materyalin (yağ) lif dağılımında, liflerde düzensizliğe veya damlacık oluşumuna rastlanmamıştır. Şekil 4.4’de PAN-yağ nanoliflerinin pirolizi ile elde edilen içi boşluklu nanoliflerin (KNT) FE-SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.4: Karbonize edilmiş PAN/yağ nanoliflerinin (KNT) FE-SEM görüntüsü.

Şekil 4.2 ve 4.4’de karbonize edilen nanoliflerin birbirlerine yapışmış gibi görüntü vermesinin nedeninin, yakma işlemi için nanoliflerin krozeeye sıkıştırılarak yerleştirilmesinden ve bu şekilde piroliz edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Birbirlerinden bağımsız duran nanoliflerin birleşmesi nanolif tabakasının düzlemsel bir yüzeyde yakılması ile önlenabilir. Ancak çalışmalarımızda tüp fırın kullanıldığı ve fırın hacmi için çok küçük bir yakma kabı uygun olduğu için geniş bir alanda yakma işlemi gerçekleştirilememiştir. Piroliz işlemi ile nanoliflerin içindeki yağın tamamen yanıp yok olduğu bariz bir şekilde gözlenmektedir. Karbonize olan PAN nanoliflerinin aksine, çekirdek materyalin yanıp uzaklaşması nedeni ile liflerde çökmeye benzer bir oluşum meydana gelmiştir. Ayrıca, karbonize PAN nanoliflerinde gözlenen sıkı dokuya karşı, KNT’lerde daha süngerimsi bir yapı gözlenmiştir (sağ alttaki görüntü). Bu oluşum, yağın yanma esnasında lif yüzeyine doğru ilerleyerek buharlaşması ile açıklanabilir. Kırmızı daire ile işaretlenen nanolif yüzeyinde de gözenek denebilecek girintili/çıkıntılı yapı da aynı nedenle açıklanabilir. Yapıda gözlenen büyük deliklerin (gözenekler), nanolif içerisindeki yağ kitlesinin o bölgelerde toplanması ve o noktadan lifi patlatarak çıktığı düşünülmektedir. Bu büyük gözeneklerin içlerinin boş olduğu görülmektedir. Bu da nanotüp üretiminin gerçekleştirilebildiğinin bir göstergesidir. Proses parametrelerinin optimize edilmesi ile yağın nanoliflerin her noktasına aynı oranda yayılması sağlanabilir ve bu büyük gözenekli oluşumların önüne geçilebileceği düşünülmektedir. KNT’lerin çaplarında, yakılmadan önceki nanolif halinin çapına göre küçük bir azalma gözlenmiştir (yaklaşık 100 nm). Bu azalmanın yanma sırasında PAN’da gerçekleşen dehidrojenasyon ve denitrojenasyon reaksiyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hidrojen ve nitrojen molekküllerinin uzaklaşması ile ortamda yalnızca karbon atomları kalarak çaplarda azalmaya neden olduğu söylenebilir. Yine de liflerin birbirine yapışmış gibi durması ve tekdüze bir yapının gözlenememesi nedeniyle, çaplar hakkında net bir yorum yapılamamaktadır. Şekil 4.5’de numunenin farklı bölgelerinden alınan nanotüp yapısının FE-SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.5: Elde edilen KNT'lerin FE-SEM görüntüleri.

Numunenin bütün alanlarında delikli yapı (nanotüp) gözlenmemesinin nedeninin yağın lif içerisine eşit şekilde girmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Lifi bazı bölgelerinde yağ mevcutken bazı bölgelerine yağ girmemiş olabilir ve girmeyen noktalarda içi dolu PAN lifleri oluşurken, yağın girdiği bölgelerde yakma sonrası delikli nanotüp yapısı oluşmuş olabilir. Besleme debisi gibi proses koşullarının optimize edilmesi ile liflerin bütün bölgelerinde homojen delikli yapının elde edileceği düşünülmektedir.

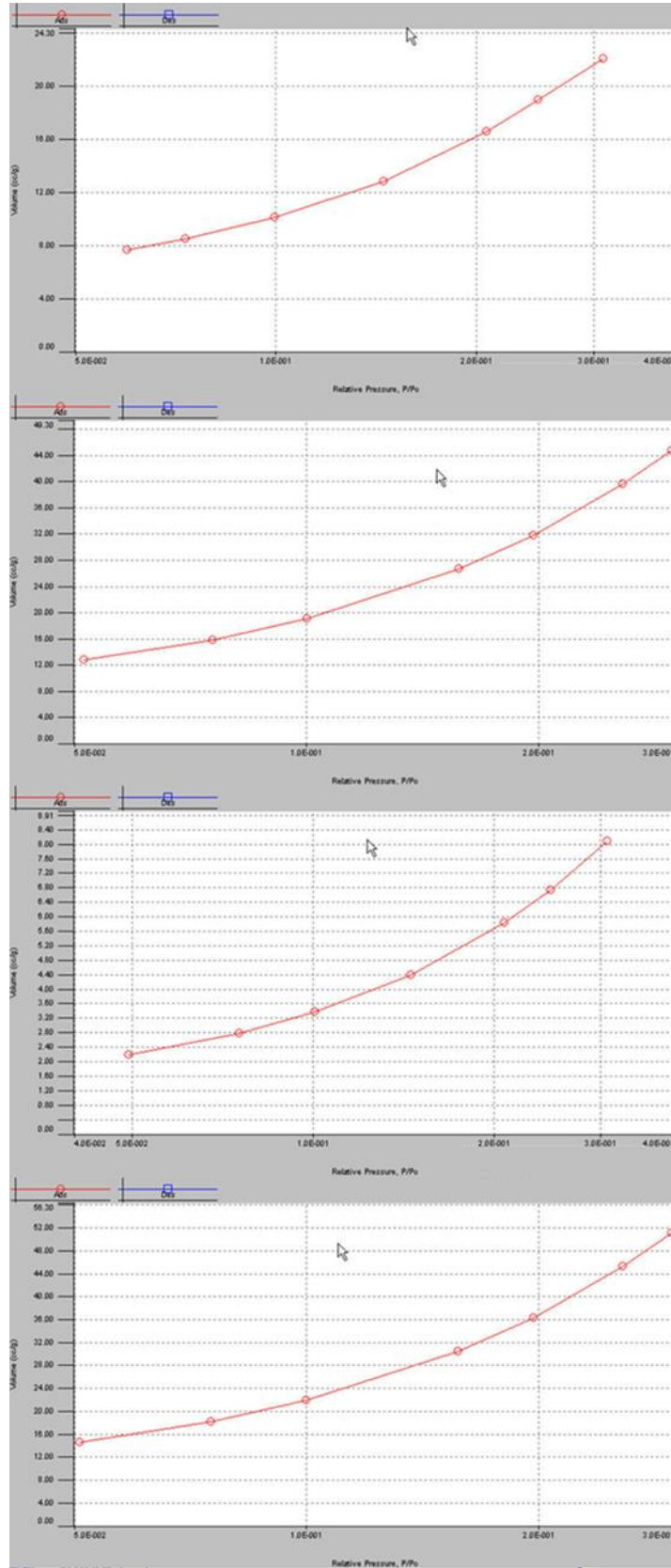
4.2 KNT ve Nanoliflerin BET Analizi

BET ölçümü, bağıl basınç (relative pressure, P/P_0) ve bu basınç değerlerinde absorbe edilen azot gazı hacmine (cc/g) göre doğrusal bir grafik verir. Bu grafikten de numunenin yüzey alanını direk olarak belirlenir. Şekil 4.6'de KNT ve nanoliflerin BET grafikleri verilmiştir. Şekildeki grafikler sırasıyla PAN nanoliflerine, karbonize edilmiş PAN nanoliflerine, PAN/yağ nanoliflerine ve karbonize edilmiş PAN/yağ nanoliflerine (KNT) aittir. Çizelge 4.1'de BET analizinden elde edilen KNT ve nanoliflerin yüzey alanları verilmiştir.

Çizelge 4.1: KNT ve nanoliflerin BET sonuçları.

Örnek	BET yüzey alanı (m^2/g)
PAN nanolifi	82,23
Karbonize PAN nanolifi	183,17
PAN/yağ nanolifi	31,89
Karbonize PAN/yağ nanolif (KNT)	207,86

Sonuçlardan anlaşılabileceği üzere nanoliflerin yüzey alanı karbonize edilmiş nanoliflere kıyasla oldukça düşüktür. Bu, karbonizasyon sırasında kaybolan elemanların yerine boşlukların ve mikro/makro boyutta gözeneklerin oluşumu ile açıklanabilir. Böylece liflerin yüzey alanı artmaktadır. Buna karşın, eş eksenli elektro döndürme metoduyla yağ dolgu olarak elde edilen nanoliflerin yüzey alanının tek eksenli nanoliflerden düşük olduğu görülmektedir. PAN nanoliflerinin SEM görüntülerinde, PAN/yağ nanoliflerine göre daha gözenekli ve pürüzlü yüzeye sahip olduğunu görmekteyiz. Bu da PAN nanoliflerinin yüzey alanının daha yüksek değerde çıkmasını açıklayabilmektedir. Ek olarak, yağ molekülleri PAN nanoliflerinin absorbe eden (emici) bölgelerini kapatarak BET ölçümü sırasında azot gazının emilimine engel olabilmekte ve yüzey alanının düşük çıkması beklenmektedir.



Şekil 4.6: KNT ve nanoliflerin BET grafikleri. a) PAN nanolifi, b) Karbonize edilmiş PAN nanolifi, c) PAN/yağ nanolifi, d) Karbonize edilmiş PAN/yağ nanolifi (KNT).

Çizelge 4.2’de literatürde bulunan PAN’dan elde edilen bazı KNT ve nanoliflerin BET yüzey alanı değerleri verilmiştir.

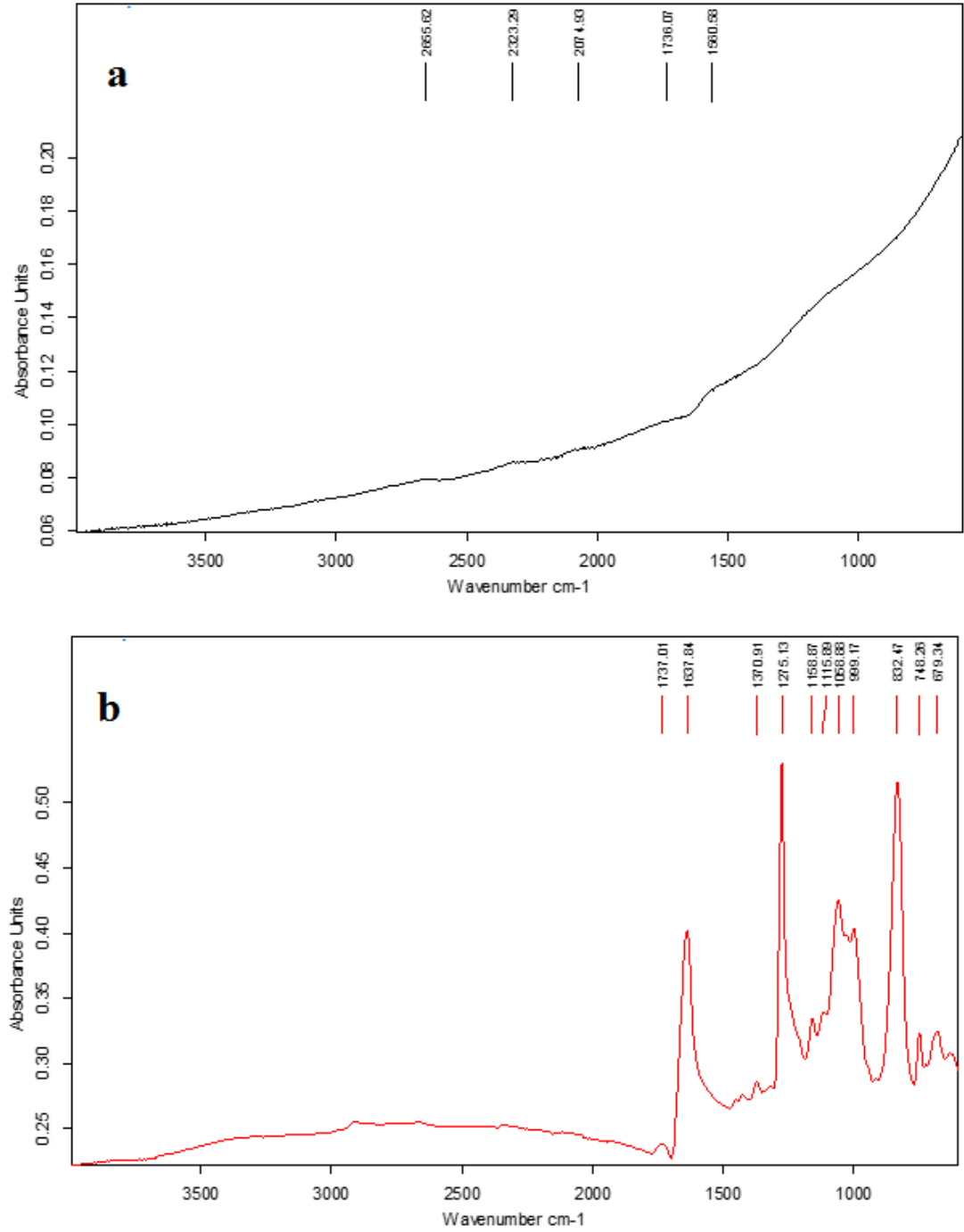
Çizelge 4.2: PAN’dan elde edilen bazı KNT ve nanoliflerin BET yüzey alanları.

Örnek	BET Yüzey alanı (m²/g)	Kaynak
Aktive edilmiş karbonize PAN nanolif	620,3	(Park ve diğ., 2013)
Aktive edilmiş KNT	1037,5	(Park ve diğ., 2013)
Aktive edilmiş karbonize PAN nanolif	712	(Wang ve diğ., 2012)
Aktive edilmiş karbonize PAN nanolif	1389	(Wang ve diğ., 2013)
Karbonize PAN nanolif	Göz ardı edilebilir değerde (<50)	(Liu ve diğ., 2014)
Zn ile işlevselleştirilmiş karbonize PAN nanolif	250-450 (Zn işlevselleştirme yüzdesine göre artan)	(Liu ve diğ., 2014)
Aktive edilmiş karbonize PAN nanolif	524	(Ma ve diğ., 2012)
Fenolik ile işlevselleştirilmiş karbonize PAN nanolif	878-1317	(Ma ve diğ., 2012)
TiO ₂ ile işlevselleştirilmiş karbonize PAN nanolif	185,5	(Kim ve diğ., 2014)
TiNT ile işlevselleştirilmiş karbonize PAN nanolif	302,3	(Kim ve diğ., 2014)
TiO ₂ -TiNT işlevselleştirilmiş karbonize PAN nanolif	233,7	(Kim ve diğ., 2014)

Nanoliflerin aktive edilmesi veya işlevselleştirilmesi materyalin yüzey alanını arttırmaktadır. Ek olarak, yapılan bir çalışmada karbonizasyon sıcaklığının yüzey alanına etkisi incelenmiştir. PAN’dan elde edilen nanolifler 750, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda karbonize edilmiştir. Nanoliflerin yüzey alanları sıcaklık sırasına göre 335, 442 ve 712 m²/g olarak ölçülmüştür (Wang ve diğ., 2012). Buradan, piroliz parametrelerinin KNT yüzey alanı üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen KNT’lerin literatüre göre daha düşük yüzey alanına sahip olmasının nedeni eş eksenli elektro döndürmede yağın PAN lifleri içerisine homojen bir şekilde yeterli miktarda dolmamasından kaynaklanmaktadır. Karbonize nanoliflerin SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi içi dolu olan çok sayıda nanolife rastlanmıştır. Bu içi dolu lifler, KNT yüzey alanının literatüre göre daha düşük değerde olmasını açıklamaktadır.

4.3 KNT'lerin FTIR Analizleri

FTIR ölçümlerinde molekülerdeki titreşimler dalga boyu ile absorbands ünitesine bağlı olarak bir desen verir. FTIR desenindeki piklerin ait olduğu dalga boyu her bir molekül veya atom için spesifiktir. Şekil 4.7'de karbonize edilen KNT'lerin (a) ve yağ ile işlevselleştirilen KNT'ün (b) FTIR grafiği verilmiştir.



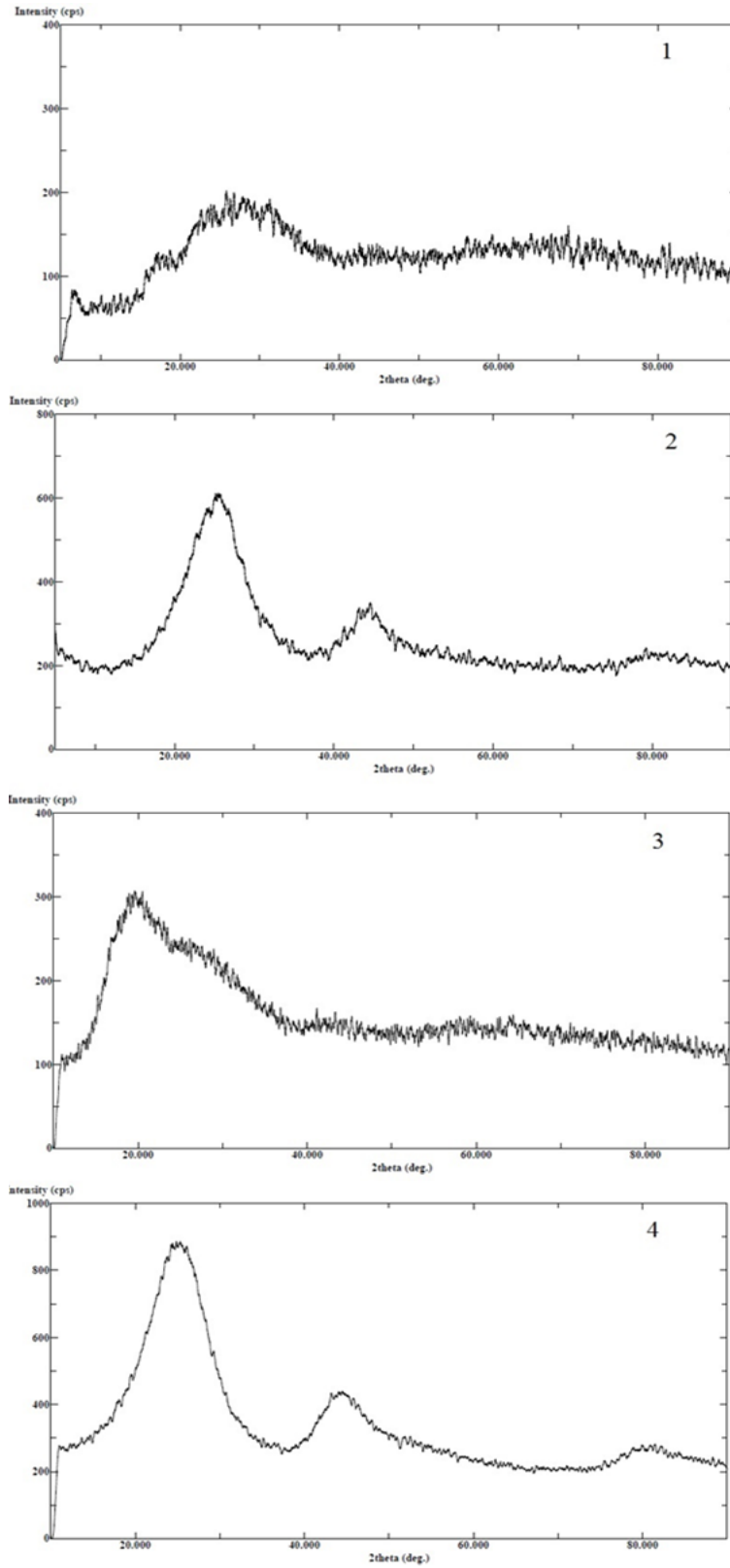
Şekil 4.7: KNT'lerin FTIR grafikleri.

Karbonize edilen PAN nanoliflerin (KNT) FTIR deseninde belirgin piklere rastlanmamıştır. KNT'lerin siyah renkte olmasından dolayı yüksek absobansa sahip olduğu ve belirgin olmayan piklerin bundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Arshad ve diğ., 2011). 2323 cm^{-1} ve 2655 cm^{-1} 'de görülen piklerin PAN yapısında bulunan alifatik gruplardan (CH , CH_2 ve CH_3) ve $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1560 cm^{-1} ve 1736 cm^{-1} pikleri ise amit grubu ve $\text{C}=\text{O}$ gerilmesini temsil etmektedir (Padmavathi ve Sangeetha, 2013). İşlevselleştirilen KNT'lerin FTIR deseninde 3000 cm^{-1} civarındaki geniş ve zayıf pik, ortam neminin emiliminden kaynaklı O-H gerilmesini temsil etmektedir (Bazargan ve diğ., 2009). 1370 cm^{-1} 'e kadar olan pikler $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$ ve $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ simetrik gerilmesine atanmış titreşimlerdir. Bu veriler, karbonizasyon işlemi ile siklizasyon ve polimerik ağ yapısı oluşumunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır (Du ve diğ., 2012). 1637 cm^{-1} ve 1737 cm^{-1} piklerinin, KNT yüzeyinin yağ ile işlevselleştirilmesi sırasında meydana gelen kısmi oksidasyondan ve güçlü hidrojen bağı bulunduran COOH grubundaki O-H gerilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ahmed ve diğ., 2013).

4.4 KNT ve Nanoliflerin XRD Analizleri

XRD analizinde önemli parametreler, x-ışınlarının geliş açısı (θ veya 2θ) ve piklerin şiddetidir. Piklerin şekli, şiddeti ve genişliği (açısal) karbon kaynağı PAN'ın maruz bırakıldığı ısı veya kimyasal işlemlerle yapısında meydana gelen değişikliklere göre değişmektedir. Bu işlemler PAN'ın kararlılığı ve kristal yapısını değiştirmektedir. Şekil 4.8'de KNT ve nanoliflerin XRD analizi grafikleri verilmiştir. Literatürde PAN tozunun XRD grafiğinde (deseninde) $17,6^\circ$ 'de yoğun ve $28,6^\circ$ 'de zayıf ve geniş bir pik verdiği belirtilmiştir. Aynı çalışmada elektro döndürme yöntemi ile elde edilen PAN nanoliflerin $17,5^\circ$ açısında başlayan geniş ve zayıf bir pik verdiği gözlenmiştir. Bu desen, PAN tozunun kristalliğinin elektro döndürme işlemi sonucunda azaldığını göstermektedir (Padmavathi ve Sangeetha, 2013). Bir başka çalışmada ise PAN nanoliflerinin $16,7^\circ$ 'de güçlü ve $29,34^\circ$ 'de zayıf bir pik verdiği belirtilmiştir (Wu ve diğ., 2012). Şekil 4.8.1'de elde ettiğimiz PAN nanoliflerinin yaklaşık 17° 'de zayıf bir pik verdiği ve 28° 'de düşük şiddetli (200) ve geniş bir pik verdiği görülmüştür. Şekil 4.8.3'de ise PAN/yağ nanoliflerinin 16° 'de eğim vermeye başlayarak, yaklaşık 19° 'de sivri ve şiddetli (300) bir pik verdiği görülmektedir. Bu kayma ile PAN kristal yapısının yağdan etkilendiği söylenebilir. Literatürde, sivri ve şiddetli piklerin düzenli

kristal yapıyı, geniş ve zayıf piklerin bulunması ise düzensiz amorf yapıyı temsil ettiği belirtilmiştir (Li ve diğ., 2012; Wang ve diğ., 2012). Bu durumda PAN/yağ nanoliflerinde görülen pik şiddetindeki artış (300) ve sivrilmenin, PAN nanoliflerine kıyasla daha düzenli yapıda olduğunu temsil ettiği söylenebilir. Sonuç olarak elde edilen XRD desenlerine göre, PAN nanoliflerinin kristalografik düzlemde düzensiz amorf bir yapıda olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.8: KNT ve nanoliflerin XRD grafikleri. 1) PAN nanolifi, 2) Karbonize edilmiş PAN nanolifi, 3) PAN/yağ nanolifi, 4) Karbonize edilmiş PAN/yağ nanolifleri (KNT).

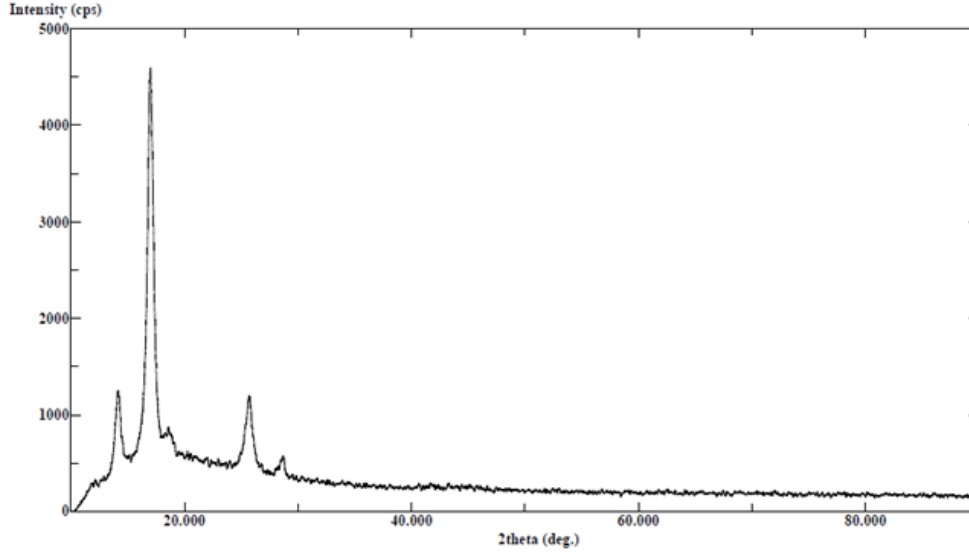
KNT eldesi için PAN nanoliflerinin pirolizi için ilk aşama stabilizasyondur. Literatürde farklı sıcaklık/süre parametrelerinde stabilizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 250 °C’de 1 saat ve 280 °C’de 1-3 saat arası ısıl işleme maruz bırakılan PAN nanoliflerinin XRD grafiklerinde farklı desenler gözlenmiştir. Örneğin, 250 °C’de 1 saat stabilize edilen nanoliflerde büyük bir değişim gözlenmezken, 280 °C’ye maruz bırakılan nanoliflerin XRD pik şiddetinde süreye bağlı olarak düşme gözlenmiş hatta pikler yok olmuştur. Piklerin kaybolmasının, PAN kristal yapının tamamen imha olduğunu gösterdiği belirtilmiştir. 250 °C stabilizasyon sıcaklığında 26,5°’de zayıf bir pik gözlenirken, 280 °C sıcaklığında aynı açıdaki pik daha şiddetli ancak geniş bir açıda görülmektedir. Bu oluşumun, stabilize edilen PAN nanoliflerde merdiven gibi polimerik ağ yapısının meydana geldiğini temsil ettiği öne sürülmüştür (Wu ve diğ., 2012). Bir başka çalışmada da, stabilizasyon işleminden önce PAN nanoliflerinde 17° ve 29°’de görülen piklerin stabilizasyon işlemi ile tamamen kaybolması ile 26,5°’de yeni, zayıf ve geniş bir pikin meydana geldiği gözlenmiştir. Bu oluşumun, PAN yapısında merdiven gibi polimerik ağ yapısı meydana getirmek üzere moleküllerde siklizasyon (kapak zincir reaksiyonu) oluşumunu desteklediği belirtilmiştir (Padmavathi ve Sangeetha, 2013).

PAN nanoliflerinin 1000°C sıcaklıkta yakma işlemi ile 26,5° açısında şiddetli ve sivri pik verdiği bilinmektedir. Bu değer kristalografik düzlemde grafit kristalitlerine atanmış değerdir (Zhou ve diğ., 2009; Mittal ve diğ., 1997; Yuan ve diğ., 2011; Wu ve diğ., 2012).

Şekil 4.8.2 ve Şekil 4.8.4’de karbonize edilen nanoliflerin XRD deseni görülmektedir. 26°’de şiddetli ve sivri bir pik bulunurken, yaklaşık 44°’de geniş ve zayıf bir gözlenmektedir. Bu XRD deseni literatürle örtüşür nitelikte olup şiddetli pik grafit kristallerini tanımlarken, geniş ve zayıf pik turbostratik grafit yapısından kaynaklanmaktadır ve grafit yapılarının temel kristalografik düzlemini ifade etmektedir (Kim ve diğ., 2005; Park ve diğ., 2009). Karbonize edilen liflerin açısıl değerinin atanan grafit yapısı ile birebir değerde olması, elektro döndürme sırasında kullanılan yağın yakma sırasında tamamen uzaklaştığını, XRD deseninde kaymaya neden olmadığı ve KNT’ün kristal yapısında değişiklik yaratmadığı şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca, pik şiddetinin 900’e kadar çıkması, KNT’lerin nanoliflerden çok daha düzenli bir kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Ek olarak, KNT’lerin daha sonra farklı bileşikler ile işlevselleştirilmesi işleminde XRD deseninde pik

şiddetinde azalmaya neden olduğu ve dolayısıyla KNT'nün kristalimsi yapısının negatif yönde etkilendiği de literatürde bildirilmiştir (Padmavathi ve Sangeetha, 2013).

Son olarak, yağ ile işlevselleştirilen KNT'lerin XRD garfı Şekil 4.9'de verilmiştir.



Şekil 4.9: İşlevselleştirilen KNT'lerin XRD grafiği.

PAN/yağ nanoliflerinin 19° civarında pik verdiği daha önce belirtilmişti. Yağ ile işlevselleştirilen KNT'lerin de aynı açı değerinde yoğun ve sivri bir pik olduğu görülmektedir. Herhangi bir işlevselleştirme yapılmayan KNT'lerin pik şiddetine (900) kıyasla, işlevselleştirilen KNT'lerin pik şiddetinin büyük oranda artmış olması (4600) yağ moleküllerinin KNT yüzeyine bağlanması ve KNT'yi daha düzenli ve kararlı bir yapı haline getirmesi ile açıklanabilir. Buradan, yağ ile işlevselleştirme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiği açıkça görülmektedir. Kovalent bir etkileşimle bağlanan yağ moleküllerinin KNT yüzeyinde işlevsel grupların (-COOH, -OH) oluşmasını, hidrojen bağlar yaparak Van der Waals etkileşiminin azalmasını ve polar çözücüler içerisinde kararlı bir dağılım gösterebileceğini teşvik ettiği belirtilmiştir (Ahmed ve diğ., 2013).

5. SONUÇLAR

KNT'ler geniş yüzey alanı, üstün mekanik ve elektriksel özellikleri ile son yıllarda çeşitli alanlarda dikkat çekmektedir. Gıda alanında ise KNT ile geliştirilen sensörler ilgi çekmektedir. Sensörler vasıtasıyla analitlerin algılanması daha hassas ve hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilir. Literatürde gıda alanında kullanılmak üzere geliştirilmiş çeşitli sensörler bulunmaktadır. Elektronik burun ve elektronik dil gibi sensörler ile gıda analizlerinin basit, etkin ve hızlı bir şekilde gerçekleştirildiği bilinmektedir. Ek olarak gıdaların taşımasının belirlenmesinde kullanılmak üzere geliştirilmiş sensörler de mevcuttur. Bu sensörlerde KNT'lerin kullanımı ile daha hassas ve hızlı bir algılama sağlanabilmektedir. Bu amaçla, KNT yüzeyi seçici özellikte maddeler ile işlevselleştirilmekte ve analitler algılanmaktadır.

Bu tez çalışmasında elektro döndürme yöntemi ile karbon nanolif ve bu nanoliflerden KNT eldesi gerçekleştirilmiştir. Bu metotla KNT eldesinde, elektro döndürme parametreleri ve KNT eldesi için piroliz aşaması kritik bir öneme sahiptir. İstenilen özelliklere sahip nanolif eldesi için bütün etkili parametrelerin detaylı bir şekilde araştırılması gerekmektedir. Eş eksenli elektro döndürme metodu ile elde edilen içi yağ dolgulu nanoliflerin eldesinin çeşitli parametreler ile denenmesi ve optimize edilmesi gerekmektedir. Piroliz işleminde ise nanoliflerin sıkıştırılarak fırına koyulmasının olumsuz sonuçlara neden olduğu düşünülmektedir. Lif yapısını bozmadan, düzlemsel bir yakma kabı içerisinde piroliz gerçekleştirildiğinde daha düzenli bir KNT yapısının elde edilebileceği düşünülmektedir. Ek olarak, elde edilen KNT'ler yağ ile işlevselleştirilmiştir. KNT çalışmalarında en önemli problemlerden birisi olan KNT'nin çözünme veya dağılma problemi, KNT'lerin işlevselleştirilmesi ile aşılabilmektedir. Bu çalışmada elde edilen yağ ile işlevselleştirilmiş KNT'nin etanol gibi polar bir çözücülerde dağılabildiği bilinmektedir (Ahmed ve diğ., 2013).

KNT'lerin gıda taşışlarının belirlenmesinde ve sensör uygulamalarında kullanılabileceği öngörülmektedir. Bu amaçla KNT'ler, analizi yapılacak maddeye göre işlevselleştirilmelidir. Son derece basit ve düşük maliyetle işlevselleştirilebilen KNT'ler çeşitli gıda analizleri ve taşışların tespit edilmesi için kullanılabilir. Hali

hazırda geliştirilmiş olan sensörlerin KNT'ler ile daha hasas ve hızlı bir şekilde algılama sağlayabileceği öngörülmektedir. Yaygın olarak üzerinde çalışılan gaz sensörleri, KNT'ler vasıtası ile geliştirilerek çok daha düşük konsantrasyondaki gazların tespit edilebilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca, saniyeler içerisinde yanıt alınabilen, şeffaf ve esnek sensörlerin geliştirilmesi ile oda sıcaklığında pratik bir şekilde tespit imkanı sağlamaktadır. Bu çalışmada başarılı bir şekilde gerçekleştirilen KNT eldesi ve KNT işlevselleştirilmesi ile sensör altyapısının oluşturulduğu düşünülmektedir.

Gıdalara yapılan tağşiş, taklit ve hileler ürünün kalitesini düşürerek haksız rekabete yol açmakla birlikte insan sağlığını da ciddi bir şekilde tehdit edebilmektedir. Gerek dünyada, gerekse Türkiye'de üretim yapan sayısız saygın kurum ve kuruluşlara karşı haksız rekabetin önlenmesi, toplumun sağlıklı ve kaliteli ürünleri bilinçli olarak tüketebilmesi için yasal olmayan üretimler engellenmelidir. Taklit ve tağşişlerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan modern teknikler kromatografik teknikler, spektroskopik teknikler ve nükleer manyetik rezonans teknikleridir. DNA temelli teknikler, enzim teknikleri ve ısı değişim teknikleri de yaygın olarak kullanılan diğer metotlardır. Hali hazırda kullanılan modern ve gelişmiş analitik cihazlara ek olarak bilimsel çalışmalarla geliştirilen pratik, hızlı ve güvenilir metotlar ile gıdalardaki hilelerin kolaylıkla tespit edilmesine ihtiyaç vardır. Son yıllarında en çok araştırma ve geliştirme yapılan konulardan biri olan KNT'ler ile elde edilen sensörlerin geliştirilmesi ile gıda endüstrisine katma değeri yüksek bir ürün sunulabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adu, C. K. W., Sumanasekera, G. U., Pradhan, B. K., Romero, H. E. ve Eklund, P. C.** (2001). Carbon nanotubes: A thermoelectric nano-nose. *Chemical Physics Letter*, 337, 31–35.
- Ahmed, D. S., Haider, A. J. ve Mohammad, M. R.** (2013). Comparesion of functionalization of multi walled carbon nanotubes treated by oil olive and nitric acid and their characterization. *Energy Procedia* 36, 1111-1118.
- Ahn, Y.C., Park, S.K., Kim, G.T., Hwang, Y.J., Lee, C.G., Shin, H.S.** (2006). Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. *Curr Appl Phys*, 6, 1030–1035.
- Akbulut, H.** (2006). Karbon Nanotüpler. Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, ss51.
- Alekseev, N. I., Arapov, O. V., Belozerov, I. M., Osipov, Y. G., Semenov, K. N., Polovtsev, S. V., Charykov, N. A. ve Izotova, S. G.** (2005). Formation of Carbon Nanostructures in Electrolytic Production of Alkali Metals, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78, 1944-1947.
- Aleshin, A. N.** (2006). Polymer nanofibers and nanotubes: Charge transport and device applications. *Advanced Materials*, 18, 17–27.
- Altay, F.** (2011). Elektro üretim yöntemiyle elde edilen nano liflerin özelliklerine etki eden faktörler. *Dünya Gıda*, 2, 74-78.
- Andrady, A. L.** (2008). *Science and technology of polymer nanofibers*. s389, Ed John Wiley & Sons, Inc, New Jersey.
- Arı, O., Gördün, A. R., Kaya, A., Coşkun, Ö. ve Kaya, İ.** (2012). Karbon Nanotüp Malzeme İle Tasarlanan Heliks Antenlerin Performans Parametrelerinin İncelenmesi. *SDU Teknik Bilimler Dergisi*, 2, 1-7.
- Arshad, S. N., Naraghi, M. ve Chasiotis, I.** (2011). Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile, *Carbon* 49, 1710.
- Arslan, T.** (2010). X-ışınları ve kullanım alanları, Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Orta Öğretim Fen Ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Fizik Eğitim Anabilim Dalı (Bitirme tezi), Ankara.
- Bajakova, J., Chaloupek, J., Lukas, D., ve Lacarin, M.,** (2011). “Drawing”- The production of individual nanofibers by experimental method. *Nanocon 2011 Third International Conference*, Brno, Czech Republic, EU. 21-23 Eylül.
- Bazargan, A. M., Fateminia, S. M. A., Ganji, M. E., Bahrevar, M. A.** (2009). Electrospinning preparation and characterization of cadmium oxide nanofibers. *Chemical Engineering Journal* 155, 523-527.

- Bazilevsky, A.V., Yarin, A.L. ve Megaridis, C. M.** (2007). Co-electrospinning of core-shell fibers using a single-nozzle technique. *Langmuir* 23, 2311-2314.
- Benady, M., Simon, J., Charles, D. ve Miles, G.** (1995). Fruit ripeness determination by electronic sensing of aromatic volatiles. *Transactions of the ASAE* 38, 251–257.
- Beullens, K., Meszaros, P., Vermeir, S., Kirsanov, D., Legin, A., Buysens, S., Cap, N., Nicolai, B. M. ve Lammertyn, J.** (2008). Analysis of tomato taste using two types of electronic tongues. *Sensors and Actuators B: Chemical* 131, 10–17.
- Bhardwaj, V. ve Kundu, S. C.** (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, 325–347.
- Bhushan, B.** (2004). Introduction of Carbon nanotubes, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Bölüm 3, 39-86. Berlin, Almanya.
- Boghossian, A. A., Zhang, J., Barone, P. W., Reuel, N. F., Kim, J. H., Heller, D. A., Ahn, J. H., Hilmer, A. J., Rwei, A., Arkalgud, J. R., Zhang, C. T. ve Strano, M. S.** (2011). Near-infrared fluorescent sensors based on single-walled carbon nanotubes for life sciences applications, *Chem Sus Chem* 4, 848–863.
- Bower, C., Rosen, R., Jin, L., Han, J. ve Zhou, O.** (1999). Deformation of carbon nanotubes in nanotube-polymer composites. *Applied Physics Letters*, 74, 3317–3319.
- Breuer, O ve Sundararaj, U.** (2004). Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites. *Polymer Composites*, 25, 630-641.
- Cenger, Y.** (2006). Nanoteknoloji ve karbon nano yapılar. Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, (Bitirme Tezi), Ankara.
- Chandra, B.** (2009). Synthesis and electronic transport in known chirality single wall carbon nanotubes. Columbia University, (doktora tezi), New York.
- Chen, D., Liu, T., Zhou, X., Tjiu, W. C. ve Hou, H.** (2009). Electrospinning fabrication of high strength and toughness polyimide nanofiber membranes containing multiwalled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 113, 9741–9748.
- Chen, J., Perebeinos, V., Freitag, M., Tsang, J., Fu, Q., Liu, J. ve Avouris, P.** (2005). Bright Infrared Emission from Electrically Induced Excitons in Carbon Nanotubes. *Science*, 310, 1171–1174.
- Çekirdek, P.** (2005). Voltametrik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, (Doktora tezi), Ankara.
- Laplazea, D., Berniera, P., Flamantb, G., Lebrunb, M., Brunellec, A. ve Della-Negrac, S.** (1996). Preparation of fullerenes using a solar furnace. *Synthetic Metals Volume* 77, 67–71.

- Das, S., Sivaramakrishna, A., Biswas, K. ve Goswami, B.** (2011). Performance study of a 'constant phase angle based' impedance sensor to detect milk adulteration. *Sensors and Actuators A* 167, 273–278.
- De Volder, M. F. L., Tawfick, S. H., Baughman, R. H. ve Hart, A. J.** (2013). Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*, 339, 535–539.
- Dersch, R., Greiner, A., ve Wendorff, J. H.** (2004). Polymer Nanofibers Prepared by Electrospinning. Ed Schwarz, J. A. ve Contescu, C. I. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology - Six Volume Set*, Marburg, Germany.
- Dias, L. A., Peres, A. M., Veloso, A. C. A., Reis, F. S., Vilas-Boas, M. ve Machado, A. A. S. C.** (2009). An electronic tongue taste evaluation: Identification of goat milk adulteration with bovine milk. *Sensors and Actuators B* 136, 209–217.
- Doğan, G., Şenol, F., Tayyar, A.E. ve Yaman, N.** (2005). Karbon nanotüpler. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 15, 135-138.
- Du, P., Song, L., Xiong, J., Li, N., Xi, Z., Wang, L., Jin, D., Guo, S. ve Yuan, Y.** (2012). Coaxial electrospun TiO₂/ZnO core-sheath nanofibers film: Novel structure for photoanode of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* 78, 392-397.
- Duncan, T. V.** (2011). Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 1–24.
- Esumi, K., Ishigami, M., Nakajima, A., Sawada, K. ve Honda, H.** (1996). Chemical treatment of carbon nanotubes. *Carbon*, 34, 279–81.
- Ettefaghi, E. I., Ahmadi, H., Rashidi, A., Nouralishahi, A. ve Mohtasebi, S. S.** (2013). Preparation and thermal properties of oil-based nanofluid from multi-walled carbon nanotubes and engine oil as nano-lubricant, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 46, 142–147.
- Fan, S., Chapline, M. G. ve Franklin, N. R., Tombler, T. W., Cassell, A. M. ve Dai, H.** (1999). Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science*, 283, 512–514.
- Farnworth, E. R., Mckellar, R. C., Chabot, D., Lapointe, S., Chicoine, M. ve Knight, K.P.** (2002). Use of an electronic nose to study the contribution of volatiles to orange juice flavor. *Journal of Food Quality*, 25, 569–576.
- Feng, L., Li, S., Li, H., Zhai, J., Song, Y., Jiang, L.** (2002). Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 1221–1223.
- Flegler, S. L., Heckman, J. W. ve Klomparens, K. L.** (1993). Scanning and transmission electron microscopy: an introduction, Oxford Univ. Press, ISBN #0-19-510751-9.

- Freitag, M., Martin, Y., Misewich, J. A., Martel, R. ve Avouris, P.** (2003). Photoconductivity of single carbon nanotubes. *Nano Letters* 3, 1067–1071.
- Frenot, A. ve Chronakis, I. S.** (2003). Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8, 64–75.
- Fu, G. D., Li, G. L., Neoh, K. G. ve Kang, E. T.** (2011). Hollow polymeric nanostructures-synthesis, morphology and function, *Progress in Polymer Science*, 36, 127–167.
- Garcia, M., Aleixandre, M., Gutierrez, J. ve Horrillo, M.** (2006). Electronic nose for wine discrimination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113, 911–916.
- Gobbi, E., Falasconi, M., Concina, I., Mantero, G., Bianchi, F., Mattarozzi, M., Musci, M. ve Sberveglieri, G.** (2010). Electronic nose and *Alicyclobacillus spp.* spoilage of fruit juices: an emerging diagnostic tool. *Food Control* 21, 1374–1382.
- Gogotsi, Y., Libera, J. A., Van Groos, A. F. K. ve Yoshimura, M.** (2000). Hydrothermal synthesis of carbon nanotubes, *International Symposium on Hydrothermal Reactions*, Kochi, Hindistan.
- Gomez, A. H., Wang, J., Hu, G. ve Pereira, A. G.** (2008). Monitoring storage shelf life of tomato using electronic nose technique. *Journal of Food Engineering* 85, 625–631.
- Gouma, P. I.** (2009). Electrospinning-A novel nanomanufacturing technique for hybrid nanofibers and their non-woven mats. Bölüm 4, s69-83, *Nanomaterials for Chemical Sensors and Biotechnology*, New York, ABD.
- Grobert, N.** (2007). Carbon nanotubes-becoming clean, *Materials Today* 10, 28-35.
- Grzelczak, M., Vermant, J., Furst, E. M. ve Liz-Marza, L. M.** (2010). Directed self-assembly of nanoparticles. *ACS Nano*, 4, 3591–3605.
- Gün, A. D., Demircan, B. ve Şevkan, A.** (2011). Mikroliflerin üretim yöntemleri, özellikleri ve kullanım alanları. *Tekstil ve Mühendis*, 83, 38-46.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E.** (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. 318, 162–163.
- Hamada, N., Sawada, S. ve Oshiyama, A.** (1992). New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68, 1579–1581.
- Han, D. ve Steckl, A. J.** (2013). Triaxial electrospun nanofiber membranes for controlled dual release of functional molecules. *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 8241–8245.
- Han, S. O., Son, W. K., Youk, J. H. ve Park, W. H.** (2008). Electrospinning of ultrafine cellulose fibers and fabrication of poly (butylene succinate) biocomposites reinforced by them. *Journal of Applied Polymer Science*. 10, 1954-1959.
- Hernandez, E., Goze, C. ve Rubio, A.** (1998). Elastic properties of C and B_xC_yN_z composite nanotubes. *Physical Review Letters*, 80, 4502-4506.

- Hong, X. ve Wang, J.** (2014). Detection of adulteration in cherry tomato juices based on electronic nose and tongue: Comparison of different data fusion approaches. *Journal of Food Engineering* 126, 89–97.
- Huang, J., Liu, Y. ve You, T.** (2010). Carbon nanofiber based electrochemical biosensors: A review. *Anal. Methods*, 2, 202–211.
- Huang, Z. M., Zhang, Y. Z. ve Ramakrishna, S. ve Lim, C. T.** (2004). Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers. *Polymer*, 45, 5361–5368.
- Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M. ve Ramakrishna, S.** (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 63, 2223–2253.
- Hunley, M. T. ve Long, T. E.** (2008). Electrospinning functional nanoscale fibers: a perspective for the future. *Polym Int*, 57, 385–389.
- Husmann, S., Nossol, E. ve Zarbin, A. J. G.** (2014). Carbon nanotube/prussian blue paste electrodes: Characterization and study of key parameters for application as sensors for determination of low concentration of hydrogen peroxide. *Sensors and Actuators B*, 192, 782–790.
- Iijima, S.** (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56–58.
- Iijima, S., Brabec, C., Maiti, A. ve Bernholc, J.** (1996). Structural flexibility of carbon nanotubes. *Journal of Chemical Physics*, 104, 2089–2092.
- Ipsen, R. ve Otte, J.** (2007). Self-assembly of partially hydrolysed α -lactalbumin. *Biotechnology Advances*, 25, 602–605.
- Itkis, M. E., Borondics, F., Yu, A. ve Haddon, R. C.** (2006). Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films. *Science*, 312, 413–416.
- Jiang, H. L., Fang, D. F., Hsiao, B. S., Chu, B. ve Chen, W. L.** (2004). Optimization and characterization of dextran membranes prepared by electrospinning. *Biomacromolecules* 5, 326–33.
- Karlshoj, K., Nielsen, P. V. ve Larsen, T. O.** (2007). Prediction of *Penicillium expansum* spoilage and patulin concentration in apples used for apple juice production by electronic nose analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 4289–4298.
- Kim, D. K., Park, S. H., Kim, B. C., Chin, B. D., Jo, S. M. ve Kim, D. Y.** (2005). Electrospun polyacrylonitrile-based carbon nanofibers and their hydrogen storages, *Macro-molecular Research* 13, 521–528.
- Kim, S., Kim, M., Kim, Y. K., Hwang, S. H. ve Lim, S. K.** (2014). Core-shell-structured carbon nanofiber-titanate nanotubes with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148–149, 170–176.
- Kong, Y., Yuan, J. ve Qiu, J.** (2012). Preparation and characterization of aligned carbon nanotubes/polylactic acid composite fibers, *Physica B*, 407; 2451–2457.
- Kriegel, C., Arrechi, A., Kit, K., McClements, D. J. ve Weiss, J.** (2008). Fabrication, functionalization and suplication of electrospun

biopolymer nanofibers. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48, 775-797.

- Küçükyıldırım, B. O. ve Akdoğan Eker, A.** (2012). Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları, *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 53, 34-44.
- Lai, Y. T., Kuo, J. C. ve Yang, Y. J.** (2014). (baskıda) A novel gas sensor using polymer-dispersed liquid crystal doped with carbon nanotubes. *Sensors and Actuators*, s6.
- Lee, H. J., Kang, W. S., Najeeb, C. K., Choi, B. S., Choi, S. W., Lee, H. J., Lee, S. S. ve Kim, J. H.** (2013a). A hydrogen gas sensor using single-walled carbon nanotube/Langmuir–Blodgett films decorated with palladium nanoparticles. *Sensors and Actuators B*, 188, 169-175.
- Lee, K., Scardaci, V., Kim, H. Y., Hallam, T., Nolan, H., Bolf, B. E., Maltbie, G. S., Abbott, J. E. ve Duesberg, G. S.** (2013b). Highly sensitive, transparent, and flexible gas sensors based on gold nanoparticle decorated carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B*, 188, 571– 575.
- Lee, Y. J., Shin, D. S., Kwon, O. W., Park, W. H., Choi, H. G., Lee, Y. R., Han, S. S., Noh, S. K. ve Lyoo, W. S.** (2007). Preparation of atactic poly (vinyl alcohol)/sodium alginate blend nanowebs by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1337-1342.
- Legin, A., Rudnitskaya, A., Vlasov, Y., Di Natale, C., Davide, F. ve D’Amico, A.** (1997). Tasting of beverages using an electronic tongue. *Sensors and Actuators B: Chemical* 44, 291–296.
- Li, C. ve Shi, G.** (2014). Carbon nanotube-based fluorescence sensors. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 19, 20-34.
- Li, J.** (2005). Carbon Nanotube Applications: Chemical and Physical Sensors. Bölüm 9, ss 213-233, Ed Meyyappan, M., *Carbon Nanotubes Science and Applications*, Massachusetts, USA.
- Li, J., Papadopoulos, C., Xu, J. M. ve Moskovits, M.** (1999). Highly ordered carbon nanotube arrays for electronics applications, *Applied Physics Letters*, 75, 367.
- Li, X., Qian, Q., Zheng, W., Wei, W., Liu, X., Xiao, L., Chen, Q., Chen, Y. ve Wang, F.** (2012). Preparation and characteristics of LaOCl nanotubes by coaxial electrospinning, *Materials Letters*, 80, 43–45.
- Liu H. C., Chen, Y. J., Lu, Y. C., Wu, C. L., Huang, W. C. ve Huang, J. T.** (2013). Monitoring apnea in the elderly by an electromechanical system with a carbon nanotube-based sensor, *International Journal of Gerontology*, 7, 147-151.
- Liu, B. ve Peng, L.** (2013). Facile formation of mixed phase porous TiO₂ nanotubes and enhanced visible-light photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 571, 145–152.
- Liu, J., Wang, S., Yang, J., Liao, J., Lu, M., Pan, H. ve An, L.** (2014). ZnCl₂ activated electrospun carbon nanofiber for capacitive desalination. *Desalination*, 344, 446–453.

- Liu, S., Shen, Q., Cao, Y., Gan, L., Wang, Z., Steigerwald, M. L. ve Guo, X.** (2010). Chemical functionalization of single-walled carbon nanotube field-effect transistors as switches and sensors. *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 1101–1116.
- Lu, J. P.** (1997). Elastic properties of single and multilayered nanotubes. *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, 58, 1649–52.
- Luo, Y., Nartker, S., Miller, H., Hochhalter, D., Wiederoder, M., Wiederoder, S., Settingington, E., Drzal, L. T., ve Alocilja, E. C.** (2010). Surface functionalization of electrospun nanofibers for detecting *E. coli* O157:H7 and BVDV cells in a direct-charge transfer biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 1612-1617.
- Luo, Z., Wang, S. ve Zhang, S.** (2011). Fabrication of self-assembling D-form peptide nanofiber scaffold d-EAK16 for rapid hemostasis. *Biomaterials*, 32, 2013-2020.
- Ma, C., Song, Y., Shi, J., Zhang, D., Zhong, M., Guo, Q. ve Liu, L.** (2012). Phenolic-based carbon nanofiber webs prepared by electrospinning for supercapacitors, *Materials Letters* 76 (2012) 211–214.
- Ma, P. C., Siddiqui, N. A., Marom, G. ve Kom, J. K.** (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites: Part A*, 41, 1345–1367.
- Ma, P. X., Zhang, R.** (1999). Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix. *J Biomed Mat Res*, 46, 60-72.
- Majeed, K., Jawaid, M., Hassan, A., Bakar, A. A., Abdul Khalil, H.P.S., Salema, A. A. ve Inuwa, I.** (2013). Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Materials and Design*, 46, 391–410.
- Malik, R., Alvarez, N., Haase, M., Ruff, B., Song, Y., Suberu, B., Shereen, D., Mast, D., Gilpin, A., Schulz, M. (ed) ve Shanov, V (ed).** (2014). Carbon nanotube sheet: processing, characterization and applications. Bölüm 15, 350-382. Ed Yin, Z. *Nanotube Superfiber Materials: Changing Engineering Design*, Waltham, USA.
- Mendoza, F., Hernandez, D. M., Makarov, V., Febus, E., Weiner, B. R. ve Morell, G.** (2014). Room temperature gas sensor based on tin dioxide-carbon nanotubes composite films. *Sensors and Actuators B*, 190, 227–233.
- Mintmire, J. W., Dunlap, B. I. ve White, C. T.** (1992). Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett*, 68, 631-634.
- Misewich J. A., Martel, R., Avouris, P., Tsang, J. C., Heinze, S. ve Tersoff, J.** (2003). Electrically Induced optical emission from a carbon nanotube FET. *Science*, 300, 783–786.
- Mittal, J., Bahl, O. P. ve Mathur, R. B.** (1997). Single step carbonization and graphitization of highly stabilized PAN fibers. *Carbon*, 35, 1196-1197.
- Mohanty, S. ve Misra, A.** (2014). Carbon nanotube based multifunctional flame sensor. *Sensors and Actuators B*, 192, 594– 600.

- Nataraj, S. K., Yang, K. S. ve Aminabhavi, T. M.** (2012). Polyacrylonitrile-based nanofibers-a state-of the art review. *Progress in Polymer Science*, 37, 487– 513.
- Noca, F., Xu, J., Koumoutsakos, P., Werder, T. ve Walther, J.** (2000). Nanoscale ears based on artificial stereocilia, The 140th Meeting of the Acoustical Society of America/NOISE-CON 2000, Newport Beach, California.
- Oshita, S., Shima, K., Haruta, T., Seo, Y., Kawagoe, Y., Nakayama, S., Takahara, H.** (2000). Discrimination of odors emanating from ‘La France’ pear by semiconducting polymer sensors. *Computers and Electronics in Agriculture*, 26, 209–216.
- Özdoğan, E., Demir, A. ve Seventekin, N.** (2006). Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 3, 159-168.
- Padmavathi, R. ve Sangeetha, D.** (2013). Synthesis and characterization of electrospun carbon nanofibersupported Pt catalyst for fuel cells. *Electrochimica Acta* 112, 1– 13.
- Palaniappan, A., Goh, W. H., Fam, D. V. H., Rajaseger, G., Chan, C. E. Z., Hanson, B. J., Moochhala, S. M., Mhaisalkar, S. G. ve Liedberg, B.** (2013). Label-free electronic detection of bio-toxins using aligned carbon nanotubes. *Biosensors and Bioelectronics*, 43, 143–147.
- Park, J. H., Ju, Y. W., Park, S. H., Jung, H. R., Yang, K. S. ve Lee, W. J.** (2009). Effects of electro-spun polyacrylonitrile-based carbon nanofibers as catalyst support in PEMFC. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, 1229.
- Park, S. H., Jung, H. R. ve Lee, W. J.** (2013). Hollow activated carbon nanofibers prepared by electrospinning as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 102, 423– 428.
- Parra, V., Arrieta, A .A., Fernandez-Escudero, J. A., Rodriguez-Mendez, M. L. ve De Saja, J. A.** (2006). Electronic tongue based on chemically modified electrodes and voltammetry for the detection of adulterations in wines. *Sensors and Actuators B: Chemical* 118, 1, 448–453.
- Pawlowski, K. J., Barnes, C. P., Boland, E. D., Wnek, G. E. ve Bowlin, G. L.** (2004). Biomedical nanoscience: electrospinning basic concepts, applications, and classroom demonstration. *Mater Res Soc Symp Proc*, 827, 17–28.
- Peresin, M. S., Habibi, Y., Vesterinen, A. H., Rojas, O. J., Pawlak, J. J. ve Seppala, J. V.** (2010). Effect of moisture on electrospun nanofiber composites of poly (vinyl alcohol) and cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules*, 11, 2471–2477.
- Ping, J., Wang, Y., Wu, J., Ying, Y. ve Ji, F.** (2012). Determination of ascorbic acid levels in food samples by using an ionic liquid–carbon nanotube composite electrode. *Food Chemistry*, 135, 362–367.
- Reinhard, H., Sager, F. ve Zoller, O.** (2008). Citrus juice classification by SPME-GC–MS and electronic nose measurements. *LWT-Food Science and Technology*, 41, 1906–1912.

- Rocco, M. C.** (2007). National nanotechnology initiative - past, present, future. *National Science Foundation and National Nanotechnology Initiative, Handbook on Nanoscience, Engineering and Technology*, 2. Basım, Taylor and Francis, s3.1-3.26.
- Rosic, R., Pelipenko, J., Kocbek, P., Baumgartner, S., Bester-Rogac, M. ve Kristl, J.** (2012). The role of rheology of polymer solutions in predicting nanofiber formation by electrospinning. *European Polymer Journal*, 48, 1374–1384.
- Saevels, S., Lammertyn, J., Berna, A. Z., Veraverbeke, E. A., Di Natale, C., Nicolai, B. M.** (2003). Electronic nose as a non-destructive tool to evaluate the optimal harvest date of apples. *Postharvest Biology and Technology*, 30, 3–14.
- Şafak, Ş.** (2012). Tekstilde nanolifler, kullanım alanları ve nanolif üretim yöntemleri. Uludağ Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bursa.
- Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G. ve Dresselhaus, M. S.** (1992). Electronic structure of graphene tubules based on C60. *Phys. Rev. B*, 46, 1804-1811.
- Sham, M. L. ve Kim, J. K.** (2006). Surface functionalities of multi-wall carbon nanotubes after UV/ozone and TETA treatments. *Carbon*, 44, 768–77.
- Shimoni, G., Levi, C. S., Tal, S. L. ve Lesmes, U.** (2013). Emulsions stabilization by lactoferrin nano-particles under in vitro digestion conditions. *Food Hydrocolloids*, 33, 264-272.
- Singh, C., Srivastava, S., Ali, M. A., Gupta, T. K., Sumana, G., Srivastava, A., Mathur, R. B. ve Malhotra, B. D.** (2013). Carboxylated multiwalled carbon nanotubes based biosensor for aflatoxin detection. *Sensors and Actuators B*, 185, 258– 264.
- Smitherman, D. V.** (2000). Space elevators: an advanced earth-space infrastructure for the new millennium. NASA, Marshall Space Flight Center, Huntsville, Alabama, s47.
- Sözer, N. ve Kokini, J. L.** (2008). Nanotechnology and its applications in the food sector. *Trends in Biotechnology*, 27, 82-89.
- Sözer, N. ve Kokini, J. L.** (2012). The Applications of Nanotechnology. s. 145-170. Pico Y (ed), *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications*, Academic Press, Oxford, İngiltere.
- Star, A., Lu, Y., Bradley, K. ve Gruner, G.** (2004). Nanotube optoelectronic memory devices. *Nano Letters*, 4, 1587–1591.
- Sung, Y. K., Ahn, B. W. ve Kang, T. J.** (2012). Magnetic nanofibers with core (Fe₃O₄ nanoparticle suspension)/sheath (poly ethylene terephthalate) structure fabricated by coaxial electrospinning. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 916–922.
- Süpüren, G., Kanat, Z. E., Çay, A., Kırıcı, T., Gülümser, T. ve Tarakçıoğlu, I.** (2007). Nanolifler. *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi*, 1, 83-89.
- Sweileh, J. A., Misef, K. Y., El-Sheikh, A. H. ve Sunjuk, M. S.** (2014). Development of a new method for determination of aluminum (Al) in Jordanian foods

and drinks: Solid phase extraction and adsorption of Al^{3+} -D-mannitol on carbon nanotubes. *Journal of Food Composition and Analysis*, 33, 6–13.

- Tarhan, Ö., Gökmen, V. ve Harsa, Ş.** (2010). Nanoteknolojinin gıda bilim ve teknolojisi alanındaki uygulamaları. *GIDA*, 35, 219-225.
- Thostenson, E. T., Ren, Z. ve Chou, T. V.** (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, 61, 1899–1912.
- Tian, X., Wang, J. ve Cui, S.** (2013). Analysis of pork adulteration in minced mutton using electronic nose of metal oxide sensors. *Journal of Food Engineering*, 119, 744–749.
- Tsai, W. L., Chien, Y. S., Yang, P. Y., Lee, I. C., Wang, K. Y. ve Cheng, H. C.** (2013). Laser-unzipped carbon nanotube based glucose sensor for separated structure of enzyme modified field effect transistor. *Sensors and Actuators A*, 204, 31– 36.
- Tucker, N., Stanger, J. J., Staiger, M. P., Razzaq, H., Hoffman, K.** (2012). The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, Özel Sayı Temmuz, 63-73.
- Turner, C., Rudnitskaya, A. ve Legin, A.** (2003). Monitoring batch fermentations with an electronic tongue. *Journal of Biotechnology*, 103, 87–91.
- Wang, G., Pan, C., Wang, L., Dong, Q., Yu, C., Zhao, Z. ve Qiu, J.** (2012). Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization, *Electrochimica Acta*, 69, 65– 70.
- Wang, J.** (2005). Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: a review, *Electroanalysis*, 17, 7–14.
- Wang, J. G., Yang, Y., Huang, Z. H. ve Kang, F.** (2013). A high-performance asymmetric supercapacitor based on carbon and carbon-MnO₂ nanofiber electrodes. *Carbon*, 61, 190-199.
- Wang, Q. ve Arash, B.** (2014). A review on applications of carbon nanotubes and graphenes as nano-resonator sensors. *Computational Materials Science*, 82, 350–360.
- Wei, L., Lu, D., Wang, J., Wei, H., Zhao, J., Geng, H. ve Zhang, Y.** (2014). Highly sensitive detection of trinitrotoluene in water by chemiresistive sensor based on noncovalently amino functionalized single-walled carbon nanotube. *Sensors and Actuators B*, 190, 529– 534.
- White, S.** (2004). Electrospinning carbon fibers for multiscale fuel cell support electrodes. *Technote*, s4.
- Wilson, A. D. ve Baietto, M.** (2009). Applications and advances in electronic-nose technologies, *Sensors*, 9, 5099-5148.
- Wong, E.W., Sheehan, P.E., Lieber, C.M.** (1997). Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277, 1971–1975.

- Wong, V. T. S. ve Li, W. J.** (2003). Micro electro mechanical systems. MEMS-03 Kyoto, IEEE The Sixteenth Annual International Conference, Japonya.
- Wongchoosuk, C, Wisitsoraat, A., Tuantranont, A. ve Kerdcharoen, T.** (2010). Portable electronic nose based on carbon nanotube-SnO₂ gas sensors and its application for detection of methanol contamination in whiskeys. *Sensors and Actuators B*, 147, 392–399.
- Wood, J. R., Frogley, M. D., Meurs, E. R., Prins, A. D., Peijs, T., Dunstan, D. J. ve Wagner, H. D.** (1999). Mechanical response of carbon nanotubes under molecular and macroscopic pressures. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 10388-10392.
- Wu, M., Wang, Q., Kaina, L., Wu, Y. ve Liu, H.** (2012). Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1511-1519.
- Yalçın, B. ve Ötleş, S.** (2010). Nanobiyosensörler ve gıda interaksiyonları, *Dünya Gıda Dergisi*, Ağustos.
- Yang, M., Kostov, Y. ve Rasooly, A.** (2008). Carbon nanotubes based optical immunodetection of *Staphylococcal Enterotoxin B (SEB)* in food. *International Journal of Food Microbiology*, 127, 78–83.
- Yu, D. G., Williams, G. R., Gao, L. D., Bligh, S. W. A., Yang, J. H. ve Wang, X.** (2012). Coaxial electrospinning with sodium dodecylbenzene sulfonate solution for high quality polyacrylonitrile nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 396, 161– 168.
- Yu, R., Chen, L., Liu, Q., Lin, J., Tan, K. L., Ng, S. C., Chan, H. S. O., Xu, G. Q. ve Hor, T.S.A.** (1998). Platinum deposition on carbon nanotubes via chemical modification. *Chem Mater*, 10, 718–22.
- Yuan, J., Marquez, A.G., Reinacher, J., Giordano, C., Janek, J. ve Antonietti, M.** (2011). Nitrogen doped carbon fibers and membranes by carbonization of electrospun poly (ionic liquid)s. *Polym Chem*, 2, 1654-1657.
- Zhang, H., Chang, M., Wang, J. ve Ye, S.** (2008). Evaluation of peach quality indices using an electronic nose by MLR, QPST and BP network. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134, 332–338.
- Zhang, R., Zhang, Y. ve Wei, F.** (2014a). Synthesis and properties of ultralong carbon nanotubes. ss. 87-130. Eds Schulz, M.J., Shanov, V. N. ve Yin, Z., *Nanotube Superfiber Materials*, Massachusetts, ABD.
- Zhang, W., Zhang, X., Zhang, L. ve Chen, G.** (2014b). Fabrication of carbon nanotube-nickel nanoparticle hybrid paste electrodes for electrochemical sensing of carbohydrates. *Sensors and Actuators B*, 192, 459– 466.
- Zhao, J., Zhang, Y., Wu, K., Chen, J. ve Zhou, Y.** (2011). Electrochemical sensor for hazardous food colourant quinolone yellow based on carbon nanotube-modified electrode. *Food Chemistry*, 128, 569–572.
- Zhou, Z., Lai, C., Zhang, L., Qian, Y., Hou, H., Reneker, D. H. ve Fong, H.** (2009). Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their

microstructural, electrical, and mechanical properties. *Polymer*, 50, 2999-3006.

- Adidas**, (2008). Lone star spike, *nanotechproject.org*. Alındığı tarih: 21.04.2014, adres: <http://www.nanotechproject.org/cpi/products/lone-star-spike/> .
- Beşergil, B.** (t.y.1) Raman Spektroskopisi: IR ve Raman Spektrumlar, Enstrümantal analiz E-makaleleri, *bayar.edu*. Alındığı tarih: 18.04.2014, adres: <http://www.bayar.edu.tr/besergil/>
- Beşergil, B.** (t.y.2). X - Işını Spektroskopisi: Enstrümantal Analiz, Radyokimyasal Yöntemler, *bayar.edu*. Alındığı Tarih: 21.04.2014, adres: <http://www.bayar.edu.tr/besergil/>
- Çıracı, S.** (2010). Nanoteknoloji. Bilkent Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü, *academia.edu*. Alındığı tarih: 22.04.2014, adres: <http://www.academia.edu/>
- Dahiya, A., Kamath, M. G. ve Hegde, R. R.** (2004). Melt blown technology, *enr.utk.edu*. Alındığı Tarih: 11.02.2014, adres: <http://www.enr.utk.edu/mse/>
- Elibol, K.** (2008). Karbon nanotüplere giriş, *kuark.org*. Alındığı tarih: 03.03.2014, adres: <http://www.kuark.org/>
- Grove-Rasmussen, K. ve Jorgensen, T.** (2000). Electrical properties of carbon nanotubes, *nbi.dk*. Alındığı Tarih: 21.01.2014, adres: <http://www.nbi.dk/>
- Leddy, N.** (2012). Surface area and porosity, *cma.tcd.ie*. Alındığı Tarih: 27.04.2014, adres: <http://cma.tcd.ie/misc/>
- Musso, S.** (2011). From fullerenes to graphene passing through carbon nanotubes: Synthesis, properties and applications of quasi-new allotropes of carbon. Alındığı tarih: 21.04.2014, adres: <http://old.chemeng.ntua.gr>
- Özgüz, V.** (t.y). Türkiyede nanoteknoloji araştırma ve geliştirme. Sabancı Üniversitesi Ar-ge Merkezi, *sp.k12.tr*. Alındığı Tarih: 21.04.2014, adres: <http://www.sp.k12.tr/IMG/>
- The Nobel Prize in Chemistry**, (1996). *Nobelprize.org*. Alındığı Tarih: 21.04.2014, adres: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/
- The Nobel Prize in Physics**, (2010). *Nobelprize.org*. Alındığı Tarih: 21.04.2014, adres: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/
- Tübitak**, (2012). *Tubitak.gov*. Alındığı Tarih: 21.04.2014, adres: http://www.tubitak.gov.tr/sites/default/files/content_files/iletisim/eder gi/S128_dosyalar/assets/basic-html/page35.html
- Ulutaş, E., Soysal, B., Başar, B., İvedi, İ., Gülgün, Y. ve Yılmaz, P.** (t.y). Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), *kisi.deu.edu.tr*. Alındığı tarih: 01.05.2014, adres: <http://kisi.deu.edu.tr/umit.erdogan/TEM.pdf>
- Uslu, İ.** (t.y). Kristaller ve X-ışını kırınım yöntemi, *Academia*. Alındığı Tarih: 18.04.2014, adres: <http://www.academia.edu/>

- Url-1** <<http://merlab.metu.edu.tr/yuksek-cozunurluklu-transmisyon-elektron-mikroskobu-rtem>>, alındığı tarih: 01.05.2014.
- Url-2** < <http://www.acikders.org.tr/course/view.php?id=49> >, alındığı tarih: 01.05.2014.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Merve YILMAZER

Doğum Yeri ve Tarihi: Osmaniye 29.08.1988

Adres: Mecidiyeköy/Şişli

E-Posta: yilmazermelve@hotmail.com

Lisans: Pamukkale Üniversitesi



Yayın ve Patent Listesi:

Yilmazer, M. ve Altay, F., 2014. Gıda ambalajlarında nanoteknolojik uygulamalar ve faz değişim materyalleri. *Gıda Dergisi*. (Sunuldu)

Yilmazer, M. ve Altay, F., 2014. The effect of nanofibers containing lactalbumin on syneresis in yoghurt and yoghurt drink (ayran). *Journal of Dairy Research*. (Sunuldu)