

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN ELEKTRONİK YAPILARINA
GÖRE AYRILMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Rüya ATLIBATUR

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN ELEKTRONİK YAPILARINA
GÖRE AYRILMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Rüya ATLIBATUR
(509141027)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yeşim GÜRSEL
Eş Danışman: Prof. Dr. Nilgün YAVUZ**

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509141027 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Rüya ATLIBATUR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN ELEKTRONİK YAPILARINA GÖRE AYRILMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Yeşim GÜRSEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof.Dr. Nilgün YAVUZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL**
İstanbul Teknik Üniversitesi – Fen Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi – Fen Edebiyat Fakültesi

Doç. Dr. Mustafa OKUTAN
Yıldız Teknik Üniversitesi – Fen Edebiyat Fakültesi

Teslim Tarihi : **2 Mayıs 2016**
Savunma Tarihi : **8 Haziran 2016**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisini ve tecrübesini esirgemeyen, desteğini her zaman yanımda hissettiğim değerli danışmanım Prof. Dr. Yeşim Hepuzer'e emeklerinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımdaki önemli katkıları ve meslek yaşamı konusundaki deneyimleri ile bana ışık tutan değerli eş danışmanım Prof. Dr. Nilgün YAVUZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın başından beri beraber çalıştığım, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve çalışmalarım boyunca bana destek olan arkadaşım Fereşteh Ordokhani'ye, çalışmalarım süresince santrifüj işlemlerinin gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen İTÜ Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü Uzm. Levent Üge'ye, laboratuvarında sentezlenen maddeyi deneysel çalışmalarımda kullanmam için benimle paylaşan ve verdiği fikirlerle farklı bakış açıları kazanmamı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Bahire Filiz Şenkal'a teşekkürlerimi sunarım.

Anlayışını, sevgisini, özverisini ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyen, bana olan inançlarını yitirmeden her zaman yanımda duran, hayattaki en büyük destekçilerim olan aileme kalpten teşekkür ederim.

Haziran 2016

Rüya Atlıatur
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
SEMBOLLER.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY.....	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KARBON NANOTÜPLER	3
2.1 Karbon Nanotüplerin Yapıları ve Sınıflandırılması.....	3
2.2 Karbon Nanotüplerin Özellikleri	5
2.2.1 Mekanik özellikler	5
2.2.2 Elektronik özellikler.....	6
2.2.3 Optik özellikler.....	7
2.2.4 Isıl özellikler.....	8
2.3 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri	9
2.3.1 Ark boşalım yöntemi.....	10
2.3.2 Lazerle Aşındırma	11
2.3.3 Kimyasal buhar birikimi	12
2.4 Karbon Nanotüplerin Uygulamaları.....	14
3. TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN AYRILMASI	17
3.1 Fiziksel Ayırma Yöntemleri.....	17
3.1.1 Elektroforez.....	17
3.1.2 Ultrasantrifüj	18
3.2 Kimyasal Ayırma Yöntemleri.....	21
3.2.1 Seçici Reaksiyon	21
3.2.2 Seçici Çözünürleştirme	23
3.2.3 Kromatografi	27
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri	31
3.3.1 Ultraviyole Görünür ve Yakın İnfrared (UV-vis-NIR) Absorpsiyon Spektroskopisi	31
3.3.2 Raman Spektroskopisi.....	36
3.3.2.1 Radyal Soluklanma Modu (Radial Breathing Mode - RBM)	39
3.3.2.2 G-Bandı	40
3.3.2.3 D Bandı	42
3.3.3 Fotolüminesans Spektroskopisi.....	42
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
4.1 Kullanılan kimyasallar	47
4.2 Kullanılan cihazlar	47

4.3 TDKNT Sentezi.....	47
4.4 TDKNT'lerin elektronik özelliklerine göre ayrılması	48
4.4.1 Dispersiyon.....	49
4.4.2 Kromatografi	50
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	53
5.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Dispersiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	53
5.1.1 Optik absorpsiyon spektroskopi sonuçlarının değerlendirilmesi	55
5.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Elektronik Özelliklerine Göre Ayrılması	56
5.2.1 Optik absorpsiyon spektroskopi sonuçlarının değerlendirilmesi	57
5.2.2 Raman spektroskopi sonuçlarının değerlendirilmesi	60
5.3 Genel Sonuçlar	62
ÖZGEÇMİŞ	73

KISALTMALAR

CS-A	: Kondroitin sülfat
ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
DOC	: Sodyum deoksikolat
Fe(CO)₅	: Demir pentakarbonil
HiPco	: Yüksek basınçlı karbon monoksit
PEG	: Poli etilen glikol
SC	: Sodyum kolat
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
TDKNT	: Tek duvarlı duvarlı karbon nanotüp
UV-vis-NIR	: Ultraviyole Görünür ve Yakın İnfrared

SEMBOLLER

F	: Kuvvet
A₀	: Dik kesit alanı
L₀	: Uzunluk
ΔL	: Uzunluk değişimi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Karbon Nanotüplerin Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması	6
Çizelge 2.2 : TDKNT'lerin moleküler dinamik simülasyon ölçümü sonucu ısıl iletkenliklerinin kiralite, uzunluk ve çapa bağlı karşılaştırılması	9

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Karbon yapılarının çeşitli formları	3
Şekil 2.2 : a) Fulleren b) Grafen c) TDKNT d) ÇDKNT	4
Şekil 2.3 : Hekzagonal örgü düzlemi; C_h kiral vector, T öteleme vektörü, θ kiralite açısı. Mavi zikzak, kırmızı koltuk formları (A). Koltuk, zikzak ve kiral yapıların örneklendirilmiş gösterimi (B).....	4
Şekil 2.4 : 0-3 boyutlu malzemelerin olası elektronik durum yoğunluklarının şematik gösterimi	7
Şekil 2.5 : Kataura diyagramı	8
Şekil 2.6 : Ark boşalım reaktörünün şematik gösterimi	10
Şekil 2.7 : Lazerle aşındırma sisteminin şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.8 : Kimyasal buhar birikimi yönteminde kullanılan farklı tipteki fırın sistemlerinin şematik görünümü	12
Şekil 2.9 : A) Akışkan yatak reaktörünün B) Sabit yataklı reaktörün şematik görünümü	13
Şekil 2.10 : Seri ya da paralel bağlanan güneş pillerinin dizi haline getirilişinin şematik gösterimi	15
Şekil 2.11 : Farklı konsantrasyonlarda (1M, 3M ve 5M) çeşitli amin çözeltileri kullanılarak TDKNT'ler ile hazırlanan imce filmlerin HCl muamelesi sonrası geçirgenlik-direnç grafiği.....	15
Şekil 2.12 : TDKNT'nin aktif tabaka, hol taşıyıcı tabaka ve her iki tabakada bulunmasının fotovoltaiik parametreler üzerine etkisi.....	16
Şekil 3.1 : Elektroforez cihazı, farklı dispersant sisitemleri kullanılarak elde edilen metalik ve yarı iletken KNT'lerin absorpsiyon (a) ve Raman spektrumları (b)	17
Şekil 3.2 : Ultrasantrifüjcihazı a) Yüzey aktif madde ile etkileşen TDKNT 'ler, üç farklı TDKNT'lerin kiral vektör ve çap değerleri. b) Dört ayrı zaman diliminde ultrasantrifüj tekniği ile işleme tabi tutulan TDKNT'lerin şematik görünümü	19
Şekil 3.3 : SDS/SC sistemi ile 1.6 nm çapındaki yarı iletken TDKNT'lerin ultrasantrifüj öncesi ve sonrası görüntüleri ile absorbans spektrumları (A) SC/NaCl sistemi ile 1.4 nm çapındaki yarı iletken TDKNT'lerin ultrasantrifüj öncesi ve sonrası görüntüleri ile absorbans spektrumları	20
Şekil 3.4 : Farklı konsantrasyonlardaki NaCl'nin ayırma verimine etkisi.....	21
Şekil 3.5 : Askorbat 4-nitrobenzendiazoeter reaksiyon şeması (kırmızı renk, atomların öncelik sırasını, mor ve yeşil renk ise Z ve E konfigürasyonlarını göstermektedir)	22
Şekil 3.6 : (1) bileşiğinin kimyasal yapısı.....	22
Şekil 3.7 : Yarı iletken TDKNT'lerin metalik TDKNT'lerden ayrılma stratejisinin şematik gösterimi	23

Şekil 3.8 : Kiral seçicilik gösteren floren tabanlı polimer örnekleri	24
Şekil 3.9 : Azometin polimerleri ile elde edilen yarı iletken TDKNT'lerin çapa bağlı seçici çözünürleştirme sonucu ayrılması.....	25
Şekil 3.10 : a) Tersinir sıklık peptit modeli b) Fonksiyonel gruplar (Yeşil C, beyaz H, mavi N, kırmızı O, sarı S, pembe TDKNT) ve boyutları verilen örnek nanotüpler.....	25
Şekil 3.11 : a) Konjuge polimer (PF-PD) b) Ayırma döngüsü c) PF-PD'nin sentezi	26
Şekil 3.12 : Sol tarafta gösterilen iki fazlı sistemin bileşenleri, sağ tarafta gösterilen üst faz (PEG bileşiğince zengin kısım) ve alt faza (dekstran bileşiğince zengin kısım) ait absorpsiyon spektrumları, aşağıda ise kiraliteyi belirlemede kullanılan ayırma faktörünün floresans spektroskopisi sonucu oluşan (n,m) türleri	27
Şekil 3.13 : Jel kromatografisi sonucu dört farklı TDKNT türü ile üç ayrı sıcaklık değeri kullanılarak elde edilen alt ve üst fraksiyonlar	29
Şekil 3.14 : Kromatografi yöntemiyle HiPco TDKNT'lerin sefakril 200 jel ortamında ve % 1 SDS çözeltisinde pH'ya göre ayrılma işlemleri.....	30
Şekil 3.15 : % 2 SDS ve % 2 SDS + % 0.3 SC ile yapılan kromatografi sonucu on kolondan elde edilen fraksiyonlar ve absorbans spektrumları	31
Şekil 3.16 : DOS'de görülen Van Hove tekillikleri ile metalik ve yarı iletken TDKNT'lerin.....	32
Şekil 3.17 : Absorpsiyon spektrumları SDS-D ₂ O çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir. A ve B numuneleri ultrasonikasyon ve ultrasantrifüj işlemleri uygulanarak (A'nın üretiminde daha yüksek basınç kullanılmış), C numunesi poli vinilpirolidon (PVP) eklenerek, D numunesi ise santrifüj yapılmadan hazırlanmıştır.....	33
Şekil 3.18 : 13 farklı (n,m) türünün optik absorpsiyon spektrumu.....	34
Şekil 3.19 : Kataura Diyagramı kullanılarak oluşturulan, farklı tür TDKNT'lerin deneysel çalışmalar sonucu elde edilen çapa bağlı enerji diyagramı	35
Şekil 3.20 : Lambert-Beer Kanununun Şematik Gösterimi	35
Şekil 3.21 : Rayleigh, ve Raman saçılmalarındaki enerji düzeyleri	36
Şekil 3.22 : TDKNT'lerin Stokes saçılmalarının DOS'de gösterimi	37
Şekil 3.23 : a) dispers edilen b) yığın halinde HiPco TDKNT'lerin 785 nm'de ölçülen Raman spektrumları.....	39
Şekil 3.24 : Raman Spektrum Haritası.....	40
Şekil 3.25 : Grafit ve TDKNT'lerin G bandına ait pikleri.....	41
Şekil 3.26 : TDKNT'lerin floresansının DOS'de şematik gösterimi.....	43
Şekil 3.27 : A) SDS/D ₂ O çözeltisindeki TDKNT'lerin floresans spektrum haritası. Daire içine alınan bölge B ve C'yi kapsayan yarı iletken TDKNT türlerinin bulunduğu kısım. B) A'dan elde edilen spektral pik pozisyonları. C) B'den alınan piklerin ölçülen uyarım ve emisyon frekans oranlarının uyarım dalga boyuna karşı grafiği. D) Sıkı bağ yaklaşımı modeli kullanılarak ölçülen uyarım ve emisyon frekans oranlarının uyarım dalga boyuna karşı grafiği (mavi $(n - m) \bmod 3=1$; kırmızı $(n - m) \bmod 3=2$)	44
Şekil 4.1 : HiPco türü TDKNT'lerin TEM, Raman ve TGA sonuçları	48
Şekil 4.2 : İyonik sıvının şematik görünümü	49
Şekil 4.3 : Dispersiyon işlemlerinin şematik gösterimi.	50
Şekil 4.4 : TDKNT'lerin kromatografi ile ayrılması işlemlerinin şematik görünümü	50

Şekil 5.1 : Anyonik (SDS) ve katyonik (iyonik sıvı) dispersantların şematik gösterimi.....	53
Şekil 5.2 : Dispersantların TDKNT'ler ile etkileşimi.....	54
Şekil 5.3 : TDKNT'lerin dispersiyon mekanizması	55
Şekil 5.4 : Dispers edilen TDKNT'lerin (% 1 SDS) Absorpsiyon spektrumu	55
Şekil 5.5 : Dispers edilen TDKNT'lerin (iyonik sıvı) Absorpsiyon spektrumu	56
Şekil 5.6 : % 1 SDS ile kolondan alınan fraksiyonun görüntüsü ve Absorpsiyon spektrumu.....	57
Şekil 5.7 : % 5 SDS ile kolondan alınan fraksiyonun görüntüsü ve Absorpsiyon spektrumu.....	58
Şekil 5.8 : % 1 SC ile kolondan alınan fraksiyonun Absorpsiyon spektrumu	58
Şekil 5.9 : % 5 SDS ile kolondan alınan fraksiyonun ve literatürde ayrımı gerçekleştirilen TDKNT'lerin Absorpsiyon spektrumları	59
Şekil 5.10 : % 1 SC ile (agaroza) kolondan alınan fraksiyonun görüntüsü ve Absorpsiyon spektrumu	60
Şekil 5.11 : % 1 SDS ile kolondan alınan Raman spektrumu.....	61
Şekil 5.12 : % 1 SC ile kolondan alınan Raman spektrumu	61

TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN ELEKTRONİK YAPILARINA GÖRE AYRILMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Karbon ailesinin tek boyutlu allotropu olan karbon nanotüpler, mükemmel mekanik, termal, elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle keşfedilmesinden bu yana pek çok araştırmaya konu olmaktadır. Sentez yöntemlerine bağlı olarak seri üretimi gerçekleştirilebilen nanotüplerin, kullanım alanına yönelik tek ya da çok duvarlı yapıları elde edilmektedir. Ancak, tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT), çaplarına ve kiralitelerine göre değişim gösteren metalik karakterin yanı sıra yarı iletken özelliğe sahip olması ile bilim dünyasında oldukça ilgi çekmektedir.

TDKNT'lerin çeşitli alanlarda uygulamasının yüksek verimlerde gerçekleştirilmesi, elektronik yapılarına göre ayrılmasında büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, ayırma işlemlerinde, TDKNT'lerin kristalografik yapısı etkin rol oynamakla birlikte belirli parametreler göz önünde bulundurularak değişik fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu işlemler, nanotüpler ile ayırma işlemlerinde uygulanmak üzere sentezlenen bileşiklerin moleküler etkileşimini arttırmaya yönelik olup nanotüpün kiralitesi ve çapına bağlı olarak farklı sonuçların elde edilmesine yol açmaktadır. Böylelikle, mevcut yöntemler ile istenilen çapta ve kiralitede, yüksek saflıkta yarı iletken TDKNT üretimine ilişkin standart bir metodoloji günümüzde henüz geliştirilememiştir. Ayrıca, literatürde, ayırmanın gerçekleşmesine dair mekanizmanın açıklandığı sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu çalışmada, jel kromatografi yöntemi kullanılarak nanotüp-sabit faz ve nanotüp-yüzey aktif madde arasındaki moleküler etkileşim araştırılmıştır. Jel kromatografi yönteminde TDKNT'lerin elektronik yapılarına göre ayrımı, anyonik yüzey aktif madde varlığında dispersiyon işlemi gerçekleştirilmesinin ardından kolon yardımıyla sabit faz olarak kullanılan sefakril 200 jel ortamında, hareketli fazı ikili sistemin oluşturduğu anyonik yüzey aktif maddeler ile farklı derişimlerde hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, literatürden farklı olarak kromatografi yönteminde etkin bir ayrılmanın sağlanması için önemli olan dispersiyona, iyonik sıvının (N,N,N-tribütil amonyum 9-oktadekenoat) etkisi incelenmiştir.

Metalik ve yarı iletken özelliklerine göre ayrımı sağlanan TDKNT'lerin karakterizasyon işlemleri UV-vis-NIR ve Raman spektroskopisi yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Optik absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle metalik ve yarı iletken TDKNT'lerin analizi 400-1350 nm dalga boyları arasında yapılmış olup metalikçe zengin TDKNT'lerin 400-620 nm (M11), yarı iletkençe zengin TDKNT'lerin 850-1350 nm (S11) dalga boyunda absorpsiyon pikleri gözlenmiştir.

Raman spektrumları ise literatür ile paralel olarak; nanotüpe özgü olan radyal soluklanma modu (RBM) bandı piki 100-500 cm^{-1} aralığında, sivri ve şiddetli G bandı piki 1550-1595 cm^{-1} aralığında ve yapıdaki kusurları gösteren D bandı piki 1250-1450 cm^{-1} aralığında oldukça zayıf ve küçük şekilde gözlenmiş olup bu durum ayırma işlemleri sonucunda yapıda önemli ölçüde bir hasar meydana gelmediğinin göstergesidir. Kalitatif analizin temel alındığı çalışmada, ayırma verimi, ticari olarak kullanılan malzemenin analiz sonuçları karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada ticari TDKNT ile karşılaştırıldığında, (çaptan kaynaklanan) farklı kiralitede ve yarı iletken zengin TDKNT nanotüplerin elde edildiği gözlemlenmiştir.

SEPARATION OF SINGLE WALLED CARBON NANOTUBES ACCORDING TO ELECTRONIC STRUCTURE AND CHARACTERIZATION

SUMMARY

Nanotechnological researches increase progressively directed towards especially carbon nanotubes due to their unique and outstanding properties. Although, chemical composition and atomic bonding configuration of nanotubes are not complicated to analyze, they display extraordinary features. Therefore, structures, synthesis, growth mechanisms, and factors that affecting properties of carbon nanotubes have attracted enormous attention for widespread applications.

Carbon nanotubes are composed of rolling up graphene sheet into a cylinder with the hexagonal rings. They can be divided by two structure in terms of tube layer; single-walled carbon nanotube (SWNT) which contain one layer and multi-walled carbon nanotube (MWNT) which contain several layers. SWNTs diameter range is approximately 0.4-3 nm, while MWNTs is about 2-50 nm related to number of layers in the nanotube structure.

SWNT structure is stated by diameter, length and chiral angle depending on helicity of the graphene sheet. Because of the fact that SWNT include long periodical unit (high length), it might be analyzed as one dimensional nanostructure. Optical and electronic properties of SWNTs are unique because of the one-dimensional (1D) structure in phonon states appearing van Hove singularities (vHSs) in the density of states (DOS).

SWNTs are attracted for electronic applications because of their extraordinary charge carrier mobilities and solution processibility. SWNT synthesis methods include the arc discharge method, laser ablation and chemical vapor deposition with diverse diameter and chirality range. Synthesis methods developed so far are incapable of producing SWNTs of selective enrichment structures at significant scale and therefore, separation of synthetic mixtures of SWNTs is both scientifically interesting and technologically important. On the basis of their electronic structures, SWNTs can be classified into two categories: metallic (m-SWNTs) and semiconducting SWNTs (s-SWNTs). Because pure s-SWNTs are required for a range of electronic applications, the ability to obtain pure s-SWNTs from as-synthesized SWNT mixtures is very important.

Diameter and tube's chirality (n,m) of SWNTs play a tremendous role of the electronic structure and optical properties. Although the structure of the SWNTs is determined related to the (n, m) chirality, it doesn't include any information about helicity of the nanotube that categorized the symmetry as chiral or achiral. Chiral species are detected with two enantiomers of a specific (n, m)-SWNTs while achiral species are described by angles of 0° (zigzag nanotubes, $m=0$) and 30° (armchair, $n = m$). SWNTs (as synthesized) sample are mainly fabricated as a mixture containing two third of semiconducting and one third of metallic species with wide range of chiralities. Therefore, separation of SWNTs is essential for potential application of SWNTs. Even though several types of SWNTs separation exist, mechanism of these procedures is unclear and to improve standart methodology is fundamental and challenging problem.

The dispersion of SWNTs has been a key research topic over the past decade. Methods for separating s-SWNTs include the sorting of SWNTs in solution, the removal of metallic SWNTs after growth, interactions via surface functional groups and chemical reactions with SWNTs. The solution-based sorting of s-SWNTs via noncovalent functionalization has been shown to be an excellent method for selecting pure s-SWNTs without altering their electrical properties. These solution- based sorting methods include the wrapping of SWNTs with DNA molecules, density gradient ultracentrifugation, gel chromatography, partition separation and the wrapping of SWNTs with a conjugated polymer that several methods are even capable of sorting single-chirality SWNTs. Among these methods, gel chromatography is one of the simplest, cheap and highly scalable method for the large-scale sorting of SWNTs.

In this study, separation of SWNTs according to electronic structure was achieved via gel chromatography method. First of all, HiPco SWNTs were dispersed in sodium dodecyl sulfate (SDS) using with dispersion process (ultrasonication and ultracentrifugation). Besides, ionic liquid (N,N,N-tributyl ammonium 9-octadecenoate) consisting of ammonium group (cationic) was used for the first time dispersion of SWNTs by applying same strategy. Although, dispersion achieved by ionic liquid unfortunately, gel chromatography method was not used that of solution mixture because of the precipitation after ultracentrifugation process. As a second step related to the separation strategy, dispersions of nanotubes in the surfactant SDS were passed through a gel matrix which is usually composed of crosslinked allyl dextran gel beads (sephacryl 200). In this case, metallic species passed through the gel and were obtained in the initial eluate, while semiconducting species were adsorbed to the stationary phase and collected by SDS and sodium cholate (SC) with different concentrations. Several runs were applied until no SWNTs weren't adsorbed to the gel. After that, the remaining unadsorbed SWNTs in the bottom phase were passed through sepharose 2B gel which was used as secondary gel in the column with the same eluent system.

The mechanism behind the separation is believed to be related to conformational differences between SDS adsorbed on metallic and semiconducting species, rather than any size exclusion effects due to selective aggregation or dispersion of either nanotube type. Many factors may play a role in the separation mediated by SDS, such as interactions between SWCNTs and SDS or interactions between SWNTs and hydrogels in SDS solution. The difference between m- and s-SWCNTs under such surfactant conformations was suggested to affect the tubes interaction with the hydrogels and thus result in separation. Furthermore, the interaction of surfactants with hydrogels should be possible. It was found that surfactant concentration affect interactions between hydrogel and nanotubes. Increasing SDS concentration provides s-SWNT desorption from the gel accordingly. Also, sodium cholate (SC) as a second surfactant provides desorption of remaining s- SWNTs from the gel.

The separation achieved was verified by UV-vis- NIR and Raman spectroscopy. Optical absorption data were recorded from 400 to 1350 nm with an UV – vis – NIR spectrophotometer using a quartz cell. Pristine HiPco SWNTs were dispersed in 1 wt % aqueous SDS solution. For the HiPco SWNTs, the absorption peaks at 850 – 1350 nm were derived from the first (S_{11}), optical transitions of the s-SWNTs.. The absorbance peak at 400 – 620 nm represented the first optical transition of metallic m-SWNTs (M_{11}). According to Raman spectrum, the radial breathing mode (RBM) peak was observed at 100 – 500 cm^{-1} , the D-band peak which indicates impurities in SWCNT solution was observed at 1250 – 1450 cm^{-1} with very low intensity, the G-band peak was observed at 1550 – 1595 cm^{-1} . In this study, qualitative analysis were conducted for separation of SWNTs, however, separation efficiency evaluated comparing commercial HiPco SWNTs data. As a result, semiconducting enriched SWNTs were obtained with diverse chiral species because of the diameter range differences.

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte nano boyuttaki malzemelerin üretimi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi dünyanın artan enerji ihtiyacının karşılanmasında önemli rol oynamaktadır. Nanoölçekteki çalışmalarda atomik seviyeden kaynaklanan yapısal farklılıklar elde edilen malzemenin işlenebilirliğini büyük ölçüde etkilemektedir. Karbon nanotüplerin keşfedilmesi nanoteknoloji uygulamalarında bir devrim niteliği taşıırken üstün mekanik, termal, elektriksel ve optik özelliklere sahip atomik ve moleküler yapıları sebebi ile bilim dünyasının başlıca araştırma konuları arasında yerini almıştır. Bu noktada, bilimsel araştırmaların endüstriyel alanlara taşınması süreçleri karbon nanotüplerin üretim yöntemlerine bağlı olarak türlerine ve özelliklerine göre değişim göstermektedir. Karbon nanotüp üzerine yapılan çalışmaların ilerleyişi ise kullanım alanlarının çeşitliliği ile paralellik göstermektedir. Karbon nanotüplerin en yaygın kullanım alanı tıp uygulamaları (sensörler), hidrojen depolama üniteleri yapımı, kompozit yapıların sentezi, elektronik devre parçaları üretimi olarak gösterilebilir.

Iijima'nın 1993 yılında keşfinden bu yana tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT'ler), üstün mekanik, termal, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı önemli ölçüde ilgi çekmektedir. Çaplarına ve kiralitelerine bağlı olarak üçte bir metalik ve üçte iki yarı iletken karakter taşıdığı bilinen TDKNT'lerin yüksek verim ile bu özelliklerine göre ayrılması elektronik cihaz uygulamalarında büyük bir önem taşımaktadır.

Son yıllarda, yarı iletken TDKNT'lerin doplama ve yüksek elektron mobilité özelliklerinden dolayı elektronik cihaz uygulamalarında etkinliğin artırılması amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Ancak, etkin bir ayırmanın gerçekleştirilebilmesi için öncelikle nanotüplerin uygun çözücü ortamında ve kristal yapısına zarar vermeyecek şekilde dağılması (dispersiyonu) gerekmektedir. Çünkü üretilen TDKNT'ler yığın (ya da küme) halinde elde edilmekte ve su ya da organik çözücüler varlığında aglomere olmakta, iyi bir dağılım gösterememektedir. Literatürde, iyonik yüzey aktif maddelerin kullanımıyla bu sorun giderilmekle

birlikte geliştirilen suda çözülebilir sentetik polimer, protein ve dispersantlar ile nanotüplerin dağılımının sağlanmasının yanı sıra kovalent olmayan fonksiyonlaştırma işlemleri yardımıyla sentezlenen bu bileşiklere seçici ayırım özelliği kazandırılmıştır.

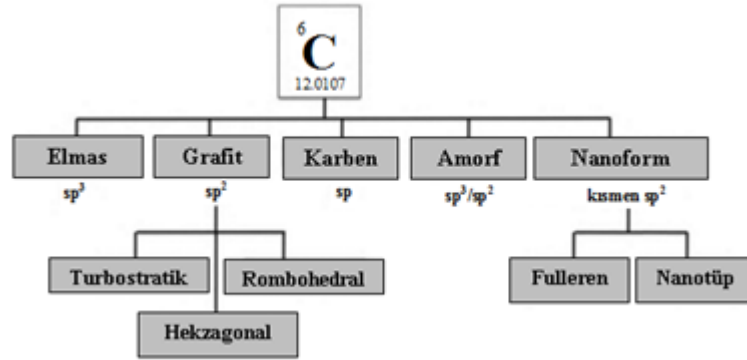
Ayrıca ayırımı gerçekleştirilen TDKNT'ler genellikle laboratuvar ölçekli elde edilmekle beraber endüstriyel çapta eldesi ilk olarak kromatografi yöntemiyle sağlanmıştır. Yöntem, pahalı cihaz uygulamaları gerektirmemesinin yanı sıra ucuz, basit ve çevreye zarar verebilecek kimyasal maddeler içermemesi sebebiyle son zamanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak, literatürde TDKNT'lerin çeşitli yöntemler ile ayrılmasında alternatif olarak da pek çok işlem uygulanmasına rağmen istenilen kiralitede ve çapta nanotüp elde edilmesine yönelik belirli bir sistem günümüzde mevcut değildir.

Bu tez çalışmasının amacı, jel kromatografi yöntemi kullanılarak TDKNT'lerdeki metalik ve yarı iletken yapıların ayrılmasında, sabit ve hareketli fazların nanotüpler ile moleküler etkileşimlerinin araştırılması ve literatürden farklı olarak kromatografi yönteminde etkin bir ayrılmanın sağlanması için önemli olan dispersiyona, iyonik sıvının etkisinin incelenmesidir. Böylelikle, metalik ve yarı iletken özelliklerine göre ayırımı sağlanan TDKNT'lerin karakterizasyon işlemleri UV-VIS-NIR ve Raman spektroskopisi yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

2. KARBON NANOTÜPLER

2.1 Karbon Nanotüplerin Yapıları ve Sınıflandırılması

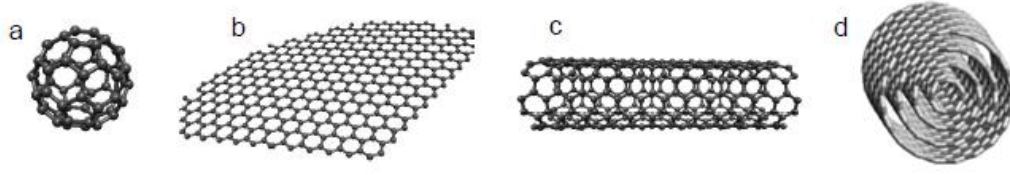
Iijima'nın 1991 yılında keşfettiği ve karbon ailesinin tek boyutlu allotropu olan karbon nanotüpler, Şekil 2.1'de gösterildiği üzere, genellikle üretim prosesinden kaynaklanan kusurlu sp^3 hibrit yapılarını bünyesinde barındırması nedeniyle kısmen sp^2 hibrit yapısına sahiptirler [1-3]. İki boyutlu grafen tabakasının içi boş silindirik şekilde kıvrılması ile elde edilen nanotüplerde karbon atomlarının 2s ve 2p atomik orbitallerinde dört değerlik elektronu bulunmaktadır. Karbon nanotüp formu oluşurken sp^2 (2s, $2p_x$ ve $2p_y$) orbitalleri aynı düzlemde, kalan $2p_z$ ise diğer orbitallere dik şekilde yerleşim göstermektedir. Hekzagonal geometrinin hakim olduğu yapıda sp^2 hibritleşme gösteren birbirine yakın karbon atomları arasında σ bağı, düzlem dışındaki $2p_z$ orbitallerinde π bağı meydana gelmektedir. Farklı boyutlarda üretimi gerçekleştirilebilen ve genellikle çapları nanometre ile ifade edilen karbon nanotüplerin, uzunlukları santimetre mertebesine kadar çıkabilmektedir [3].



Şekil 2.1 : Karbon yapılarının çeşitli formları

Fullerenin üretiminin ardından benzer teknik kullanılarak karbonun yeni bir formu şeklinde elde edilen karbon nanotüpler, tabaka sayılarına göre tek duvarlı ya da çok duvarlı olarak sınıflandırılmaktadır. Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT), sadece bir grafen tabakasının içi boş silindir formunu elde etmek üzere sarılması, çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT), eş merkezli ve iç içe geçen çoklu grafen tabakasının kıvrılması sonucu meydana gelmektedir. (Şekil 2.2). TDKNT'lerin çapları üretim yöntemine bağlı olarak 0.4 - 3 nm arasında olup ÇDKNT'lerin çapları

yapıdaki tabaka sayısına göre 2 nm'den 50 nm'ye kadar değişim göstermektedir [4-7].

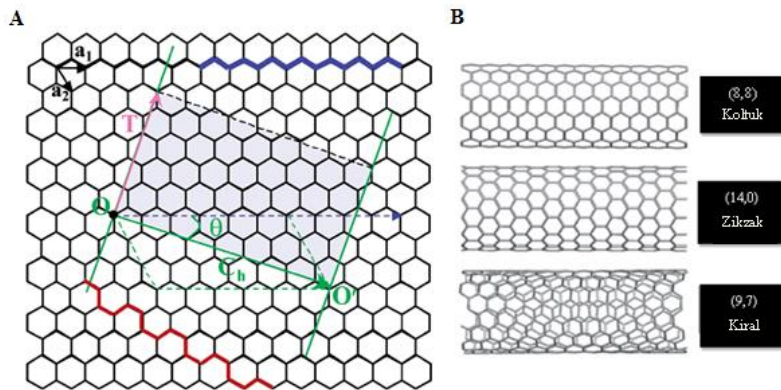


Şekil 2.2 : a) Fulleren b) Grafen c) TDKNT d) ÇDKNT

Kristal yapılarına göre koltuk, zigzag ve kiral yapıda bulunan karbon nanotüpler, grafen tabakasının belirli bir açıyla sarılması sonucu elde edilmektedir. Örgü vektörü ile gösterildiği üzere Eşitlik 2.1'de verilen denklemde n ve m örgü vektörünü tanımlayan tam sayıları, a_1 ve a_2 grafen örgüsünün birim vektörlerini ifade etmektedir. Ayrıca, nanotüp çapına (d_t) ilişkin bir diğer formülasyonu da aynı eşitlikte belirtilmektedir [8-10].

$$C_h = na_1 + ma_2 = d_t \pi \quad (2.1)$$

Karbon nanotüplerin sarmal yapısını belirleyen θ açısı, grafen örgüsündeki hekzagonal simetriden dolayı 0 ile 30° aralığında aldığı değerlere paralel olarak koltuk ($n=m \neq 0$, $\theta=30^\circ$), zigzag ($n \neq 0$, $m=0$, $\theta=0^\circ$) ve kiral ($n \neq m \neq 0$, $0 \leq \theta \leq 30^\circ$) türlerin oluşumunda rol oynamaktadır (Şekil 2.3). Koltuk ($\theta=30^\circ$) ve zikzak ($m=0$, $\theta=0^\circ$) formu akiral yapıyı tanımlamakta ve metalik özellik göstermekte olup bu bölgenin dışında kalan tüm yapılar kiral ve yarı iletken özelliğe sahiptir [11].



Şekil 2.3 : Hekzagonal örgü düzlemi; C_h kiral vector, T öteleme vektörü, θ kiralite açısı. Mavi zikzak, kırmızı koltuk formları (A). Koltuk, zikzak ve kiral yapıların örneklendirilmiş gösterimi (B)

2.2 Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Kendilerine özgü yapıları ve mükemmel mekanik, optik, elektronik ve ısı özelliklerinden dolayı oldukça geniş kullanım alanına sahip olan karbon nanotüpler, yapısal çeşitliliği ve işlenebilirliği ile nanoteknoloji uygulamalarında devrim niteliği taşımaktadır.

2.2.1 Mekanik özellikler

Karbon nanotüplerin sp^2 hibritleşmesi ve yapısındaki karbon atomları arasında kovalent bağların meydana gelmesi mukavemeti etkileyen unsurlardır. Karbon nanotüplerin mekanik özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılan en önemli parametreler çekme dayanımı ve Young modülü (elastisite modülü) dür. Çekme dayanımı, malzemenin bozuluncaya (kırılıncaya ya da kopuncaya) kadar dayanabileceği en yüksek gerilim olarak tanımlanmaktadır. Young modülü ise birim uzama ile normal gerilme arasındaki ilişkiyi ifade etmekte olup bağıntı Eşitlik 2.2’de gösterilmiştir [12].

$$\text{Young Mod } E = \frac{\text{Çekme Dayanımı}}{\text{Kopma Uzaması}} = \frac{\frac{F}{A_0}}{\frac{\Delta L}{L_0}} = \frac{FL_0}{A_0 \Delta L} \quad (2.2)$$

Formülde, malzemeye uygulanan kuvvet F , kuvvetin uygulandığı dik kesit alanı A_0 , malzemenin kuvvet uygulanmadan önceki uzunluğu L_0 ve malzemedeki uzunluk değişimi ΔL olarak verilmiştir. Teorik ve deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler doğrultusunda karbon nanotüplerin elastisitesinin elyafın 6 katından fazla ve yığın halindeki nanotüplerin bile paslanmaz çelikten çok daha dayanıklı (>50 kat) olduğu tespit edilmiştir. TDKNT olarak belirtilen yığın (karışım) halindeki karbon nanotüpleri ifade etmekte olup diğer türler ile karşılaştırmalı analizi Çizelge 2.1’de verilmiştir [13].

Çizelge 2.1 : Karbon Nanotüplerin Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması

	Young Modülü (TPa)	Çekme Dayanımı (GPa)
TDKNT	~ 1	13-53
Koltuk TDKNT	0.920	126.2
Zikzak TDKNT	0.912	94.5
ÇDKNT	0.8-0.9	150
Paslanmaz Çelik	~ 0. 2	0.65-1
Kevlar Elyafı	~ 0.15	2.4-3.3

2.2.2 Elektronik özellikler

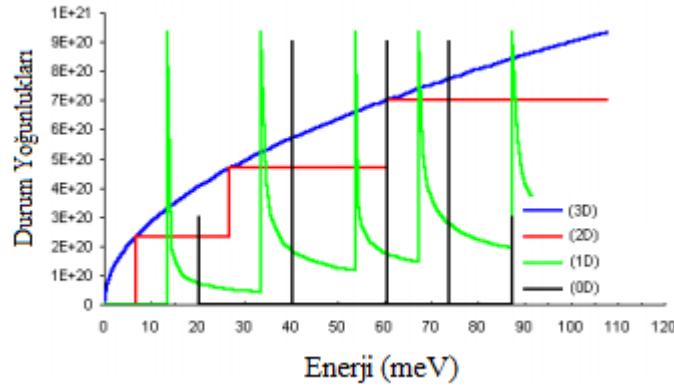
Karbon nanotüplerin çevresel yönündeki dalga vektörleri periyodik sınır koşullarından dolayı yönleri boyunca kuantize olur ve sadece kesikli değerler alırken eksenindeki dalga vektörleri (T doğrultusunda iletim vektörü) eksen boyunca (sonsuz uzunluktaki nanotüpler için) sürekliliğini korumaktadır. Bu koşullar altında maddenin elektriksel yapısını belirleyen enerji bantları elde edilmektedir. Böylelikle, Fermi seviye ($T=0$ °K de dolu olan yörüngelerin en üst seviyesi) ile çakışan bantların bulunduğu bölgede değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki dejenerasyon metalik nanotüpleri, değerlik ve iletkenlik bantları arasında oluşan bant aralığı (yasak bant) ise yarı iletken nanotüpleri ifade etmektedir [14,15].

Karbon nanotüplerin elektronik özellikleri çapa ve kiraliteye göre metalik, yarı metalik ve yarı iletken yapılara bağlı olarak değişim göstermektedir. ÇDKNT'ler uzunluğa ve sentez yöntemine bağlı olmaksızın metalik karakter taşımakta ve tüp boyunca direncin sıfır olmasından dolayı elektriksel iletimi balistik (saçılan) şekilde gerçekleştirmektedir. TDKNT'ler ise kristal yapılarına bağlı olarak metalik ya da yarı iletken özellik göstermektedir. Dağınım bağıntısı kullanılarak yapılan hesaplamalar TDKNT'lerin üçte birinin metalik, üçte ikisinin yarı iletken yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca, kiral indis parametrelerini (n,m) içeren elektronik yapılar şu şekilde ifade edilmektedir; $n = m$ ise nanotüp metalik olup tüm koltuk nanotüpler metalik, $n-m = 3k$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ ise "dar-aralıklı" yarı iletken, $n - m = 3k \pm 1$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ ise "geniş-aralıklı", yani gerçek yarı iletken yapıdadır. Ancak, iletkenliğin çapa ilişkin değişim gösterdiği durumlar meydana gelebilmektedir.

Literatürde, küçük çapta (5,0) zikzak TDKNT'leri kapsayan bölgedeki nanotüpün için katı olmamasından dolayı yarı iletken özellik göstermesi beklenirken dönme açısından kaynaklanan eğrilik etkisinden dolayı metalik yapı içerdiği tespit edilmiştir [16-18].

2.2.3 Optik özellikler

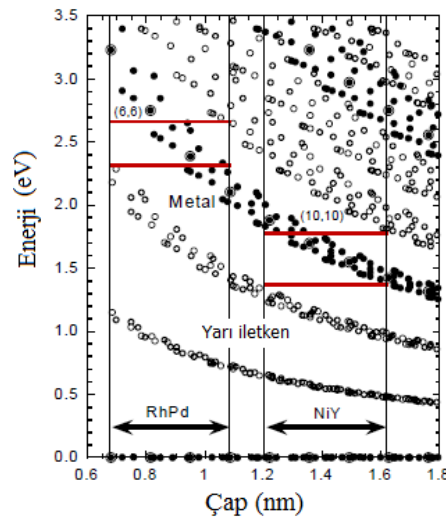
Karbon nanotüplerin optik özellikleri, kendilerine özgü yapılarına ve hesaplanan elektronik enerji bantlarının durum yoğunluklarına (her bir enerji seviyesine karşılık gelen enerji yoğunluğuna) bağlı olarak belirlenmektedir. Tek boyutlu nanotüp yapılarının durum yoğunluklarında enerji değişimini ifade eden van Hove tekillikleri kesikli ve sivri uçlu pikler olarak görülmektedir (Şekil 2.4) [18-21].



Şekil 2.4 : 0-3 boyutlu malzemelerin olası elektronik durum yoğunluklarının şematik gösterimi

Sıkı bağ yaklaşımı ve taramalı tünelleme mikroskobu ile yapılan teorik çalışmalar, metalik ve yarı iletken TDKNT'lerin enerji bant aralıklarının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca, elektronik durum yoğunluklarında oluşan sivri uçlu keskin pikler arasında görülen optik geçişlerin Raman şiddetini etkilediği ve böylece Raman spektroskopisinin, nanotüplerin elektronik yapılarının karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri haline geldiği kaydedilmiştir. İlerleyen dönemlerde bu geçişlerin absorpsiyon spektroskopi yöntemine uygulanabilirliği incelenmiş ve farklı enerji aralıkları tespit edilerek yarı iletken ve metalik TDKNT'ler için karakteristik pik bölgeleri belirlenmiştir [20,21].

Kataura ve çalışma grubunun optik absorpsiyon spektroskopi yöntemlerini kullanarak ve nanotüplerin kiralitesini göz önünde bulundurarak enerji ile çap dağılımını ilişkilendirmesi sonucu Şekil 2.5’de verildiği üzere beyaz dairenin yarı iletken, siyahın ise metalik nanotüpleri içerdiği diyagram elde edilmiş olup nanotüp çapının küçülmesiyle absorpsiyon piklerinin daha yüksek enerjiye doğru bir kayma gösterdiği kaydedilmiştir. Çalışmada iki katalizör varlığında çap dağılımının etkisi incelenmekle birlikte grafikte görülebileceği üzere çapın artmasıyla nanotüplerin metalik ve yarı iletken yapılarının oransal dağılımı oldukça değişkenlik göstermektedir [19].



Şekil 2.5 : Kataura diyagramı

2.2.4 Isıl özellikler

Karbon nanotüplerin ısı özellikleri grafitik yapılarından kaynaklı ve boyutsal farklılıklarından dolayı oldukça değişkenlik göstermektedir. Nanotüplerin doğası gereği grafene benzer özgül ısıya sahip olması beklenmekle birlikte bu durum yüksek sıcaklıklarda (örnek olarak vakum altında 2800 °C’de dahi karbon nanotüp kararlı yapıda) gözlenmekte, düşük sıcaklıklarda ise fonon kuantumlama etkisi sebebiyle üç boyutlu grafit yapısının özgül ısı değerine daha yakın hale gelmektedir [22].

Karbon nanotüplerin ısı iletkenliklerinin değerlendirilmesinde kullanılan parametreler nanotüplerin üretim şekliyle birlikte çap, kiralite ve uzunluktur. Böylelikle, nanotüplerin bu etmenlere göre ayrılması sonucu ve yığın halindeki ölçümleri farklılık göstermektedir. Zettl ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, karışım (birbirine dolaşan ipler) halinde bulunan TDKNT’lerin oda sıcaklığındaki ısı iletkenlikleri 2-35 W/mK, izole edilen (tek bir ip şeklindeki) TDKNT’lerin ise ısı

iletkenlik değeri 1750 – 5800 W/mK olarak belirlenmiştir. Bu değerler bilinen en yüksek ısı iletkenliğe sahip iki malzeme olan elmas (2000-2500 W/mK) ve grafitten (2000 W/mK) daha yüksektir [22,23].

Deneysel çalışmaların yanı sıra teorik olarak yapılan hesaplamalar da karbon nanotüplerin ısı iletkenliklerinin oda sıcaklığında 6600 W/mK değerine ulaştığını gösterilmiş ve böylece nanotüplerin çeşitli uygulamalarda (alan etkili cihazlar, proplar, sensörler gibi) kullanımının önü açılmıştır. Literatürde farklı kiralitede elde edilen TDKNT'lerin moleküler dinamik simülasyon yöntemi kullanılarak ölçümü gerçekleştirilen ısı iletkenlik değerleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Yapılan çalışmalarda uzunluk etkisinin ihmal edilebilir olduğu ve çapta meydana gelen değişimlerin ısı iletkenliği daha fazla etkilediği tespit edilmiştir. Teorik çalışmalar sonucu çapın artmasıyla ısı iletkenliğinin azaldığı gözlenmiştir [24].

Çizelge 2.2 : TDKNT'lerin moleküler dinamik simülasyon ölçümü sonucu ısı iletkenliklerinin kiralite, uzunluk ve çapa bağlı karşılaştırılması

Kiralite	L (nm)	D (nm)	(W m ⁻¹ K ⁻¹)
(10,10)	<40	1.36	880
(10,10)	<1500	1.351	355
(10,10)	2.477–39.632	1.351	895
(18,0)	2.145–34.320	1.404	790
(14,6)	3.813–30.504	1.387	765
(5,5)	(~ 22 nm)	0.68	4500
(10,10)		1.36	1700
(15,5)		1.41	1640
(10,10)	2.47	1.36	6600
(20,0)	26	1.57	6730
(11,11)	30	1.49	3190
(10,10)	...	1.36	2200
(10,13)	29	1.56	870

2.3 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri

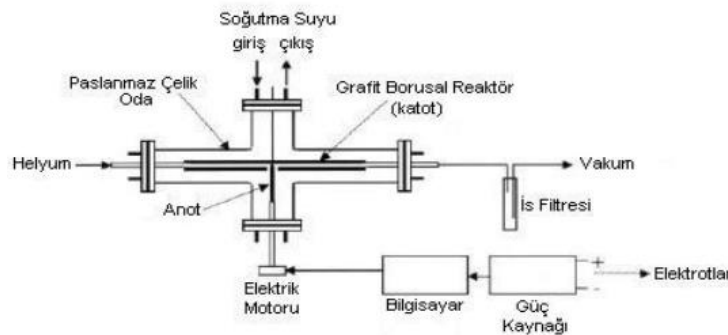
Karbon nanotüplerin üretiminde farklı tekniklerin geliştirilmesinin yanı sıra en çok kullanılan yöntemler; katı halde karbondan sentezlenen ark boşalım ve lazerle aşındırma ile gaz halde karbondan sentezlenen kimyasal buhar birikimidir. Nanotüplerin miktarı uygulama alanına bağlı olarak değişim göstermekle birlikte kullanılan karbon kaynağı, sıcaklık, basınç ve katalizör gibi çeşitli parametreler üretim prosesinin sürekliliği ve kapasitesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Ayrıca, nanotüplerin üretiminde (özellikle ark boşalım ve lazerle aşındırma yöntemlerinde) yan ürün olarak meydana gelen fulleren, metal parçacıkları ve amorf karbon yapılarının azaltılmasına ve istenilen çapta nanotüplerin seçici üretilmesine yönelik çalışmalar günümüzde devam etmektedir [25-29].

2.3.1 Ark boşalım yöntemi

Ark boşalım metodu ile karbon nanotüplerin üretimi ilk olarak Iijima tarafından ÇDKNT'leri elde etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ardından yapılan çalışmalar nanotüplerin daha saf ve yüksek kalitede sentezine yönelik olup ÇDKNT'ler ilk kez gram mertebesinde Ebbesen ve arkadaşları tarafından çapları 5-30 nm ve uzunlukları mikronlarla ifade edilecek şekilde başarıyla üretilmiştir [27]. TDKNT'lerin ark boşalım yöntemiyle yüksek miktardaki üretimi ise sonraki yıllarda ilk defa Bethune ve çalışma arkadaşları tarafından kobalt katalizörü varlığında yapılmıştır [30].

Bu yöntem, yüksek saflıkta bulunan iki adet (anot ve katot) grafit elektrot kullanılarak inert gaz ortamında elektrotlar arasında ark oluşumunu sağlayacak mesafede elektrik akımı verilmesi ve grafitin buharlaştırılmasıyla nanotüplerin sentezlenmesi esasına dayanmaktadır. Ark oluşumunda gerekli koşullar; belirlenen inert gaz ile (argon ya da helyum gibi) 600 mbar'dan yüksek bir basınç sağlanması, 10-25 V aralığında düşük gerilim, 50-120 A aralığında yüksek akımın uygulanması ve elektrotlar arasındaki mesafenin yaklaşık 1-2 mm'de sabit tutulmasıdır. Şekil 2.6'da gösterilen soğuk reaktörde süblimleşen anot grafit is olarak çeperde yoğunlaşır ve bir kısmı katotta çökelti oluşmasına sebep olur. Böylelikle çökeltide yüksek miktarda karbon nanotüp birikir. Ancak ÇDKNT eldesi bu şekilde gerçekleştirilmiştir, TDKNT üretimi için demir, kobalt ve nikel gibi katalizörlerin kullanımı gerekli olup elde edilen nanotüplerin çapları 1.2-1.7 nm aralığında yer almaktadır [31-35].

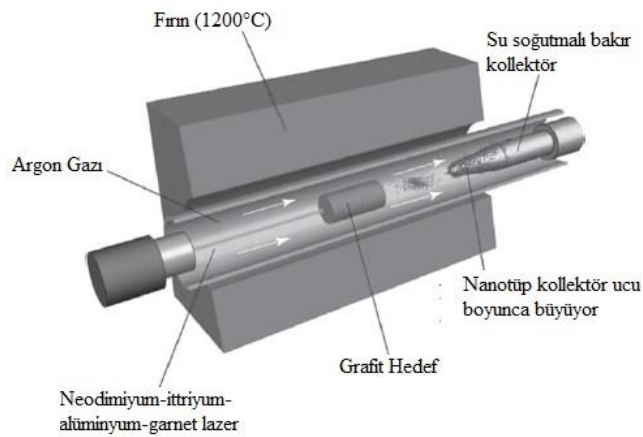


Şekil 2.6 : Ark boşalım reaktörünün şematik gösterimi

Yüksek sıcaklıklarda (5000 K) ark boşalım metoduyla üretimin gerçekleşmesi nanotüp yapılarını daha kusursuz hale getirmektedir. Ancak, karışım halinde bulunan nanotüpler yüksek safsızlık içerdiğinden düşük verimle elde edilmekte ve saflaştırma işlemlerinin gerçekleştirilmesi gerekliliği maliyetin artmasına sebebiyet vermektedir. Ayrıca, kullanılan elektrotların belirli bir süre sonunda tükenmesi sistemin işleyişinde çeşitli aksamalara neden olabilmektedir [32,33].

2.3.2 Lazerle Aşındırma

Smalley ve çalışma arkadaşları, yüksek kalitede ve çoklu miktarda (1-10 g) nikel ve kobalt katalizörleri yardımıyla TDKNT üretimi lazer ile aşındırma metoduyla gerçekleştiren ilk gruplardan biridir [36]. Yöntem, Şekil 2.7 'deki sistemde görüldüğü üzere 500 Torr basınç altında ve 1000-1200 °C sıcaklığındaki fırında karbon kaynağı olarak kullanılan kuvars reaktör içerisindeki grafitte belirli dalga boyunda lazer ışın gönderilmesi sonucu buharlaşmasına dayanmaktadır. Burada meydana gelen nanotüpler inert gaz (helyum, azot ya da argon gibi) akışıyla yüksek sıcaklık bölgesinden bakırdan üretilen su soğutmalı hazneye taşınarak birikir. Maliyetli olmasından dolayı çok tercih edilmeyen bu yöntemde elde edilen verim TDKNT üretimi için % 20 ile %80 arasında değişim göstermekte olup farklı katalizörler kullanılarak 0.6 nm den 1.6 nm çapa kadar nanotüp üretmek mümkündür [37-40].

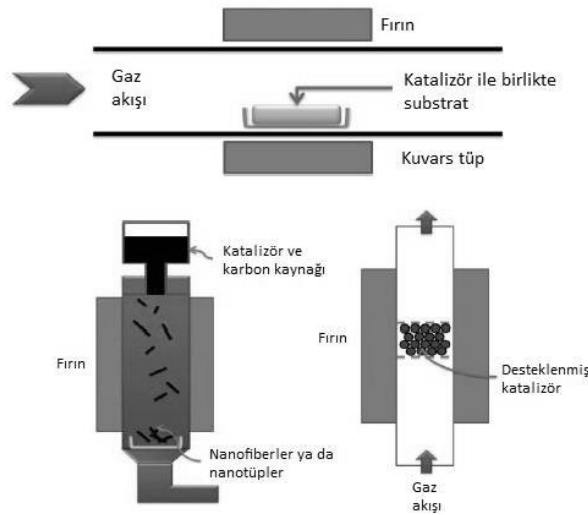


Şekil 2.7 : Lazerle aşındırma sisteminin şematik gösterimi

2.3.3 Kimyasal buhar birikimi

Yacaman ve çalışma arkadaşlarının ilk defa ÇDKNT elde etmek için kullandıkları kimyasal buhar birikimi yöntemi diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında daha düşük maliyetli olması ve endüstriyel ölçekteki üretimi mümkün kılması nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır [41].

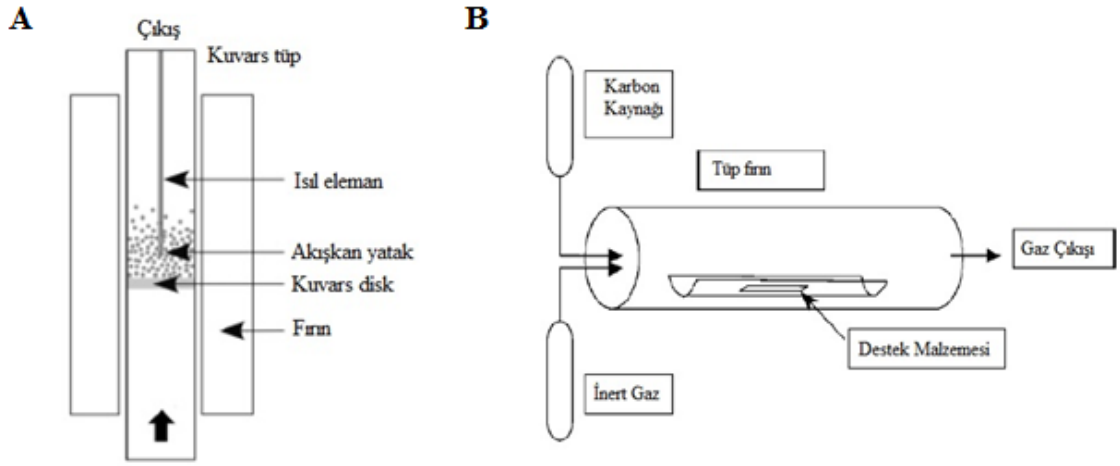
Kimyasal buhar birikimi yönteminde, ark boşalım ve lazerle aşındırma yöntemlerinden farkı karbon kaynağı olarak hidrokarbon (metan, etan ve asetilen gibi), alkol ya da karbon monoksit kullanılmakta ve daha düşük sıcaklıklarda üretimi gerçekleştirilmektedir. Karbon nanotüp üretimi genel olarak, Şekil 2.8’de gösterilen fırın sisteminde, kullanılan karbon kaynağının 500-1200 °C sıcaklık ve 50 – 760 Torr basınç aralığında inert gaz (genellikle azot ve ya hidrojen gibi) ile sisteme beslenerek parçalanması ve katalizör (geçiş metali ve ya geçiş metallerinin karışımı) üzerinde birikmesi sonucu meydana gelmektedir [40-42].



Şekil 2.8 : Kimyasal buhar birikimi yönteminde kullanılan farklı tipteki fırın sistemlerinin şematik görünümü

Bu yöntemde destek malzemesi olarak çoğunlukla silika, alumina ya da magnezyum oksit kullanılmaktadır. Reaksiyon, destek malzeme yüzeyine kaplanan katalizör, karbon kaynağı ve inert gaz ile akışı sağlanarak meydana gelmektedir. Bu amaçla üretim, akışkan yatak ve sabit yataklı olmak üzere iki farklı sistem ile gerçekleştirilebilmektedir [42]. Akışkan yatak sisteminde kuvars reaktör yere dik olarak fırın içine yerleştirilmekte, ortaya eklenen destek malzeme ve katalizörün ardından gaz akışı sağlanmaktadır. Meydana gelen akışkanlaşma karbon gazı ve katalizör arasındaki temas yüzeyinin artırılmasına yardımcı olmakla birlikte yüksek

miktarda üretim yapılmasına olanak sağlamaktadır. Sabit yatak sisteminde ise katalizör toz formda taşıyıcı kaba yerleştirilmekte ve akışkanlaşma hızının altında gaz akışı uygulanmaktadır. Bu sistem ile kontrol edilebilir üretim, destek yapının toz formda olmaması ve böylelikle kullanılan katalizörün boyutu ve şeklinin ayarlanabilmesiyle sağlanabilmektedir (Şekil 2.9) [41].



Şekil 2.9 : A) Akışkan yatak reaktörünün B) Sabit yataklı reaktörün şematik görünümü

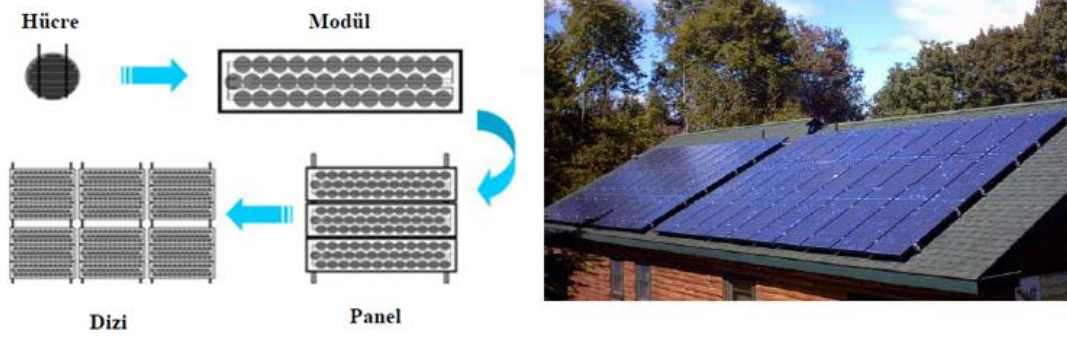
Kimyasal buhar birikimi yöntemi kullanılarak seçici üretim yapılabilmektedir. Özellikle nanotüpün elektronik özelliğine göre seçici üretilmesi ve çap kontrollü üretimin gerçekleştirilmesi çalışmaları günümüzde devam etmektedir. Ayrıca, belirli parametreler (karbon kaynağı, katalizör çeşidi, sıcaklık ve basınç gibi) göz önünde bulundurularak değişik yapıda malzeme sentezi için kimyasal buhar birikim yönteminin dahilinde lazer destekli, mikrodalga destekli, termal destekli modelleri geliştirilmiştir. Bu yöntemin farklı bir türü olan HiPco (yüksek basınçlı karbon monoksit) ise geniş çapta üretimi mümkün kılması sebebiyle literatürde çokça çalışmaya konu olmaktadır. Karbon kaynağı olarak karbon monoksitin kullanıldığı yöntemde demir pentakarbonil ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) katalizörü varlığında 0.7-1.3 nm çap aralığında TDKNT üretildiği literatürde rapor edilmiştir [40, 42].

2.4 Karbon Nanotüplerin Uygulamaları

Nanoteknolojinin gelişmesinde önemli rol oynayan karbon yapılı malzemeler, yapısal çeşitliliği ve işlenebilirliği ile bilim dünyasının oldukça üzerinde durduğu araştırma konuları arasındadır. Bu amaçla üretimi gerçekleştirilen karbon nanotüpler, kendine özgü mükemmel mekanik, optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı nanoteknoloji uygulamalarında devrim niteliği taşımaktadır. Nanotüplerin sentez koşullarının belirli parametreler yardımıyla iyileştirilmesi ile kullanım alanı genişlemiş olup yaygın uygulamaları güneş pilleri [43], sensörler [44], hidrojen depolama üniteleri [45], kompozit malzemeler [46] ve kapasitörler [47] şeklinde örneklendirilebilir.

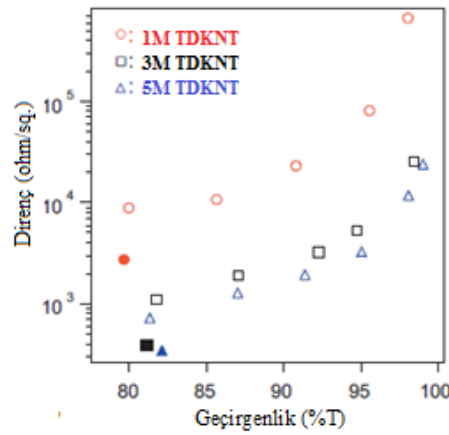
Özellikle TDKNT'ler, üstün yük taşıma mobiliteleri (taşıyıcı hareket kabiliyeti), mekanik esneklik/gerilebilirlik ve çeşitli çözücüler varlığındaki işlenebilirliği sebebiyle elektronik uygulamalarda oldukça dikkat çekmektedir. Ancak, çaplarına ve kiralitelerine bağlı olarak metalik ya da yarı iletken karakter taşıdığı bilinen TDKNT'lerin daha yüksek verim ile ayrılması elektronik cihaz uygulamalarında büyük bir önem taşımaktadır [48-50]. Çünkü bu iki özelliğin karışım şeklinde ve yığın halinde bulunması cihaz uygulamalarında çeşitli aksaklıklara neden olabilmektedir. Örneğin güneş pili uygulamalarında aktif tabakada metalik TDKNT'lerin varlığı sistemin kısa devre yapmasına yol açmaktadır [51-55].

Metalik ve yarı iletken TDKNT'ler sahip oldukları üstün özelliklerine bağlı olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Metalik TDKNT'ler, geniş polarizasyon aralığı, düşük bant aralığı ve yarı iletken nanotüplere göre elektron alıp verme eğiliminin daha iyi olması nedeniyle tek elektronlu tünelleme transistörlerinde (SET), nanometre-boyutlu iletkenlerde ve şeffaf iletken filmlerde istenilen malzeme olmaktadır [49-51]. Yarı iletken TDKNT'ler ise doplama, yüksek elektron mobilitesi, yarı balistik taşınım, yakın IR bant aralığı ve güçlü soğurma özelliklerinden dolayı kimyasal ve biyolojik sensörlerde, Schottky ve p/n-junction diyotlarda, alan etkili transistörlerde (FET) ve özellikle son yıllarda optoelektronik cihaz uygulamalarında kullanımına yönelik araştırmalar artmaktadır (Şekil 2.10) [56-60].



Şekil 2.10 : Seri ya da paralel bağlanan güneş pillerinin dizi haline getirilişinin şematik gösterimi

Airbrush (hava tabancası) tekniği ile TDKNT kullanılarak ince filmlerin hazırlandığı çalışmada, saflaştırılmamış TDKNT'ler farklı derişimlerde çeşitli amin bileşikleri (izopropilamin, oktilamin gibi) ile organik çözücü (THF) ortamında seçici olarak dispers edilerek (dağıtılarak) yüksek verimle metalik nanotüpler elde edilmiştir. Ayrılan TDKNT'ler absorpsiyon ve Raman spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiş olup TDKNT'ler yardımıyla hazırlanan ince filmlerin tabaka direncinin (sheet resistance) metalik özellik taşıyan nanotüplerin miktarının artmasıyla düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. (Şekil 2.11) Böylelikle geliştirilen bu yöntemin, metalik TDKNT'ler varlığında şeffaf ve iletken ince filmler için daha uygun olduğu ve metalik nanotüp içeriğinin ayarlanmasıyla iletkenliğin kontrol edilebileceği öngörülmüştür [51].



Şekil 2.11 : Farklı konsantrasyonlarda (1M, 3M ve 5M) çeşitli amin çözeltileri kullanılarak TDKNT'ler ile hazırlanan imce filmlerin HCl muamelesi sonrası geçirgenlik-direnç grafiği

Son yıllarda yarı iletken TDKNT'lerin güneş pillerinde özellikle aktif tabakada kullanımına yönelik çeşitli araştırmalar yapılmakla birlikte pil verimi üzerine etkisi mekanizmanın kontrolü göz önünde bulundurularak incelenmektedir [48].

Emmanuel Kymakis ve çalışma arkadaşı, hol taşıyıcı tabaka (poli-(3,4-etilendioksitiyofen): Poli(stirensülfanat) (PEDOT:PSS)) ve aktif tabakada (poli(3-hekzil tiyofen) (P3HT): fenil-C61-butirik asit metil ester (PCBM)) TDKNT kullanımının fotovoltaiik cihaz verimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada, hol taşıyıcı tabaka ve aktif tabakadaki optimum TDKNT oranı kütlece % 0.075 ve % 0.5 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak TDKNT'nin sadece gözenek taşıyıcı tabakada olan varlığının verimi olumsuz etkilediği gözlenmiş ancak TDKNT'nin aktif tabakaya ilave edilmesinin eksiton ayrışmasına daha çok katkı sağladığı ve her iki tabakada kullanımının ise standart güneş piline göre verimi % 40 oranda arttırdığı belirlenmiştir Şekil 2.12 [60].

Cihazın yapısı	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al				
Referans (TDKNT içermeyen)	8.56	0.6	52	2.67
P3HT: PCBM içerisinde TDKNT	10.68	0.6	55	3.52
PEDOT : PSS içerisinde TDKNT	9.76	0.59	44	2.53
P3HT: PCBM ve PEDOT : PSS içerisinde TDKNT	11.76	0.6	53	3.74

Şekil 2.12 : TDKNT'nin aktif tabaka, hol taşıyıcı tabaka ve her iki tabakada bulunmasının fotovoltaiik parametreler üzerine etkisi

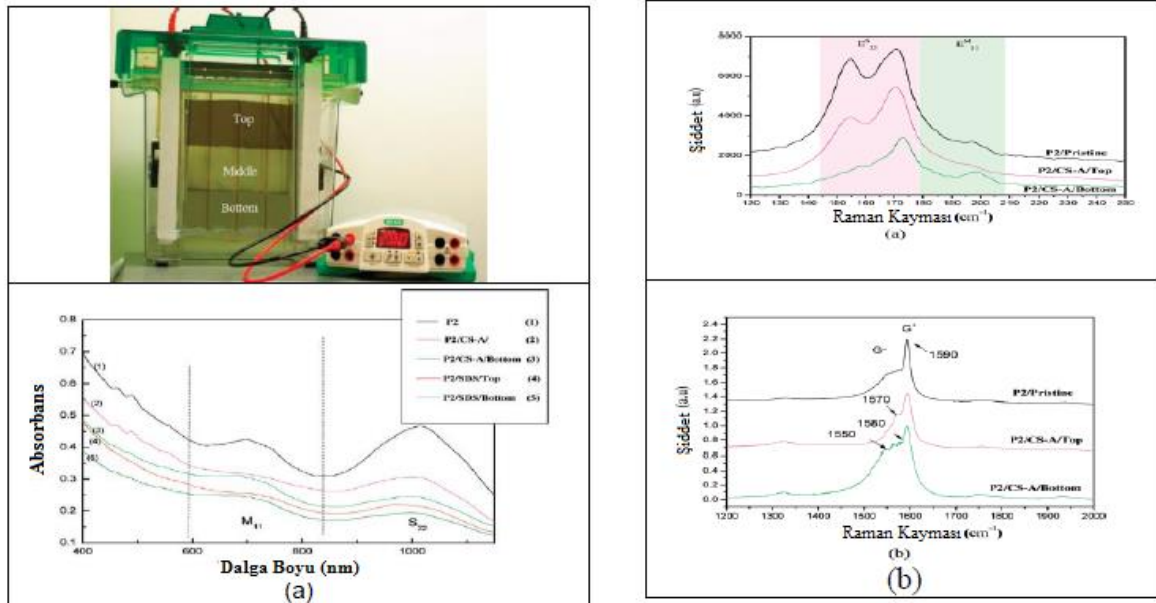
Zhenan Bao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, güneş pili için kullanılan tüm elektrotlar (anot, aktif tabaka ve katot) karbon tabanlı malzemeler ile hazırlanmış ve sonuç olarak uygulanan proseslerin getirdiği zorlukların verim üzerine etkisi incelenmiştir. Karbonun allotropu olan C₆₀ (akseptör) ve yakın kızıl ötesi ışınlarını etkinliğini arttırmak amacıyla poli(3-dodesiltiyofen-2,5-il) (P3DDT) ile muamele edilmiş yarı iletken TDKNT (donör) sistemi aktif tabakada, indirgenmiş grafen oksit (rGO) anotta, n tipi TDKNT film ise katotta yer alarak ilk defa tamamı karbon yapıları materyallerden meydana gelen fotovoltaiik cihaz üretilmiştir. AM 1.5 şartlarında ölçülen verimlilik % 0.46 olup ilerleyen çalışmalarda, geniş çaptaki nanotüplerin daha kontrol edilebilir boyutlarda üretilmesi, daha iletken grafen film kullanımı, katotta kullanılan TDKNT filmin aktif tabaka ile etkileşiminin sisteme zarar vermeden artırılması ve benzer parametreler ile pil performansının geliştirilebileceği öngörülmektedir [61].

3. TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN AYRILMASI

3.1 Fiziksel Ayırma Yöntemleri

3.1.1 Elektroforez

Elektroforez tekniği, TDKNT'lerin lazerle aşındırma, ark boşalım, kimyasal buhar birikimi veya yüksek basınçlı CO (HiPco) yöntemleriyle sentezlenmeleri sonucunda elde edilen yapının elektronik karakterine göre (metalik/yarı iletken) ayrımını sağlamada kullanılmaktadır. Burada ayırım, metalik ve yarı iletken nanotüplerin çap ve uzunluğuna bağlı olarak dielektrik sabitlerinin farklı oluşu ile gerçekleştirilmektedir. Belirli bir elektrik alanda jel kullanılarak yapılan ayırma işleminde TDKNT'lerin SDS, SC, SDBS gibi yüzey aktif maddeler yardımıyla dağılması hedeflenmektedir. Proseslerin ardından ortaya çıkan renk farklılıkları metalik ve yarı iletken TDKNT'lerin varlığının göstergesi olup karakterizasyon işlemleri UV-Vis-NIR, fotoluminesans ve Raman spektroskopisi teknikleri ile gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.1) [62-65].



Şekil 3.1 : Elektroforez cihazı, farklı dispersant sisitemleri kullanılarak elde edilen metalik ve yarı iletken KNT'lerin absorpsiyon (a) ve Raman spektrumları (b)

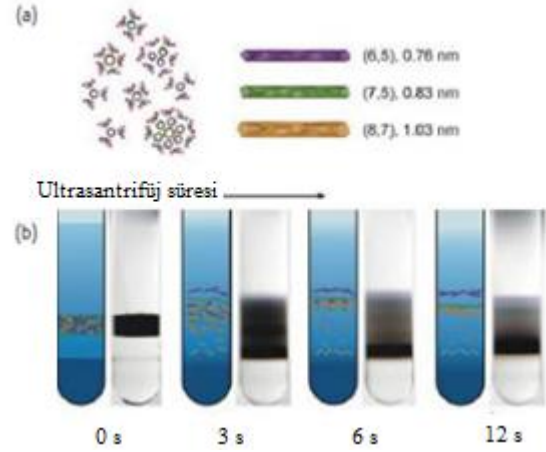
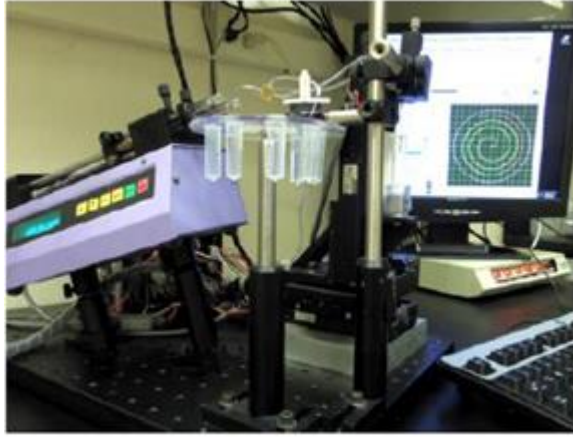
Şekil 3.1.a’da görülen elektroforez işleminde lazer aşındırma yöntemi ile üretilen nanotüpün sadece örnek çözeltisinde yürütüldüğünde yaklaşık %80 oranında ayrılmadan kaldığı gözlenmiştir. Ayrım kalitesini arttırmak için çeşitli çözelti koşulları denenmiş ve sonrasında jel içeren nanotüp numunesi hazırlanarak %100’e yakın verimle bu ayrım gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda yüksek verime ek olarak ayırma işlemi, yaklaşık 20 dakika gibi kısa bir sürede tamamlanırken, metalik TDKNT’ler %70, yarı iletken TDKNT’ler ise %95 oranında saf olarak elde edilmiştir. UV-vis-NIR spektralarına göre (Şekil 3.1 a), TDKNT’lerin 600-800 nm aralığında metalik, 920-1050 nm aralığında yarı iletken pikler, 633 nm lazer ışın kullanılarak elde edilen Raman spektralarına göre ise (Şekil 3.1 b) yarı iletken nanotüpler için seçici özellik taşıyan “radial breathing mode” (RBM)’da 155 ve 170 cm^{-1} ’de, G bandlarında (G^+ ve G^-) ise 1590 ve 1550-1580 cm^{-1} ’de iki pik gözlenmektedir. G-bandı karbon atomunun nanotüp yönüne göre titreşimine, G^+ bandı karbon atomunun titreşiminin nanotüp eksenine bağlı olarak açıklanmaktadır. Ayrıca, geniş ve yüksek G- bandı zenginleşmiş bir metalik TDKNT’nin göstergesidir. Şekil 3.1 b’deki piklere ek olarak yaklaşık 1350 cm^{-1} ’de küçük tümsek şeklinde pikler görülmektedir. D bandı olarak ifade edilen bu bölgede pikler, çeşitli işlemlerin (fonksiyonlaştırma gibi) etkisi ile nanotüpün kristal yapısından kaynaklanan hatalar sonucu meydana gelmektedir [63].

Genellikle jel olarak agaroz’un tercih edildiği elektroforez sisteminde ark boşalım yöntemiyle üretilen nanotüplerin dağılmasını sağlamak amacıyla SDS yerine SC ile birlikte metalik seçiciliğe sahip iyonik radikal (direk mavi 71) kullanıldığında yarı iletken TDKNT’lerin % 98’e kadar saf halde kazanımı gerçekleştirilmiştir [65]. Günümüzde yapılan bir başka çalışmada ise ark boşalım yöntemi ile elde edilen TDKNT’lerin dağılması için kondroitin sülfat (CS-A) kullanıldığında %95 saflıkta yarı iletken TDKNT’lerin ayrımı sağlanırken, SDS kullanıldığında % 85 saflıkta yarı iletken TDKNT’lerin ayrıldığı tespit edilmiştir [66].

3.1.2 Ultrasantrifüj

Çap, uzunluk ve kiralite (n,m) gibi parametreleri baz alan santrifüj işlemi, tek duvarlı karbon nanotüplerin yapısal ve elektriksel özelliklerine göre ayrılmasında kullanılan kuvvetli ve çok amaçlı bir tekniktir. TDKNT’ler için bu uygulama, ilk olarak 2005 yılında yoğunluk gradyan santrifüj yöntemi ile önce çapa bağlı daha sonra metalik/yarı iletken ve kiraliteye (n,m) göre ayırmada kullanılmıştır [62, 67]. HiPco TDKNT’lerin enantiyomerik ayrılması ile genişletilen bu yöntemde genellikle SDS ve SC nanotüplerin dağılması amacıyla kullanılmaktadır (Şekil 3.2). Bu işlemlere ilaveten sulu ortamlara indüklenmiş-gradyan reaktifi olarak iyodiksanol,

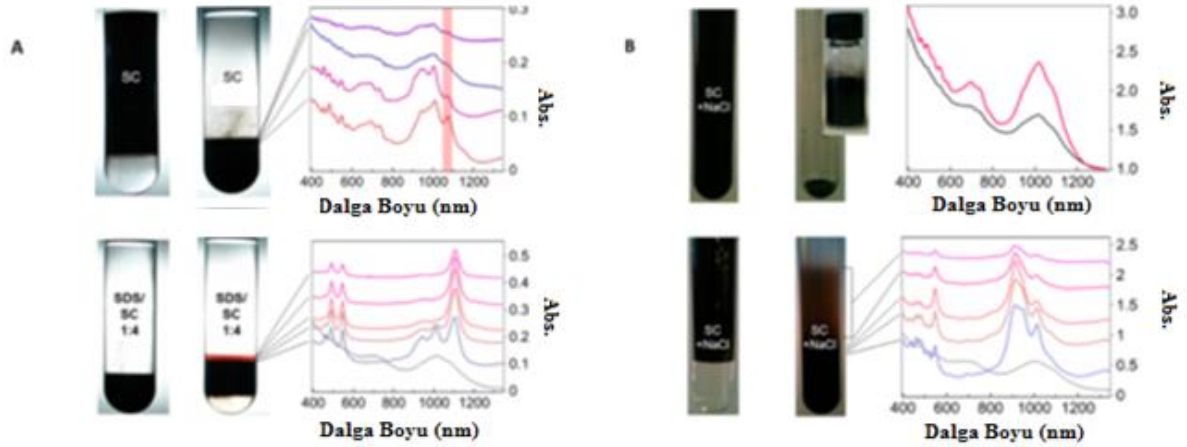
organik sistemde ise yalnızca organik çözücünde polimer ve ağırlaştırılmış halojenize benzen kullanılması gerekmektedir [67].



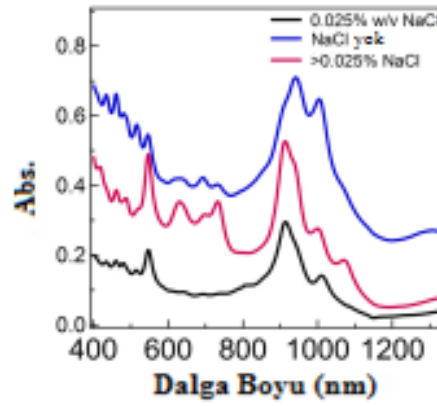
Şekil 3.2 : Ultrasantrifüj cihazı a) Yüzey aktif madde ile etkileşen TDKNT 'ler, üç farklı TDKNT'lerin kiral vektör ve çap değerleri. b) Dört ayrı zaman diliminde ultrasantrifüj tekniği ile işleme tabi tutulan TDKNT'lerin şematik görünümü

Yoğunluk gradyan santrifüj tekniği olarak adlandırılan bu yöntem ile TDKNT'lerin ayrılmasında, lineer ve lineer olmayan metotlar kullanılarak sistemin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Böylelikle lineer olmayan gradiyentler sayesinde yarı iletken kiral nanotüpler elde edilmiş ve ayırma gücü iyileştirilmiştir. Ayrıca, bu yaklaşım, koltuk formundaki metalik nanotüplerin renklerine bağlı olarak çap kontrollü ayırmanın sağlanması amacıyla da kullanılmıştır. Lineer gradiyent yöntemi ile yapılan geliştirme çalışmaları ise yüzey aktif madde olarak ikili sistemi (genellikle SDS ve SC) içermektedir. Fraksinatörün optimizasyonunun yanı sıra fonksiyonlaştırma işlemleri ile çeşitlendirilen bu santrifüj tekniğinde, bromla kovalent bağ ile etkileşen nanotüpler, N-bromosüksinimid kullanılarak sentez edilmiştir. Metalik TDKNT'lere atak eden brom, reaksiyona giren ve girmeyen nanotüpler arasında yoğunluk farkına neden olarak ayırmanın modifiye edilmeyen nanotüplere göre daha etkin gerçekleşmesini sağlamıştır [68]. Son yıllarda, TDKNT'lerin dağılmasını (dispersiyonunu) sağlamak için kullanılan amfifilik blok kopolimerler sayesinde pH kontrollü metalik ve yarı iletken nanotüplerin ayrımının % 99'dan daha yüksek miktarda saf olarak elde edilebildiği öngörülmektedir [69]. Ancak, bazı çalışmalar bu durumu kopolimer adhezyonu ile açıklamaktadır [70]. Sonuç olarak, mekanizmanın daha iyi belirlenebilmesi ve yüksek verim elde edilebilmesi için uygulamanın daha anlaşılır hale getirilmesi gerekmektedir.

Yaygın olarak HiPco TDKNT'lerin kullanıldığı ultrasantrifüj yönteminden [71,72] farklı olarak, fiber optik cihaz, tıbbi görüntüleme, alan etkili transistör (FET) gibi çeşitli uygulama alanlarına sahip üstün optik ve elektronik özellik gösteren ark boşalım yöntemiyle üretilen nanotüpler ile yapılan bir çalışmada, lineer gradiyent metoduyla geniş çaplı yarı iletken TDKNT'leri ayırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. İkili yüzey aktif madde karışımı (SDS ve SC) ve tek başına SC yaklaşık 1.6 nm çapındaki yarı iletken TDKNT'ler, SC 'ye NaCl ilavesiyle ise yaklaşık 1.4 nm çapındaki yarı iletken TDKNT'ler seçici olarak yüksek verimle (% 99) elde edilmiştir. Şekil 3.3'de verilen absorbans spektrumlarında SDS/SC sisteminde 1.6 nm'de S22 piki 1100 nm, SC/NaCl sisteminde 1.4 nm'de S22 piki 900 nm'de gözlenmiştir. Daha geniş (omuz) olarak beliren pikler ise küçük çaplı ve yığın halinde bulunan nanotüplerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, NaCl'nin ayırma verimi üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmada, düşük konsantrasyonun geniş çaplı nanotüpleri aglomere ettiği, yüksek konsantrasyonun çeşitli yapıdaki nanotüpleri kararsız hale getirdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.4) [73].



Şekil 3.3 : SDS/SC sistemi ile 1.6 nm çapındaki yarı iletken TDKNT'lerin ultrasantrifüj öncesi ve sonrası görüntüleri ile absorbans spektrumları (A) SC/NaCl sistemi ile 1.4 nm çapındaki yarı iletken TDKNT'lerin ultrasantrifüj öncesi ve sonrası görüntüleri ile absorbans spektrumları



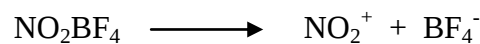
Şekil 3.4 : Farklı konsantrasyonlardaki NaCl'nin ayırma verimine etkisi

3.2 Kimyasal Ayırma Yöntemleri

3.2.1 Seçici Reaksiyon

TDKNT'lerin ayrılmasında kullanılan seçici reaksiyonların çoğu, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre üç bölümden oluşmaktadır. Bunlar; metalik/yarı iletken, çap ve (n,m) ayrımları için hidrojen peroksit (H_2O_2), osmiyum tetroksit (OsO_4), sülfürik asit/nitrik asit (H_2SO_4/HNO_3), nitrik asit (HNO_3), ozon, tetrakloro aurat ($AuCl_4$) ve hava (yüksek sıcaklık) varlığında *seçici yükseltgenme*, metalik/yarı iletken ayrımı için nitronyum iyonu, karben, diazonyum tuzu, flor, trietilsilan, florlanmış olefin, RLi ve RMgX, azometin türevi varlığında *seçici reaksiyon* ve son olarak metalik/yarı iletken, çap ve (n,m) ayrımları için elektrik, plazma, lazer, mikrodalga, ksenon lamba, lityum ile elektrokimyasal doplama ve katyonların varlığında *seçici analizdir* [62, 74-76].

Yapılan bir çalışmada, yarı iletken tek duvarlı karbon nanotüplerin seçici ayrımında, kolay ve hızlı bir teknik olan mikrodalga destekli kimyasal reaksiyon yöntemi ile mikrodalgaya maruz kalan metalik nanotüplerin nitronyum iyonu varlığında homojen bir şekilde dağılımı sağlanmıştır. Eşitlik 1'de gösterilen reaksiyon'a göre elektron akseptörü olarak kullanılan nitronyum iyonları ile yapılan fonksiyonlaştırma işleminin ardından metalik nanotüpler ultrasantrifüj ve filtrasyon uygulanarak ayrılmış ve % 90 oranında molce zenginleştirilmiş yarı iletken nanotüpler elde edilmiştir [77].



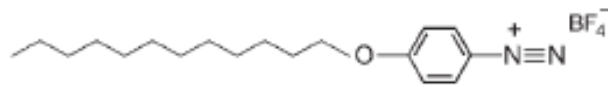
(1)

Hidrojen peroksitin en güçlü yükseltgenlerden biri olması, tek duvarlı nanotüplerin saflaştırılması ve kimyasal aşındırılması proseslerinde etkin kullanımı açısından pek çok yönü ile araştırma konusu olmuştur. Çeşitli sıcaklıklar uygulanarak çapa bağlı seçici ayırımın gerçekleştiği çalışmalarda, sonuç ürünün derişimce % 80 ‘den daha fazla olduğu metalik nanotüpler elde edilmiştir. Yarı iletken nanotüplerin metaliklere göre daha reaktif olmasının sebebi ise hidrojen peroksitin hızlı oksidasyon sonucu boşluk katkılanması (hole-doping) ile açıklanmıştır [78]. Son yıllarda yapılan araştırmalar, yarı iletken nanotüplerin metalik nanotüplerden ayrılmasında diazo reaktif gruplarından diazoeter yapısının yüksek selektivitede bu ayrımı gerçekleştirdiğini ve Şekil 3.5’de görülen reaksiyonun ardından yapılacak fonksiyonlaştırma işlemleri ile spesifik uygulamalar için kolay adapte edilebilir hale getirilebileceğini göstermektedir [79].



Şekil 3.5 : Askorbat 4-nitrobenzendiazoeter reaksiyon şeması (kırmızı renk, atomların öncelik sırasını, mor ve yeşil renk ise Z ve E konfigürasyonlarını göstermektedir)

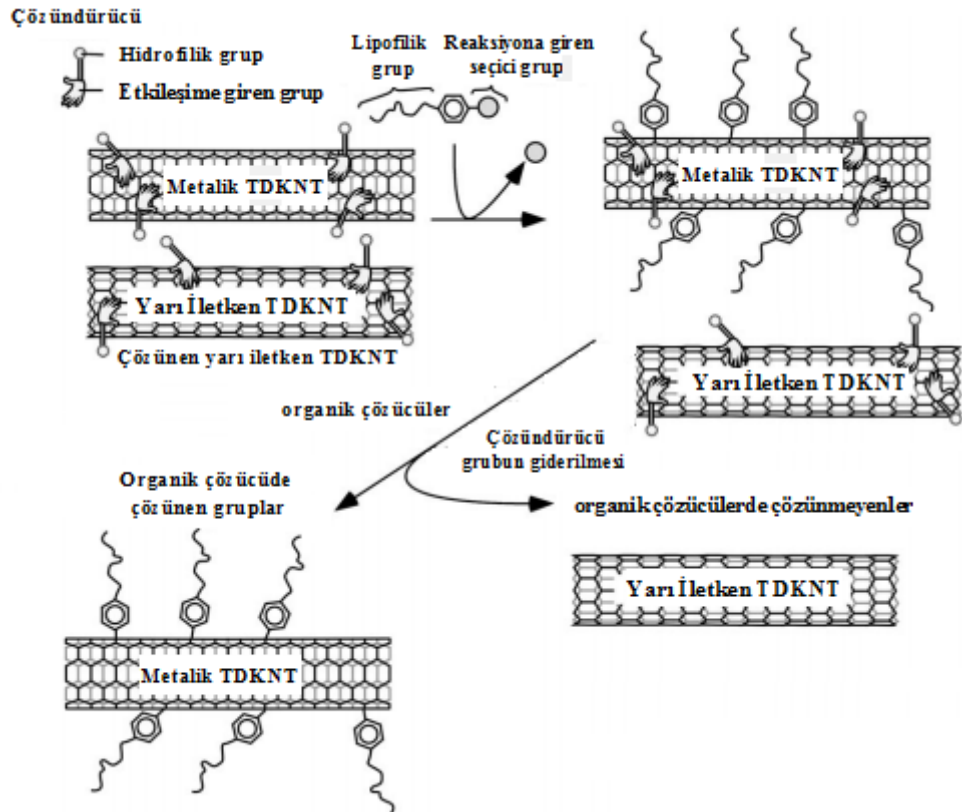
Seçici reaksiyonların gerçekleşmesi nanotüplerin fonksiyonlaştırılması işlemlerine bağlı olmakla birlikte çeşitli grupların varlığında ve sonraki etkileşimler ile kovalent ya da kovalent olmayan mekanizmalar, yapının elektronik karakterinin değişmesine yol açmaktadır [80]. Modifikasyon işlemlerinin benzendiazonyum tuzu kullanılarak yapıldığı bir çalışmada, uzun alkil zinciri taşıyan 4-dodesiloksibenzendiazonyumtetrafloroborat (1) bileşiği ile tetrahidrofuran (THF) ortamında metalik TDKNT’lerin çözüldüğü ve reaksiyona girmeyen yarı iletken TDKNT’lerin ayrıldığı tespit edilmiştir [81].



(1)

Şekil 3.6 : (1) bileşiğinin kimyasal yapısı

Çalışmada belirlenen strateji çerçevesinde TDKNT'lerin elektronik yapılarına göre ayrılmasına dair şema Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Suda çözünen yüzey aktif madde (çözündürücü) olarak nanotüplerin dağılımında SDS'den daha etkin rol oynayan SC kullanılmış [80,82] ve dispersiyon işlem sonrası (1) bileşiğinde çözünmeden kalan yarı iletken TDKNT'ler, filtrasyon sonrasında nanotüpleri bileşikten tamamen ayırmak için seçilen organik çözücüyle (THF) elde edilmiştir. Yöntemin başarısı diğer çalışmalarda da gösterildiği gibi Raman ve UV-VIS-NIR spektroskopisi teknikleri kullanılarak ifade edilmiştir.



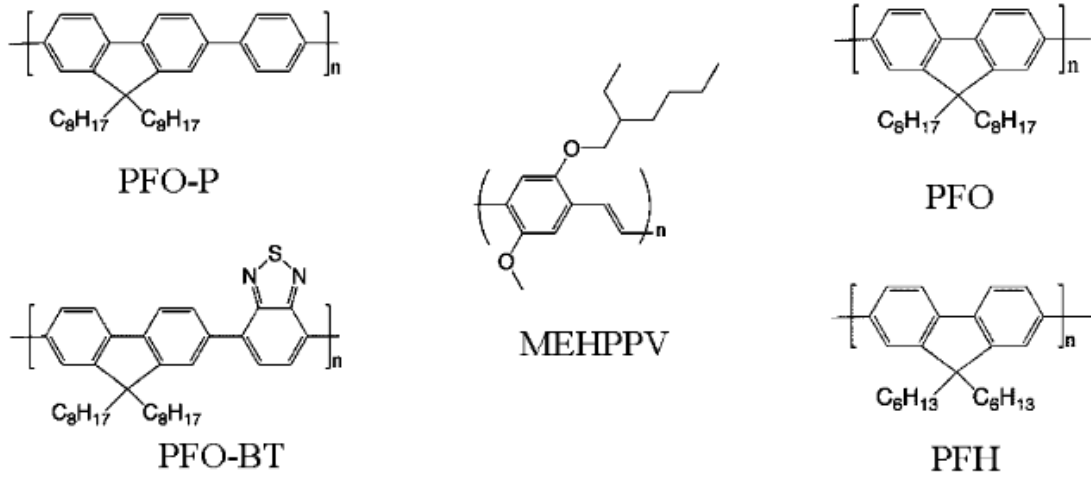
Şekil 3.7 : Yarı iletken TDKNT'lerin metalik TDKNT'lerden ayrılma stratejisinin şematik gösterimi

3.2.2 Seçici Çözünürleştirme

TDKNT'ler, hiçbir çözücüde çözünmemesine rağmen bir çözme reaktifi varlığında çözünme gerçekleştirebilmektedir. Reaktifin elektriksel özellik ve yapısal karaktere seçici olduğu durumda, nanotüplerin ayrımı ekstraksiyon ile yapılabilir. Bu zamana kadar alkilaminin metalik/yarı iletken ayırmalara, fluoren tabanlı polimerlerin kiral (n,m) yapılarına özgü ayırma sağladığı kaydedilmiştir [83]. Ayrıca çeşitli aromatik polimer ve türevlerinin ayırmada sıklıkla kullanılmasının başlıca nedeni, yapılarında barındırdıkları aromatik

birimlerin (çift bağlı konjuge yapı) nanotüp yüzeyi ile arasındaki π - π etkileşimlerini en yüksek seviyede tutacak şekilde TDKNT'leri sarması ile açıklanmaktadır [81-83].

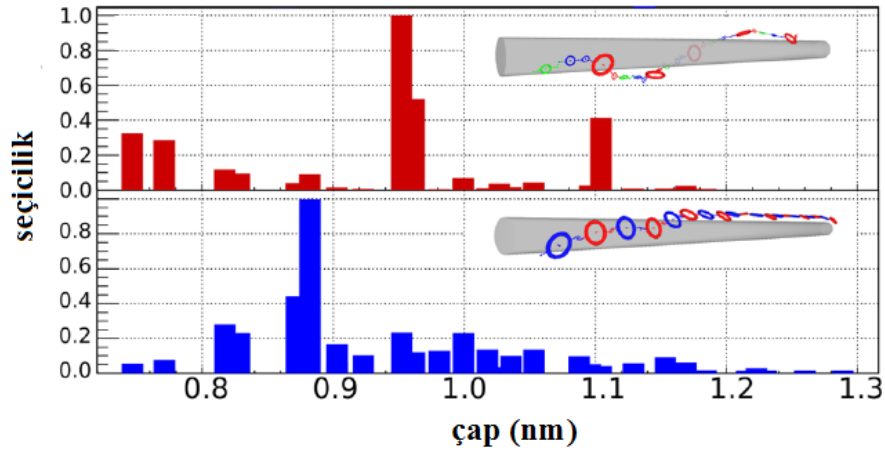
Şekil 3.8'de verilen poli (9,9-dioktilflore-2,7-il) (PFO) polimerinin TDKNT'nin (6,5) yapısına seçiciliği olduğu deneysel yöntemlerle gösterilmiştir, Nicholas ve çalışma arkadaşlarının önerdiği mekanizmada, ayırmanın TDKNT'nin belirli bir kiral açı ile yönlmesi sonucu bu seçiciliği gösterdiği ifade edilmiştir. Heterosiklik yapının değiştirilmesiyle (poli (9,9-dioktilflore-2,7- il)-co-(1,4-benzo-2,1-3-tiyadiazol), (PFO-BT)) özellikle 1.05 nm çaplı TDKNT'lerde meydana gelen seçicilik deneysel olarak edinilen bir başka sonuçtur. Literatürde benzer seçicilik gösteren diğer polimer türleri Şekil 3.8'de gösterilmiştir [84].



Şekil 3.8 : Kiral seçicilik gösteren floren tabanlı polimer örnekleri

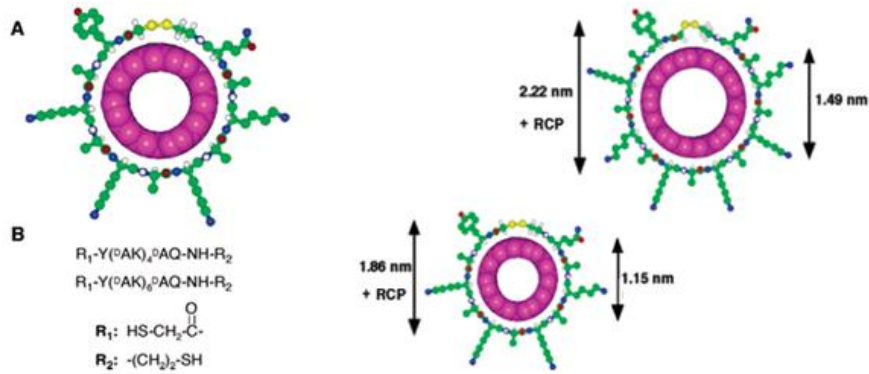
(poli (9,9-dioktilflore-2,7-il) (PFO), poli (9,9-dioktilflore- 2,7-il)-co-(1,4-fenilen)(PFOP), poli (9,9-dioktilflore-2,7- il)-co-(1,4-benzo-2,1-3-tiyadiazol), (PFO-BT), poli (2-metoksi-5-(2' - etilheksiloksi)-1,4- fenilenvinilen) (MEH-PPV), (poli (9,9-diheksilflore-2,7-il) (PFH)

Yapılan bir çalışmada, on dört farklı konjuge polimerin nanotüpleri seçici olarak dağıtması ile çapa bağlı ayırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. İlk kez uygulanan azometin türevi polimerlerin etkin bir ayırma olarak verdiği moleküler dinamik simülasyonu ile kanıtlanmıştır (Şekil 3.9). Yüksek derecede doğrulukla yapılan hesaplamalar (7,6) ve (9,5) konformasyonuna sahip TDKNT'ler için yöntemin seçici olduğunu göstermektedir [85].



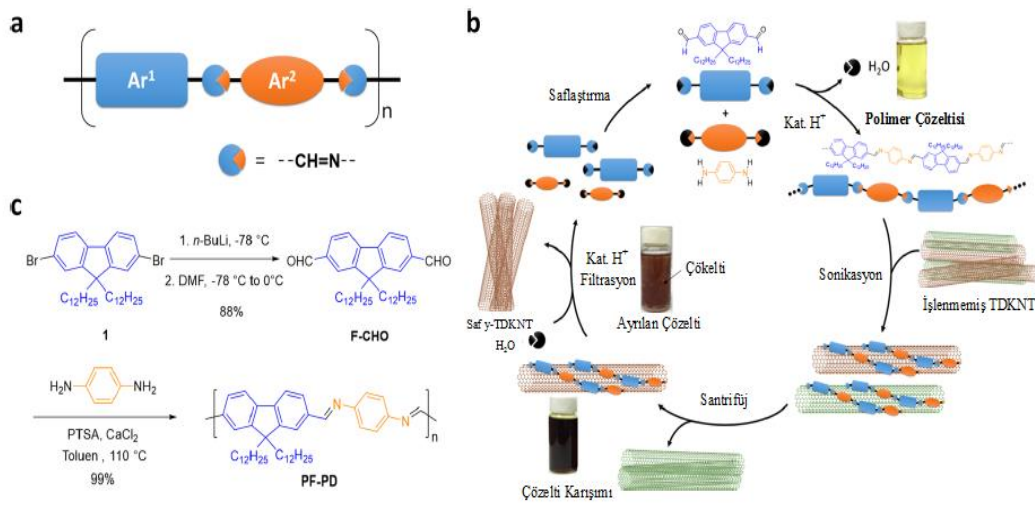
Şekil 3.9 : Azometin polimerleri ile elde edilen yarı iletken TDKNT'lerin çapa bağlı seçici çözünürleştirme sonucu ayrılması

Dieckmann ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada, tersinir siklik peptitler tiyol içeren gruplar ile TDKNT'ler kovalent bağ kurulmayacak şekilde kaplanarak sulu çözelti ortamında fonksiyonlaştırılmıştır. Ancak, peptitlerle kovalent bağlanan tiyollerin oksidasyon süresince halka kapanmasına neden olması TDKNT'lerin çözünmesi için gerekmektedir. Peptitlerin uzunluklarının kontrolü küçük çaptaki HiPco ile üretilen TDKNT'ler için seçici olup bu proseslerin saflaştırılmasında faydalı olabileceği öngörülmüştür. Ayrıca, yöntemde disülfid bağları kopmadıkça kaplanan TDKNT'lerin ayrılmayacak olması diğer fonksiyonel grupların atak etmesi açısından yapının bozulmadan kalmasını sağlamaktadır (Şekil 3.10) [86].



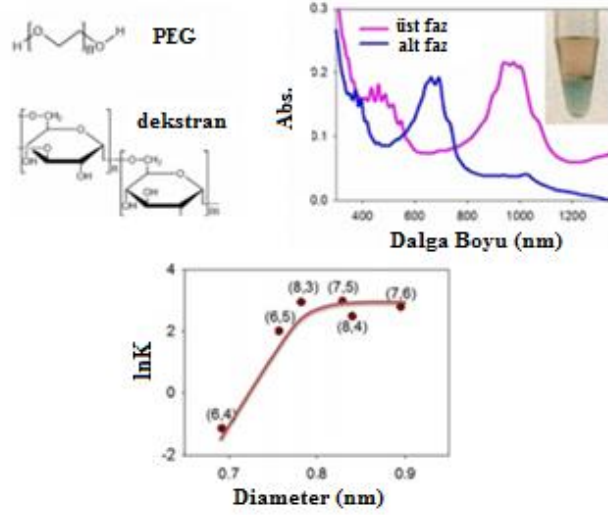
Şekil 3.10 : a) Tersinir siklik peptit modeli b) Fonksiyonel gruplar (Yeşil C, beyaz H, mavi N, kırmızı O, sarı S, pembe TDKNT) ve boyutları verilen örnek nanotüpler

İmin tabanlı konjuge polimerin TDKNT'leri ayırmak için geliştirildiği çalışmada, poli [(9,9 di-n-dodesil-2,7-fluorenil-dimetin)-(1,4-fenilen-dinitrilometin)] (PF-PD) bileşiğinin özellikle geniş çaplı yarı iletken TDKNT'ler üzerinde yüksek çözünürlük ve seçicilik (% 99.7) gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca, ayırmanın gerçekleşmesinin ardından Şekil 3.11'de verilen döngüye bağlı olarak polimerin yapıdan uzaklaştırılmasının yanı sıra geri dönüştürebilmesi daha saf ve verimi yüksek (% 23.7) nanotüplerin elde edilmesini sağlamaktadır [87].



Şekil 3.11 : a) Konjuge polimer (PF-PD) b) Ayırma döngüsü c) PF-PD'nin sentezi

Sulu ortamlı iki fazlı sistemin oluşturduğu PEG ve dekstran bileşiklerinin kullanıldığı bir diğer çalışmada, çapa ve metalik/yarı iletken ayırma ek olarak TDKNT'lerin kiraliteye bağlı ayırımı araştırılmıştır (Şekil 3.12). Küçük çaplı nanotüpler için uygulanan bu sistemde nanotüplerin polarizasyon farklılıklarından yararlanılarak elektronik yapıya göre ayırma gerçekleştirilmiştir ve yarı iletken nanotüplerin metalik nanotüplere göre daha hidrofobik olduğu tespit edilmiştir. Böylelikle, Şekil 12'de verilen daha hidrofobik olan yarı iletken TDKNT'ler PEG bileşiğince (üst faz) zengin fazda, daha hidrofilik olan metalik TDKNT'ler ise dekstran bileşiğince (alt faz) zengin fazda elde edilmiştir [88].



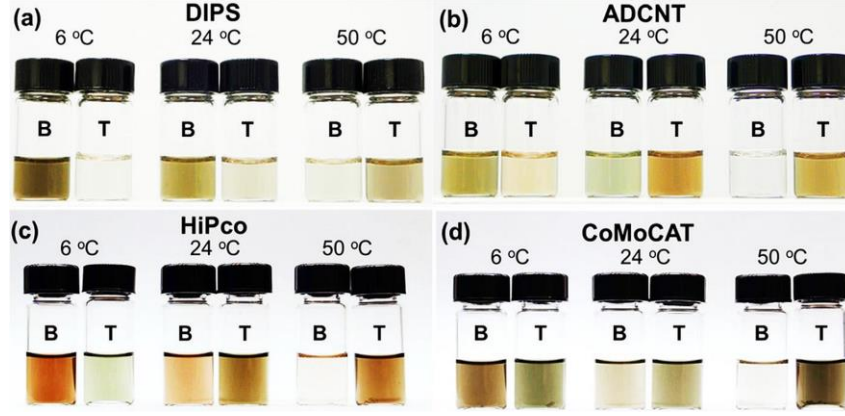
Şekil 3.12 : Sol tarafta gösterilen iki fazlı sistemin bileşenleri, sağ tarafta gösterilen üst faz (PEG bileşiğince zengin kısım) ve alt faza (dekstran bileşiğince zengin kısım) ait absorpsiyon spektrumları, aşağıda ise kiraliteyi belirlemede kullanılan ayırma faktörünün floresans spektroskopisi sonucu oluşan (n,m) türleri

3.2.3 Kromatografi

Kromatografi yöntemleri, 1998 yılından itibaren amorf karbon ve metalik safsızlıkların giderilmesinde kullanılması yanı sıra son yıllarda TDKNT'lerin çap ve kiraliteye bağlı ayırımında büyük ölçekli sistemlere uygulanabilirliği nedeni ile özellikle tercih edilmektedir. İlk olarak, molekülleri tanecik boyutlarına göre ayırıtıran bir kromatografik yöntem olan büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) olarak da bilinen jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TDKNT'lerin uzunluğa göre ayrılmasında kullanılmıştır [89]. 2003 yılında ise Zhengve çalışma arkadaşları tarafından maddelerin iyonik grupları ile iyon değiştiricideki iyonik grupların eşdeğer miktarlarının karşılıklı yer değiştirmesi esasına dayanan iyon değişim kromatografisi DNA sarılı TDKNT'lerin metalik/yarı iletken, çap ve (n,m) ayırımlarında geniş yer bulmuştur [90]. Ancak, ayırımların belirli bir sistem ile sanayiye yönelik uygulamalarının gerçekleştirilememesi, yeni yöntemlerin gerekliliğini beraberinde getirmiştir. Bu amaçla, Monshammer ve arkadaşlarının ilk olarak geliştirdikleri alil dekstran jel kromatografi metodunu [91] , 2009 yılında Kataura ve çalışma arkadaşları büyük ölçekli ayırmalara entegre etmeyi başarmışlardır [92].

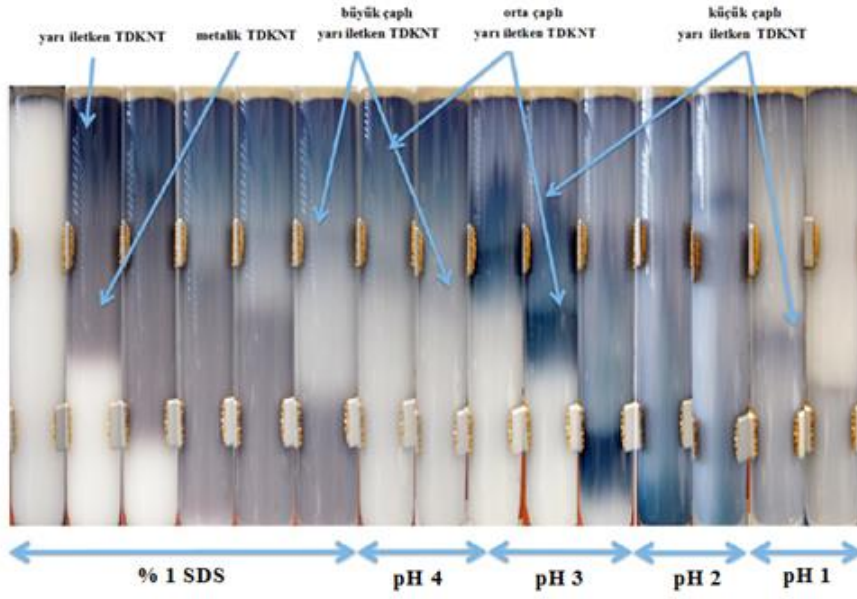
TDKNT'lerin elektronik yapılarına göre ayrılmasında kromatografi yöntemi, çoğunlukla allil dekstran tabanlı jelin, [93] yüzey aktif madde yardımıyla nanotüplerle etkileşmesine (adsorpsiyon ve desorpsiyona) dayanmaktadır. Bu etkileşimin sağlanabilmesi için nanotüplerin, mevcut elektronik yapıya zarar vermeden iyi bir şekilde dağılması (dispers edilmesi) ayrımın yüksek verimde gerçekleşmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Ultrasonik karıştırma ve ultrasantrifüj işlemleri ile nanotüpler, kiralite, çap ve elektronik özelliklerine bağlı olarak yüzey aktif madde içerisinde belirli bir dağılım göstermektedir. Yapılan çalışmalarda, nanotüplerin türlerine ve çapına bağlı olarak yüzey aktif madde ya da madde karışımları, pH ve sıcaklık parametrelerinin ayırım üzerindeki etkileri incelenmiştir. Strano ve çalışma arkadaşları, nanotüpleri ayırma işlemi çoklu kolon sistemi ve sefakril jel yardımıyla adsorpsiyonu kütlece % 2 SDS ve desorpsiyonu kütlece % 5 SDS kullanarak gerçekleştirmiş, ayrıca kinetik model geliştirerek elüsyon sonucu elde ettikleri her kiral ürünün SDS ile etkileşimine bağlı hız sabiti değişimlerini araştırmışlardır. Ancak sistemde, kiraliteye bağlı hız sabiti farklılıklarının sebeplerinin ve SDS-nanotüp etkileşimi için belirli bir mekanizmanın öngörülebilmesi çalışmada yer alan önemli soru ve sorunların başında gelmektedir [92-95].

Metalik ve yarı iletken nanotüplerin etkin ayrımınının jel kromatografi tekniği ile gerçekleştirilmesinde en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Dört farklı karbon nanotüp türünün agaroz jele adsorpsiyon ve desorpsiyonun sırasıyla kütlece % 1 SDS ve % 1 DOC ile gerçekleştirildiği bir çalışmada, farklı sıcaklıklar uygulanarak yarı iletken nanotüpler için etkin sıcaklığın 6-10 °C, metalik nanotüpler için ise 30-40 °C olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.13). En yüksek ayırma verimi ise HiPco (high pressure carbon monoxide - yüksek basınçlı karbon monoksit) yöntemi ile üretilen nanotüplerde, 6 °C'de ve % 95 saflıkta yarı iletken nanotüpler olarak belirlenmiştir. Ayrıca, sıcaklığın kullanılan yüzey aktif maddenin miselleşmesini etkilediği ve böylelikle ayırma verimini değiştirebileceği öngörülmüştür [96].



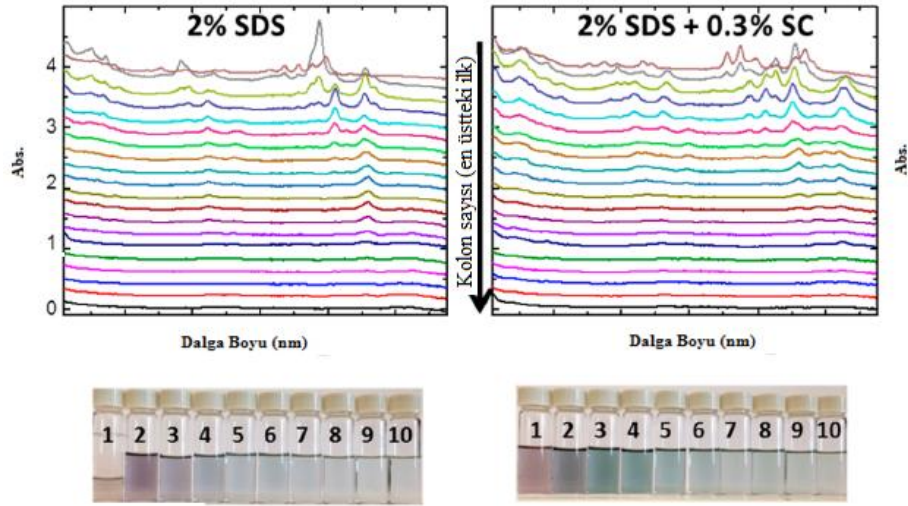
Şekil 3.13 : Jel kromatografisi sonucu dört farklı TDKNT türü ile üç ayrı sıcaklık değeri kullanılarak elde edilen alt ve üst fraksiyonlar

Flavel ve çalışma grubunun TDKNT'leri yarı iletken olarak ayırmada kullandıkları metotta, sefakril jele kütlece % 1 SDS ile yapılan adsorpsiyon işleminin ardından kolonda kalan farklı çaplardaki yarı iletken nanotüplerin desorpsiyon işlemi aynı yüzey aktif maddenin asiditesi değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Kolon sonrası çeşitli renklerde elde edilen yarı iletken nanotüplerin pH'ya bağlı olarak çaplarına göre ayrıldıkları şekilde gösterilmiştir (Şekil 3.14). Nanotüplerin kolondan ayrılma işlemi yüzey aktif madde ile ilişkili olup meydana gelen etkileşimlerin mekanizmaya dayalı sonucu henüz açıklığa kavuşmamıştır. Ancak bu etkileşimler çerçevesinde, metalik yapıdaki TDKNT'lerin jele tutunma oranının yarı iletken yapıdakilere göre çok daha düşük olduğu ve böylece kolonu önce terk ettikleri bilinmektedir. Çeşitli kiralitedeki yarı iletken nanotüplerin jelden ayrılması ise kullanılan yüzey aktif maddenin derişiminin değiştirilmesi ya da değişik yüzey aktif maddelerin kullanılması işlemleri ile sağlanmaktadır. Bu çalışmada farklı olarak pH'nın yarı iletken nanotüplerin elüsyon işlemi üzerine etkisi incelenmiş ve pH=4'te jele adsorbe olan yarı iletken TDKNT'lerin çaplarına göre ayrıldıkları gözlenmiştir. Büyük çaptaki nanotüplerin en az etkileşmesi sonucu kolonu önce terk ettikleri küçük çaptaki tüplerin jel ile etkileşiminin en fazla olması nedeniyle kolonu en son terk ettikleri kaydedilmiştir [97].



Şekil 3.14 : Kromatografi yöntemiyle HiPco TDKNT'lerin sefakril 200 jel ortamında ve % 1 SDS çözeltisinde pH'ya göre ayrılma işlemleri

Yüzey aktif madde etkinliğinin araştırıldığı bir çalışmada, nanotüp-yüzey aktif madde ile kullanılan sefakril jel etkileşimi sisteme ikinci bir yüzey aktif madde ilavesiyle incelenmiştir. Öncelikle dispersiyon işlemi için farklı konsantrasyonlarda (kütlece % 0.5-5) çeşitli yüzey aktif maddeler (SDS, SC, DOC ve sodyum taurokolat (STC)) ile çalışılmış böylece SC, STC ve DOC'nin tek başına nanotüpleri dağıtmada etkin olmadığı deneysel olarak gösterilerek SDS'nin kolonda nanotüpleri ayırmak için en uygun yüzey aktif madde olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmalara ek olarak SDS ile diğer yüzey aktif maddeler belirli oranlarda karıştırılarak (kütlece % 0.3-0.7) kromatografi işlemine tabii tutulmuş ve kiraliteye göre ayırımın en iyi % 2 SDS + % 0.3 SC ile gerçekleştiği tespit edilmiştir (Şekil 3.15) [98].

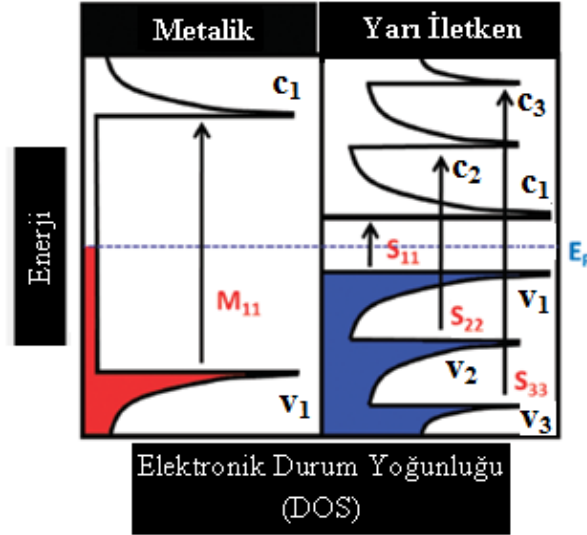


Şekil 3.15 : % 2 SDS ve % 2 SDS + % 0.3 SC ile yapılan kromatografi sonucu on kolondan elde edilen fraksiyonlar ve absorbans spektrumları

3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1 Ultraviyole Görünür ve Yakın İnfrared (UV-vis-NIR) Absorpsiyon Spektroskopisi

UV-vis-nIR absorpsiyon spektroskopisi, TDKNT'lerin karakterizasyonunda ışığın belirli bir bölgedeki, bantlar arası elektronik geçişlerini ölçmek için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Nano yapılardan meydana gelen TDKNT'ler, enerji seviyeleri arasındaki dağılıma bağlı olarak tek boyutlu elektronik durum yoğunluğuna (electronic density of states - DOS) sahiptirler. DOS'de görülen pikler arasındaki enerji farklılıklarını ifade eden van Hove tekillikleri (VHS), TDKNT'lerin metalik ve yarı iletken özelliklerine göre Şekil' 3.16 da verilen nanotüp yapısına özgü, karakteristik absorpsiyon değeri göstermesine olanak sağlamaktadır [99].

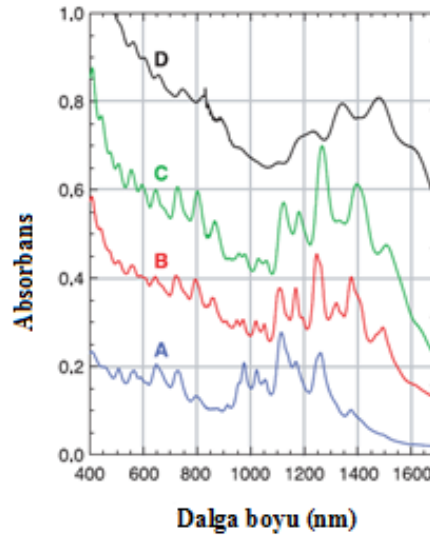


Şekil 3.16 : DOS’de görülen Van Hove tekillikleri ile metalik ve yarı iletken TDKNT’lerin iletkenlik bantları ($c_1 - c_2$) ve valens (değerlik) bantları ($v_1 - v_2$)

Absorpsiyonun değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki elektron geçişleri ile gerçekleştiği TDKNT’lerde, momentumun korunumu gereği elektronlar Fermi seviyeye göre simetrik olarak yerleşmiştir. Bu dikey geçişler ışığın absorplandığı E_{ii} ($i=1,2,3...$) seviyelerinde nanotüplerin (n,m) örgü vektörlerine göre ifade edilmektedir. TDKNT’lerde farklı türlerde (n,m) değerlerinin gözlenmesi, hazırlanan nanotüp örneğindeki çap dağılımına ilişkin değişik absorpsiyon piklerinin varlığını göstermektedir. Dolayısıyla, TDKNT’lerin absorpsiyon piklerinin değerlendirilmesinde, örnek içerisindeki nanotüplerin ortalama çap ya da çap dağılımı kiralitelerinden daha çok kullanılmaktadır [100,101].

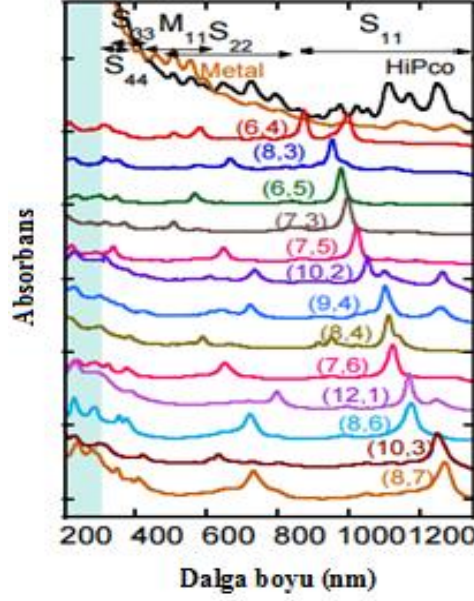
TDKNT’lerin üretiminin yığın halinde gerçekleşmesi nedeniyle belirli dalga boylarında nanotüplerin absorpsiyon spektrumları çeşitlilik göstermektedir. Bu çerçevede, TDKNT’lerin absorpsiyon spektroskopisinde elektronik yapılarına göre sınıflandırılmasında nanotüplerin dispersiyonu, meydana gelen piklerin doğru yorumlanabilmesi açısından önemli rol oynamaktadır. Özellikle, karıştırma (ultrasonikasyon) ve ultrasantrifüj işlemlerinde iyileştirilme çalışmalarının yapılması daha keskin piklerin oluşmasını, böylelikle daha anlaşılır sonuçların eldesini beraberinde getirmektedir [93,99].

TDKNT'lerin üretim yöntemine ve dispersiyon işlemlerine bağlı olarak VHS'de meydana gelen değişiklikler absorpsiyon spektrumlarındaki pikleri etkilemektedir. Küme halinde kalan, fonksiyonlaştırma işlemiyle zarar gören ya da oksitlenme sebebi ile Fermi seviyesinde yük-transfer geçişlerinde kayma gözlenen nanotüplerde daha geniş pikler meydana gelmektedir. O'Connell ve grubu, 0.7-1.1 nm çap aralığındaki HiPco türü TDKNT'lerin dispersiyon işlemini SDS kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada, elde ettikleri absorpsiyon spektrumlarında ilk defa ayrı birer pik elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 3.17). Böylelikle, TDKNT'lerin belirlenen absorpsiyon pikleri metalik bölgede (M_{11}) $\sim 440 - 650$ nm, yarı iletkenlerin ilk ve ikinci bölgesinde (S_{11} ve S_{22}) , $\sim 850 - 1600$ nm ve $\sim 570 - 850$ nm'de gözlenmiştir [99-101].



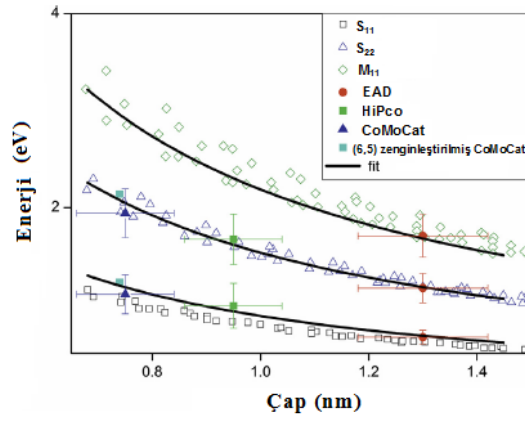
Şekil 3.17 : Absorpsiyon spektrumları SDS-D₂O çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir. A ve B numuneleri ultrasonikasyon ve ultrasantrifüj işlemleri uygulanarak (A'nın üretiminde daha yüksek basınç kullanılmış), C numunesi poli vinilpirolidon (PVP) eklenerek, D numunesi ise santrifüj yapılmadan hazırlanmıştır

Kataura ve çalışma arkadaşları, geliştirdikleri ayırma metoduyla HiPco türü 1.0 ± 0.3 nm çap aralığındaki TDKNT'leri elektronik yapılarına göre ayırmayı başarmışlardır. Ayrıca, ilk kez yığın halindeki saflaştırılmamış nanotüpleri kullanarak 13 farklı (n,m) türünü elde etmişlerdir. Şekil 3.18'de verilen absorpsiyon spektrumunda S_{11} , S_{22} , S_{33} ve S_{44} pikleri sırasıyla 850-1350, 500-850, 330-450 ve 300-400 nm'de, M_{11} pikleri 400-650 nm'de gözlenmiştir. Düşük dalga boyundaki (200-300 nm) bölge ise nanotüplerin görünür bölgede kendine özgü optik absorpsiyonunu göstermektedir [93].



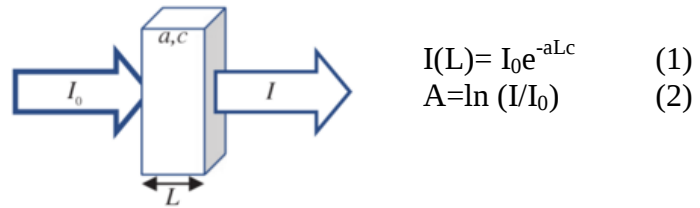
Şekil 3.18 : 13 farklı (n,m) türünün optik absorpsiyon spektrumu

Optik absorpsiyon spektrumunda piklerin metalik ve yarı iletken bölgelerindeki farklılıklara sebep olan TDKNT'lerin üretim yöntemleri, nanotüplerin çap dağılımlarını ve geçiş enerjilerini etkilemekte, böylece daha düşük ya da yüksek dalga boylarında pikler elde edilmektedir. Yapılan bir çalışmada, üç farklı TDKNT türü elektron volt olarak verilen S_{11} , S_{22} , M_{11} bantları CoMoCat TDKNT için 0.6–1.5 eV, 1.5–2.5 eV ve 2.6–3.1 eV, HiPco TDKNT için S_{11} , S_{22} , M_{11} bantları 0.6–1.4 eV, 1.4–2.6 eV ve 2.6–3.5 eV, ark boşalım ile üretilen (EAD) TDKNT için S_{11} , S_{22} , M_{11} bantları 0.5–1 eV, 1–1.5 eV, 1.5–2.1 eV değerleri arasında gözlenmiştir. Karakterizasyon işlemi gerçekleştirilen TDKNT'lerin çap dağılımları ise CoMoCat türü için 0.75 ± 0.08 nm, HiPco türü için 0.75 ± 0.08 ve 0.95 ± 0.09 nm, EAD türü için 1.3 ± 0.12 nm olarak verilmiştir. Kataura diyagramı ve deneysel çalışmanın karşılaştırılması sonucu (Şekil 3.19), küçük sapmalar ile birlikte benzer enerji değerleri elde edilmiş ve çapla enerji arasındaki ters orantı, bağıntılar yardımıyla hesaplanmıştır. Böylelikle, nanotüp çapının artmasıyla piklerin kırmızı bölgeye (yüksek dalga boyuna) kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca, EAD TDKNT'lerin ise geniş çaplı olmalarından dolayı daha çok kiral çeşitlilik gösterdiği ve absorpsiyon bantlarındaki dağılımın homojen olmadığı tespit edilmiştir [101].



Şekil 3.19 : Kataura Diyagramı kullanılarak oluşturulan, farklı tür TDKNT'lerin deneysel çalışmalar sonucu elde edilen çapa bağlı enerji diyagramı

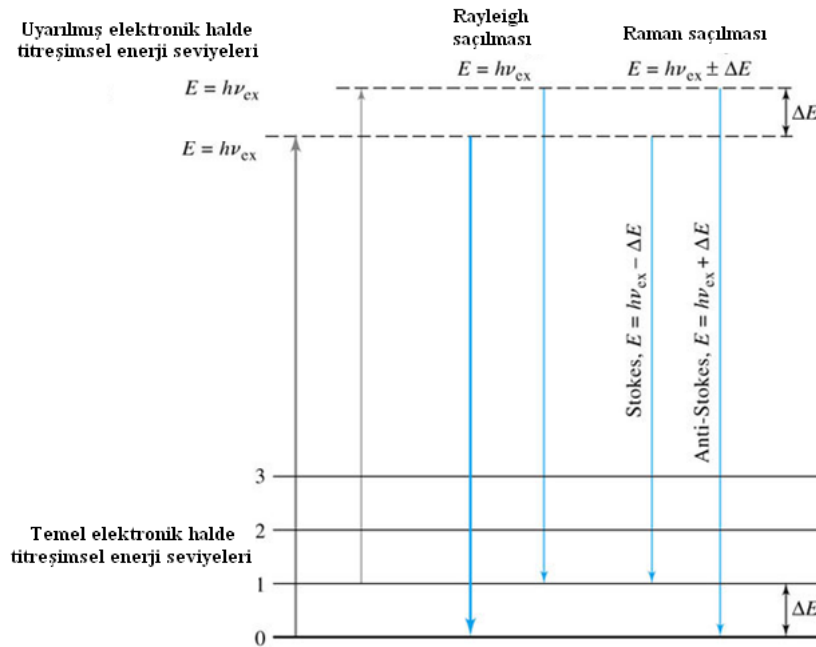
UV-vis-NIR absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile metalik ve yarı iletken TDKNT'lerin kalitatif analizi gerçekleştirilmektedir. Ancak, kantitatif analizlerin yapılması, uyarılan bölgede çakışmalar (özellikle metalik ve yarı iletken bölgelerin sınırlarında) oluşabileceği için piklerin altlarında kalan alanların hesaplanamaması ve bu çakışmalar sonucu farklı türdeki (n,m) değerlerinin gözlenememesi gibi çeşitli sorunları meydana getirebilmektedir. Bir çözeltiden geçen ışık miktarı (I_0 ve I , gelen ve geçen ışık), ışığın çözelti içinde kat ettiği yol (L) ve çözelti konsantrasyonunun (c) logaritmik ifadesini içeren Lambert Beer kanunu (Şekil 3.20) 1 ve 2 kullanılarak çeşitli (n,m) değerlerindeki TDKNT derişimi ya da molar absorpsiyon katsayısı (a) hesaplamaları yapılmasına rağmen, elde edilen sonuçlar çalışmada belirtilen koşulları kapsamakta olup genelleme yapılamamaktadır [100].



Şekil 3.20 : Lambert-Beer Kanununun Şematik Gösterimi

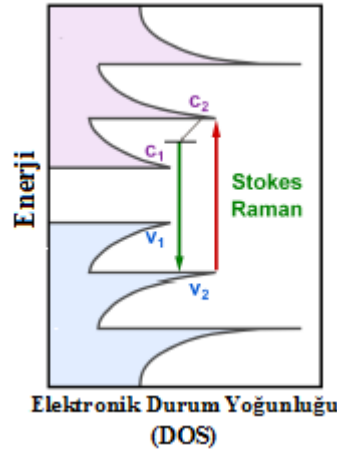
3.3.2 Raman Spektroskopisi

TDKNT'lerin şiddetli bir monokromatik ışın ile etkileşmesi sonucu meydana gelen saçılmaya bağlı olarak titreşimsel özelliklerinin incelenmesinde Raman spektroskopisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Raman spektroskopisinde saçılan fotonun Raman kaymasına bağlı şiddeti ölçülmektedir [102]. Moleküller ile etkileşime bağlı olarak gelen ışık ve saçılan ışığın dalga boyları arasında kimyasal yapıdan kaynaklanan bu farklılık (kayma) Raman saçılması olarak ifade edilmektedir [103]. Raman saçılması elastik değildir, çünkü çekirdek hareketiyle birlikte fotondan moleküle ya da molekülden fotona enerji aktarımının söz konusu olması frekans değişimine yol açmaktadır. Raman saçılmasında enerji değişimlerine göre Stokes saçılmaları gözlenmektedir. Yayılan ışının uyarılan ışının enerjisinden daha küçük olması (fotonun moleküle enerji vermesi) Stokes, bu enerjinin daha büyük olması (molekülün fotona enerji vermesi) anti-Stokes saçılması olarak ifade edilmektedir. Saçılmanın yalnız elektron bulutu hareketiyle gerçekleştiği durumda ise saçılan ve moleküllerle etkileşen ışığın enerjisi eşittir ve bu tür saçılma elastik olarak adlandırılan Rayleigh saçılmasıdır. Bu saçılma, Raman saçılmasından 10^4 - 10^5 kat daha şiddetli saçılan ışık meydana getirmektedir (Şekil 3.21) [104-106].



Şekil 3.21 : Rayleigh, ve Raman saçılmalarındaki enerji düzeyleri

Saçılma gerçekleşirken; 1. Bir elektron değerlik bandından iletkenlik bandına bir fotonu soğurarak uyarılır, 2. Uyarılan elektron foton yayarak ya da soğurarak saçılır, 3. Elektron fotonu yayarak değerlik bandına geri döner. Genellikle Raman spektrumlarında, saçılan fotonun enerjisi gelen fotonunkinden daha az olarak gözlenmektedir. Böylelikle, frekansın fonksiyonu olarak saçılan ışığın şiddetinin ölçülmesiyle Raman spektrumlarında elde edilen grafik, doğru sonuçların alınması için aşağı bölgeye kaydırılarak (düşük enerji) oluşturulmaktadır. Saçılmanın gerçekleştiği fotonun, emisyonu ya da absorpsiyonu sırasıyla Stokes ve anti-Stokes işlemleri ile ifade edilmektedir. TDKNT'ler için bu prosesler elektronik durum yoğunluklarındaki kendilerine özgü van Hove tekilliklerine göre gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.22) [103].



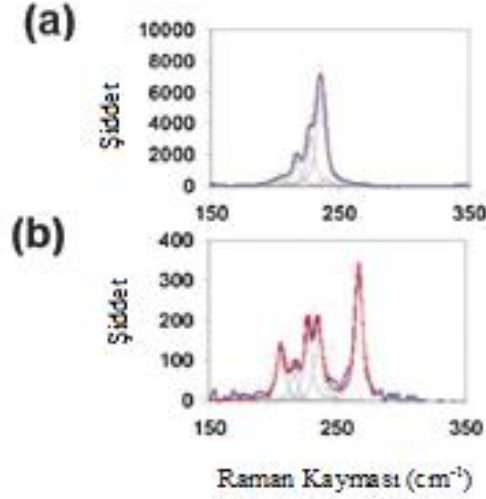
Şekil 3.22 : TDKNT'lerin Stokes saçılmalarının DOS'de gösterimi

TDKNT'lerin çap, kiralite, (n,m) değerleri ve metalik/yarı iletken özelliklerinin belirlenmesinde Raman spektrumlarından yararlanılmaktadır. Ancak, lazer enerji ile uyarılan normal bir Raman spektrumu maddenin elektronik yapısından bağımsız olarak yalnızca fononları (titreşim modunu) içermektedir ve gerekli saçılma sinyalinin gücü düşüktür. Maddedeki elektronik geçişler arasındaki enerji gerekli lazer enerjisiyle uyumlu hale getirildiğinde saçılmanın verimi arttırılmaktadır. Spektral şiddeti geliştirmeye yönelik yapılan çalışmalar 'rezonans Raman saçılması' adını almaktadır. Rezonans Raman saçılması, uygun optik geçişlere göre elektronik durum yoğunluklarına bağlı olması nedeniyle özellikle tek boyutlu (1D) nanotüp yapısının araştırılmasında oldukça önemlidir. Böylelikle, bu spektroskopik teknik, ayrımı gerçekleştirilen nanotüplerin yanı sıra genellikle yığın halinde üretilen

nanotüplerin analizini mümkün kılması, ayırmanın takibinin sağlanması ve ayrıca karbon yapısında oluşan kusurların saptanması açısından etkin rol oynamaktadır.

Rezonans Raman işleminde önemli ölçüde, güçlü rezonanssız sinyaller gözlenmekte ve tek bir tüp seviyesinin bile ölçümü yapılabilmektedir. TDKNT'lerin rezonanslarının güçlendirilmesi, sahip oldukları tek boyutlu elektronik durum yoğunluklarındaki van Hove tekillikleri ile uyarılan dalga boyundaki örtüşmelerin ayarlanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Her bir kiral TDKNT kendine özgü van Hove tekilliği gösterdiği için sonuçlar, herhangi uyarılan dalga boyunda yalnızca bütün nanotüp popülasyonunun altkümesi şeklinde yorumlanmaktadır. Tüm kiralite çeşitlerini kapsayıcı analizlerin gerçekleştirilebilmesi ayarlanabilir uyarım kaynağının kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. Diğer bir açıdan, rezonans Raman saçılmasının lineer olmayan etki göstermesi çeşitli uyarım (lazer) kaynakları kullanımının gerekliliğini beraberinde getirmiştir. Bu amaçla, literatürde karışım halinde bulunan TDKNT'lerin karakterizasyonunda genellikle üç kaynak tercih edilmektedir, ancak mevcut örnek içerisindeki tüm nanotüplerin analizinin gerçekleştirilebilmesi için daha fazla lazerin varlığına ihtiyaç duyulmaktadır [102-105].

TDKNT'lerin kümeleşmesi (aglomere olması), bantlar arası geçiş enerjilerinin ve şiddetlerinin değişimine ve piklerin kaymasına neden olmaktadır. Strano ve çalışma arkadaşları, bu etkiyi, dispers ettikleri ve daha sonrasında yüzey aktif maddeyi uzaklaştırarak çöktürüp ayırdıkları nanotüpleri Raman spektroskopisi yöntemiyle incelediklerinde, bantlar arası geçişlerde daha düşük enerjiye kaymalar ve piklerin şiddetlerinde çeşitli farklılıklar gözlemlemişlerdir (Şekil 3.23). Lefrant ve arkadaşları, kimyasal işlemlerle fonksiyonlaştırdıkları TDKNT'lerin rezonans piklerinde ise, oksijen atomlarının nanotüplerin duvarlarına bağlanması nedeniyle gerçekleşen elektron transferi sonucu yaklaşık $7-8 \text{ cm}^{-1}$ kadar bir kayma gözlemlemişlerdir [107].



Şekil 3.23 : a) Dispers edilen b) Yığın halinde HiPco TDKNT'lerin 785 nm'de ölçülen Raman spektrumları

Raman saçılmasında nanotüplerin sadece kristal yapısı kalitatif olarak incelenebilmektedir. Ancak rezonans etkiyle kombinasyonu sonucunda, saçılan fotonların şiddeti yardımıyla nanotüplerin kümeleşme, elektronik, kimyasal ve mekanik durumları hakkında kantitatif bilgi edinilebilmektedir. Böylelikle, bu bulguların uygun özelliklerdeki makroskopik malzemeleri kapsayan ilerideki çalışmalara ışık tutacağı öngörülmektedir.

TDKNT'lerin çaplarının ve elektronik yapılarının Raman spektroskopisi yöntemi ile belirlenmesinde radyal soluklanma modu (RBM), G-bandı modu ve D-bandı modu olmak üzere üç temel mod kullanılmaktadır [103,105].

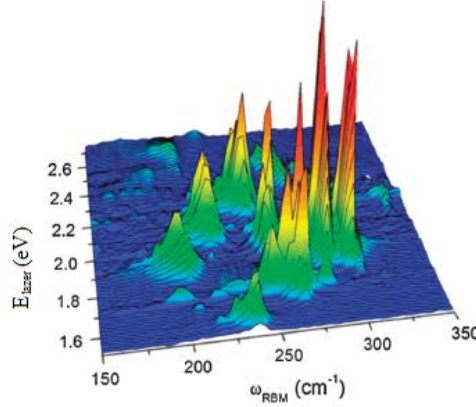
3.3.2.1 Radyal Soluklanma Modu (Radial Breathing Mode - RBM)

TDKNT'lerin Raman spektrumlarındaki piklerin büyük bir kısmı grafit pikleriyle aynı frekanstadır. Tüp ekseninin sahip olduğu radyal doğrultuda karbon atomlarının titreşiminde çapa bağlı olarak meydana gelen daralma ve genişlemeyi ifade eden düşük frekanslı Radyal soluklanma modu (RBM) ise nanotüpe özgüdür. RBM frekansları kullanılarak TDKNT'lerin çap analizi eşitlik 2'de verilen bağıntıya göre yapılabilmektedir [103].

$$\omega(\text{RBM}) = \frac{A}{d_t} + B = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + C \cdot d_t^2} \quad (2)$$

Burada, $\omega(\text{RBM})$ frekansı, d nanotüp çapını, A, B, C değerleri deneysel olarak hesaplanan katsayıları ifade etmektedir; B kullanılan yüzey aktif maddeyi ve çözücüyü, C ise nanotüplerin van der Waals etkileşimini ifade eden değişkenlerdir. Literatürde, A ve B katsayılarına ilişkin çevresel etkiye ve nanotüp türüne dayalı çeşitli değerler rapor edilmiştir.

RBM değerleri tüplerin çaplarına göre değişim göstermekle birlikte genel olarak $100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir. TDKNT'nin bir lazer ile uygun dalga boyunda uyarılması çapa özgü olarak gerçekleştiği için nanotüplerin analizine dair lazerin uyarım enerjisine bağlı RBM frekans haritası çizilebilmektedir. HiPco TDKNT'lerin SDS çözeltisinde 76 farklı lazer kullanıldığı çalışmada rezonans Raman haritasının elde edilmiştir (Şekil 3.24).



Şekil 3.24 : Raman Spektrum Haritası

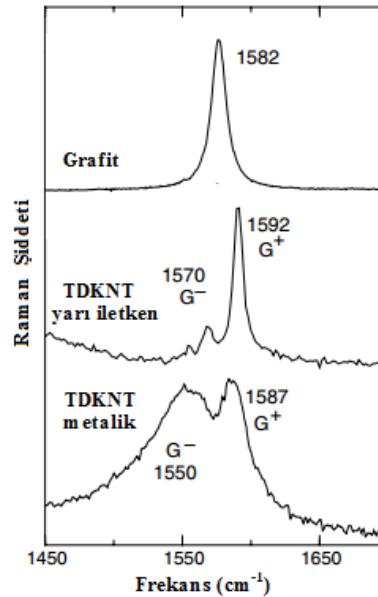
Literatürde, RBM frekansları kullanılarak metalik ve yarı iletken TDKNT'lerin ayrımı net olarak yapılamamaktadır. Kataura diyagramı ile Raman spektrumlarının birlikte değerlendirilmesinin kiraliteyi ifade eden (n,m) indeksinin oluşturulmasında önemli katkılar sağlayacağı öngörülmektedir [103, 107].

3.3.2.2 G-Bandı

Raman spektrumunda tüm sp^2 yapılu grafitik malzemelerde gözlenen G bantları, $1500\text{-}1605\text{ cm}^{-1}$ aralığında teğetsel titreşim modundan meydana gelmektedir. Grafitin G bandında titreşim frekansı 1582 cm^{-1} olan tek pik gözlenirken nanotüplerin yapısal özellikleri nedeniyle G bandında çoklu pikler görülmektedir. Spektrumların yorumlanmasında kullanılan en önemli iki pik ise G^+ ve G^- bantlarında yer almaktadır. G^- bandı $1550\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerin bulunduğu bölgeyi

kapsamakta ve tüpün çevresi doğrultusunda teğetsel karbon titreşimlerinden oluşmaktadır. G^+ bandı ise daha yüksek frekanslı ve yaklaşık 1590 cm^{-1} civarında görülen, tüpün eksenini boyunca oluşan titreşimlerden meydana gelmektedir (şekil 3.25). Bu bantların görüldüğü bölge TDKNT'lerin çaplarına ve kiralitelerine göre değişim göstermekle birlikte G^- bandı TDKNT'lerin metalik ve yarı iletken özelliklerine göre ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. G^- bandında gözlenen geniş pik, yapısında serbest elektronları barındıran metalik TDKNT'lerin varlığının başlıca göstergesidir.

Literatürde yapılan bazı çalışmalarda, G^- bandında bulunan pikin aldığı maksimum değerini G^+ bandına oranla daha fazla değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Ancak, bu kaymalar yığın halindeki TDKNT'lerde gözlenememektedir. Ayrıca, G^- bandının genişliği metalik TDKNT'ler için karakteristik özellik göstermesine rağmen, burada meydana gelen pik koltuk tipi ($n=m$) TDKNT'leri içermemektedir. Koltuk tipi nanotüplerin G bandı bölgesi G^+ bandının bulunduğu bölgede dar ve tek bir pik olarak gözlenmektedir. Böylelikle, sadece G^- bandı bölgesi kullanılarak karışım halindeki TDKNT'lerin elektronik yapı analizi mümkün olmamakta, elde edilen sonuçların diğer modlar ( zellikle RBM) ile desteklenmesi gerekmektedir.



şekil 3.25 : Grafit ve TDKNT'lerin G bandına ait pikleri

3.3.2.3 D Bandı

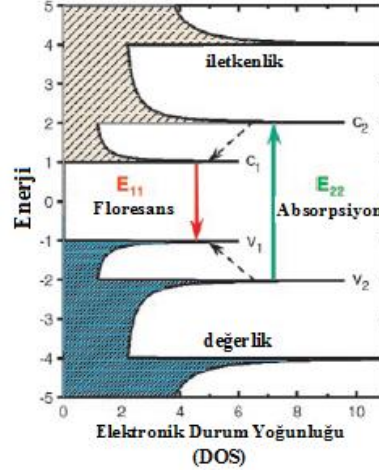
Raman spektrumunda TDKNT'lerin D bandı, 1200-1400 cm^{-1} aralığında yer almakta, nanotüplerin yapısal kusurları ya da meydana gelen safsızlıklar nedeniyle gözlenmektedir. Ayrıca, çift rezonans Raman işlemi sonucu D bandında meydana gelen pikin şiddetinin lazer enerjisiyle değiştiği rapor edilmiştir.

D bandında, elektronlar, yapısal kusurlara -boşluklara, sp^3 hibritleşme gösteren karbon yapılarına- bağlı olarak elastik saçılma göstermektedir ve bu şekilde elde edilen pikler nanotüplerin saflığının tespitinde kullanılabilmektedir. Özellikle nanotüp duvarına yapılan kovalent fonksiyonlaştırma işlemlerinin takibinde (safsızlık analizi) sp^2 hibritleşmesine sahip karbonların varlığına ilişkin D bandındaki piklerin şiddeti ya da kapladığı alanın G bandındakilere oranı (I_D/I_G) oldukça önem taşımaktadır.

D bandının şiddeti yüzey aktif madde, polimer ya da hidronyum iyonunun nanotüp yüzeyine adsorplanmasıyla değişmemektedir. Ancak, aynı kiral açıda ve farklı çaplardaki nanotüplerde, çapın küçülmesi D bandının frekansında azalmaya sebep olmaktadır, böylelikle D bandında kayma artmaktadır. Nanotüp çapında meydana gelen küçülmenin nedeni ise değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki ayrımın artmasıdır [104-107].

3.3.3 Fotolüminesans Spektroskopisi

TDKNT'lerin floresans şiddetini, uyarım ve emisyon dalga boyları yardımıyla ölçmek için yararlanılan fotolüminesans spektroskopi yöntemi, karışım halinde bulunan nanotüplerin (n,m) değerlerinin belirlenmesinde genellikle kalitatif analiz amaçlı kullanılmaktadır. Prensip olarak, ikinci bant arası geçişler boyunca absorplanan enerji, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına (v_2-c_2) uyarılmasına neden olmakta ve eksiton (elektron-boşluk çifti) oluşumunu meydana getirmektedir. Böylelikle, oluşan elektron (iletkenlik bandında) ve boşluklar (değerlik bandında) belirli müddet sonra sırasıyla $c_2 \rightarrow c_1$ ve $v_2 \rightarrow v_1$ bantlarına (birinci geçiş enerjisi, S_{11}) yeniden bir araya gelerek (rekombine olarak) dönmeleri sırasında fotolüminesans emisyonu gerçekleşmektedir (Şekil 3.26).



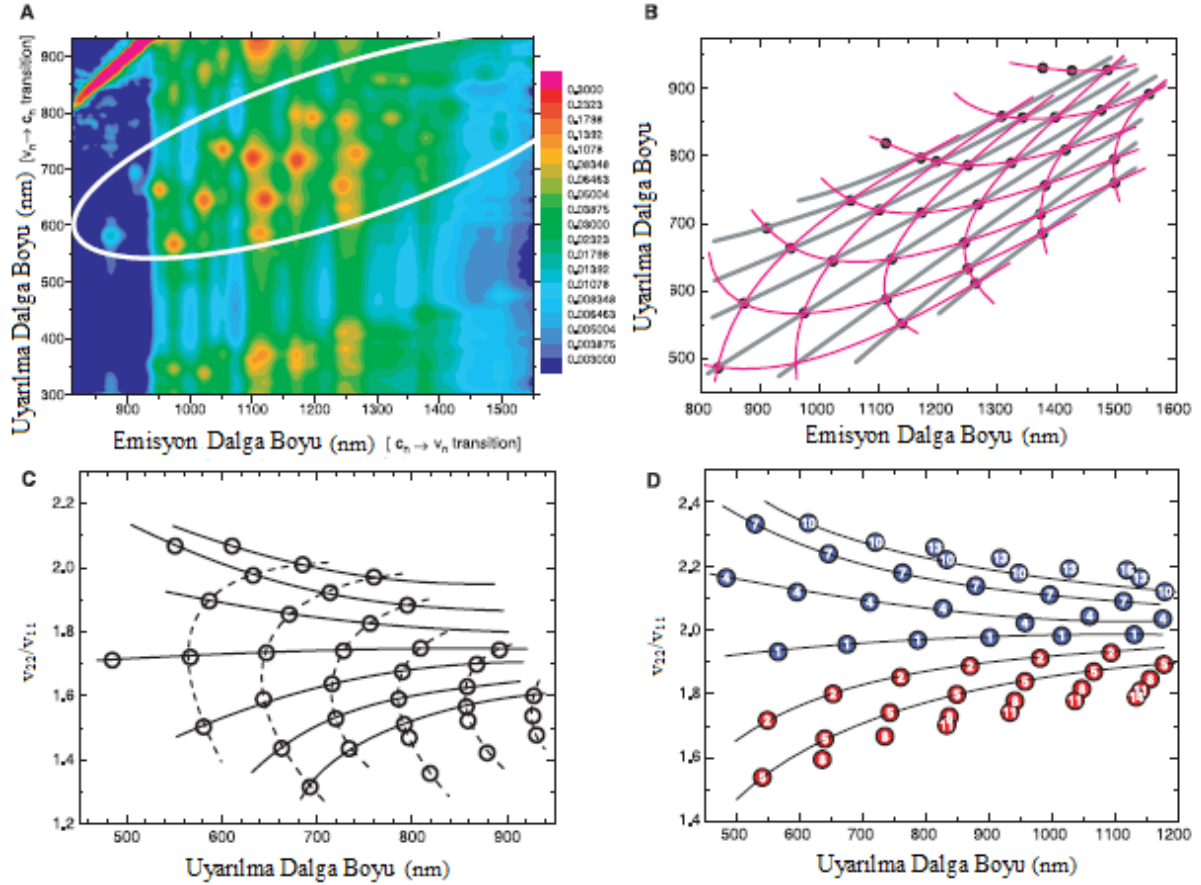
Şekil 3.26 : TDKNT'lerin floresansının DOS'de şematik gösterimi

TDKNT'lerin floresansı, absorpsiyon spektroskopisinde gerekli olandan daha düşük konsantrasyondaki ölçümleri mümkün kılmaktadır. Ancak, bu yöntem ile sadece yarı iletken TDKNT'lerin analizi yapılabilmektedir. Metalik TDKNT'lerde elektronlar uyarılmalarına ve eksiton oluşumu gözlenmesine rağmen holün (boşluk) ömrü temel seviyeye dönmede yetersiz kalmakta, elektronlar hollerle kombine olarak fotolüminesansı sönümlenmektedir. Böylece düşük derişimler ile analizlerin gerçekleştirilmesi metalik ve yığın halindeki nanotüplerin floresans sönümleme etkisini azaltacaktır [103].

O'Connell ve arkadaşlarının dispers ettikleri HiPco TDKNT'lerin pH etkisiyle farklı dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında meydana gelen değişimleri inceledikleri çalışmada, pH'sı 5'ten daha küçük nanotüplerin yan duvarlarının seçici olarak protonlandığı, uygun bir baz ortamında (tersinir prosesle) bu etkinin giderilebildiği gözlenmiştir. Ancak, kovalent fonksiyonlaştırma, kimyasal modifikasyon ve şiddetli sonikasyon işlemleri ile nanotüplerin π - elektron sisteminin bozulduğu ve floresans quantum veriminde ciddi düşüşlere sebep olarak nanotüplere tersinmez şekilde zarar verdiği çeşitli çalışmalarda tespit edilmiştir [106].

Fotolüminesans ölçümleri temel alınarak oluşturulan harita yardımıyla 33 farklı yarı iletken TDKNT (n,m) türünün elde edildiği bir çalışmada, nanotüp çapına ve kiral açığa bağlı olarak Raman spektroskopi yöntemiyle desteklenen veriler, yığın halindeki nanotüplerin analizinin yorumlanmasında önemli ölçüde yarar sağlamıştır. Şekil 3.27 A'da daire içine alınan kısım, elektronik durum yoğunluğunda gösterilen geçişlerden kaynaklanmakla birlikte elde edilen yarı iletken TDKNT türlerinin

verildiği bölgeyi kapsamaktadır. Şekil 3.27 B ise bu bölgedeki değerler kullanılarak oluşturulmuştur. Her pik için hesaplanan uyarım ve emisyon enerji değerlerinden yararlanılmış (Şekil 3.27 C) ve sıkı bağ yaklaşımı modeli ile simülasyon çalışmaları (Şekil 3.27 D) yapılarak deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır. Benzer çıktıların elde edildiğinin belirlenmesinin yanı sıra Raman spektrumlarının analizi, çeşitli uyarım dalga boyları (lazer kaynaklarıyla) kullanılarak gerçekleştirilmiştir [107,108].



Şekil 3.27 : A) SDS/D₂O çözeltisindeki TDKNT’lerin floresans spektrum haritası.

Daire içine alınan bölge B ve C’yi kapsayan yarı iletken TDKNT türlerinin bulunduğu kısım. B) A’dan elde edilen spektral pik pozisyonları. C) B’den alınan piklerin ölçülen uyarım ve emisyon frekans oranlarının uyarım dalga boyuna karşı grafiği. D) Sıkı bağ yaklaşımı modeli kullanılarak ölçülen uyarım ve emisyon frekans oranlarının uyarım dalga boyuna karşı grafiği (mavi $(n - m) \bmod 3=1$; kırmızı $(n - m) \bmod 3=2$)

Kiralite (n,m) özelliklerinin belirlenmesinde kalitatif analiz amaçlı kullanılan fotolüminesans spektroskopi yöntemi, belirli parametrelerin modifikasyonunun lineer olmayan değişimleri beraberinde getirmesi nedeniyle kantitatif analizler için çok uygun bir yöntem değildir. Bu parametrelerden en önemlileri, ışığın absorpsiyon ve emisyon quantum verimi ile nanotüpün kütle konsantrasyonudur. Ayrıca, yakın infrared bölgede quantum veriminin doğru şekilde ölçümünün gerçekleştirilmesi için standart bir referansın geliştirilememesi (çap ve kiralite değişimine bağlı olarak belirli dalga boyunda sabit pik yerlerinin olmaması) ve enerji geçişlerinde meydana gelen örtüşmeler ölçümlerde istenmeyen hatalara ve sapmalara neden olmaktadır [108].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan kimyasallar

Yapılan çalışmada nanotüp kaynağı olarak kullanılan saflaştırılmamış HiPco türü TDKNT NanoIntegris firmasından satın alınmıştır. Yüzey aktif madde olarak kullanılan SDS ($\geq 98.5\%$) ve SC ($\geq 99\%$), reaktif madde olarak kullanılan izopropilamin ($\geq 99.5\%$) ve jel kromatografide sabit faz olarak kullanılan sefakril 200 jel (5-250 kDa) ve sefaroze 2B (agaroz) jel (60-200 μm) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Dispersiyon amacıyla kullanılan iyonik sıvı Prof. Dr. Bahire Filiz Şenkal'ın laboratuvarında sentezlenmiştir.

4.2 Kullanılan cihazlar

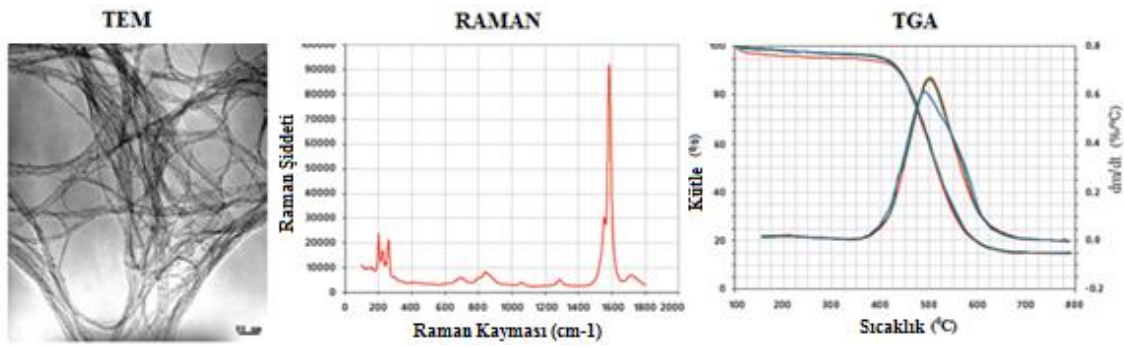
Ultrasonik karıştırma işlemleri Bandelin Sonopuls ultrasonic homogenizer cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ultrasantrifüj işlemlerinde Beckman Coulter's Optima™ MAX, Optima MAX-E cihazı kullanılmıştır. Absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV 3150 UV-Visible Optik Spektrofotometre (dalga boyu aralığı: 190-3200 nm) ile alınmıştır.

4.3 TDKNT Sentezi

Yapılan çalışmada ticari olarak satın alınan HiPco türü saflaştırılmamış TDKNT kimyasal buhar birikim yöntemiyle üretilmiştir. TDKNT'lerin sentezi, karbon kaynağı olarak karbon monoksitin ve katalizör olarak $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bileşiğinin kullanıldığı ve genel itibarıyla 30-50 atm basınç, 900-1100 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık koşullarında gerçekleşmektedir.

HiPco TDKNT'lerin üretimi yığın (ya da demet) halde yapılmış olup çap aralığı 0.8-1.2 nm'dir. Karakterizasyon işlemlerinde, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), Raman spektroskopisi ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır.

Şekil 4.1’de verilen TEM analizi sonucu yapının TDKNT’ye ait olduğu görülmektedir. Ayrıca, mikroskop görüntüsünden yararlanılarak ölçümü yapılan nanotüplerin çap dağılımı hesaplanmış ve ortalama çap 1.0 nm olarak bulunmuştur. Raman spektrumu ile TDKNT’ye özgü RBM piki 200-300 cm^{-1} aralığında, yapının sp^2 hibritleşmesini gösteren grafit bölgesindeki G bandı piki 1580-1600 cm^{-1} aralığında ve yapıdaki kusurları ifade eden D bandı piki ise 1200-1400 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. TDKNT’lerin hava ortamında gerçekleştirilen TGA analizi sonucu, miktarı hesaplanan metal içeriği (katalizörden gelen) % 35’ten az olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, maksimum ağırlık kaybının 500-600 $^{\circ}\text{C}$ aralığında meydana geldiği kaydedilmiştir [109].



Şekil 4.1 : HiPco türü TDKNT’lerin TEM, Raman ve TGA sonuçları

Ticari olarak elde edilen TDKNT’ler (özellikle saflaştırılmamış formları) % 90 oranında su ve etanol karışımı içermektedir (10.70 g karışım~1 g HiPco TDKNT). Böylelikle, su ve etanolü yapıdan uzaklaştırmak amacıyla, TDKNT’ler etüvde 105 $^{\circ}\text{C}$ ’de 12-24 saat arasında kurutularak ayırma işlemlerinde kullanılmıştır.

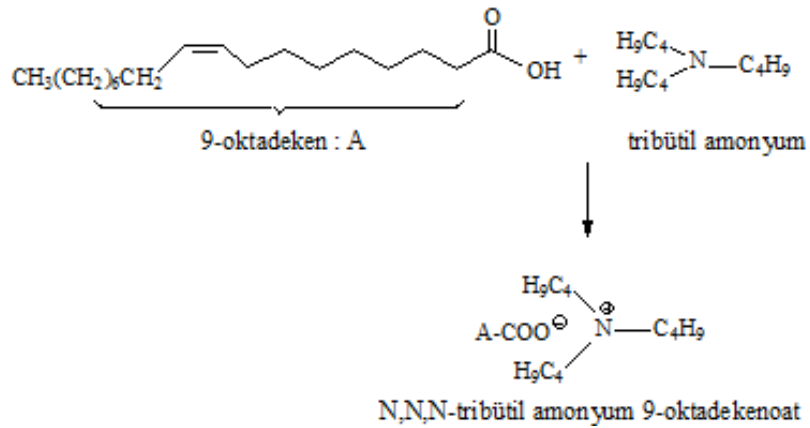
4.4 TDKNT’lerin elektronik özelliklerine göre ayrılması

Saflaştırılmamış TDKNT’lerin elektronik özelliklerine (metalik ve yarı iletken) göre ayrılması kimyasal yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.1 Dispersiyon

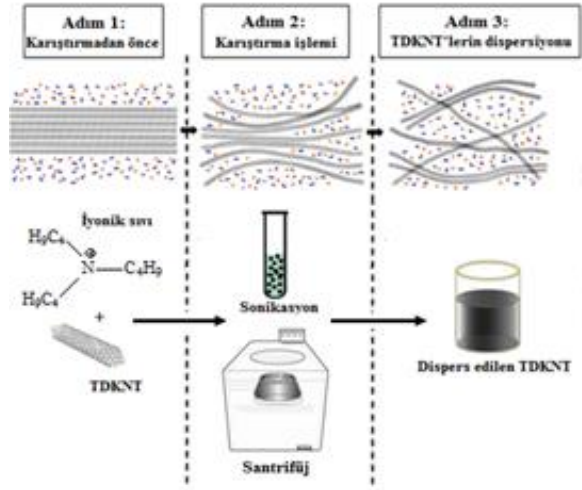
Nanotüpleri dispers etmek amacıyla 15 mg HiPco yöntemiyle hazırlanan TDKNT'ye 15 ml % 1 SDS içeren sulu çözelti (deionize su) ilave edildi ve ultrasonik homojenizatörde (0.5 inç) 2 saat boyunca ısınmayı önlemek amacıyla soğuk su banyosu (5-10 °C) kullanılarak 20 W gücünde karıştırıldı. Etkin dispersiyon işleminin sağlanması açısından, karıştırma sonrasında yığın halinde kalan nanotüplerin yapıdan uzaklaştırılması, katalitik metal parçacıklarının ve diğer safsızlıkların giderilmesi amacıyla 50000 rpm (~200.000 g) dönme hızında 22 °C'de 2 saat ultrasantrifüj işlemi uygulandı. İşlem sonrasında kromatografide kullanılmak üzere üst faz (miktarca yaklaşık % 80) alındı.

Literatürde, TDKNT'lerin dispersiyonunu sağlamak üzere organik çözücülere alternatif olarak sentezlenen çevreye duyarlı iyonik sıvıların, katı madde ilavesi gerekmeksizin nanotüpleri dispers ettiği ve fonksiyonlaştırma işleminde reaktif bileşik olarak kullanıldığı rapor edilmiştir [110, 111]. Bu amaçla, nanotüpleri ayırma işlemlerinin ilk ve en önemli aşaması olan dispersiyon işlemlerinde alternatif olarak Şekil 4.2 'de gösterildiği üzere iyonik sıvı N,N,N-tribütil amonyum 9-oktadekenoat kullanılmıştır.



Şekil 4.2 : İyonik sıvının şematik görünümü

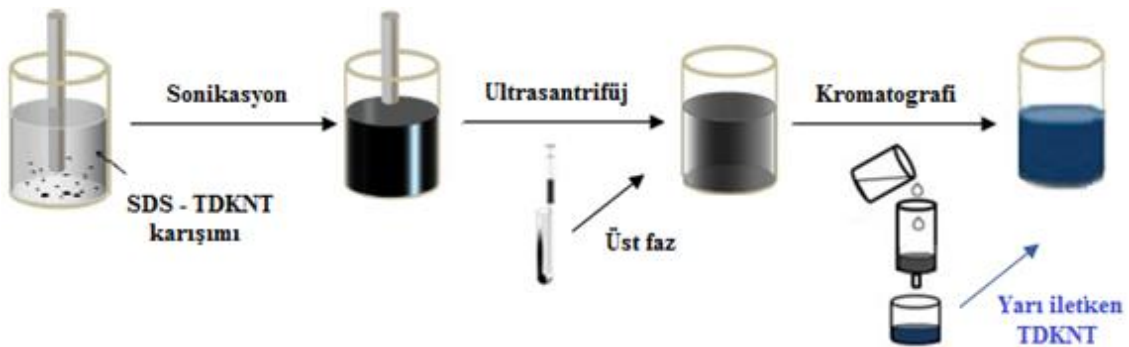
Şekil 4.3’de şema ile verildiği üzere, 1 mg saflaştırılmamış TDKNT’ye 10 ml iyonik sıvı ilave edildi. Ultrasonik homojenizatörde 2 saat boyunca karıştırılmasının ardından yığın halinde bulunan karışım 37000 rpm (~110000 g) dönme hızında 2 saat santrifüj işlemine tabii tutuldu.



Şekil 4.3 : Dispersiyon işlemlerinin şematik gösterimi.

4.4.2 Kromatografi

Dispersiyonu sağlanan TDKNT’lerin metalik ve yarı iletken özelliklerine göre ayrılması işlemlerinde kimyasal yöntemlerden biri olan kromatografi yöntemi kullanıldı (Şekil 4.4). Bu amaçla anyonik yüzey aktif madde ile dispersiyonu sağlanan karışıma kolon hazırlanırken, iyonik sıvı ile uygulanan santrifüj işlemi sonrası nanotüplerin tamamının çökmesi sonucu üst faza kolon yapılamadı.



Şekil 4.4 : TDKNT’lerin kromatografi ile ayrılması işlemlerinin şematik görünümü

Şekil 4.4 'da verilen şemada gösterildiği üzere dispersiyon işlemleri sonucu alınan üst faza kolon yapıldı. İç çapı 1.5 cm ve uzunluğu 20 cm olan cam kolonda sabit faz olarak 1.4 ml sefakril 200 jel kullanıldı. Kullanılan jelin % 20 oranında içerdiği etanolü uzaklaştırmak için kolon suyla yıkandı. Sabit fazı doyurmak için % 1 SDS sulu çözelti (yürütücü faz) ile yıkama yapılmasının ardından 5 ml TDKNT çözeltisi kolona verildi. Çoklu yürütücü sisteminin kullanıldığı kolonda, öncelikle % 1 SDS sulu çözelti ilavesiyle metalik ve yığın nanotüpler karışım olarak elde edildi. Sonrasında kolona % 5 SDS sulu çözelti eklenerek yarı iletken nanotüplerin desorpsiyonu sağlandı. Kolonda adsorplanan ancak desorbe olmadan kalan nanotüplerin belirli bir kısmı, yürütücü faz olarak % 1 SC sulu çözeltisi ile kolondan alındı. Ayrıca, sabit faz olarak kullanılan sefakril 200 jele tutunamayan ve alt faza alınan nanotüplere, ikinci bir sabit faz (sefaro 2B jel) ortamında yürütücü sistemi değiştirilmeksizin kolon işlemi uygulandı.

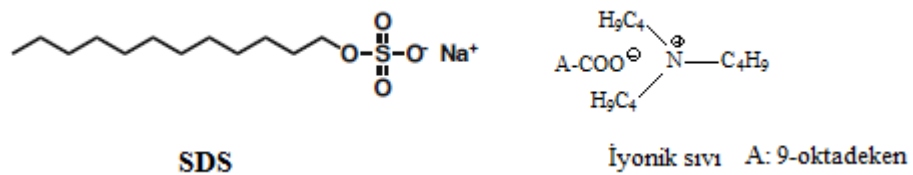
TDKNT'lerin çeşitli uygulamalarda kullanımının sağlanması için sulu çözeltisinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Yapılan çalışmada, bu amaçla, kromatografi işlemleriyle ayrımı gerçekleştirilen yarı iletken TDKNT'lere isopropil amin ilave edilerek nanotüplerin 6000 rpm'de 2 saat boyunca santrifüj işlemiyle çöktürülmesi sağlandı ve dekanate edilerek çözücüsünden uzaklaştırılan nanotüpler katı halde elde edildi.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

5.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Dispersiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

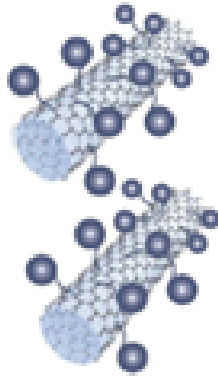
Karbon nanotüplerin çeşitli alanlarda etkin şekilde kullanılması için uygun çözücü varlığında çok iyi dispers edilmesi gerekmektedir. Ancak, karbon nanotüpler yüksek boy/çap oranı ve tüpler arası van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle birbirine dolaşan ve yığın halinde nitelendirilen yapılarından dolayı güçlü aglomere olma eğilimi göstermekte, bu durum dispersiyon işlemlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Böylelikle, yapısal çeşitliliğinin ve işlenebilirliğinin geliştirilmesi amacıyla belirli kimyasal ve fiziksel yöntemler uygulanmaktadır. Günümüzde sıklıkla kullanılan kimyasal yöntemler kovalent fonksiyonlaştırma ve kovalent olmayan etkileşimler ile gerçekleştirilmektedir.

Karbon nanotüplerin fiziksel ve elektronik özelliklerini etkileyen kovalent fonksiyonlaştırma işlemleri TDKNT'lerin yüzeyinde (sp^2 hibritleşen karbon yapısında) değişiklere neden olmaktadır. Ancak, kovalent olmayan etkileşimler, ticari olarak kullanılan yüzey aktif maddeler ve çözünürlüğü arttırmak amacıyla kimyasal olarak tasarlanan moleküler sistemler yardımıyla TDKNT'lerin yapısında kalıcı hasar bırakmadan gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla, yapılan çalışmada, literatürde sıklıkla kullanılan yüzey aktif madde olan SDS ile dispersiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Alternatif olarak ilk defa iyonik sıvı ile yapılan deneme çalışmaları sonucu iki bileşiğin dispersiyon etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Şekil 5.1'de görüldüğü üzere SDS anyonik, iyonik sıvı ise amonyumdan dolayı katyonik yapıdadır.



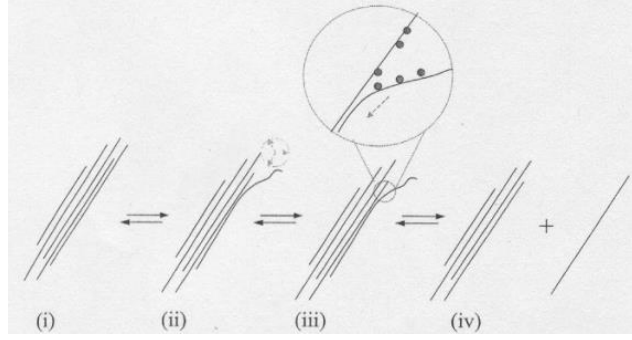
Şekil 5.1 : Anyonik (SDS) ve katyonik (iyonik sıvı) dispersantların şematik gösterimi

Dispersantların TDKNT'ler ile meydana gelen etkileşimlerin mekanizması; elektrostatik çekim kuvveti, yük transfer geçişleri, hidrojen bağı, hidrofobisite, katyon- π ve/veya π - π etkileşimleri doğrultusunda açıklanmaktadır. SDS yüzey aktif maddesinin TDKNT'ler ile dispersiyonu, yapısında bulunan alkil zincirin (hidrofobik) nanotüplerle, uç gruptaki sülfat iyonunun (hidrofilik) ise suyla etkileşimi sonucunda gerçekleştirilmiştir. Dispersantların nanotüpler ile etkileşimi Şekil 5.2'de verilmiştir. Ayrıca, anyonik grubun varlığı yük transfer geçişlerine olanak sağlamaktadır. Alternatif olarak kullanılan iyonik sıvı, pozitif yüklü amonyum grubu içermesi nedeniyle yük transfer geçişlerini meydana getirmesinin yanı sıra nanotüplerin π bağlarıyla (katyon- π) etkileşerek TDKNT'lerin dispersiyonunu sağlamaktadır.



Şekil 5.2 : Dispersantların TDKNT'ler ile etkileşimi

TDKNT'lerin etkin dispersiyonu genel olarak ultrasonikasyon ve ultrasantrifüj işlemleri ile gerçekleştirilmektedir. Kullanılan dispersantların nanotüpler ile etkileşmesinin artırılarak yığın halde bulunan formlarından ayrılması yüksek güçte uygulanan karıştırma (ultrasonikasyon) işlemleri yardımıyla sağlanmaktadır. Bu işlemler sırasında TDKNT'lerin aglomere olması önlenmekte ve böylelikle birbirine dolaşan ipliksi yapıdaki nanotüpler birer demet haline gelmektedir. Ultrasonikasyon işlemleri 'fermuar' mekanizması ile açıklanmakta ve bu mekanizmada Şekil 5.3'te verildiği üzere öncelikle (ii) nanotüpler dispersant ile etkileşmekte (van der Waals çekim kuvvetleri) (iii) dengeye gelinceye kadar askıda kalmakta (iv) yığın halinden uzaklaştığında birer demet şeklini alarak yapıdan ayrılmaktadır.



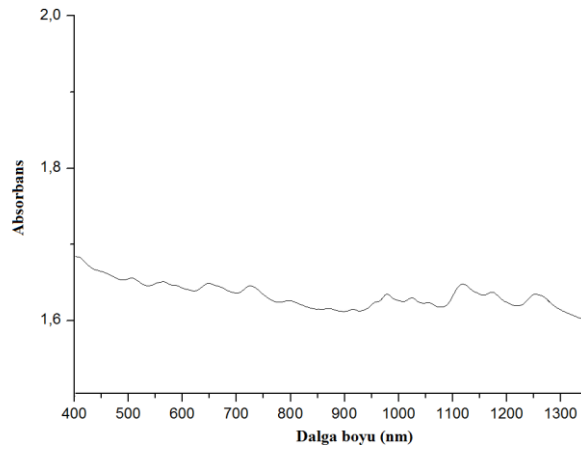
Şekil 5.3 : TDKNT'lerin dispersiyon mekanizması

Dispersiyonun elektrostatik açıdan kararlılığının korunmasında ultrasantrifüj işlemleri önemli rol oynamaktadır. Böylelikle çalışmada, yüksek dönme hızında gerçekleştirilen ultrasantrifüj işlemleri ile safsızlar (katalitik metal parçacıkları ve yığın halinde kalan nanotüpler) yapıdan uzaklaştırılmış ve karışımın daha kararlı hale getirilmesi sağlanmıştır.

Bu amaçla çalışmada % 1 SDS sulu çözeltisi ve 1 mg/10 ml iyonik sıvı kullanılarak ultrasonik karıştırma ve ultrasantrifüj işlemleri gerçekleştirilmiş ve her iki dispersant-TDKNT karışımlarının günlerce çökmeden kararlı yapısını koruduğu gözlemlenmiştir.

5.1.1 Optik absorpsiyon spektroskopisi sonuçlarının değerlendirilmesi

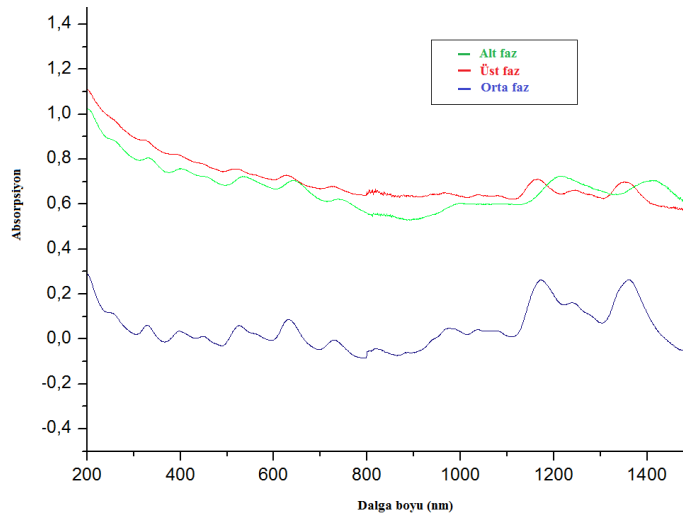
TDKNT'lerin % 1 SDS sulu çözeltisi ile gerçekleştirilen dispersiyon işlemleri sonucu UV-vis-NIR spektroskopisi yöntemi kullanılarak elde edilen absorpsiyon spektrumunda, nanotüplerin metalik (400-620 nm, M_{11}) ve yarı iletken (500-850 nm, S_{22}) (850-1350 nm, S_{11}) bölgedeki pikleri Şekil 5.4'te verildiği üzere gözlenmiştir.



Şekil 5.4 : Dispers edilen TDKNT'lerin (% 1 SDS) Absorpsiyon spektrumu

Literatürde yapılan çalışmalarda metalik ve yarı iletken bölgelerin (dalga boylarının) çapa bağlı olarak değiştiği rapor edilmiştir. Yapılan çalışmada ticari olarak elde edilen HiPco yöntemiyle hazırlanmış TDKNT'ler 0.8-1.2 nm çap aralığına sahiptir ve literatürde bu çap aralığına eş değer nanotüplerin enerji aralıkları baz alınarak metalik ve yarı iletken TDKNT'lere ait bölgeler yorumlanmıştır.

İyonik sıvı kullanılarak dispersiyonu sağlanan TDKNT'lerin absorpsiyon spektrumları Şekil 5.5'te verilmiştir. Piklerin geniş ve yayvan olması safsızlıkla ilişkilendirilmekte ve bu durum nanotüplerin dispersiyonunu olumsuz etkilemektedir. Bu çerçevede, ultrasantrifüj işlemi sonucu üç faza ayrılan karışımda, orta fazın her iki bölgede diğerlerine göre daha iyi bir dispersiyon özelliği gösterdiği, alt fazın ise metalik bölgenin dispersiyonunda daha etkin olduğu gözlemlenmiştir.



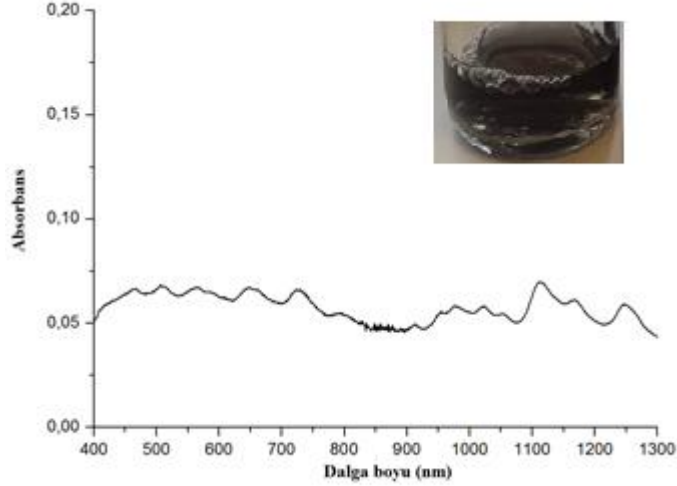
Şekil 5.5 : Dispers edilen TDKNT'lerin (iyonik sıvı) Absorpsiyon spektrumu

5.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Elektronik Özelliklerine Göre Ayrılması

TDKNT'lerin elektronik yapılarına göre ayrılmasında uygulanan kromatografi yönteminde sabit faz olarak allil dekstran esaslı sefakril 200 jel ve agaroz jel ile hareketli faz olarak SDS ve SC yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. İlk önce metalik TDKNT'ler % 1 SDS sulu çözeltisi kullanılarak kolondan alındı. Kolonda adsorbe olan yarı iletken TDKNT'ler önce % 5 SDS sulu çözeltisi ve sonrasında % 1 SC sulu çözeltisiyle desorbe edildi. Kolondan alınan fraksiyonlar optik absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle karakterize edildi.

5.2.1.1 Optik absorpsiyon spektroskopisi sonuçlarının değerlendirilmesi

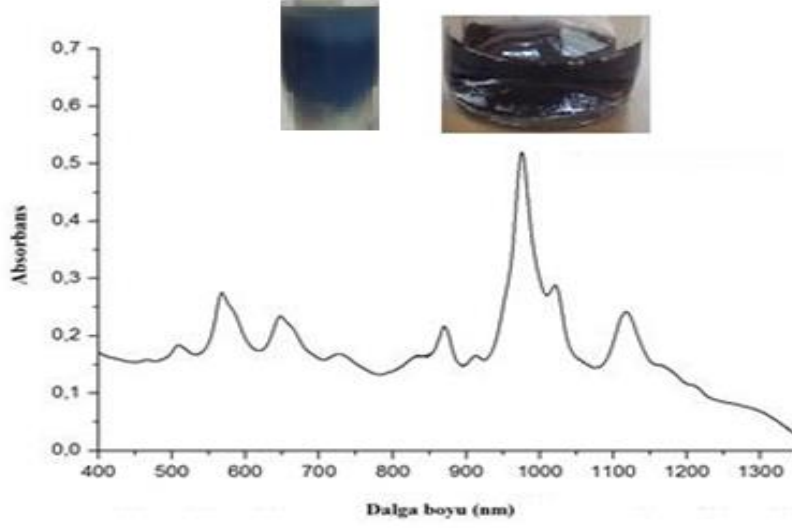
Kromatografi işlemleri sonucu elde edilen fraksiyonların optik absorpsiyon spektrumları 400-1350 nm aralığında alındı (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 : % 1 SDS ile kolondan alınan fraksiyonun görüntüsü ve Absorpsiyon spektrumu

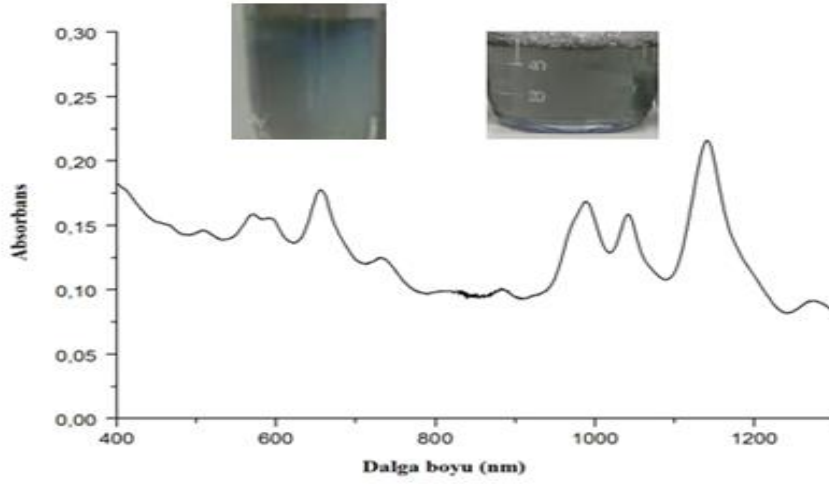
% 1 SDS ile kolondan alınan fraksiyona ait absorpsiyon spektrumunda 400-620 nm (M_{11}) aralığında metalik yapılara ait piklerin yanında yarı iletken yapılara ait pikler 500-850 nm (S_{22}) ve 850-1350 nm (S_{11}) de gözlenmektedir. Bu sonuç, yığın halinde bulunduğundan kolonda tutunamayan yarı iletken yapıların da metalik yapılar ile birlikte kolonu terk ettiğini göstermektedir.

% 5 SDS ile kolondan alınan fraksiyona ait absorpsiyon spektrumunda, TDKNT'lerin yarı iletken yapılarına ait pikler 500-850 nm (S_{22}) ve 850-1350 nm (S_{11}) de gözlenmiştir. Her iki bölgenin (metalik ve yarı iletken) pik şiddetleri karşılaştırıldığında, elde edilen nanotüplerin içeriğinin yarı iletken zengin olduğu görülmektedir. Bu sonuç etkin bir ayırımın gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.7 : % 5 SDS ile kolondan alınan fraksiyonun görüntüsü ve Absorpsiyon spektrumu

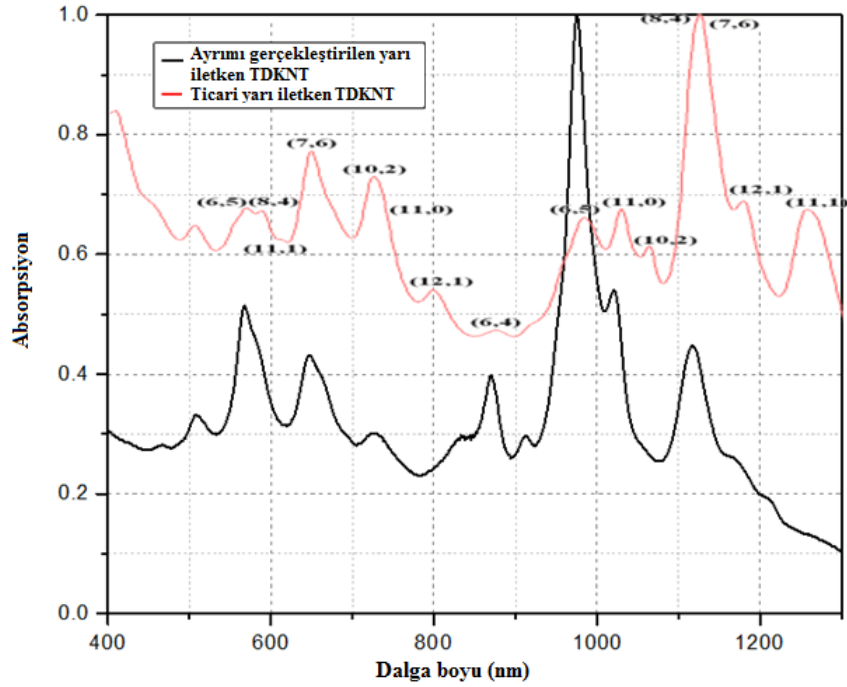
%1 SC ile kolonda adsorbe olarak kalan nanotüplerin desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Alınan fraksiyona ait absorpsiyon spektrumu Şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.8 : % 1 SC ile kolondan alınan fraksiyonun Absorpsiyon spektrumu

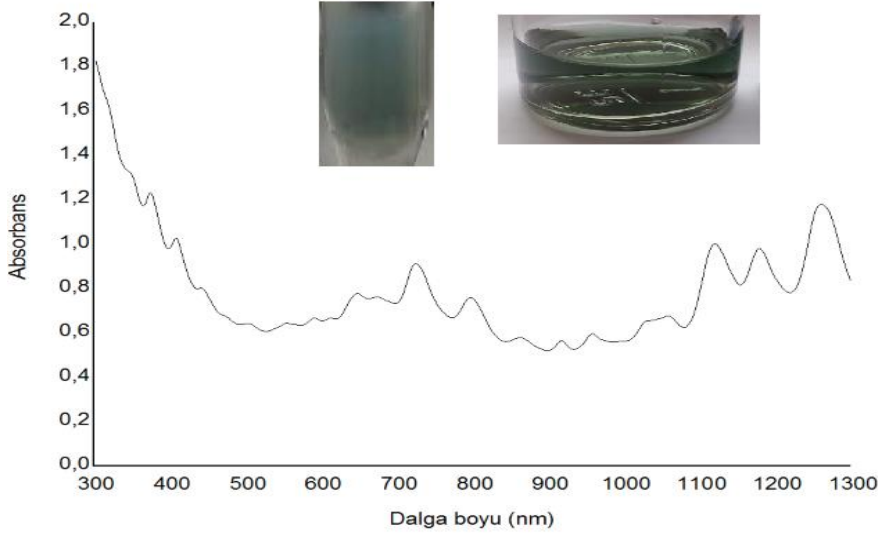
Şekil 5.8’de verilen absorpsiyon spektrumunda TDKNT’lerin yarı iletken yapılarına ait pikler (500-850 nm (S_{22}) ve 850-1350 nm (S_{11})) metalik bölgedeki pikler (400-620 nm) ile karşılaştırıldığında, fraksiyon içeriğinin yarı iletken TDKNT’lerce daha zengin olduğu gözlenmiştir.

Şekil 5.9’da verilen, % 5 SDS ile kolondan alınan fraksiyonun ve literatürde ayrımı % 98 verimle gerçekleştirilen yarı iletken TDKNT’lerin absorpsiyon spektrumları karşılaştırıldığında, yarı iletken ve metalik bölgelere ait piklerin benzer olduğu görülmüştür. Kiralite (n,m) değerleri incelendiğinde, literatür ile karşılaştırıldığında çapa bağlı olarak piklerde kaymalar gözlenmiş olup ağırlıklı olarak (7,5), (8,4), (8,3) kiraliteye sahip yarı iletken TDKNT’lerin elde edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.9 : % 5 SDS ile kolondan alınan fraksiyonun ve literatürde ayrımı gerçekleştirilen TDKNT’lerin Absorpsiyon spektrumları

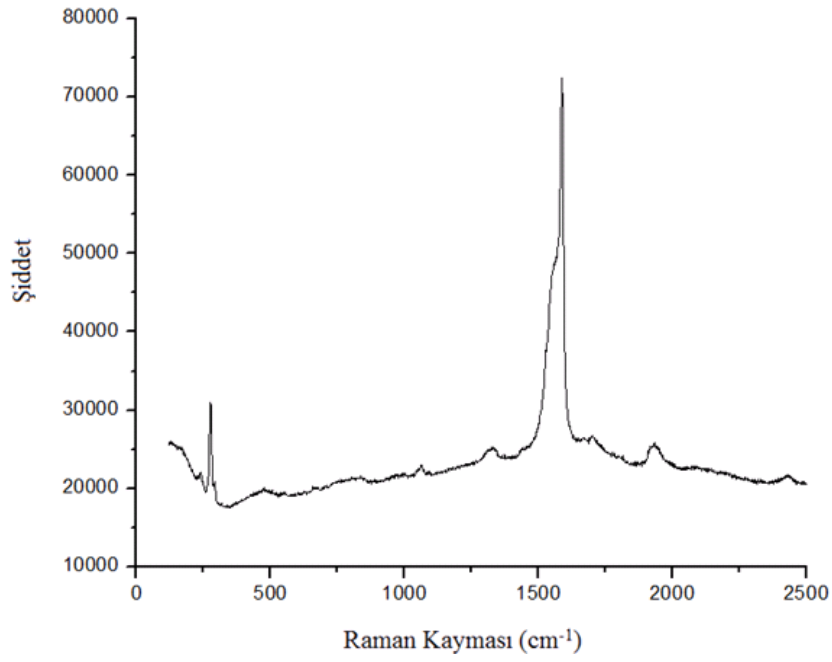
% 1 SC ile sabit faz olarak kullanılan agarozla yapılan kolondan alınan fraksiyona ait absorpsiyon spektrumunda, TDKNT'lerin yarı iletken yapılarına ait pikler 500-850 nm (S_{22}) ve 850-1350 nm (S_{11}) de gözlenmiştir. Sefakril 200 jel kullanılarak yapılan kolon ile karşılaştırıldığında çok daha düşük metalik (400-620 nm) içeriğe sahip yarı iletken zengin TDKNT yapılarının elde edildiği ve yüksek dalga boylarında görülen şiddetli piklerin büyük çaplı TDKNT türlerine ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.10 : % 1 SC ile (agaroz) kolondan alınan fraksiyonun görüntüsü ve Absorpsiyon spektrumu

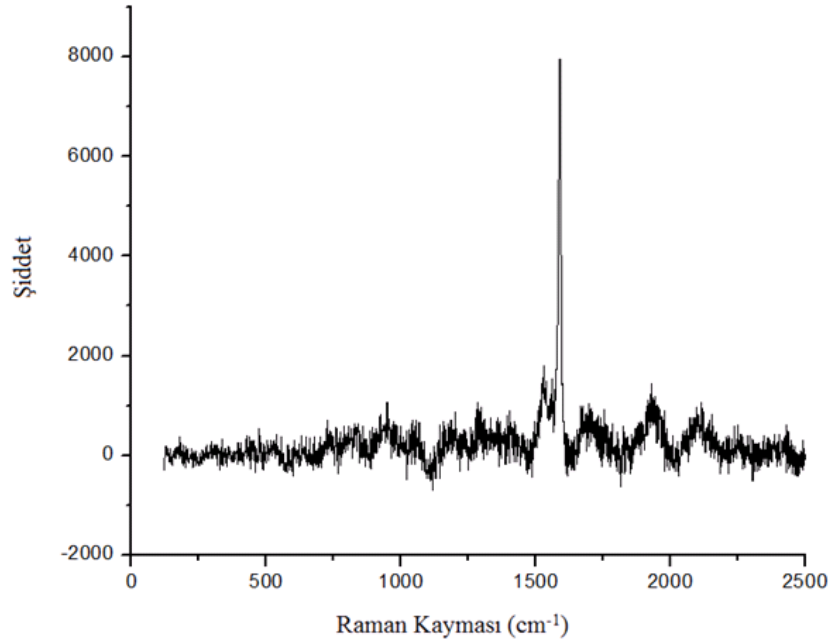
5.2.2 Raman spektroskopisi sonuçlarının değerlendirilmesi

Şekil 5.11'de gösterildiği üzere 532 nm dalga boylu lazer yardımıyla ve sefakril 200 jel kullanılarak % 1 SDS ile kolondan alınan fraksiyona ait Raman spektrumunda, TDKNT'ye özgü olan RBM piki $100 - 500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında, tüm sp^2 yapıli grafitik malzemelerde gözlenen G bandı piki $1550-1595 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ve yapıdaki kusurları gösteren D bandı piki $1250-1450 \text{ cm}^{-1}$ aralığında oldukça zayıf ve küçük şekilde gözlenmiş olup bu durum ayırma işlemleri sonucunda yapıda önemli ölçüde bir hasar meydana gelmediğinin göstergesidir. Yapının iletkenliğinin değerlendirilmesine ilişkin ayırt edilebilecek pik G bandına ait olmakla birlikte buradaki piklerin geniş ya da daha yayvan olması metalik yapıların, sivri pikler ise yarı iletken nanotüplerin varlığını göstermektedir.



Şekil 5.11 : % 1 SDS ile kolondan alınan Raman spektrumu

Şekil 5.12’de verildiği üzere 532 nm dalga boylu lazer yardımıyla ve sefakril 200 jel kullanılarak % 1 SC ile kolondan alınan fraksiyona ait Raman spektrumu oldukça gürültülü şekilde elde edilmiş olup net olarak 1500-1600 cm^{-1} aralığında G bandı piki gözlenmiştir. Bu durumun cihazdan kaynaklı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.12 : % 1 SC ile kolondan alınan Raman spektrumu

5.3 Genel Sonuçlar

Bu alışmada, TDKNT'lerin dispersiyonuna iyonik sıvının etkisi ve elektronik yapılarına göre TDKNT'lerin jel kromatografi yöntemi ile verimli bir şekilde ayrılmasında sabit faz ve yürütücü fazların etkisi incelenmiştir.

İyonik sıvı (N,N,N-tribütil amonyum 9-oktadekenoat) kullanılarak gerçekleştirilen ayırma işlemi sonucunda üç faza ayrılan TDKNT-iyonik sıvı karışımında orta fazın her iki bölgede diğerklerine göre daha iyi bir disperisyon özelliği gsterdiğiz gözlemlenmiştir ancak iyonik sıvı varlığında dispers olan TDKNT'lerin kolonda elektronik yapılarına göre etkin bir şekilde ayrımı sağlanamamıştır.

Ktlice % 1 SDS-sulu çözeltisi ortamında dispers edilen nanotüpler sabit faz olarak sefakril 200 jel içeren kolondan yürütüldüğünde metalik TDKNT'ler yığın şeklinde elde edilmiştir. Kolonda adsorbe olan yarı iletken TDKNT'ler % 5 SDS-sulu çözeltisi kullanılarak kolondan alınmış, kolonda kalan TDKNT'lerin desorpsiyonu ise % 1 SC sulu çözeltisiyle gerçekleştirilmiştir.

apa ve kiraliteye bağlı olarak, sefakril 200 jel kolondan elde edilen metalik ieriğiz yüksek TDKNT'ler kahverengi, yarı iletken ieriğiz yüksek TDKNT'ler mavi renkte elde edilmiştir.

Sefakril 200 kolonda adsorplanmadan alt faza geçen büyük çaplı karbon nanotüplerin, literatürde ilk olarak gözenek çapı büyük (60-200 μm) agaroz jel kolonda yürütülerek ayrılmaları sağlamıştır. Agaroz jel kolondan yarı iletken TDKNT'ler yeşil renkte elde edilmiştir.

Optik absorpsiyon ve Raman spektroskopiz yöntemleriyle karakterizasyon sonucu, % 5 SDS ve % 1 SC sulu çözeltileri ile değişik çapta ve kiralitede yarı iletken ieriğiz yüksek TDKNT'lerin elde edildiğiz tespit edilmiştir.

Absorpsiyon spektrumunda yüksek dalga boyunda ($>1200\text{ nm}$) gözlenen pikler büyük çaptaki TDKNT'leri, düşük dalga boyunda ($<1200\text{ nm}$) gözlenen pikler daha küçük çaptaki TDKNT'lerin varlığını göstermektedir. Böylelikle sabit faz olarak sefakril 200 jel (partikül boyutu, 25-75 μm) ile küçük çaptaki TDKNT'ler, agaroz jel ile büyük çaptaki TDKNT'ler elde edilebilmiştir.

Elde edilen TDKNT'lerin, Fotolüminesans spektroskopisi ile karakterizasyonunda, uygun dedektörler bulunamadığından, kiralite (n,m) değerleri belirlenememiştir.

Metalik ve yarı iletken TDKNT bölgesinde meydana gelen olası çakışmalardan dolayı optik absorpsiyon spektroskopisi ile yarı iletken TDKNT'lerin içeriği net olarak hesaplanamamıştır. Ancak, ticari olarak % 98 verimle ayrımı gerçekleştirilen yarı iletken TDKNT'ler ile karşılaştırıldığında (normalize edilerek), %5 SDS-sulu çözeltisi ile kolondan alınan çözeltinin absorpsiyon spektrumunda yarı iletken içeriğinin zengin olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucu, TDKNT'lerin elektronik yapılarına göre yüksek verimle ayrılması için, TDKNT'lerin yüzeyine zarar vermeden özellikle kovalent olmayan etkileşimler yardımıyla çok iyi dağıtılması gerektiği öngörülmüştür. Bu amaçla, çalışmada kullanılan iyonik sıvının dispersiyon etkinliğinin artırılması için derişim, sıcaklık, karıştırma ve santrifüj sürelerinin optimize edilmesi gerekmektedir.

Kromatografi yöntemi büyük ölçekteki yarı iletken TDKNT'lerin elde edilmesinde literatürde sıklıkla kullanılan önemli bir yöntemdir. Ancak, yarı iletken TDKNT'ler az da olsa metalik yapı içermektedir. Bu yapıların tamamen uzaklaştırılması amacıyla yüzey aktif maddelerin kolonda farklı derişimlerde kullanılması ya da ön işlem olan dispersiyonun optimizasyonunun yapılması gerekmektedir.

TDKNT'lerin karakterizasyonu, metalik ve yarı iletken içeriğinin, çapın ve kiralitenin buna bağlı olarak verimin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle, etkin bir karakterizasyon için ayrımı gerçekleştirilen TDKNT'lerin çaplarının belirlenmesi ve kiralite (n,m) değerlerinin hesaplanması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Iijima, S.** (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56–58
- [2] **Tagmatarchis N.** (2012). *Advances in Carbon Nanomaterials: Science and Applications*, PanStanford Press, Singapore
- [3] **Charlier J., Blase X., Roche S.** (2007). Electronic and Transport Properties of Nanotubes, *Reviews of Modern Physics*, 79 (2), 677 (56)
- [4] **Kroto, H.W., Heath ,J.R., Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E.** (1985). C60:Buckminsterfullerene, *Nature*, 318, 162-163
- [5] **Saito, R., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G.** (1998). *Physical Properties Of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press: London
- [6] **Rice A.N.** (2015). *Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes By Electronic Type Using Conjugated Polymers* (Doktora Tezi). McMaster Üniversitesi, Kanada
- [7] **Ebbesen T.** (1997). *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, CRC Press
- [8] **Liew, K. M., Wong, C. H., Tan, M. J.** (2005). Buckling Properties of Carbon Nanotube Bundles. *App. Phys. Lett.*, 87, 041901
- [9] **Hodge S., Bayazit M., Colemanb K., Shaffer M.** (2012). Unweaving the rainbow: a review of the relationship between single-walled carbon nanotube molecular structures and their chemical reactivity. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 4409–4429
- [10] **Ouyang M., Huang J., Lieber M. C.** (2002). Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, 35, 1018-1025
- [11] **Arı O., Görgün A. R., Kaya A., Coşkun Ö. Kaya İ.** (2012). Karbon Nanotüp Malzeme İle Tasarlanan Heliks Antenlerin Performans Parametrelerinin İncelenmesi. *Journal of Technical Sciences*, 2 (4), 1-7
- [12] **Stach, E.** (2008). Nanomaterials: Nanotubes reveal their true strength. *Nature Nanotechnology*, 3, 586-587
- [13] **Meo, M., Rossi, M.** (2006). Prediction of Young’s modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling. *Composites Science and Technology*, 66, 1597-1605
- [14] **Kwon Y. ve Tomanek D.** (1998). Electronic and structural properties of multiwall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 58 (24)
- [15] **Wildöer J.W. G. ve diğ.** (1998). Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391, 59-62

- [16] **Kim P., Odom T. W., Huang J., Lieber C. M.** (1999). Electronic Density of States of Atomically Resolved Single-Walled Carbon Nanotubes: Van Hove Singularities and End States. *Phys. Rev. Lett.*, 82, 6
- [17] **Dresselhaus, M. S., Dresselhaus G., And Avouris, P.** (2001). Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application, Springer, London
- [18] **Van Zeghbroeck B.** (2011). Principles of Semiconductor Devices. Erişim: 23 Nisan 2016, http://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter2/ch2_4.htm
- [19] **Kataura H. ve diğ.** (1999). Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Synthetic Metals*, 103, 2555-2558
- [20] **Wan X., Dong J., Xing D. Y.** (1998). Optical properties of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 58 (11)
- [21] **Spesvytseva S. E., Shoji S., Kawata S.** (2015). Chirality-Selective Optical Scattering Force on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Applied*, 3, 044003
- [22] **Hone J., Llaguno, M. C., Biercuk, M. J., Johnson, A. T., Batlogg, B., Benes, Z., Fischer, J. E.** (2002). Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Appl. Phys. A*, 74, 339-343
- [23] **Marconnet A. M., Panzer M. A., Goodson K. E.** (2013). Thermal conduction phenomena in carbon nanotubes and related nanostructured materials. *Rev. Mod. Phys.*, 85, 3, 1295
- [24] **Hone J., Whitney M., Piskoti C., Zettl A.** (1998). Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 1999, 59, R2514
- [25] **Popov, V. N.** (2004). Carbon Nanotubes: Properties and Applications. *Mater. Sci. Eng. R:Reports*, 43, 61–102
- [26] **Küçükyıldırım, B. O. ve Akdoğan Eker, A.** (2012). Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları. *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 53, 34-44
- [27] **Ebbesen T. W., Ajayan P. M.** (1992). Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358, 220–222
- [28] **Farhat, S., Lamy de La Chapelle M., Loiseau, A., Scott, C. D., Lefrant, S., Journet C., Bernier, P.** (2001). Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon–helium mixture gases. *J. Chem. Phys.*, 115 , 6752
- [29] **Waldorff, E. I.** (2004). Characterization of carbon nanotubes produced by arc discharge: Effect of the background pressure. *J. Appl. Phys.*, 95, 2749
- [30] **Bethune D. S., Kiang C. H., DeVries M., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R.** (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363, 605–607
- [31] **Sesli, A., Cicek, B., Oymael, M.** (2005). Fullerene Production in a Graphite Tubular Reactor. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 13, 1

- [32] **O’Connel, M. J.** (2006). *Carbon nanotubes: Properties and Applications*. Florida: Taylor & Francis.
- [33] **Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., de la Chapelle M. L., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R., Fischer, J. E.** (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *388* (6644), 756–758
- [34] **Keidar M.** (2007). Factors affecting synthesis of single wall carbon nanotubes in arc discharge. *Phys. D: Appl. Phys*, *40*, 2388–2393
- [35] **Thess A. ve diğ.** (1996). Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*, *273*, 483-487
- [36] **Guo, T., Nikolaev P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E.** (1995). Catalytic Growth of Single-walled Carbon Nanotubes by Laser Ablation. *Chem. Phys. Lett.* *242*, 49-54
- [37] **Ando Y. ve diğ.** (2004). Growing Carbon Nanotubes *Materials Today*, 22-29
- [38] **Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S., Kohno, M.** (2002). Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chem. Phys. Lett.*, *360* (3–4), 229–234
- [39] **Mukhopadhyay, K., Koshio, A., Tanaka, N., Shinohara, H.** (1998). A Simple and Novel Way to Synthesize Aligned Nanotube Bundles at Low Temperature. *Jpn. J. Appl. Phys.*, *37*, L1257–L1259
- [40] **Szabó A. ve diğ.** (2010). Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. *Materials*, *3*, 3092-3140
- [41] **Gümüş F.** (2013). *Farklı destek ve katalizör malzemeleri ile tek duvarlı karbon nanotüp sentezi.* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul
- [42] **Li Y. L., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Gerg I., Johnson B., Windle A. H.** (2004). Synthesis of single-walled carbon nanotubes by a fluidized-bed method. *Chem. Phys. Lett*, *384*, 98-102
- [43] **Gong M. ve diğ.** (2014). Polychiral Semiconducting Carbon Nanotube–Fullerene Solar Cells. *Nano Lett.*, *14* (9), 5308–5314
- [44] **Adachi N., Okada M., Sugeno M., Norioka T.** (2016). Fluorescence turn-on chemical sensor based on water-soluble conjugated polymer/single-walled carbon nanotube composite. *J. Appl. Polym. Sci.*, *133*, 15
- [45] **Ruse E. ve diğ.** (2016). Hydrogen storage and spillover kinetics in carbon nanotube-Mg composite s. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*, 4, 2814–2819
- [46] **Herceg T.M., Abidin M.S., Greenhalgh E.S., Shaffer M.S., Bismarck A.** (2016) Thermosetting hierarchical composites with high carbon nanotube loadings: en route to high performance, *Compos. Sci. Technol.*, *127*, 134-141
- [47] **Dubal, D.P. ve diğ.** (2016). Synthetic approach from polypyrrole nanotubes to nitrogen doped pyrolyzed carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *308*, 158-165

- [48] **Shea M. J. ve Arnold M. S.** (2013). 1% solar cells derived from ultrathin carbon nanotube photoabsorbing films. *Appl. Phys. Lett.*, 102, 243101
- [49] **Lu J., Lai L., Luo G., Zhou J., Qin R., Wang D., Wang L., Mei W., Li G., Gao Z., Nagase S., Maeda Y., Akasaka T., Yu D.** (2007). Why Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes are Separated from their Metallic Counterparts. *Small*, 3, 9, 1566 – 1576
- [50] **Park J. ve diğ.** (2004). Electron–Phonon Scattering in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 4, 3, 517-520
- [51] **Maeda Y., Yamada M. Hasegawa T.** (2012). Interaction of single-walled carbon nanotubes with amine. *Nano: Brief Reports and Reviews*, 7, 1130001
- [52] **Fuhrer, M., Park, H., McEuen, P. L.** (2002). Single-walled carbon nanotubes for nanoelectronics. *IEEE Trans. Nanotechnol.*, 1, 78-88
- [53] **Gruner, G.** (2006). Carbon Nanotube Films for Transparent and Plastic Electronics. *J. Mater. Chem.*, 16, 3533–3539
- [54] **Manohara H. M., Wong E. W., Schlecht E., Hunt B. D., Siegel P. H.** (2005). Carbon Nanotube Schottky Diodes Using Ti–Schottky and Pt–Ohmic Contacts for High Frequency Applications. *Nano Lett.*, 5, 1469-1474
- [55] **Javey A. ve diğ.** (2003). Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature*, 424, 654-657
- [56] **Kıncay O., Bekiroğlu N., Yumurtacı Z.** (t.y). Erişim tarihi: 24 Nisan 2016, <http://www.yildiz.edu.tr/~okincay/dersnotu/gunespilleri1bolum.pdf>
- [57] **Maeda Y., Komoriya K., Sode K., Kanda M., Yamada M., Hasegawa T., Akasaka T., Lu J., Nagase S.** (2010). *Phys. Stat. Solidi B*, 247, 2641-2644
- [58] **Derbal-Habak H., Bergeret C., Cousseau J., Nunzi J. M.** (2011). Improving The Current Density Jsc of Organic Solar Cells P3HT:PCBM by Structuring The Photoactive Layer with Functionalized SWCNTs, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 53–56
- [59] **Bindl D. J., Arnold M. S.** (2013). Efficient Exciton Relaxation and Charge Generation in Nearly Monochiral (7,5) Carbon Nanotube/C60 Thin-Film Photovoltaics, *J. Phys. Chem. C*, 117, 2390–2395
- [60] **Stylianakis M. M., Kymakis E.** (2012). Efficiency Enhancement of Organic Photovoltaics by Addition of Carbon Nanotubes Into Both Active and Hole Transport Layer. *Appl. Phys. Lett.*, 100, 093301
- [61] **Ramuz M. P., Vosgueritchian M., Wei P., Wang C., Gao Y., Wu Y., Chen Y., Bao Z.** (2012). Evaluation of Solution-Processable Carbon-Based Electrodes for All-Carbon Solar Cells. *ACS Nano*, 6, 11, 10384–10395
- [62] **Komatsu N., Wang F.** (2010). A Comprehensive Review on Separation Methods and Techniques for Single-Walled Carbon Nanotubes. *Materials*, 3, 3818-3844
- [63] **Surugau N., Urban P.** (2009). Electrophoretic Methods for Separation of Nanoparticles. *J. Sep. Sci.*, 32, 1889-1906

- [64] **Tanaka T., Liu H., Fujii S., Kataura H.** (2011). From Metal/Semiconductor Separation to Single-Chirality Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Gel. *Phys. Status Solidi RRL*, 5, 9, 301–306
- [65] **Tanaka T., Jin H., Miyata Y., Kataura H.** (2008). High-Yield Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Agarose Gel Electrophoresis. *Appl. Phys. Express*, 1, 114001
- [66] **Mesgari S., Poon Y., Yan L., Chen Y., Loo L., Thong Y., Chan-Park M.** (2012). High Selectivity cum Yield Gel Electrophoresis Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes Using a Chemically Selective Polymer Dispersant. *J. Phys. Chem. C*, 116, 10266–10273
- [67] **Arnold, M., Stupp, S., Hersam M.** (2005). Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients. *Nano Lett.*, 5, 713–718
- [68] **Kadria-Vili Y., Canning G., Bachilo S., Weisman B.** (2014). High Precision Fractionator for Use with Density Gradient Ultracentrifugation. *Anal. Chem.*, 86, 11018–11023
- [69] **Wang W., Mahasin A., Gao P., Lim K., Chan-Park M.** (2012). Mild Bromination-Assisted Density-Gradient Ultracentrifugation to Sort Single-Walled Carbon Nanotubes by Metallicity. *J. Phys. Chem. C*, 116, 23027–23035
- [70] **Miller J., Harris J., Hobbie E.** (2014). Purifying Colloidal Nanoparticles through Ultracentrifugation with Implications for Interfaces and Materials. *Langmuir*, 30, 7936–7946
- [71] **Antaris L., Seo T., Brock E., Herriman E., Born J., Green A., Hersam C.** (2012). Probing and Tailoring pH-Dependent Interactions between Block Copolymers and Single-Walled Carbon Nanotubes for Density Gradient Sorting. *J. Phys. Chem. C*, 116, 20103–20108
- [72] **Green A., Hersam M.** (2007). Ultracentrifugation of Single-Walled Nanotubes. *Materials Today*, 10, 12, 59
- [73] **Seo J. T. ve diğ.** (2013). Diameter Refinement of Semiconducting Arc Discharge Single Walled Carbon Nanotubes via Density Gradient Ultracentrifugation. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 2805–2810
- [74] **Maeda Y., Kanda M., Hashimoto M., Hasegawa T., Kimura S., Lian Y., Wakahara T., Akasaka T., Kazaoui S., Minami N., Okazaki T., Hayamizu Y., Hata K., Lu J., Nagase S.** (2006). Dispersion and Separation of Small-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12239–12242
- [75] **Rice N., Adronov A.** (2014). Selective Interactions of a High-Molecular-Weight Polycarbazole with Different Commercial Nanotube Samples. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 52, 2738–2747
- [76] **Fagan A. J., Haroz E., Ihly R., Gui H., Blackburn J., Simpson J., Lam S., Walker A., Doorn S., Zheng M.** (2015). Isolation of >1 nm Diameter Single-Wall Carbon Nanotube Species Using Aqueous Two-Phase Extraction. *Nano Lett.*, 9, 5, 5377–5390

- [77] **Shen X., Qiu H., Li J., Zhang H., Zhao B., Yang J.** (2014). Selective Removal of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes by Microwave-Assisted Treatment of SWCNTs with Nitronium Ions. *J. Mater. Chem. A*, 2, 11222–11228
- [78] **Miyata Y., Maniwa Y., Kataura H.** (2006). Selective Oxidation of Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Hydrogen Peroxide. *J. Phys. Chem. B*, 110, 1, 25-29
- [79] **Darchy L., Hanifi N., Vialla F., Voisin C., Bayle P., Genovese L., Celle C., Simonato J., Filoramo A., Derycke V., Chenevier P.** (2013). A Highly Selective Non-Radical Diazo Coupling Provides Low Cost Semi-Conducting Carbon Nanotubes. *Carbon* 66, 246-258
- [80] **Toyoda S., Yamaguchi Y., Hiwatashi M., Tomonari Y., Murakami H., Nakashima N.** (2007). Separation of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by Using a Long-Alkyl-Chain Benzenediazonium Compound. *Chem. Asian J.*, 2, 145
- [81] **Lin, S., Blankschtein, D.** (2010). Role of the bile salt surfactant sodium cholate in enhancing the aqueous dispersion stability of single-walled carbon nanotubes: A molecular dynamics simulation study. *J. Phys. Chem. B*, 114, 15616–15625
- [82] **Backes C., Mundloch U., Ebel A., Hauke F., Hirsch A.** (2010). Dispersion of Hipco and CoMoCat Single-Walled Nanotubes (Swnts) by Water Soluble Pyrene Derivatives-Depletion of Small Diameter Swnts. *Chem. Eur. J.*, 16, 3314-3317
- [83] **Chen, F., Wang, B., Chen, Y., Li, L.** (2007). Toward the Extraction of Single Species of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Fluorene-Based Polymers. *Nano Lett.*, 7, 3013-3017
- [84] **Hwang, J., Nish, A., Doig, J., Douven, S., Chen, C., Chen, L., Nicholas, R. J.** (2008). Polymer Structure and Solvent Effects on the Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 3543-3553
- [85] **Gerstel P., Klumpp S., Hennrich F., Poschlad A., Meded V., Blasco E., Wenzel W., Kappes M., Kowollik C.** (2013). Highly Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes via Polymer Wrapping: A Combinatorial Study via Modular Conjugation. *ACS Macro Lett.*, 3, 10–15
- [86] **Ortiz-Acevedo A., Xie H., Zorbas V., Sampson W., Dalton A., Baughman R., Draper R., Musselman I., Dieckmann G.** (2005). Diameter-Selective Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Reversible Cyclic Peptides. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 9512- 9517
- [87] **Lei T., Chen X., Pitner G., Wong P., Bao Z., (2016).** Removable and Recyclable Conjugated Polymers for Highly Selective and High-Yield Dispersion and Release of Low-Cost Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (3), 802–805

- [88] **Khripin C.Y., Fagan A. J., Zheng M.** (2013). Spontaneous Partition of Carbon Nanotubes in Polymer-Modified Aqueous Phases. *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (18), 6822–6825
- [89] **Farkas, E., Anderson E., Chen Z., Rinzler, A.** (2002). Length Sorting Cut Single Wall Carbon Nanotubes by High Performance Liquid Chromatography. *Chemical Physics Letters*, 363, 111-116
- [90] **Zheng M., ve diğ.** (2003). Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly. *Science*, 302, 1545-1548
- [91] **Zheng M., Jogota A., Semke E., Diner B., Mclean R., Lustig S., Richardson R., Tassi N.** (2003). DNA-Assisted Dispersion and Separation of Carbon Nanotubes. *Nature Mater.*, 2, 338-342
- [92] **Tanaka T., Jin H., Miyata Y., Fujii S., Suga H., Naitoh Y., Minari T., Miyadera T., Tsukagoshi K., Kataura, H.** (2009). Simple and Scalable Gel-Based Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 9, 1497-1500
- [93] **Liu H., Nishide D., Tanaka T., Kataura H.** (2011). Large-Scale Single-Chirality Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes by Simple Gel Chromatography. *Nat. Commun.*, 1-8
- [94] **Tvrđy K., Jain R., Han R., Hilmer A., McNicholas T., Strano M.** (2013). A Kinetic Model for the Deterministic Prediction of Gel-Based Single-Chirality Single-Walled Carbon Nanotube Separation. *Nano Lett.*, 7, 2, 1779–1789
- [95] **Kim D., Li C., Choi K.** (2014). Interaction Between Single-Walled Carbon Nanotubes and Chromatography Gel During Size Separation. *Mater. Res. Express* 2, 015004
- [96] **Yahya I., Bonaccorso F., Clowes S., Ferrari A., Silva S.** (2015). Temperature Dependent Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes Using Gel Agarose Chromatography. *Carbon*, 93, 574-594
- [97] **Flavel B. S., Kappes M. M., Krupke R., Hennrich F.** (2013). Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes by 1-Dodecanol-Mediated Size-Exclusion Chromatography. *ACS Nano*, 7, 4, 3557-3564
- [98] **Jain R., Ben-Naim M., Landry M. P., Strano M. S.** (2015). Competitive Binding in Mixed Surfactant Systems for Single-Walled Carbon Nanotube Separation. *J. Phys. Chem. C*, 119, 22737–22745
- [99] **M. O’Connell ve diğ.** (2002). Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 297, 593
- [100] **Rahmandoust M., Ayatollahi M. R.** (2016). *Characterization of Carbon Nanotube Based Composites under Consideration of Defects*. Springer International Publishing
- [101] **Battie Y. ve diğ.** (2015). Diameter dependence of the optoelectronic properties of single walled carbon nanotubes determined by ellipsometry. *Carbon*, 83, 32–39

- [102] **Jorio A., Pimenta M.A., Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.** (2003). Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, *New J. Phys.*, 5, 1.1–1.17
- [103] **Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A.** (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Rep.*, 409, 47–99
- [104] **Aşıkoğlu A.** (2007). *Sıvı benzenin titreşim kiplerinin ileri optik bileşenler kullanılarak geliştirilen raman spektroskopisi deney düzeneği ile incelenmesi.* (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [105] **Geniş H. E.** (2012). *Alkollü içeceklerde bulunan etanol ve metanolün raman spektroskopisi ile nicel tayini.* (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [106] **Bachilo, S. M. ve diğ.** (2002). Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science*, 298, 2361
- [107] **Backes C.** (2012). *Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes: fundamental Aspects of Dispersion and Separation in Water.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [108] **McDonald, T. J., Blackburn, J. L., Metzger, W. K., Rumbles, G., Heben, M. J. J.** (2007). Chiral-Selective Protection of Single-walled Carbon Nanotube Photoluminescence by Surfactant Selection. *Phys. Chem. C*, 111, 17894–17900
- [109] **Url-1** < <http://www.nanointegris.com/hip-co>>, erişim tarihi 29.04.2016
- [110] **Fukushima T., Aida T.** (2007). Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes. *Chem. Eur. J.*, 13, 5048
- [111] **Polo-Luque M.L., Simonet B.M., Valca'rcel M.** (2013). Functionalization and dispersion of carbon nanotubes in ionic liquids. *TrACS*, 47, 99

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Rüya ATLIBATUR
Doğum Tarihi ve Yeri : 09.06.1991, İstanbul
E-posta : r.atlibatur@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Gürlek Nakipoğlu Lisesi Okul 3.sü (2009)
- İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 2.si (2014)
- *Karbon Nanotüplerle İşlevselleşmiş Yüksek Verimli Organik Güneş Pillerinin Geliştirilmesi* konulu TÜBİTAK 1003 Projesi, Bursiyer (2015-2016)