

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON TABANLI YENİ HİBRİT NANO-YAPILARIN
MODELLENMESİ VE ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

Ünal DEĞİRMENCİ

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Makina Mühendisliği Programı

KASIM 2019

**KARBON TABANLI YENİ HİBRİT NANO-YAPILARIN
MODELLENMESİ VE ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

**Ünal DEĞİRMENCİ
(503132026)**

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Makina Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mesut KIRCA

KASIM 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 503132026 numaralı Doktora Öğrencisi Ünal DEĞİRMENCİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “KARBON TABANLI YENİ HİBRİT NANO-YAPILARIN MODELLENMESİ VE ANALİZİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Mesut KIRCA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mehmet Salih DOKUZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Devrim Barış KAYMAK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ahmet Sinan ÖKTEM
Gebze Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Nazar İLERİ ERCAN
Boğaziçi Üniversitesi

Teslim Tarihi : 07 Ekim 2019
Savunma Tarihi : 04 Kasım 2019





Sevgili eşim Eda ve kızım Eylül'e,



ÖNSÖZ

İlk olarak, doktora tez konum hakkında bana ilk fikri sağlayan, tez çalışmaları boyunca beni yönlendiren, desteğini hiçbir şekilde esirgemeyen ve kullandığı her kelimenin gelecekteki mesleki hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygı değer tez danışmanım Sn. Doç. Dr. Mesut KIRCA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, yardım ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ata MUĞAN'a ve tez ilerlemem boyunca bize zaman ayırıp değerli görüş ve düşüncelerini bizimle paylaşan değerli hocalarım Sn. Doç. Dr. Devrim Barış KAYMAK ve Sn. Dr. Öğr. Üyesi Nazar İLERİ ERCAN'a çok teşekkür ederim.

Bu çalışmada kullanılan hesaplama kaynaklarının bir kısmı İTÜ Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi'nin (UHeM), “4006112019” numaralı desteğiyle, sağlanmıştır. Bu sebeple sağlamış oldukları imkânlardan dolayı İTÜ UHeM'e teşekkür ederim.

Doktora sürecim boyunca benimle paylaştığı tecrübeleri ve desteklerinden ötürü değerli arkadaşım Yunus Onur YILDIZ'a ve değerli çalışma arkadaşlarım Ahmet Semih ERTÜRK, Deniz Ezgi GÜLMEZ'e ve yolculuğum boyunca bana destek olan isimlerini sayamadığım diğer tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bunun yanı sıra, kişisel ve akademik hayatımın her aşamasında sabır ve özveri ile beni teşvik eden ve her konuda koşulsuz destekleyen sevgili ailem ve eşim Eda DEĞİRMENCİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Ve her şeyden önce, bana, bu çalışmayı üstlenmeme dair bilgiyi, sağlığı ve gücü sağladığı için yüce ALLAH'a sonsuz şükür ederim.

Ekim 2019

Ünal DEĞİRMENCİ
(Makina Yüksek Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1 Literatür Araştırması	4
1.2 Tezin Amacı ve Kapsamı	12
2. NANOMALZEMELER VE ÖZELLİKLERİ	15
2.1 Nanomalzemelere Genel Bir Bakış	15
2.1.1 Nanomalzemelerin kullanım alanları	17
2.1.2 Nanomalzemelerin imalatı	18
2.2 Nano-gözenekli Malzemeler	20
2.2.1 Nano gözenekli malzemelerin özellikleri ve karakterizasyonu	23
2.3 Karbon Temelli Yapılar ve Özellikleri	25
2.3.1 Fulleren yapıları ve genel özellikleri	26
2.3.1.1 Fullerenlerin kullanım alanları	27
2.3.1.2 Fullerenlerin üretim yöntemleri	28
2.3.2 Karbon nanotüp yapıları ve özellikleri	28
2.3.2.1 Karbon nanotüplerin kullanım alanları	31
2.3.2.2 Karbon nanotüplerin üretim yöntemleri	32
2.3.3 Grafen yapıları ve özellikleri	32
2.3.3.1 Grafenlerin kullanım alanları	33
2.3.3.2 Grafenlerin üretim yöntemleri	34
2.4 Polimer Malzemeler	35
2.4.1 Polietilen ve özellikleri	37
2.4.1.1 Polietilen üretim yöntemleri ve uygulama alanları	39
3. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONLARI	41
3.1 Giriş	41
3.2 Moleküler Dinamik Simülasyonlarının Temelleri	42
3.3 Atomlar Arası Potansiyeller	46
3.3.1 Lenard-Jones potansiyeli	47
3.3.2 Modifiye Mors potansiyeli	48
3.3.3 Reaktif ampirik bağ serisi potansiyeli	50
3.3.4 Adaptif moleküller arası reaktif ampirik bağ serisi potansiyeli	52
3.4 İstatiksel Mekanik	52
3.5 İntegrasyon Yöntemleri	53

3.5.1 Verlet algoritması	54
3.5.2 Hız-Verlet algoritması	55
3.5.3 Leap-frog algoritması	55
3.5.4 Beeman's algoritması	56
3.6 LAMMPS'e Genel Bir Bakış	56
4. HİBRİT GNR-F YAPILARININ MODELLENMESİ VE ANALİZİ	59
4.1 Atomik Modelleme ve Simülasyon Detayları	59
4.1.1 Atomik modellerin oluşturulması	59
4.1.2 Simülasyon detayları	64
4.1.2.1 Isıl kaynak işlemi	65
4.1.2.2 Mekanik analizler	66
4.1.2.3 Termal analizler	67
4.2 GNR-F Yapılarının Mekanik Davranışlarının İncelenmesi	72
4.2.1 Çekme davranışı	73
4.2.2 Basma davranışı	83
4.3 GNR-F Yapılarının Termal Özelliklerinin İncelenmesi	86
4.4 Sonuçlar	93
5. G-CNT-F YAPILARININ MODELLENMESİ VE ANALİZİ	95
5.1 Atomik Modelleme ve Simülasyon Detayları	95
5.1.1 Atomik modellerin oluşturulması	95
5.1.2 Simülasyon parametreleri	97
5.1.2.1 Isıl kaynak işlemi	98
5.1.2.2 Mekanik analizler	99
5.1.2.3 Termal analizler	100
5.2 Yapıların Mekanik Davranışlarının İncelenmesi	101
5.2.1 Çekme davranışı	102
5.2.2 Basma davranışı	114
5.3 Yapıların Termal Özelliklerinin incelenmesi	116
5.4 Sonuçlar	120
6. NANO-GÖZENEKLİ PE/KARBON YAPILARININ MODELLENMESİ VE ANALİZİ	123
6.1 Yapıların Modellenmesi ve Analiz Parametreleri	124
6.1.1 Polietilen ve nano-gözenekli polietilen yapılarının oluşturulması	125
6.1.2 Nano-gözenekli polietilen/karbon yapılarının modellenmesi	128
6.1.3 Simulasyon parametreleri	129
6.2 PE Polimer Yapısının Mekanik Davranışlarının İncelenmesi	132
6.3 Nano gözenekli PE/PEC Yapılarının Mekanik Davranışlarının İncelenmesi	133
6.3.1 Karbon oranının yapıların mekanik davranışı üzerindeki etkisi	140
6.3.2 Farklı karbon yapılarının nano-gözenekli yapının mekanik davranışı üzerindeki etkisi	141
6.3.3 Karbon yapıların boyutlarının mekanik davranışa etkisi	145
6.4 Sonuçlar	148
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	149
KAYNAKLAR	155
ÖZGEÇMİŞ	181

KISALTMALAR

AFM	: Atomic Force Microscopy (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
AIREBO	: Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order (Adaptif Moleküller Arası Reaktif Ampirik Bağ Serisi)
KBN	: Karbon Temelli Nanoyapılar
CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
EMD	: Equilibrium Molecular Dynamics (Denge Moleküler Dinamikleri)
GNM	: Graphene Nano Mesh (Grafen Nano Ağ)
GNR	: Graphene Nanoribbon (Grafen nanoribon)
GNR-F	: Graphene Nanoribbon-Fullerene (Grafen nanoribon-Fulleren)
G-CNT	: Graphene- Carbon Nanotube (Grafen-Karbon Nanotüp)
G-CNT-F	: Graphene- Carbon Nanotube- Fullerene (Grafen-Karbon Nanotüp-Fulleren)
HDPE	: High Density Polyethylene (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)
KNT	: Karbon nanotüp
LAMMPS	: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (Büyük Ölçekli Atomik / Moleküler Kütle Paralel Simülatör)
LDPE	: Low Density Polyethylene (Düşük Yoğunluklu Polietilen)
LJ	: Lennard-Jones
MD	: Moleküler Dinamik
MWCNT	: Multi-walled Carbon Nanotube (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
NEMD	: Non-equilibrium Molecular Dynamics (Denge dışı Moleküler Dinamikleri)
NP	: Nanoporous (Nano-gözenekli)
PE	: Polietilen
PEC	: Polyethylene /Carbon (Polietilen/Karbon)
RNEMD	: Reverse Non-equilibrium Molecular Dynamics (Ters Dengedışı Moleküler Dinamikleri)
SWCNT	: Single-walled Carbon Nanotube (Tek Duvarlı Karbon Nanotüp)
VMD	: Visual Molecular Dynamics (Görsel Moleküler Dinamik)
vdW	: van der Waals



SEMBOLLER

A_{yz}	: Isı akısı yönüne dik kesit alanı
C_h	: Kirial vektör
F_i	: Kuvvet
H	: Hamilton fonksiyonu
J_x	: Isı akısı
k	: Termal iletim katsayısı
k_B	: Boltzman sabiti
K	: Kinetik enerji
K_b	: Bağ uzunluğu potansiyelleri için sertlik sabitleridir.
K_θ	: Bağ açısı potansiyelleri için sertlik sabitleridir.
m_i	: Kütle
p_i	: Momentum
N	: Parçacıkların sayısı
r	: Mesafe
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
ϑ	: Hız
V	: Potansiyel enerji
ξ	: Temel enerji ölçeği parametresi
θ	: Kirial açı değeri
σ	: Temel uzunluk ölçeği parametresi
σ_y	: Akma mukavemeti
σ_u	: Nihai mukavemet



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Nanopartikül üretiminde kullanılan başlıca yöntemler[188].	18
Çizelge 2.2 : Nanogözenekli malzemelerin sınıflandırılması [196].	23
Çizelge 2.3 : İki ana polietilen çeşidinin karşılaştırılması [281].	38
Çizelge 3.1 : Modifiye Mors potansiyeli parametreleri [310].	49
Çizelge 3.2 : Tersoff-Brenner potansiyel sabitleri [314].	51
Çizelge 3.3 : Bazı istatistiksel topluluk örnekleri.	53
Çizelge 4.1 : Fullerenli ve fullerensiz yapıların çekme gerilmesi altındaki özellikleri	77
Çizelge 4.2 : Genel ısı kaynağından sonra üretilen örneklerdeki bağların sayısı.	83
Çizelge 4.3 : Farklı zorlanma durumlarında numunelerdeki kopmuş bağların sayısı.	92
Çizelge 4.4 : GNR / GNR-F nanoyapılarının diğer karbon bazlı nanomalzemeler ile ısı ile tkenlik değerlerinin karşılaştırılması.	93
Çizelge 5.1 : Yapıda yer alan grafen, KNT ve fulleren sayıları.	97
Çizelge 5.2 : G-CNT yapılarının farklı doğrultulardaki çekme yükü altındaki mekanik özellikleri.	108
Çizelge 5.3 : G-CNT-F yapılarının farklı doğrultulardaki çekme yükü altındaki mekanik özellikleri.	109
Çizelge 5.4 : Önerilen G-CNT / G-CNT-F nanoyapıları ile literatürdeki benzer karbon bazlı nanoyapıların termal iletkenlik değerleri.	120
Çizelge 6.1 : Nano-gözenekli PEC modellerinde yer alan karbon yapılarına ait boyutlar ve miktarları (%10 karbon oranı için).	129
Çizelge 6.2 : PE-PE ve PE-karbon bağısız etkileşimleri için birleşik atom parametreleri.	131
Çizelge 6.3 : PE ve PEC_GR1x2 yapılarının 100K'deki zamana bağlı hacimsel değişim yüzdeleri.	137
Çizelge 6.4 : PE ve PEC_GR1x2 (%10) yapılarının 300K'deki zamana bağlı hacimsel değişim yüzdeleri.	137
Çizelge 6.5 : %15 ve %20 karbon yoğunluğuna sahip PEC_GR1x2 yapılarının 300K'deki zamana bağlı hacimsel değişim yüzdeleri.	137
Çizelge 6.6 : 100K'de nano-gözenekli PE ve PEC yapılarına ait mekanik değerler ve PE yapılarına kıyasla yüzde artış değerleri.	142
Çizelge 6.7 : 300K'de nano-gözenekli PEC yapılarına ait mekanik özellikler.	145



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Makro ölçekten nano ölçeğe doğru bazı yapıların gösterimi (Ref. [2]'den uyarlanmıştır).	16
Şekil 2.2 : Nanomalzemelerin kullanım alanları diyagramı [183].	17
Şekil 2.3 : Aşağıdan yukarıya üretim yöntemine dayanan sol-jel teknolojisi ve bu teknoloji ile üretilen örnek malzemelerin gösterimi [189].	19
Şekil 2.4 : Yukarıdan aşağıya üretim stratejisi örneği olarak mekanik aşındırma ile parçacıkların küçültülmesi [189].	20
Şekil 2.5 : Farklı gözenek boyutlarına sahip (a) mikrogözenekli Zeloit malzemesi [190] (b) mezo-gözenekli silisyum katmanı:20 nm (c) makro-gözenekli silisyum katmanı: 5 µm [194].	22
Şekil 2.6 : Farklı formdaki karbon temelli yapılar ve boyutlarına göre sınıflandırılması [198].	26
Şekil 2.7 : Bazı örnek fulleren yapılarına ait görüntüler [213].	27
Şekil 2.8 : Farklı kiralite değerleri için KNT tipleri ve grafen tabaka üzerinde genel geometrik parametreleri [231].	29
Şekil 2.9 : Polietilenin moleküler yapısına ait örnek gösterim.	37
Şekil 3.1 : Lennard-Jones potansiyeli ve parametreler arasındaki ilişkiye ait örnek gösterim.	47
Şekil 3.2 : Modifiye Mors Potansiyelinin kuvvet-şekil değiştirme eğrisi [309].	49
Şekil 4.1 : Atomik model oluşturma algoritmasının akış şeması(GNR-FC180).	60
Şekil 4.2 : GNR-FC180 birim yapısı ve ısı kaynak işlemi sonrası GNR ile fulleren birimleri arasında oluşan bağların gösterimi.	62
Şekil 4.3 : Ağsız GNR ve GNR-F yapıları.	63
Şekil 4.4 : GNR-FC180 modelinin kaynaklı konfigürasyonu.	64
Şekil 4.5 : Nihai GNR ve GNR-F ağ yapılarına ait görüntüler.	65
Şekil 4.6 : NVE yöntemiyle sıcak bölgeye eklenen ve soğuk bölgeden çıkarılan enerji değerleri (GNR60).	70
Şekil 4.7 : GNR60 yapısının ait dört farklı sıcaklıkta dengelenmesi sırasında RNEMD'den elde edilen sıcaklık profilleri: (a) 100K, (b) 300K (c) 500K, (d) 700K.	71
Şekil 4.8 : Simülasyon süresine bağlı olarak termal iletkenlik değerlerindeki değişim grafiği.	72
Şekil 4.9 : Hibrid nano yapıların zamana bağlı enerji profilleri.	73
Şekil 4.10 : Farklı şekil değiştirme hızları için GNR60 yapısına ait gerilme şekil değiştirme eğrileri.	74
Şekil 4.11 : Farklı şekil değiştirme hızları için GNRFC60 yapısına ait gerilme şekil değiştirme eğrileri.	75
Şekil 4.12 : Fullerenli ve fullerensiz yapıların gerilme şekil değiştirme eğrileri.	76
Şekil 4.13 : GNR-FC60 yapısının çekme testleri altındaki görüntüleri.	78
Şekil 4.14 : GNR-FC180 yapısının çekme testleri altındaki deformasyon durumları.	79

Şekil 4.15 : GNR-FC320 yapısının çekme testleri altındaki deformasyon durumları.	80
Şekil 4.16 : a) GNR-F birimlerine ait çekme gerilme-şekil değiştirme eğrileri, b) sırasıyla 0, 0.18, 0.24, 0.33 ve 0.34E şekil değiştirme değerleri için görüntüleri.	81
Şekil 4.17 : (a) GNR-F numuneleri için basma gerilmesi-şekil değiştirme eğrileri (b) GNR-F60 ve GNR60 numunelerinin karşılaştırılması.	84
Şekil 4.18 : GNR-FC180 yapısının basma deformasyon durumları.	85
Şekil 4.19 : GNR ve GNR-F yapılarının 300K'deki termal iletkenlik değerleri (a) x, (b) y, (c) z ve (d) xyz doğrultularındaki değerleri göstermektedir.	87
Şekil 4.20 : Fullerensiz yapıların yüzey görüntüleri (a) GNR60, (b) GNR180 ve (c) GNR320.	88
Şekil 4.21 : (a) GNR ve (b) GNR-F birimlerinin ısı iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması.	89
Şekil 4.22 : GNR / GNR-F ağ yapılarının sıcaklık değişimine bağlı termal iletim performansları.	90
Şekil 4.23 : Çekme yüküne bağlı olarak GNR ağ örneklerinin termal iletken performansındaki değişim.	91
Şekil 4.24 : Çekme yüküne bağlı olarak GNR-F ağ örneklerinin termal iletken performansındaki değişim.	92
Şekil 5.1 : Atomistik modelleme süreci a) GNR ve KNT birimlerinin birleşmesi b) G-CNT birimine fulleren eklenmesi.	96
Şekil 5.2 : Nihai G-CNT ve G-CNT-F yapıları.	97
Şekil 5.3 : Yapılar arasında oluşan bağlar; a) elmas yapısındaki grafen ve fullerenler arasında oluşan bağlar, b) grafen ve KNT arasında oluşan bağlar.	99
Şekil 5.4 : Hibrid nano yapıların zamana bağlı enerji profilleri.	102
Şekil 5.5 : Fullerenli ve fullerensiz G-CNT yapılarının farklı doğrultulardaki karşılaştırmalı gerilme-şekil değiştirme eğrileri, a) x ve b) y.	103
Şekil 5.6 : S-G-CNT yapısının (a) x, (b) y ve (c) z olmak üzere üç doğrultudaki çekme testleri altındaki deformasyon durumu.	104
Şekil 5.7 : G-CNT yapılarının z doğrultusundaki çekme gerilme-uzama eğrileri. ..	105
Şekil 5.8 : H-G-CNT yapısının (a) x, (b) y ve (c) z-doğrultularındaki çekme testleri altındaki deformasyon durumu.	106
Şekil 5.9 : D-G-CNT yapısının sırası ile x, y, z-doğrultularındaki çekme testleri altındaki görüntüsü.	107
Şekil 5.10 : S-G-CNT-F yapısının x doğrultusundaki çekme testleri altındaki deformasyon görüntüleri.	110
Şekil 5.11 : H-G-CNT-F yapısının x doğrultusundaki çekme testleri altındaki deformasyon görüntüleri.	111
Şekil 5.12 : H-G-CNT-F yapısının y doğrultusundaki çekme testleri altındaki deformasyon görüntüleri.	112
Şekil 5.13 : D-G-CNT-F yapısının x doğrultusundaki çekme testleri altındaki deformasyon görüntüleri.	113
Şekil 5.14 : D-G-CNT-F yapısının y doğrultusundaki çekme testleri altındaki deformasyon görüntüleri.	113
Şekil 5.15 : Fullerenli ve fullerensiz G-CNT yapılarının (a) x ve (b) y doğrultularındaki karşılaştırmalı basma gerilme-şekil değiştirme eğrileri.	114
Şekil 5.16 : S-G-CNT-F yapısının x doğrultusundaki basma testleri altındaki görüntüsü.	115

Şekil 5.17 : S-G-CNT-F yapısının x doğrultusundaki basma testleri altındaki görüntüsü.	116
Şekil 5.18 : Sıcak bölgeye eklenen ve soğuk bölgeden çıkarılan enerji değerleri (D-G-CNT-F).	117
Şekil 5.19 : Oda sıcaklığında RNEMD yöntemi ile elde edilen yapılara ait tipik sıcaklık dağılımları grafiği.	118
Şekil 5.20 : Fullerenli (G-CNT-F) ve Fullerenli (G-CNT) yapıların farklı doğrultulardaki karşılaştırmalı termal iletkenlik değerleri (a) x, (b) y, (c) z ve (d) tüm doğrultular.	119
Şekil 6.1 : Nano-gözenekli LPE yapılarına ait SEM görüntüleri. (a) daha küçük gözenek boyutlu yapı (düşük kg/mol PLA yapısı kullanılarak oluşturulan yapı) (b) daha büyük gözenek boyutlu yapı (yüksek kg/mol PLA yapısı kullanılarak oluşturulan yapı) [373].	125
Şekil 6.2 : (a) Saf PE ve (b) np- PE yapılarının model oluşturulma süreçleri.	126
Şekil 6.3 : Nihai nano-gözenekli PE polimer yapısına ait, a) moleküler bağ ve b) yüzey mesh gösterimi.	127
Şekil 6.4 : Nihai nano-gözenekli PEC yapılarının modellenme süreci.	128
Şekil 6.5 : Nihai nano-gözenekli PEC yapılarına ait örnek görüntüler.	128
Şekil 6.6 : Polimer atomlarının gösterimi a) bağ etkileşimi, b) açı ilişkisi C) dihedral etkileşim d) bağırsız atomlar arasındaki ilişki[381].	129
Şekil 6.7 : PE yapısına ait gerilme-şekil değişme grafikleri a) genel rejim, b) sıcaklığa bağlı değişim.	132
Şekil 6.8 : PE yapısının 100K sıcaklığında çekme gerilmesi altındaki deformasyon durumu (sırasıyla 0.1, 0.5,1.5 ϵ).	133
Şekil 6.9 : Nano-gözenekli PE ve PEC yapılarının zamana bağlı enerji değişim grafiği, (a) PE-100K, (b) PEC-100K, (c) PE-300K ve (d) PEC-300K.	134
Şekil 6.10 : 100K'de a) nano gözenekli PE ve b) PEC_GR1x2 yapılarının zamana bağlı morfolojilerindeki değişim.	135
Şekil 6.11 : 300K'de a) nano gözenekli PE, b) PEC_GR1x2 (%10), c) PEC_GR1x2 (%15) ve b) PEC_GR1x2(%20) yapılarının zamana bağlı morfolojilerindeki değişim.	136
Şekil 6.12 : Oda sıcaklığında a) başlangıç konfigürasyonu, b) PEC_GR1x2, c) PEC_FC180 ve d) PEC_CNT7x7_2 (500ps) yapılarının zamana bağlı morfolojilerindeki değişim.	138
Şekil 6.13 : Nano gözenekli PE yapısının a) % 0, b) % 15, c) % 50 ve d) % 100 gerilme durumlarındaki deformasyon görüntüleri.	139
Şekil 6.14 : Farklı oranlarda grafen içeren ve içermeyen nano gözenekli PE yapılarının 100K'deki gerilme şekil değiştirme eğrileri.	140
Şekil 6.15 : Karbon esaslı katkı maddeleri içeren ve içermeyen nano gözenekli PE yapılarının 100K'deki gerilme şekil değiştirme eğrileri.	141
Şekil 6.16 : Nano gözenekli PEC yapılarının 300K'deki karşılaştırmalı gerilme şekil değiştirme eğrileri.	142
Şekil 6.17 : %20 karbon oranına sahip nano gözenekli a) PEC_GR1x2, b)PEC_CNT7x7_2 ve c) PEC_FC180 yapılarının % 100 şekil değiştirme durumundaki deformasyon konfigürasyonları.	144
Şekil 6.18 : Farklı boyutlarda a) GNR, b) fulleren ve c) KNT'ler ile takviye edilmiş nanogözenekli PE'nin gerilme-şekil değiştirme eğrileri	146
Şekil 6.19 : % 100 şekil değiştirme durumunda a) nano gözenekli PE ve b) nano gözenekli PEC_GR1x2 (%10) numunelerinin deforme konfigürasyonları.	147



KARBON TABANLI YENİ HİBRİT NANO-YAPILARIN MODELLENMESİ VE ANALİZİ

ÖZET

Günümüzde, insan ihtiyaçlarının her geçen gün hızla artması ile bu ihtiyaçları karşılamak ve insan hayatını daha konforlu hale getirmek için, teknolojinin sürekli geliştirilmesi büyük bir gereksinim haline gelmiştir. Bu gereksinimle, sensörler, güneş hücreleri, antibakteriyel malzemeler, enerji depolama cihazları, yakıt hücreleri ve çevresel iyileştirme gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere üstün özelliklere sahip hibrid yapılara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple, üstün özelliklere sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi için boyutların küçültülmesiyle malzemelerin özelliklerini farklılaştırmaya ve geliştirmeye yönelik nanoyapılı malzeme bilimi üzerine yapılan araştırma çalışmaları büyük önem taşımakta ve bu alandaki çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Atomik boyutta malzemeleri işleme, ölçme ve görüntüleyebilme sayesinde istenilen özellikler verilerek boyutları 1 ile 100 nm arasında değişen gelişmiş özelliklere sahip malzemelerin üretilmesi mümkün hale gelmiştir. Bu alanda kullanılan önemli yapılar arasında karbon ve polimer temelli yapılar büyük önem taşımaktadırlar.

Bütün canlıların karbon esaslı bir hayata sahip olması, dolayısıyla karbonun organik maddelerde yaygın olarak yer alması ve vazgeçilmez bir element olması nedeni ile karbon temelli malzemeler nano teknoloji alanında vazgeçilmez malzemeler arasında yer almaktadır. Bu sebeple, grafen, fulleren ve karbon nanotüp gibi karbon temelli nanoyapılar, nanoteknolojinin uygulama aşamasında önemli çalışmaların yapıldığı alt dallarından biri haline gelmiştir. Geleneksel malzemelerde bulunmayan kendilerine özgü yapıları ve üstün termal, elektrik, optik, mekanik ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra geniş en/boy oranları ve oldukça yüksek spesifik yüzey alanlarına sahip olmaları neticesinde, fotovoltaiik, alan emisyon transistörleri, sensörler, güneş hücreleri, antibakteriyel malzemeler, enerji depolama cihazları, süperkapasitörler, kompozitler ve biyomalzemeler gibi son yirmi yıl içerisinde bilim adamları ve araştırmacıların büyük bir ilgi ile üzerlerinde durduğu nano yapılar olmuşlardır. Bu sebeple literatürde grafen, fullerenler ve karbon nanotüpler gibi karbon bazlı malzemelerin davranışını araştıran çok sayıda deneysel ve teorik çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğu, karbon bazlı nano ünitelerin bireysel özelliklerine ve kullanım alanlarına odaklanırken, son yıllarda, farklı karbon bazlı üniteler ile yapılan hibrit nanomalzemelerinin tasarım ve analizlerine olan ilgi de artmaktadır. Bu yapıların bir araya getirilmesi ile yeni ve üstün özelliklere sahip hibrit nanoyapıların elde edilmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir.

Nano malzemeler üzerine yapılan araştırmalarda, laboratuvar ortamında deneylerin hem çok maliyetli hem de bazı mekanizmaların incelenmesinin zor olması nedeniyle, teorik hesaplama yöntemleri olan sürekli ortam ve atomik modelleme teknikleri, deney sonuçlarının anlaşılabilmesi ve yeni deneylerin planlarının yapılabilmesine yardımcı olurlar. Ayrıca deneysel çalışmaların yetersiz kaldığı yani mevcut deneysel imkânlarla

erişilemeyen test ortamlarının elde edilmesinde de büyük imkân sağlamaktadırlar. Moleküler dinamik simülasyonları, atomik ölçekteki sistemlerin modellenmesi ve özelliklerinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntem olması sebebiyle karbon bazlı nano malzemelerin araştırılmasında da büyük önem taşımaktadır.

Bu tez kapsamında, literatürdeki hibrid nano malzeme örneklerine, ilgi çekici özelliklere sahip yeni ve özgün malzeme tasarımlarının eklenmesi amaçlanmaktadır. Buna göre, termodinamik kararlılıkları göz önünde bulundurularak karbon temelli ve nano-mimariye sahip malzemelerin farklı konfigürasyonlarda bir araya getirilmesi ile yeni hibrid nanoyapıların geliştirilmesi hedeflenmektedir. Ayrıca, geliştirilecek bu yeni nano malzemelerin, moleküler dinamik (MD) simülasyonları vasıtasıyla sayısal olarak modellenerek mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

İlk olarak, grafen nanoribonlardan (GNR) oluşan bir ağ yapılı malzeme tasarımı üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca, bu malzeme için kullanılan GNR'ler üzerine ısı kaynaqlama işlemi ile fullerenlerin kovalent olarak bağlanması ile oluşan grafen nanoribon-fulleren (GNR-F) birimlerinin kullanılmasıyla farklı bir ağ yapılı malzeme de oluşturulmuştur. Geliştirilen ağ yapılı malzemelerin çekme ve basma davranışı MD metodu ile araştırılmıştır. Burada, farklı fulleren tipleri (C60, C180 ve C320) kullanılarak üç farklı model oluşturulmuştur ve fulleren tiplerinin mekanik özelliklere olan etkisi araştırılmıştır. Ayrıca modeller oluşturulduktan sonra yine MD simülasyonları ile yapıların serbest enerji değişimleri zamana bağlı olarak incelenerek yapının termodinamik kararlılığı incelenmiştir. Ardından çekme testleri altında, hazırlanan numunelerin deformasyon mekanizmaları incelenmiştir. Simülasyon sonuçlarına göre, önerilen GNR-F ağının basma gerilmesi altında dikkate değer enerji emme kapasitesine sahip köpük benzeri bir malzeme karakteristiği sergilerken çekme gerilmesi altında sünek bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, fullerenlerin basma davranışı üzerindeki beklenen etkisinin yanı sıra çekme davranışı üzerinde de önemli bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, farklı fulleren tiplerine ait modellerden daha küçük fulleren tipine (C60) sahip modelin (GNR-FC60) çekme dayanımının daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Ağ yapılı GNR-F malzemelerin mekanik analizlerinden sonra termal iletkenlik özellikleri ters denge-dışı moleküler dinamik yöntemi (RNEMD) kullanılarak incelenmiştir. Simülasyon sonuçları, ağ yapılı GNR-F malzemelerin, GNR birimlerinin anizotropik termal özelliklerine rağmen, izotropik bir termal davranışla önemli termal iletkenlik performansı sergilediğini göstermektedir. Ayrıca, ağ örneklerinin termal iletkenliğinin (TC) ortam sıcaklığı ve çekme gerilmesine bağlı olarak değişimi incelenmiş ve termal iletkenliğin bu parametrelerden önemli ölçüde etkilendiği gösterilmiştir. Önemli bir bulgu olarak, yapıların gerilme kuvvetleri ile TC değerleri arasında anlamlı bir ilişki sunulmaktadır. Ayrıca, fullerenlerin termal iletkenlik performansı üzerindeki azaltıcı etkisinin, kovalent bağlı GNR'lerin boyutuna ve ayrıca ağdaki fullerenlerin sayısına bağlı olduğu da gösterilmiştir. Diğer karbon esaslı nanoyapılı ağ malzemeleri ile karşılaştırma yapıldığında, önerilen karbon bazlı hibrit köpük benzeri yapıların, ultra hafif ve yüksek tokluğu ile birlikte dikkate değer bir ısı iletkenlik performansı sağlaması nedeniyle termal uygulamalar için uygun bir malzeme oldukları ifade edilebilir.

Tezin bir sonraki aşamasında, yine karbon temelli yapıların farklı konfigürasyonda bir araya getirilmesi ile yeni bir hibrid yapı oluşturmak amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, üç farklı geometrik desende (kare, altıgen, elmas) konumlandırılan Karbon nanotüp (KNT) birimleri etrafına grafen nanoribonların ısı kaynaqlama işlemi

ile bağlanması ile elde edilen yeni gözenekli grafen-karbon nanotüp (G-CNT) hibrid yapıların tasarım ve analizi MD simülasyonları ile sunulmaktadır. Bu motivasyonla, ilk olarak nanoyapıların termodinamik fizibilitesi incelendikten sonra, farklı nanomimarideki yapıların mekanik ve termal özellikleri klasik MD simülasyonları ile incelenmektedir. Burada yine yapıların termal iletim değerlerinin hesaplanması için RNEMD yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca, G-CNT yapılarının basma dayanımını ve enerji emme kapasitesini arttırmak için fullerenler hücreler içinde doldurucu birimler olarak kullanılmıştır. Simülasyon sonuçları, önerilen G-CNT yapılarının, KNT'lerin ve grafen nanoribonların farklı geometrik dizilimlerine ve fulleren dolgu malzemelerine bağlı olarak termal ve mekanik özellikleri değiştirilebilen üstün yapılar olduklarını göstermiştir. Bu yapıların, ısıl iletkenliğinin ve mekanik dayanımlarının kontrol edilebilirliği ve ultra hafiflikleri ile birlikte farklı uygulama alanları için umut verici yapılar olduğu düşünülmektedir.

Çalışmanın son kısmında ise, yeni bir hibrit nano malzeme tasarımı olarak nano-gözenekli polimer malzemelerin karbon tabanlı nano malzemeler ile güçlendirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Son zamanlarda büyük önem kazanan polimer-karbon nano kompozit yapılarının literatürde daha önce çalışılmamış olan nano gözenekli formlarının oluşturulması ve mekanik analizlerinin MD simülasyonu ile gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, ilk olarak saf polietilen (PE) polimer yapısı modellenmiş ardından Voronoi mozaik tekniği yardımı ile belirli bir boşluk oranında nano-gözenekli PE yapıları oluşturulmuştur. Nano-gözenekli PE yapıları oluşturulduktan sonra ilk aşamada farklı oranlarda karbon yapıları (grafen, fulleren ve KNT), yapının ligamentleri içerisine farklı açısal ve uzaysal konumlarda yerleştirilerek nano-gözenekli PE/karbon (PEC) yapıları oluşturulmuştur. Böylece farklı karbon oranlarına sahip PEC yapılarının MD simülasyonları ile çekme analizleri yapılmış ve nano-gözenekli PE yapısı ile mekanik özellikleri kıyaslanarak karbon oranının yapının çekme davranışı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bunun yanı sıra, grafen, fulleren ve KNT gibi farklı karbon yapılarının nano-gözenekli PE yapısının çekme dayanımı üzerindeki etkilerini de inceleyebilmek için farklı karbon yapıları içeren PEC yapıları (örn. PEC_FC60, PEC_GR1x1 ve PEC_CNT7x7_1) oluşturulmuştur. Ayrıca farklı boyutlarda karbon yapısı içeren modeller de oluşturularak karbon yapılarının boyut etkisi incelenmiştir. Tüm bu yapıların atomik modelleri oluşturulduktan sonra nano-gözenekli PEC yapısının termodinamik kararlılığını koruduğunu göstermek için zamana bağlı enerji değerleri incelenmiş ve gözenekli yapısını koruduğu gösterilmiştir. Ardından tek eksenli çekme gerilmesi altında mekanik analizleri yapılarak gerilme şekil değiştirme eğrileri çizilmiş ve mekanik davranışları birbirleri ile kıyaslanmıştır. Analiz sonuçlarına göre, beklendiği üzere karbon oranı arttıkça yapının çekme dayanımının arttığı gözlemlenmiştir. Farklı karbon yapıları arasında yapılan analizlerde ise grafen yapılarının PE yapısı ile daha büyük yüzey temas alanları oluşturması nedeni ile yapıların daha yüksek şekil değiştirme değerlerine kadar kopmadan gerilme dayanımı sağladığı gösterilmiştir. Bu nedenle, diğer karbon yapılarına kıyasla grafenin nano-gözenekli PE yapısının çekme davranışına daha yüksek katkı sağladığı ifade edilebilir.

Sonuç olarak, bu çalışmada yeni ve ilgi çekici özelliklere sahip, literatürde daha önce ortaya konulmamış hibrit nano yapıların (GNR-F ve G-CNT-(F)) tasarımı ve moleküler dinamik simülasyonları ile özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, nano gözenekli polimer malzemelerin karbon bazlı takviyelerle güçlendirilmesi konusunda yine literatürdeki ilk hesaplamalı yöntemlerle gerçekleştirilen çalışma bu tez kapsamında sunulmaktadır.



MODELING AND ANALYSIS OF CARBON BASED NEW HYBRID NANO-STRUCTURES

SUMMARY

Nowadays, by the rapid increase of human needs every passing day, to meet these needs and to make human life more comfortable, continuous development of technology has become a great requirement. With this requirement, there is a tremendous need for hybrid structures with superior properties for use in a variety of applications such as sensors, solar cells, antibacterial materials, energy storage devices, fuel cells and environmental improvement. For this reason, research studies on nanostructured materials science aiming to differentiate and improve the properties of materials by reducing the dimensions for the development of new materials with superior properties are of great importance and the studies in this field are increasing day by day. Thanks to the capabilities of processing, measuring and visualising the materials at atomic dimensions, it has become possible to produce nanostructured materials with advanced properties. Among the important structures used in this field, carbon and polymer based nanostructures are of great importance.

Carbon-based nanomaterials are among the most spectacular materials in the field of nano-technology because all living things have a carbon-based life and carbon is widely used in organic materials as an indispensable element. For this reason, carbon based nanostructures such as graphene, fullerene and carbon nanotube have become one of the sub-branches of nanoscience where important studies have been done in the application phase. These structures have their own unique structures and superior thermal, electrical, optical, mechanical and chemical properties not found in conventional materials, as well as wide aspect ratios and very high specific surface areas. Therefore, these nanostructures, used photovoltaic, field emission transistors, sensors, solar cells, antibacterial materials, energy storage devices, supercapacitors, composites and biomaterials have received great interest from scientists and researchers over the past twenty years. Therefore, there are many experimental and theoretical studies in the literature investigating the behavior of carbon-based materials such as graphene, fullerenes and carbon nanotubes. While most of these studies focus on the individual properties and uses of carbon-based nano units, interest in the design and analysis of hybrid nanomaterials with different carbon-based units has increased in recent years. By combining these structures, it has been shown that it is possible to obtain hybrid nanostructures with new and superior properties.

Continuous media and atomic modeling techniques, which are theoretical calculation methods, help to understand the experimental results and to plan the new experiments, because the experiments on nanomaterials are very costly in laboratory and some of the mechanisms are difficult to examine. In addition, they provide great opportunities for obtaining test environments where experimental studies are inadequate, which means that they cannot be reached with the existing experimental facilities. Molecular dynamics is of great importance in the investigation of carbon-based nanomaterials as

it is a widely used method for modeling and investigating the properties of atomic scale systems.

Within the scope of this thesis, it is aimed to add new and unique material designs with interesting properties to the samples of hybrid nano material designs in the literature. Accordingly, considering the thermodynamic stability, it is aimed to develop new hybrid nanostructures by combining carbon based and nano-architected materials together in different configurations. In addition, it is aimed to investigate the mechanical and thermal properties of these new nanomaterials by performing classical molecular dynamics (MD) simulations.

First, a network material design consisting of graphene nanoribbons (GNRs) has been studied. In addition, a different network material was formed by using graphene nanoribbon-fullerene (GNR-F) units formed by covalent bonding of fullerenes by heat welding on GNRs used for this material. The tensile and compression behavior of the developed network materials was investigated by MD method. Here, three different models were created using different types of fullerene (C60, C180 and C320) and the effect of fullerene types on mechanical properties was investigated. In addition, after the models were created, the thermodynamic stability of the structure was examined by observing the free energy changes of the structures over time with MD simulations. Then the deformation mechanisms of the prepared samples were examined under tensile tests. According to the simulation results, the proposed GNR-F networks have a characteristic of foam-like material with remarkable energy absorption capacity under compression stress, while it has a ductile structure under tensile stress. In addition, it was observed that fullerenes were a significant effect on tensile behavior as well as expected effect on compression behavior. However, it has been observed that the tensile strength of the model (GNR-FC60) having the smaller fullerene type (C60) is better than the models of different fullerene types.

After the mechanical analysis of GNR-F network materials, thermal conductivity properties were examined using the reverse non-equilibrium molecular dynamics method (RNEMD). Simulation results showed that GNR-F network materials exhibit significant thermal conductivity performance with an isotropic thermal behavior despite the anisotropic thermal properties of GNR units. In addition, the change of thermal conductivity (TC) of network samples depending on the ambient temperature and tensile stress was investigated and it was shown that thermal conductivity was significantly affected by these parameters. As a significant finding, a significant relationship between the tensile strength of the structures and TC values is presented. It has also been shown that the reducing effect of fullerenes on thermal conductivity performance depends on the size of the covalently bonded GNRs as well as the number of fullerenes in the network. Compared to other carbon-based nanostructured network materials, it can be said that the proposed carbon-based hybrid foam-like structures are suitable for thermal applications due to that they provide remarkable thermal conductivity performance with ultra light and high toughness.

In the next stage of the thesis, it was aimed to form a new hybrid structure by combining carbon based structures in different configurations. For this purpose, design and analysis of new porous graphene-carbon nanotube (G-CNT) hybrid structures obtained by bonding graphene nanoribbons around carbon nanotube (CNT) units positioned in three different geometric patterns (square, hexagonal, diamond) by MD simulations. With this motivation, firstly, the thermodynamic feasibility of the nanostructures was examined, and then the mechanical and thermal properties of the

structures in different nano-architecture were examined with classical MD simulations. Here again, RNEMD method was used to calculate the thermal conduction values of the structures. In addition, to increase the compressive strength and energy absorption capacity of G-CNT structures, fullerenes have been used as filling units in cells. Simulation results showed that the proposed G-CNT structures, CNTs and graphene nanoribbons are superior structures whose thermal and mechanical properties can be changed depending on the different geometric arrangement and fullerene filling materials. These structures are thought to be promising structures for different application areas together with the controllability and ultra-lightness of their thermal conductivity and mechanical strength.

In the last part of the study, as a new hybrid nano material design, nano-porous polymer materials reinforced with carbon based nano materials were studied. The aim of this study is to form the nanoporous structure of polymer-carbon nanocomposites which have gained great importance recently and to perform the mechanical analysis by MD simulations. In this context, firstly pure polyethylene (PE) polymer structure was modeled and then nano-porous PE structures were formed with the help of Voronoi mosaic technique. After the nano-porous PE structures were formed, in the first stage, carbon structures (graphene, fullerene and CNT) were placed into the ligaments of the structure in different angular and spatial positions, and nano-porous PE / carbon (PEC) structures were formed. Thus, tensile analysis of PEC structures with different carbon ratios were carried out with MD simulations and the mechanical properties of the nano-porous PE structure were compared and the effects of carbon ratio on the tensile behavior of the structure were investigated. In addition, in order to examine the effects of different carbon structures such as graphene, fullerene and KNT on the tensile strength of the nano-porous PE structure, PEC structures (e.g. PEC_FC60, PEC_GR1x1 and PEC_CNT7x7_1) containing different carbon structures were formed. In addition, models containing different sizes of carbon structure were created and dimension effect of carbon structures was investigated. After the atomic models of all these structures, time-dependent energy values were examined to show that the nanoporous PEC structure maintained its thermodynamic stability and it was shown that it retained its porous structure. Then, stress strain curves were drawn under uniaxial tensile stress and their mechanical behavior was compared with each other. According to the results of the analysis, as expected, the tensile strength of the structure increased as the carbon content increased. In the analysis made between different carbon structures, graphene structures have been shown to provide tensile strength without breaking up to higher deformation values due to the fact that they form larger surface contact areas with PE structure. Therefore, it can be stated that graphene has a higher contribution to the tensile behavior of the nanoporous PE structure compared to other carbon structures.

In conclusion, this study presents the design and analysis of novel hybrid nanostructures(i.e. GNR-F ve G-CNT-(F)), which have not been demonstrated in literature before, by performing classical molecular dynamics simulations. Furthermore, nanoporous polymeric structures, which have been studied only experimentally in literature so far, are studied computationally for the first time by reinforcing them with carbon-based nanostructures.



1. GİRİŞ

Her geçen gün hızla artan insan ihtiyaçlarının karşılanması ve insan yaşantısının daha konforlu bir hale getirilmesi çabalarının önem kazanmasına bağlı olarak teknolojinin sürekli geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu gelişmelerin olduğu en önemli alanlardan biri çok küçük boyutlara inilerek malzemelerin özelliklerini farklılaştırmaya ve iyileştirmeyi amaçlayan Mikro/nanoteknoloji alanında yaşanmaktadır. Atomların ve moleküllerin en küçük birimlerini ifade etmek ve maddeyi atomik boyutu ile kontrol etmek amacı ile nanoteknoloji kullanılmaktadır. Nanoteknoloji, atom üstüne atom koyarak yeni maddeler oluşturmayı ve mevcut maddelerin moleküler yapısını değiştirerek yeni maddeler oluşturma çalışmalarını içermektedir [1, 2]. Nanoteknoloji alanında yapılan çalışmalar atomik boyutta işleme, görüntüleme ve ölçme sayesinde istenilen özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesi için büyük önem taşımaktadır. Bahsi geçen süreçler sayesinde boyutları 1 ile 100 nm arasında değişen, dikkat çekici özelliklere sahip malzemelerin oluşturulması sağlanabilir.

Yaşam kalitesini artırmak için sensörler, güneş pilleri, antibakteriyel malzemeler, enerji depolama aletleri, yakıt hücreleri ve çevresel iyileştirme gibi yeni ve çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere üstün özelliklere sahip hibrid yapıların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [3-16]. Bu alanda en çok öne çıkan nanomalzemeler karbon nanotüp, grafen ve fulleren gibi karbon temelli nanoyapılardır (Carbon based nanomaterials, CBNs). Bu yapıların başlıca avantajları, geleneksel materyallerde bulunmayan benzersiz termal, mekanik, elektronik ve biyolojik özellikleridir [17-38]. Bu sebeple, literatürde, grafen, fulleren ve karbon nanotüpler gibi karbon bazlı malzemelerin davranışlarını araştıran çok sayıda deneysel ve teorik çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların büyük çoğunluğu karbon bazlı nano birimlerin özelliklerine odaklanır [38-41]. Karbon temelli yapıların bireysel özelliklerinin geliştirilmesi ve uygulama alanları üzerine yapılan çalışmaların yanı sıra farklı atomik dizilimdeki bu yapıların bir araya getirilmesi ile ilgi çekici özelliklere sahip yeni hibrid köpük nanomalzemeler üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Bu yapıların modellenmesi, üretim yöntemleri ve mekanik, elektrik ve ısı özelliklerinin incelenmesi üzerine çeşitli çalışmalar söz konusudur [42-46].

Yapılan araştırmaların büyük bir çoğunluğu, kompozit malzemeler, taramalı prob mikroskopisi, alan emisyonu, nanoelektronik ve güneş pil teknolojisi gibi alanlarda karbon tabanlı yapıların uygulanması üzerine yoğunlaşmıştır [39, 42, 43, 47-49]. Nanometrik boyutlara sahip, KNT'lerin özellikleri, atomik yapılarına ve diğer malzemelerle olan etkileşimlerine kesinlikle bağlıdır. Tek bir nanotüp bile mükemmel iletkenliğe sahip çelikten yüz kat daha güçlü ve altı kat daha hafiftir. Bu, bir grup KNT'ün, muntazam bir şekilde dağıtılması koşuluyla harikalar yaratabileceği anlamına gelir. Yüksek gerilme mukavemeti (150-180 GPa) ve gerilme modülü (640 GPa ila 1 TPa), KNT'leri nano dünyada benzersiz yapmaktadır. Tek boyutlu yapısı, metalik nanotüplerin elektronları dağılmadan tüm boruya nakletmesine izin verir. Bu taşıma davranışı ve KNT'lerin geniş fonon ortalama serbest yol uzunluğu, yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olmasını sağlamıştır.

Grafen ise iki boyutlu, bir atom kalınlığında, mekanik, elektrik, ısı ve optik özellikleri ile bilimde önemli bir yeri olan bir karbon allotropudur. Çok küçük bir alanda ısı ve elektrik iletimi sağlayabildiği için, grafen birçok elektronik, biyoelektronik ortamda, minyatürize edilmiş süper hızlı bilgisayar ve transistör araştırmalarında oldukça önemlidir. Grafen ayrıca çelikten 100-300 kat daha güçlü, plastik kadar esnek ve şeffaftır. KNT ve diğer karbon tabanlı nano yapıların tüm bu üstün özellikleri, yeni nanomalzeme tabanlı kompozitlerin sentezi için büyük fırsatlar sunmaktadır. Bu noktada, uzay araştırmasında kullanılan KNT-elastomer kompozitlerden üretilen yüksek performanslı hafif yapı malzemeleri, KNT kompozitlerin sunduğu muazzam kompozit malzemeler arasında bir örnektir. Yeni nesil iletken malzemelerin bilim ve teknolojisini bekleyen gelişmeler, KNT hibrid nanomalzemeleri üzerine kuruludur[48]. Son teorik çalışmalar, 3-boyutlu (3B) KNT-grafen ağ nanoyapılarının yakıt hücreleri gibi çok sayıda yenilikçi uygulamalar için cazip düzlem içi (in-plane) özelliklere sahip olduğu gibi düzlem dışı (out of plane) özelliklerde sahip olduğunu göstermiştir [42]. Karbon temelli farklı tipteki nano yapıların bir araya getirilmesi ile yeni, etkin ve fonksiyonel malzemeler üretilebileceği gibi karbon yapıların kendi aralarındaki hibridleşme dışında metal ve polimer gibi diğer malzemeler ile de bir araya getirilerek üstün özellikte yeni hibrid nano yapılar oluşturulması mümkündür. Bu noktada, karbon nanoyapıların, alüminyum, bakır ve titanyum benzeri metalik

matris malzemeleri ile bir araya getirilerek oluşturulan melez malzemelerin yüksek mukavemet özellikleri gösterdiği gözlenmiştir[43]. Bu tür malzemelerin yapısını ve özelliklerini incelemek için çok sayıda çalışma yapılmıştır ve sayıları artmaya devam etmektedir [49].

Nano malzemeler üzerinde yapılan deneysel araştırmalarda, laboratuvar ortamında deneylerin hem pahalı olması hem de bazı ortam koşullarında istenen özelliklerin incelenmesinin zor olması nedeniyle benzetim yoluyla yapılan sayısal deneyler önemli yer tutmaktadır. Atomik ölçekteki sistemlerin incelenmesinde kullanılan sayısal yöntemlerden biri Moleküler Dinamik (Molecular Dynamics, MD) metodudur. Oldukça popüler olan bu yöntem, karbon nanotüplerin büyüme mekanizmaları ve mekanik davranışlarını incelemek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [39,50]. MD benzetim yöntemi, klasik etkileşimleri göz önüne alarak bilgisayar üzerinde bir dizi hesaplama yaptıktan sonra sistemin mikroskobik veya makroskobik yapısı hakkında bilgiler sağlar [51]. Bu yöntem; belirlenen bir simülasyon kutusu (MD benzetim kutusu) içine yerleştirilen atomların birbirleri üzerindeki kuvvetleri, potansiyel enerji fonksiyonları yardımıyla hesaplayarak, sistemin hareket denklemlerini sayısal olarak çözmekten ibarettir. Moleküler dinamik (MD), Alder, Wainwright ve Rahman tarafından 1950'lerin sonunda ve 1960'ların başında sıvıların dinamik davranışlarının incelenmesine öncülük eden uygulamalarda ilk simülasyon yöntemlerinden biri olarak ortaya çıkmıştır. Bilgisayar teknolojisi ve algoritmik gelişmelerdeki devrimci gelişmelere bağlı olarak MD, daha sonra birçok fizik ve kimya alanında değerli bir araç haline gelmiştir. 1970'lerden beri MD, proteinler veya nükleik asitler gibi makro moleküllerin yapısını ve dinamiklerini incelemek için de yaygın bir şekilde kullanılmaya başlamıştır [52]. Moleküler dinamik yönteminin teorisi nerede ise tamamen klasik mekanik kurallarına dayanmaktadır. Söz konusu analitik mekanik kurallarının bir kısmı gözlemlere dayalı Newton'un hareket denklemi gibi formülasyonlarken bir kısmı da quaternionlar gibi teorik çalışmaların ürünüdür. Atomik kuvvet alanı modelleri ve klasik MD, ilgilenilen sistemlerin fizik ve kimyasını temsil eden belirli bir fonksiyonel formdaki deneysel potansiyellere dayanmaktadır[53,54].

1.1 Literatür Araştırması

Nanoyapılı malzeme bilimi üzerine yapılan araştırma çalışmaları, üstün özelliklere sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi için büyük önem taşımaktadır. Farklı üretim teknikleri kullanılarak, çok çeşitli uygulamalar için dikkat çekici özelliklere sahip yeni gelişmiş nanomalzemelerin elde edilebilmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir [55-61]. Farklı nanoyapılı malzeme türleri arasında, son yirmi yılda çok popüler olan ve yoğun olarak çalışılan grafen, karbon nanotüp (KNT) ve fullerenler gibi karbon bazlı nanomalzemeler (KBN), benzersiz morfolojileri ve üstün termal [29, 62], elektrik [30-33], optik [34-36], mekanik [37, 38] ve kimyasal özellikleri sayesinde fotovoltaiik[63, 64], alan emisyon transistörleri [65, 66], yakıt hücreleri [67-69], süper kapasitörler [70], sensörler [71, 72], enerji depolama cihazları [73], antibakteriyel malzemeler [74] ve çevresel iyileştirme uygulamaları [75, 76] gibi çeşitli uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Grafenin ve diğer karbon bazlı nanomalzemelerin tüm bu üstün özellikleri, farklı tiplerde karbon bazlı nanoyapıları birleştirerek yeni, etkili ve çok işlevli nanoyapılı kompozitlerin sentezi için harika fırsatlar sunar. Literatürde grafen, fullerenler ve karbon nanotüpler gibi karbon bazlı malzemelerin davranışını araştıran çok sayıda deneysel ve teorik çalışma bulunmaktadır. Çalışmaların büyük çoğunluğu kompozit malzemeler, taramalı prob mikroskopisi, alan emisyonu, nanoelektronik ve güneş pili teknolojisi gibi alanlarda karbon bazlı nanoyapıların uygulanması üzerinedir [32-39, 41, 42, 51, 77-80]. KBN'ler yüksek mekanik dayanımlarının yanı sıra mükemmel termal iletkenlik performansı sergilemeleri nedeniyle termal yönetim uygulamaları için de umut verici bir alandır [81-83].

Karbon temelli yapıların kullanılmasıyla, hem oldukça yüksek ısı iletim davranışı sağlanması gibi hem de ultra düşük termal iletkenlik davranışı sergileyen yapılar oluşturulması mümkündür. Bu durum, termal uygulamalarda ısı emiciliğinden [69, 71, 72] termoelektrik uygulamalara [73, 84, 85] kadar kullanım çeşitliliğini artırmaktadır. KBN'lerin termal özelliklerini araştıran çalışmalar arasında, Si ve diğ. [86], NEMD simülasyonlarında yaygın olarak kullanılan Tersoff ve REBO potansiyellerini ve optimize formlarını (opt-Tersoff ve AIREBO) kullanarak tek ve çok katmanlı grafenin termal özelliklerini incelemiştir. Ayrıca, öngörülen ısı iletkenlikleri de deneysel verilerle karşılaştırmış ve nispi hataların % 14'den fazla olmadığını, bu durumun

istatistiksel dalgalanmalar göz önüne alındığında oldukça kabul edilebilir bir durum olduğunu belirtmişlerdir. Diğer bir çalışmada, Si ve diğ. [87], burulmanın çok katmanlı grafenin termal iletkenliği üzerindeki etkilerini incelemek için denge moleküler dinamik yöntemini (EMD) kullanmış ve farklı burulma açılarında 10 katmanlı grafenin termal iletkenlik değerlerini hesaplamıştır. Ayrıca, Si ve diğ. [88] farklı kusur tiplerinin çok katmanlı grafenin termal iletkenliği üzerindeki etkilerini incelemek için denge moleküler dinamik metodunu (EMD) kullanmışlardır. Bunların yanı sıra, KBN'lerin morfolojilerini değiştirerek termal performanslarını araştırmak amacıyla sunulan çok sayıda çalışma vardır [89-96]. Örneğin, grafen tabakaları üzerinde önceden tanımlanmış konumlarda belirli sayıda dairesel delikler oluşturularak elde edilen Grafen Nano Ağ (Graphene Nano Mesh, GNM) yapıları, elektrik iletkenliğini bozmadan ısı iletkenliği azaltmak için önerilmiştir [97, 98]. Termoelektrik uygulamalarda yüksek elektriksel ve düşük termal iletkenlik değerlerine ihtiyaç olduğundan, GNM'lerin bu uygulamalar için oldukça umut verici yapılar olduğu düşünülmektedir [99].

KBN'lerin termal özellikleri çok çekici olsa da, anizotropik davranış sergilerler. Örneğin, KNT'lerin ısı iletkenliğinin boylamsal doğrultuda oldukça yüksek olmasına rağmen enine doğrultularda oldukça düşük olduğu iyi bilinmektedir [100]. Benzer şekilde, grafen levhalar düzlem içi doğrultular boyunca çok yüksek termal iletkenliğe sahip olsalar da, düzlem dışı doğrultuda termal iletkenlik 20 ila 100 kat daha düşüktür [101-103]. Bahsedildiği üzere bu çalışmaların çoğu, karbon bazlı nano ünitelerin mekanik ve termal özelliklerine odaklanırken [38-40,104], son yıllarda, mikro/nano elektronik cihazlarda ısı dağılımı sorunlarını çözmek amacı ile izotropik termal özelliklere sahip ve/veya fonksiyonel mekanik özelliklere sahip yapılar elde etmek için, farklı karbon bazlı üniteler ile yapılan üç boyutlu (3B) ağ yapısına sahip hibrit köpük nanomalzemelerin tasarım ve analizlerine olan ilgi artmaktadır [42, 43, 105-111].

Köpükler yani hücresel yapılar, özel malzemelerdir ve ayarlanabilir termal özellikleri, yüksek enerji emme kapasiteleri ve düşük yoğunlukları ile yüksek kesme ve kırılma mukavemeti sergilemeleri gibi üstün özellikleri nedeniyle büyük dikkat çekmektedirler [46, 112-114]. Birçok farklı köpük yapıları arasında, karbon esaslı köpükler, karbon malzemenin istisnai özellikleri nedeniyle önemli bir yere sahiptir. Karbon bazlı köpüklerin davranışı, baz malzemenin özelliklerine bağlı olduğu gibi

imalatta kullanılan işlem parametreleri (sıcaklık, basınç, basınç düşme süresi vb.) ile kontrol edilebilen mikro-seviye morfolojilerine de önemli ölçüde bağlıdır. Dolayısıyla, karbon bazlı köpüklerin sayısal simülasyonlarla özelliklerini belirlemek için nanoyapısal geometri ve malzemenin bu geometri üzerine dağılımı iyi yapılmalıdır [112]. Köpüklerin özelliklerinin geniş bir aralıkta değişmesi, hafif sandviç yapılar, biyouyumlu ve yüksek dayanımlı büyük portatif yapılar tasarlama gibi mühendislik uygulamaları için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır [113]. Örneğin, kemik yaralanmaları anlamak ve hasarlı kemik dokuları için eşdeğer yer değiştiren materyaller geliştirmek için karbon bazlı nanoporoz köpükler spongiform kemik dokuları sağlamak için çalışılmıştır [114].

Karbon esaslı nano gözenekli köpükler, grafen gibi iki boyutlu karbon bazlı yapı taşlarından şablon destekli büyüme (template assisted growth) veya çözelti içerisinde kendi kendine oluşma (self-assembly) işlemleri ile aralarında van der Waals kuvvetleri oluşturma veya kimyasal çapraz bağlama yoluyla sentezlenebilirler [115-117]. Köpük yapıların 3B mimarisini geliştirmek için hem kimyasal buhar biriktirme (CVD) hem de çözelti işleme yöntemleri kullanılır [118-122]. Chakravarty ve diğ. [114], biyolojik uygulamalarda kullanılmak üzere grafit tabakaların 3B iskeletlere kaynaklanmasında olası bir yöntem olarak kıvılcım plazma sinterleme (SPS) teknolojisinin kullanılabileceğini göstermişlerdir. Ayrıca, gözenekliliği % 40'ı aşan 3B ağ yapılarının mekanik özelliklerini deneysel olarak araştırmışlar ve bitişik grafen katmanları arasındaki bağları araştırmak için MD simülasyonları kullanmışlardır. Bu çalışmalar, iyi yapısal stabiliteye sahip üç boyutlu karbon bazlı nano gözenekli köpüklerin geliştirilmesi amacıyla, kavşak bölgeleri oluşturmak için grafen ve fulleren birimleri gibi yapı taşları arasında güçlü moleküller arası bağların oluşturulmasının gerekli olduğunu ortaya koymaktadır. Bu kavşaklar kovalent veya daha zayıf van der Waals (vdW) kuvvetleri ile oluşturulabilir.

Kovalent bağlar oldukça kararlı ve güçlü bağlar sağlarken, elektronik yük yoğunluğundaki dalgalanmalar arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanan kovalent olmayan van der Waals etkileşimleri [123], ağa çok daha az uyum sağlamaktadır. Örneğin, grafen tabakalarının bir 3B ağının oluşumunda, grafen tabakaları arasındaki zayıf $\pi - \pi$ istifleme ve vdW etkileşimleri nedeniyle mekanik özelliklerde önemli bir azalma gözlenir [124]. Bu nedenle, pratik uygulamalarda

potansiyel kullanımlarını sağlamak ve yüksek mukavemet değerlerinde düşüşü önlemek için karbon esaslı yapı taşları (yani, grafen, KNT ve fullerenerler) arasında yüksek tutarlılık sağlamak gereklidir [125]. Bunu nanoyapıları koruyarak elde etmenin olası yöntemleri, elektrik alan, radyasyon, ısıtma veya kimyasal modifikasyonlar yoluyla yüksek enerji uygulayarak nano tabakaları, nano tabakalarla veya nanotüplerle kaynak yapmaktır [126,127]. Kovalent bağlarla oluşturulan bu 3B karbon bazlı köpük yapıları birçok alanda kullanılmaktadır. Örneğin, bu karbon bazlı hibrid köpük nanoyapıları, hidrojen depolama [128], süperkapasitörler [129], özel dikey termal taşıma malzemeleri [130] ve nano/mikro entegre cihazlar [131, 132] dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalar için önerilmektedirler.

Hibrit yapıların yapısal stabilitesi, elektriksel iletimi ile termal ve mekanik performanslarının artırılabilmesi için farklı karbon bazlı üniteler arasında güçlü bir tutarlılığın sağlanması özellikle önemlidir. Kovalent olarak bağlanmış karbon bazlı birimlerden oluşan hibrid nanoyapıları imal etmek için birçok deneysel ve sayısal teknik geliştirilmiştir. Bu bakımdan, son zamanlarda fullerenerler ve KNT'leri birleştirmek için birçok çalışma yapılmıştır [133-136]. Çalışmalarda, fullerenerler karbon nanotüpün dış duvarına kovalent olarak bağlanarak oluşturulan nano topların, yeni tip bir vakumlu elektronik cihaz türü vaat eden yüksek emisyon özellikleri gösterdiği öne sürülmüştür [134, 137,138]. Başka bir çalışmada, Barzegar ve diğ. [139] C60 moleküllerini çökmüş karbon nanotüplerin açık kenar kanallarına yerleştirerek oluşturulan CNT peapods adı verilen farklı bir hibrid yapıyı incelemişlerdir. Bir diğer çalışmada, NanoBud adlı verilen yeni bir hibrit nanomalzeme, tek duvarlı karbon nanotüpleri (SWCNT) fullerenerler ile kovalent bağ oluşturmak suretiyle tek bir yapı halinde birleştirilerek sentezlendi [140]. Nanobudların sentezlendiğini bildiren bu çalışmada, fullerene fonksiyonlu SWCNT'lerin hibrid yapısı, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri, spektroskopik ve spektrometrik incelemeler kullanılarak gösterilmiştir [140]. Karbon nanotüp-fullerenin (C60) hibrit nanoyapılarına ait yapılan başka bir çalışmada ise [141], KNT'ler üzerine fullerene bombardımanı yoluyla nanobudların oluşumu MD simülasyonları ile teorik olarak incelenmiştir. Çalışmada, KNT' yapıları üzerine C60 bombardımanı ile üretilen farklı nanobud tipleri sunulmuş ve C60 ile KNT'ler arasında oluşan bağlantıların oldukça kararlı olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, nanobudların KNT'lerin maksimum gerilme mukavemetini ve elastik modülünü genellikle azalttığı da ifade edilmiştir.

KNT ve fullerenlerden oluşan hibrid nanoyapılara ek olarak, grafen ve KNT'lerin kovalent bağlanmasıyla oluşan nano malzemeler de literatürde incelenmiştir. Grafeni KNT birimleriyle birleştirme fikrini sunan ilk çalışmalardan birinde, Fan ve diğ. [113], kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniğini kullanarak üç boyutlu bir KNT / grafen sandviç yapısını üretmişlerdir. Bu doğrultudaki bir diğer çalışmada, grafen katmanları arasında dikey olarak yerleştirilmiş KNT'lerden oluşan yeni bir üç boyutlu ağ malzemesinin hidrojen depolama kapasitesi araştırmıştır [142]. KNT-grafen hibrit malzemesinin önerilmesine yönelik bu teorik çalışmayı, KNT-grafen hibrit nanoyapıların oluşumuna yönelik sentez yöntemlerini araştıran bir dizi çalışma takip etmektedir. Bu çalışmalardan biri, önemli bir esneklik ve gerilebilirliğe sahip grafen levha üzerinde büyütülmüş dikey KNT birimlerinden oluşan KNT-grafen filmleri üretilmesine yönelik yeni bir tekniğin tarif edildiği Lee ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadır [143]. Başka bir çalışmada, Yang ve diğ. [107], süper kapasitörler elektrokimyasal kapasite performansını artırmak için bir KNT-grafen nanokompozitin 3B hiyerarşik tasarımını sunmuşlardır. Ayrıca Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) üzerine indirgenmiş grafen oksidin (rGO) ağırlık oranlarını değiştirerek grafen karbon nanotüp (GS-CNT) kompozitlerin mikroyapı ve kapasitif özelliklerine etkilerini sistematik olarak araştırmışlardır. Kesintisiz C-C bağlantıları olan karbon bazlı üç boyutlu nanoyapıların tasarım ve imalatında yeni bir yaklaşım olarak, Niu ve diğ. [144], kuantum mekanik moleküler dinamikleri (QM / MD) simülasyonları aracılığıyla katalizör olarak Fe nanoparçacıkları kullanarak, grafen tabakaları ile KNT'ler arasındaki bağlantıların oluşumunu simule etmişlerdir. KNT'lerin oluşturulması ve tavlama sırasında katalizörü hareket ettirerek saf kovalent C-C bağlarının elde edilebileceğini göstermişlerdir. Bunlara ek olarak, Pettes ve diğ. [145], az katmanlı grafen ve ultra ince grafitli üç boyutlu köpük mimarilerini sentezlemiş ve termal taşıma özelliklerini deneysel olarak incelemişlerdir. Ayrıca, sentez koşulları, kütle yoğunluğu ve oda sıcaklığı gibi çeşitli parametreleri değiştirerek Grafen Tabanlı Köpük (GF) yapısının termal iletkenliğini de incelemişlerdir. Benzer şekilde, Fan ve diğ. grafen/karbon nanotüp aerojellerin termal ve elektriksel özelliklerini araştırmış ve yüksek gözenekli grafen aerojellerinin ısı iletkenliğini gelişmiş bir kızılötesi mikroskop tekniği kullanarak 0,10 W / m.K olarak ölçmüşlerdir [146]. Farklı bir çalışmada ise, Xu ve diğ. [109], üç boyutlu ağ yapılı bir malzeme oluşturmak için “sütun grafen sistemi” olarak adlandırılan ve grafen tabakaları ve KNT'lerin birleştirilmesiyle oluşturulan yapının termal ve mekanik performansını,

araştırmışlardır. Ayrıca, Liu ve diğ. [108], grafen nanoribon ve KNT ünitelerinden oluşan GR-CNT hibrid yapısı ile polietilen (PE) matrisi arasındaki arayüz bölgesindeki termal enerji taşınımını denge dışı moleküler dinamikleri (NEMD) yöntemini kullanarak sistematik olarak araştırmışlardır. Hibrit GR-CNT yapısı ve PE matrisinin fazı arasındaki ara yüzey termal taşıma özelliklerini belirlemek için, farklı KNT tiplerine sahip üç farklı hibrit GR-CNT örneği kullanmışlardır. Hesaplamalar sonucunda, kovalent olarak bağlanmış hibrit GR-CNT numunesinin diğer iki kovalent olarak bağlanmamış hibrit GR-CNT numunesine kıyasla daha iyi arayüzey termal özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir. Başka bir çalışmada, Shi ve diğ. [100], CNT-grafen ağlarının ısı direncinin, öncelikle CNT-grafen birleşiminden kaynaklandığını ve sütun grafitli yapı içinde MD simülasyonlarıyla termal taşıma için basit bir model geliştirdiğini göstermişlerdir.

KNT-grafen ve fulleren-KNT hibrit nanokompozitlerle aynı doğrultuda, grafen-fulleren hibridizasyonu da incelenmektedir. Örneğin, Yu ve diğ. C60 fullerenlerini grafen katmanlarına kovalent olarak bağlanması üzerine başarılı bir girişimde bulunmuşlardır [147]. Elde edilen grafen tabakaları üzerine bağlanmış fulleren nanoyapılarının, fotovoltaj cihazlarda daha yüksek cihaz verimliliği elde etmeye yarayan elektron taşınımını önemli ölçüde artırdığını göstermişlerdir [147]. Benzer nitelikteki başka bir deneysel çalışmada ise, süperkapasitörler gibi elektro-kimyasal uygulamalarda karbon yapılarının üstün özelliklerini kullanmak üzere fulleren/grafen (FG) nanokompozitleri üretmek için yeni bir sentez yöntemi sunulmuştur [148, 149]. Fulleren-grafen nano-hibrid yapılar üzerinde yapılan sayısal çalışmalar ile ilgili olarak, Kirca [150], grafen levhalar arasında kovalent olarak konumlandırılmış fulleren birimlerinden oluşan yeni bir karbon bazlı hibrid nanoyapılı malzemenin hesaplanmış tasarımını sunmuş ve MD simülasyonları ile sıkıştırma testleri yaparak mekanik özelliklerini incelemiştir [150]. Ayrıca, Öztürk ve diğ. aynı doğrultudaki nanoyapının hidrojen depolama kapasitesini, yüksek yüzey ağırlık oranlarına ve üstün yapısal stabiliteye sahip mikro ve mezogözenek morfolojisine bağlı olarak kayda değer hidrojen depolama potansiyelini vurgulayarak araştırmışlardır [151].

Karbon bazlı nanoyapılarla ilgili çalışmalar ve son gelişmeler dikkate alındığında, karbon bazlı nanoyapıların kimyasal bağlanma yoluyla hibritleştirilmesinin ilgi çekici özelliklerini en üst düzeye çıkarmak için etkili bir yol sağladığı söylenebilir. Bu bağlamda, fulleren aşılanmış monolitik grafen tabakaları ve G-KNT yapılarının

literatürde sunulan birkaç yeni teknikle başarılı bir şekilde sentezlenebiliyor olmalarından dolayı [147-153] G-KNT ve GF benzeri nano-gözenekli hibrit materyallerin yakın gelecekte üretiminin gerçekleştirilebileceği öngörülmektedir. Literatürde karbon temelli yapıların melezleştirilmesi ile tasarlanan yeni nanoyapılı malzemelerin tasarımı ve üretimine dair çalışmaların varlığına rağmen, yetersiz olduğu ve yeni nanomimarili üstün özelliklere sahip karbon temelli hibrid yapıların oluşturulmasına ihtiyaç duyulduğu ifade edilebilir.

Literatürde karbon temelli hibrid nano yapıların yanı sıra önemli ölçüde geniş yüzey alanı, yüksek seçicilik, ısı kararlılık ve kimyasal direnç [154-156] de dâhil olmak üzere istisnai kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeni ile [157] nano-gözenekli (Nanoporous, np) malzemeler üzerinde de kapsamlı araştırma çalışmaları yapılmaktadır. Nano gözenekli malzemelere ilişkin çalışmaların çoğu nano-gözenekli metaller[154,158] ve nano-gözenekli polimerler[159-161] üzerinde yoğunlaşmıştır. Np-gold ve np-platin gibi nano gözenekli metaller yüksek basınç dayanımı [154] gibi geleneksel metalik mekanik özelliklerle birlikte ultra yüksek yüzey-hacim oranlarını sundukları için benzersiz mekanik ve kimyasal özellikler sunarlar. Np metallerine ek olarak, np-polimerik malzemeler, 1 µm mertebesinde gözenek ebatlarına sahip mikro gözenekli polimerik köpüklere kıyasla üstün mekanik ve termal özellikler sergilemektedir [160, 161]. Gözenek boyutunun nano-ölçeklere indirgenmesi nedeniyle, gözenekli polimerlerin taşıma, gaz depolama ve algılama dahil olmak üzere çeşitli özelliklerinin artırılması ve dolayısıyla bunların filtreleme, ısı yalıtımı, kataliz, algılama, optik ve dielektrik gibi çok sayıda potansiyel uygulamada kullanımlarının artırılması beklenmektedir. Halen göreceli olarak teorik bir kavram olmasına rağmen, biyosensörler ve optiklerde kullanım olasılığından bahseden çok sayıda çalışma ile bazı ticari uygulamalara işaret edilmiştir [159]. Bu çalışmalardan biri nanoPE yapılarının giyilebilir tekstil malzemesi olarak insan vücudunun sıcaklık yönetimi için kullanılabileceğini öne sürmüştür [162]. Bu çalışmada, kumaş için gerekli olan mekanik dayanımı korurken hava geçirgenliğini bozmadan, ışınlama soğutma yoluyla cilt sıcaklığının yaklaşık 2,5 ° C düşürülmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir[162]. Diğer bir çalışmada, nano gözenekli polimerler, deniz suyunu tuzdan arındırma için, 1 ila 5 nm çaplı rastral gözeneklerden oluşan bir nanofil membran olarak kullanılmaktadır [163].

Np metallerin ve seramiklerin mekanik ve ısı davranışlarına odaklanan birçok deneysel ve teorik çalışma olmasına rağmen np polimerik yapıların mekanik özelliklerini araştırmak üzerine sınırlı sayıda çalışma söz konusudur. Bu çalışmalar arasında, Miller ve Kumar, ortalama gözenek büyüklüğü 30 ila 120 nm arasında değişen gözenekli polieterimidin numunelerine gerilme deneyleri uygulayarak nano gözenekli polieterimidin (PEI) mekanik tokluğunun mikro gözenekli PEI'ye kıyasla önemli ölçüde iyi olduğunu bildirmişlerdir [160]. Benzer şekilde, Sharudin ve Ohshima tarafından, gözeneksiz polipropilen/stiren-b-etilen-buten-b-stiren'e (PP/SEBS) kıyasla yaklaşık 250 nm gözeneye sahip PP/SEBS nanoporous polimerlerinin yüksek tokluğa sahip olduğu çekme testleriyle gösterilmiştir [164]. Np polimerlerin mikro gözenekli ve katı maddeler üzerindeki üstünlüğünü vurgulayan bir başka çalışmada, Notario ve diğ. nano gözenekli polimetilmetakrilat'ın (PMMA) kenar sertliğinin, daha düzgün hücreli dizilime sahip mikro gözenekli köpüklerinkinden % 15 daha yüksek olduğunu göstermiştir [164].

Yukarıda belirtilen uygulamalarda nano gözenekli polimerlerin etkinliğini ve dayanıklılığını arttırmak amacıyla, nano-kompozit sistemler üretilerek mekanik entegrasyonları ve stabiliteleri artırılabilir. Nanokompozitler, fiziksel özelliklerini geliştirmek için ana malzemeyi (veya matrisi) takviye eden bir ara madde (faz) içeren nanoyapılardır [166, 167]. Bu takviye fazı, partiküller, plakalar veya boru şekilli yapılar dahil olmak üzere farklı malzeme türlerinde ve şekillerinde olabilir. Nanokompozitler, hibrit sistemin birleştirilmesine ve morfolojisine bağlı olarak nano tabakalı, nano-ateşleyici ve nano parçacıklı kompozitler olarak sınıflandırılabilir [168]. Tüm kompozit malzeme sistemleri, kompozitlerin ayrı bileşenlerine kıyasla gelişmiş malzeme özellikleri elde etmeyi amaçlar. Bu bağlamda, grafen, karbon nanotüp ve fullerener gibi karbon bazlı nanoparçacıkların bir polimer matrisinde takviye olarak kullanılmasının mekanik performansı önemli ölçüde arttırdığını gösteren birçok çalışma vardır [169-174]. Bilinen en güçlü malzemeler arasında yer alan grafen [175], olağanüstü özellikleri ortaya çıkarmak için nanokompozit sistemlerde kullanılan en önemli karbon bazlı nanoyapılardan biridir. Polimerlerin sadece mekanik özelliklerinin değil aynı zamanda termal ve elektrik özelliklerinin de iki boyutlu bir takviye maddesi olan [176, 177] grafen ile önemli ölçüde artırılabilceği gösterilmiştir. Karbon nanotüpler ve fullerener, polimer matrislerinde nano dolgu maddesi olarak kullanılan diğer karbon tabanlı güçlendirici maddelerdir. Deneysel bir çalışma, poliamid 12 olarak adlandırılan termoplastik mühendislik

polimerinin, belirli bir düzende yüzey aktif madde (surfactant) ve karbon nanotüpler ile desteklenmesi ile mükemmel çekme özelliklerine sahip saf bir poliamid 12'den % 80 daha yüksek tokluk katkısı sağlayabildiğini ortaya koymuştur [178].

Nano gözenekli metaller üzerine yapılan çok sayıda araştırmaya rağmen, nano gözenekli polimerlerin özelliklerini inceleyen sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Ayrıca, polimer esaslı dökme malzemelerde takviye malzemelerin kullanımı üzerine çalışmaların olmasına rağmen nano-gözenekli polimer yapıların karbon temelli yapılar ile desteklenmesi fikri şu ana çalışılmamıştır. Bu motivasyonla, grafen nanoribonlar, karbon nanotüpler ve fullerenerler dahil olmak üzere karbon bazlı nanoparçacıklarla takviye edilmiş nano-gözenekli polimerin (polietilen) gelişmiş mekanik davranışlar sergileyeceği düşünülmektedir.

1.2 Tezin Amacı ve Kapsamı

Bu tez kapsamında, literatürdeki hibrid nano malzeme örneklerine, ilgi çekici özelliklere sahip yeni ve özgün malzeme tasarımlarının eklenmesi amaçlanmaktadır. Buna göre, termodinamik kararlılıkları göz önünde bulundurularak karbon temelli ve nano-mimariye sahip malzemelerin farklı konfigürasyonlarda bir araya getirilmesi ile yeni hibrid nanoyapıların geliştirilmesi hedeflenmektedir. Ayrıca, geliştirilecek bu yeni nano malzemelerin, moleküler dinamik (MD) simülasyonları vasıtasıyla sayısal olarak modellenerek mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Literatürde karbon nanoyapıların farklı tipleri arasındaki bağ etkileşimini ve polimer yapıları ile oluşturmuş olduğu melez yapıların üretim ve analiz metotlarının tanıtıldığı, çeşitli deneysel yöntemler ve numerik çalışmalar söz konusudur. Literatürdeki bu çalışmalar birçok uygulamada kullanım alanı bulabilecek, nitelikli özelliklere sahip farklı mimarilerde yeni hibrid malzemeler oluşturmanın mümkün olduğunu göstermektedir. Bu gerçekten hareketle, bu tez kapsamında, karbon temelli yapıların gerek birbirleri ile gereksede nano-gözenekli polimer temelli malzemeler ile farklı konfigürasyonlarda bir araya getirilmesi ile yeni hibrit nanoyapıların tasarımı sunulmuştur. Ayrıca bu yeni hibrit nanoyapıların mekanik davranışını belirleyen deformasyon mekanizmaları, elastik modülü, akma dayanımı (Yield stress) ve nihai çekme dayanımı (Ultimate tensile strength) değerleri gibi mekanik özellikleri ile termal özelliklerinin, atomik modelleme tekniği olarak yaygın olarak kullanılan MD simülasyonları vasıtasıyla incelenmesi amaçlanmaktadır.

Ayrıca, elde edilen bu yeni hibrid yapılar üzerinde yapılacak çalışmalar ile literatüre özgün araştırmalar kazandırmak hedeflenmiştir. Bu noktada, öncelikle, belirlenecek bir mimari altındaki yapıların atomik modelleri oluşturularak bu yeni hibrid yapıların hesaplamalı modelleri elde edilecektir. Böylelikle, oluşturulan bu modellerin, farklı yükleme senaryoları (çekme ve basma) altındaki mekanik davranışlarının ve termal özelliklerinin, MD simülasyonları ile incelenebilmesi mümkün hale gelecektir. Oluşturulacak yeni nanoyapıların mekanik ve termal özellikleri araştırılmadan önce termodinamik kararlılığı ve uygunluğu yine MD simülasyonları ile araştırılacaktır. Hibritleme ile oluşturulacak bu yeni yapıların mekanik ve termal özellikleri literatürde yer alan diğer karbon temelli yapıların özellikleri ile karşılaştırılacaktır. Sayısal deneyler neticesinde gözlenen mekanik ve termal davranışların sebepleri üzerinde durularak açıklamalar getirilecektir.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilecek olan çalışma, tasarlanacak malzemelerin niteliğine bağlı olarak başlı başına özgün olmakla beraber orta/uzun vadede uygulamalı çalışmalar için fikri ve teknik altyapı oluşturmayı amaçlamaktadır. Yeni hibrid nanoyapılar üzerinde çalışılmasına bağlı olarak bu alanda yapılan özgün bir çalışma olması nedeni ile elde edilecek sonuçların gelecekteki çalışmalara bilgi birikimi sağlaması açısından ayrı bir öneme sahip olacağı düşünülmektedir. Literatürde, karbon tabanlı yeni hibrid yapılar üzerine yapılan çalışmaların yeni ve farklı mimarilere sahip pek çok malzeme tasarımının gerçekleştirilebileceğine dair öncü çalışmalar olabileceği belirtilmiştir. Buna göre, tez kapsamında geliştirilecek olan yeni malzemelerin sağlayacağı ilham neticesinde ileride bu malzemeler üzerinde yapılacak hem teorik hem de deneysel olarak çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



2. NANOMALZEMELER VE ÖZELLİKLERİ

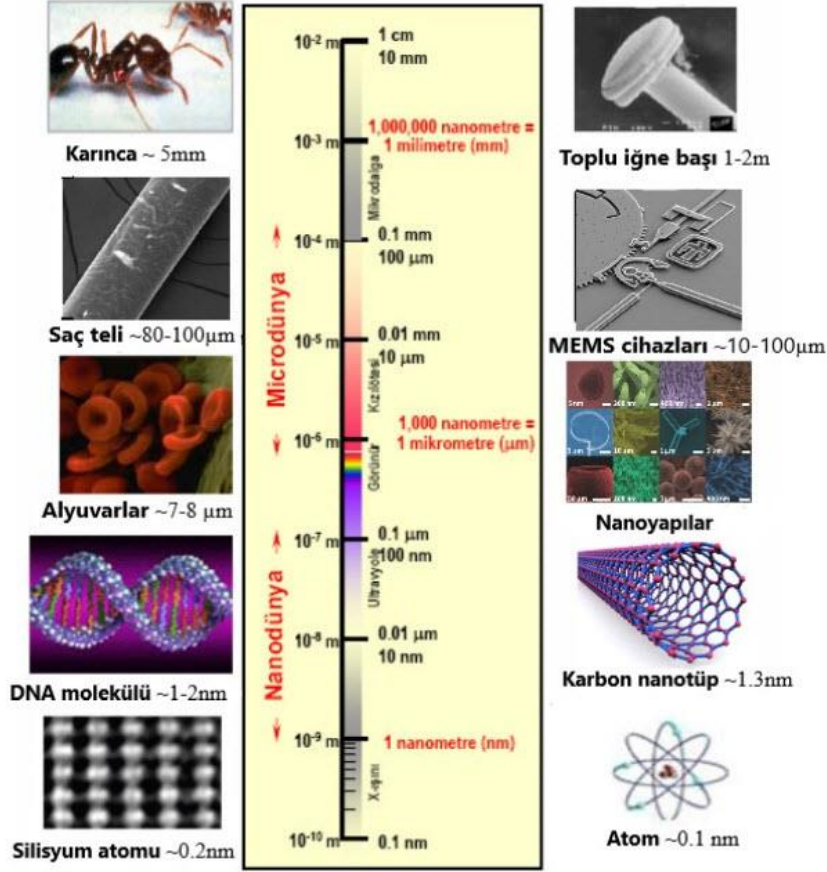
2.1 Nanomalzemelere Genel Bir Bakış

Nanoteknoloji, yapıların ve malzemelerin nanometre ölçeklerinde tasarım, üretim, imalat ve uygulamalarıyla ilgilenen, umut verici bir bilimsel alan olarak tanımlanabilir. Nanobilim ve nanoteknoloji, malzeme üretiminden başlayarak, elektronik, manyetik, optik, mekanik, ve biyomedikal amaçlı uygulamaları ile kimya, fizik, biyoloji, malzeme bilimi ve mühendislik gibi pekçok bilimsel alanda kullanılan disiplinler arası bir alandır. Nanoteknoloji, nanometre ölçeğindeki atom, molekül ve birkaç yüz nanometreye kadar ki yapıların eşsiz fiziksel özelliklerini anlamaya olanak sağlaması açısından önemli bir alandır [179, 180].

Nanoteknolojinin kısa bir tarihine baktığımızda, bir çok araştırmacı tarafından nanobiliminin ünlü fizikçi Richard Feynman'ın 1959 yılında “There is plenty of room at the bottom” (Asağıda daha çok yer var) isimli konferansında eğer atomik ve moleküler büyüklüklerde imalat yapılabilse idi birçok yeni keşif ortaya çıkacabilirdi ifadesi ile ortaya çıktığı öne sürülmüştür [181]. Feynman'ın bu görüşlerinin ardından 1974 yılında Aviram ve Seiden ilk moleküler elektronik aygıt için patent alması ve 1980’li yılların başında nano yapıların bazı fiziksel büyüklüklerini ölçmek amacıyla dair Binnig ve Rohrer’in atomları tek tek görüntüleyebilmek için Taramalı Tünellemeli Mikroskobu (STM) icat etmeleri ile ilk atılımları yapılmıştır. Bu alandaki ilerlemeler, 1980’lerin sonu ve 1990’ların başında De Grado’nun ekibiyle beraber suni protein yapmayı başarmaları ve Japon Lijima’nın çok duvarlı karbon nanotüpleri keşfetmesi ile hız kazanmıştır[182].

Bir metrenin milyarda biri olan nanometrenin (nm) bazı örnek kıyaslamalar ile daha iyi anlaşılmasını sağlamak gerekirse. Örneğin doğada bazen görmekte bile zorluk çektiğimiz karınca başının genişliği yaklaşık bir milyon nanometre mertebesindedir veya insan saçının genişliği ortalama 80 ila 100 mikrometre arasındadır. Dahası vücudumuzda yer alan kırmızı kan hücreleri nano metrenin onbin katı büyüklüğünde iken nanoteknolojinin ilgilendiği boyutlar, genişliği 1-2 nm olan DNA molekülleri

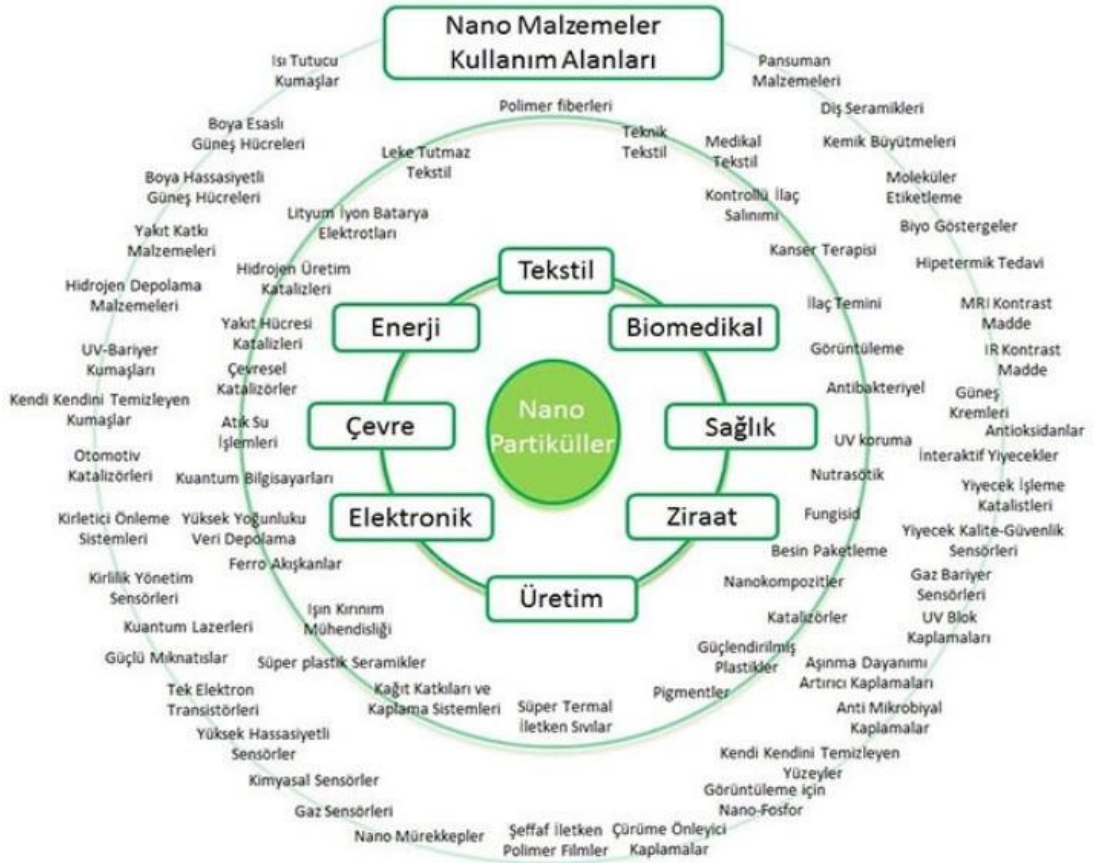
düzeyindedir. Bu bağlamda, Şekil 2.1’de makro yapılardan nanoya geçişin daha iyi anlaşılması için, ölçeklenen bir eksen üzerinde makro ölçekli nesneler ve nano ölçekli yapılar arasındaki ilişki verilmiştir.



Şekil 2.1 : Makro ölçekten nano ölçeğe doğru bazı yapıların gösterimi (Ref. [2]’den uyarlanmıştır).

Pek çok mühendislik malzemelerinin özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri genel olarak 100 nm den büyük boyutları temel alarak yapılan varsayımların sonucunda elde edilmiş geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. 100 nm nin altına indiğinde ise geleneksel teori ve modeller bu yapılardaki özellikleri açıklamakta çoğu zaman yetersiz kalmaktadır. Bu özellikleri tanımlayabilme ihtiyacından dolayı nanomalzeme bilimi büyük önem arz etmektedir. Nanomalzemeler, nano ölçekli parçacıklar, tüpler, elyaflar veya çubuklar gibi 1 ila 100 nm aralığında yapısal elemanlardan oluşmakta olup, nanoteknolojinin ana ürünleri olarak düşünülebilir. 100 nm’nin altındaki boyutlarda benzersiz optik, manyetik, elektriksel ve mekanik özelliklerin ortaya çıkmasından dolayı son yıllarda akademik ve sınai çevre tarafından nanomalzemelere duyulan ilgi oldukça artmıştır.

Moleküler boyutta tasarlanan nanomalzemelerde gözlenen farklı özellikler iki ana neden ile açıklanabilir. Bunlardan ilki, nanomalzemelerin topolojisindeki en az bir boyutun nano ölçekli olması nedeniyle yüzey alanının önemli ölçüde artmasıdır. Yüzey alanının artması, malzemelerin mekanik, elektriksel ve ısıl davranışını etkileyen yapıların kimyasal reaktivitesinin artmasına neden olur. Örneğin, kimyasal yüzeylerin duyarlılığı ve sensör seçiciliği, yüksek yüzey/hacim oranına sahip olan nanopartikül ve nanotellerin kullanılmasıyla arttırılabilir. Davranış değişikliğinin bir diğer nedeni ise kuantum etkisidir. Atomik seviyede, kuantum etkileri, nanomalzemelerin olağanüstü optik, elektrik, mekanik ve manyetik davranışlarında çok daha önemli bir rol oynamaktadır.



Şekil 2.2 : Nanomalzemelerin kullanım alanları diyagramı [183].

2.1.1 Nanomalzemelerin kullanım alanları

Bu özellikleri sayesinde nano malzemeler tekstil, biyomedikal, tıp, elektronik, otomotiv ve havacılık gibi bir çok alanda önemli bir potansiyele sahiplerdir. Örneğin kozmetik ürünlerinden, kendi kendini temizleyen pencerelere, kırıksız veya leke tutmaz tekstil ürünlerinden lityum iyon bataryalara, yakıt katkı malzemelerinden tıbbi

tanı uygulaması ve kanser terapisine kadar daha birçok farklı uygulamada nanomalzemeleri bulabiliriz [184]. Bunların yanı sıra genel yığın malzemenin özelliklerini güçlendirmek veya değiştirmek için nano-ölçekli parçacıkları/elyafları içeren nanokompozitler ve nano kaplamalar, spor malzemeleri, bisikletler, camlar ve otomobiller gibi değişken ürünlerde kullanılmaktadır. Ayrıca, cam şişelerde içeceklerin güneş ışığından zarar görmesini önlemek için yeni UV-bariyer kaplamaları kullanılır [185]. Dahası bütül kauçuk / nano-kil kompozitler kullanılarak daha uzun servis ömrüne sahip tenis topları elde edilebilir [185]. Başka bir örnek olarak, nano ölçekli titanyum dioksit kozmetiklerde, güneşten koruyucu kremlerde ve kendi kendini temizleyen pencerelerde kullanılır. Benzer doğrultuda, nano ölçekli silika, kozmetik ve diş operasyonlarında dolgu maddesi olarakda yer almaktadırlar [186]. Bunların dışında otomotiv ve havacılık sektörlerinde kimyasal ve optik sensör uygulamaları ile de yer alırlar. Nanomalzemelerin detaylı kullanımları ile ilgili diyagram Şekil 2.2’de verilmiştir.

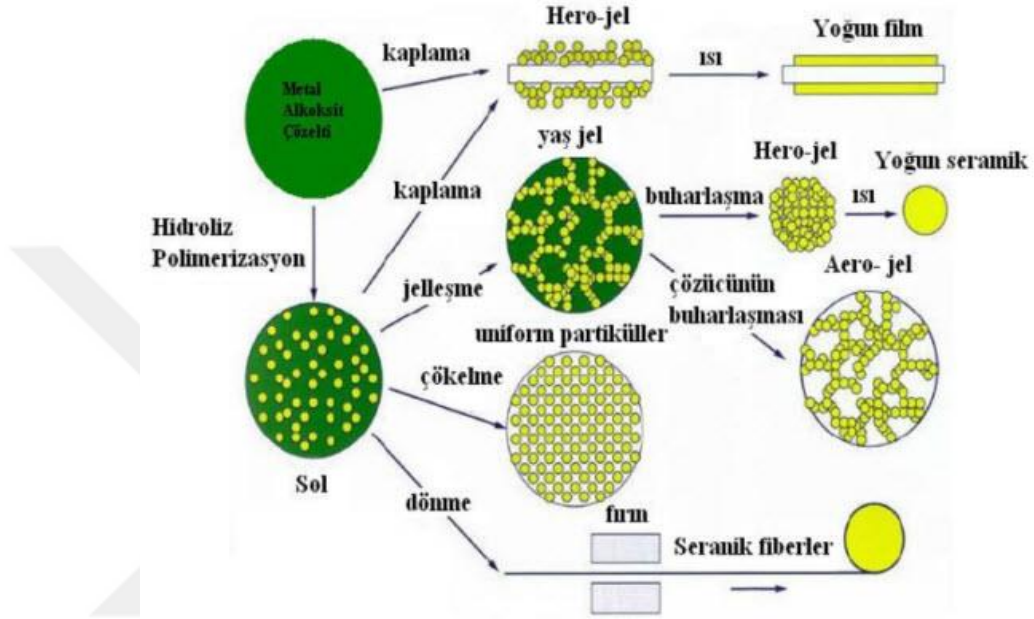
Çizelge 2.1 : Nanopartikül üretiminde kullanılan başlıca yöntemler[188].

Yukarıdan Aşağıya Üretim Yöntemleri	Aşağıdan Yukarıya Üretim Yöntemleri
❖ Mekanik aşındırma	❖ Asal gaz yoğunlaştırma
❖ Elektro patlama	❖ Alev sentezi
❖ Dağlama	❖ Kimyasal buhar biriktirme (CVD)
❖ Isıl yöntem	❖ Moleküler hüzme
❖ Gaz atomizörü	❖ Atom tabaka çökmesi
❖ Yüksek enerji	❖ Yaş kimyasal sentez
❖ Dönen soğuk yüzeyde katılaşma	❖ Elektro-patlama
❖ Litografi Ultraviyole (EUV)	❖ Lazer Ablasyonu
❖ Yumuşak litografi	❖ Sol-jel
	❖ Ultrasonik sprey piroliz (USP)

2.1.2 Nanomalzemelerin imalatı

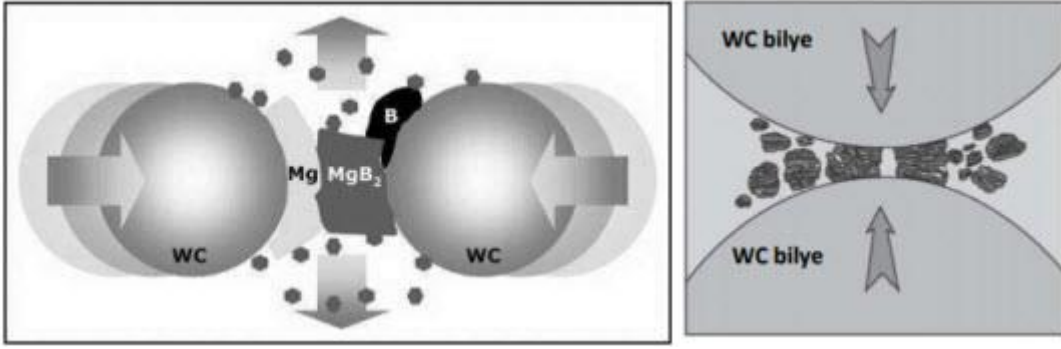
Nanomalzemeleri üretmek için “Yukarıdan aşağıya” (Top-down) ve “Aşağıdan yukarıya” (Bottom-up) olmak üzere iki temel yöntem kullanılmaktadır. Aşağıdan yukarıya doğru üretim yönteminde nanoyapılı malzemeler moleküler seviye manipülasyonlarından başlayarak fizikokimyasal prensiple oluşturulur. Atomlar ve moleküller, istenen nanoyapısal birimleri oluşturmak için kimyasal ve katalitik reaksiyonlarla toplanır, birleştirilir veya şekillendirilir [187]. Aşağıdan yukarıya yaklaşım, AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ve ters misellere dayanan sıvı faz teknikleri kullanılarak, kimyasal buhar biriktirme (CVD), lazer pirolizi, moleküler

kendi kendine montaj (self-assembly) ve sol-jel gibi Çizelge 2.1’de verilen birçok nano ölçekli üretim tekniğine sahiptir[188]. Bu yaklaşımda, atomlar, moleküller veya kümeler (clusters) gibi atomik ölçekli yapısal birimler, bir kristalin büyümesine benzer daha karmaşık yapısal birimler haline biriktirilirler. Bir aşağıdan yukarıya üretim yöntemi olan Sol-jel teknolojisi ve bu teknoloji ile üretilen örnek malzeme gösterimi Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3 : Aşağıdan yukarıya üretim yöntemine dayanan sol-jel teknolojisi ve bu teknoloji ile üretilen örnek malzemelerin gösterimi [189].

Yukarıdan aşağıya yaklaşım da ise, moleküler seviye yerine makro düzeyli malzemelerden başlayarak nano-yapılandırılmış topoloji oluşturulur. Yani mikrosistem teknolojisi ilkelerine dayanan mekanik-fiziksel parçacık üretim süreçlerini ifade eder. Bu nedenle, bu tür bir yaklaşımda, üretim için geleneksel üretim işlemleri kesme, oyma ve kalıplamayı içeren mekanik aşındırma, elektro patlama ve Litografi gibi çizelge 2.1’de verilen değişik yöntemler kullanılır [189, 190]. Mekanik aşındırma ile nanoparçacıkların oluşturulmasına ait örnek bir gösterim Şekil 2.4’de verilmiştir. Bu yaklaşımla, istisnai makineler ve elektronik cihazlar üretilebilmektedir. Bununla birlikte, kesme, oyma ve kalıplama kabiliyetindeki sınırlamalar nedeniyle, bu cihazların boyutu belirli bir sınırın ötesinde küçültülemez. Nano-litografi, lazer ablasyonu, fiziksel buhar biriktirme, elektrokimyasal yöntem (elektrokaplama), öğütme ve hidrotermal teknik, yukarıdan aşağıya yaklaşıma dayanan tekniklerin örnekleridir [191].



Şekil 2.4 : Yukarıdan aşağıya üretim stratejisi örneği olarak mekanik aşındırma ile parçacıkların küçültülmesi [189].

Yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımı ile üretilemeyecek şekilde boyutlandırılmış nanomalzemeler aşağıdan yukarıya yöntemlerle işlenebilir. Yukarıdan aşağıya doğru metal nanoparçacık (MNP) üretimi bu duruma bir örnektir. Ayrıca, litografi gibi yukarıdan aşağıya tekniklerin bazıları önemli kusurların oluşumuna neden olur. Örneğin, litografi ile üretilen nanotellerin yüzeyinde birçok kirlilik ve yapısal kusur ortaya çıkar. Nanomalzemelerin yüzey-hacim oranlarının çok yüksek olması nedeniyle, nanomalzemelerdeki yüzey kusurları, yüzey özelliklerinde önemli değişikliklere neden olabilir [192]. Bu dezavantaja rağmen, yukarıdan aşağıya mühendislik yöntemleri, aşağıdan yukarıya kimya ile birlikte nanobilim ve nanoteknolojinin geliştirilmesinde önemli bir yer teşkil etmektedir.

Nanobilim perspektifinde, nanomalzemelerin imalatında, istenen hedef malzemeye bağlı olarak periyodik tablodaki her element kullanılabilir. Daha büyük yapılara monte edildikten sonra özel amaçlar için tasarlanan tek nanoyapı birimlerinin üretimi üzerindeki kontrolün artırılması yenilikçi materyalleri sentezlememizi sağlayacaktır. Bu şekilde metaller, seramikler veya polimerler nano hassasiyette tamamiyle işleme olmaksızın üretilebilecektir.

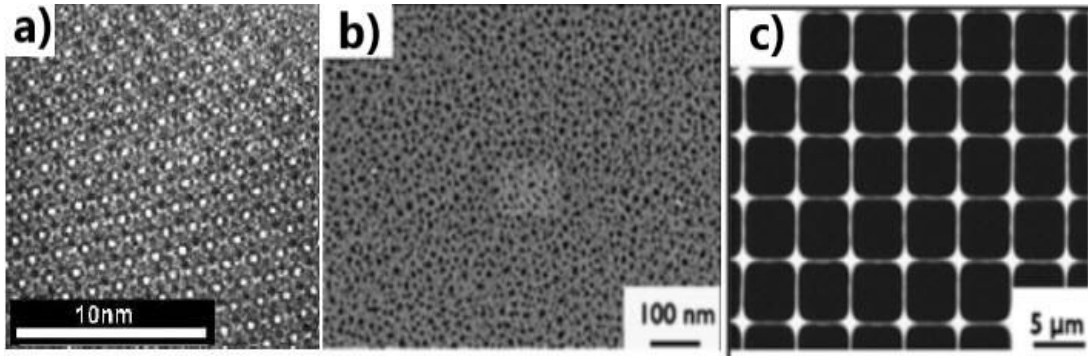
2.2 Nano-gözenekli Malzemeler

Nano gözenekli (nanoporous, np) malzemeler, son yıllarda, dünya genelinde araştırma ve geliştirme çalışmalarında son derece ilgi gören, yatırım yapılan ve sürekli büyüyen bir çalışma alanı olan, nanoyapılı malzemelerin bir alt kümesidir. Nano gözenekli malzemeler genellikle, uzunluk ölçeklerinde 1 μm 'den küçük gözenekli topoloji içeren nano ölçekli katı malzemeler olarak tanımlanır [187]. Nano-gözenekli malzeme olarak kategorize edilen materyaller, malzeme davranışını doğrudan etkileyen, açık

kanalların veya boş alanların bulunduğu nano ölçekli hücresel yapıdan oluşur. Bu malzemeler, benzersiz yüzey, yapısal özellikleri nedeni ile iyon değişimi, ayırma, kataliz, sensör, biyolojik moleküler yalıtım ve saflaştırma gibi çeşitli alanlarda önemli kullanım alanlarına sahiptirler. Nano gözenekli malzemeler aynı zamanda geniş iç yüzeylerinde ve nanometre boyutundaki gözenek boşluğunda atomları, iyonları ve molekülleri adsorbe etme ve bunlarla etkileşime girme yeteneklerinden dolayı bilimsel ve teknolojik öneme sahiptir. Bu ölçekte moleküler etkileşimler, işlemler ve olaylar, istenen özelliklere ve geometrilere sahip malzeme yapı bloklarını oluşturmak üzere kontrol edilebilir ve yönlendirilebilir.

Doğada, özellikle biyolojik sistemlerde ve minerallerde büyük miktarda nano-gözenekli yapılar mevcuttur. Örneğin, biyolojik canlı hücrelerin duvarları, canlı organizmalardaki sorumlulukları nedeniyle önemli bir nano gözenekli zardır. Bunun yanı sıra, nano gözenekli materyallerin bazıları yıllarca endüstriyel uygulamalarda yer bulmuştur. Zeolitler, petrol endüstrisinde on yıllardır katalizör olarak kullanılan en bilinen nano gözenekli yapılarıdır. Endüstride kullanılan zeolitler doğal olmasına rağmen, şimdilerde çoğu sentetik olarak üretilmektedir. Nanoteknolojide, nano ölçekte nesnelerin işlenebilmesi ve görselleştirilebilmesi için kaydedilen ilerleme arttıkça, bu maddelerin nano ölçekteki gözenek boyutunu kontrol etme kabiliyeti artırılmıştır. Bu şekilde, atomistik mükemmellik ile kontrol edilebilir moleküler yapılara sahip nano membranların oluşturulması gerçekleştirilebilir. Nano gözenekli yapının boyutu ve bileşimi değiştirilebildiği için, fiziksel ve kimyasal özellikleri de istenen şekilde değiştirilebilir.

Nano gözenekli malzemeler, şekilleri, ebatları ve miktarları gibi nano gözeneklerin özelliklerine göre farklı fonksiyonellikler gösterir. Geleneksel olarak, gözenekler, katı bir malzemede farklı şekillerde (örneğin silindirler, toplar, yarıklar, altıgenler, küreler vb.) boşluklar veya delikler olarak tanımlanır. Gözenekler, izole edilmiş hücreler olarak mevcut olabilir veya hücre duvarlarındaki deliklerden birbirlerine bağlanabilir. Nano gözenekli malzemelerin en önemli özelliği, yüzey alanının kütleye oranı olarak tanımlanan çok yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmasıdır. Nano gözenekli malzemelerin yüksek yüzey alanı özellikleri, nano ölçekli kanallara ve gözeneklere sahip nano ölçekli topolojiden kaynaklanmaktadır [193]. Bir materyalin spesifik yüzey alanını arttırmanın başka bir yolu, toplam hacmi azaltmadan onu küçük partiküllere bölmektir.



Şekil 2.5 : Farklı gözenek boyutlarına sahip (a) mikrogözenekli Zeloit malzemesi [190] (b) mezo-gözenekli silisyum katmanı:20 nm (c) makro-gözenekli silisyum katmanı: 5 μm [194].

Nano gözenekli malzemelerin çoğunun morfolojileri, bazı analizleri gerçekleştirebilmek için basitleştirilerek silindirik delik gibi modellenmesi kolay geometriler olarak tanımlanabilmektedir. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (The International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) topluluğu, gözenekli malzemelerin kuru haldeki gözenek boyutlarına göre sınıflandırılmalarını önermektedir. Bu bağlamda, gözenekli ağ boyunca deliklerin boyutuna göre, hücreyel malzemeler, delik çapı 2nm'den az ise mikro gözenekli, deliğin çapı 2nm ila 50nm arasında ise mezo gözenekli ve çapı 50 nm'den daha büyük ise makro gözenekli olarak sınıflandırılırlar[191]. Bir malzemenin içindeki gözeneklerin varlığı, gözenekli ağa sahip olmayan yığın (bulk) malzemelerde bulunmayan bazı faydalı özellikler getirir. Boşluk oranı (porosity), boş hacmin malzemenin toplam hacmine oranı olarak tanımlanır ve genellikle bu değer gözenekli malzemeler için 0.2 ile 0.95 arasındadır [195]. Şekil 2.5'te bu sınıflandırmaya ilişkin bazı örnekler verilmiştir.

Gözenekli malzemeler, bileşenlerine (organik veya inorganik, seramik veya metal gibi) veya özelliklerine göre sınıflandırılırlar. Nano-gözenekli materyallerin kimyasal bileşenlerine ve teknik özelliklerine göre sınıflandırılmış bazı örnekleri Çizelge 2.2.'deki gibi özetlenebilir. Gözenekli bir malzemedeki gözenekler açık veya kapalı durumda olabilir. Açık gözenekler birbirine bağlı bir gözenek ağıdır, ancak kapalı bir gözenek sistemi durumunda, gözenekler birbirleriyle bağlı değildir ve izole edilmiş durumdadır. Bu nedenle, kataliz, filtrasyon ve adsorpsiyon gibi uygulamalarda, açık gözenekli yapıdaki malzemeler, kapalı gözenekli sistemlere kıyasla çok daha uygundur. Diğer yandan, ses ve ısı yalıtımında veya hafif yapısal uygulamalarda kapalı gözenek sistemleri tercih edilir.

Çizelge 2.2 : Nanogözenekli malzemelerin sınıflandırılması [196].

Özellikler	Polimerik	Karbon	Cam	Alümino silikat	Oksitler	Metaller
Gözenek büyüklüğü	Mezo-makro	Mikro-mezo	Mezo-makro	Mikro-mezo	Mikro-mezo	Mezo-makro
Yüzey alanı	Düşük	Yüksek	Düşük	Yüksek	Orta	Düşük
Gözeneklilik	>0.6	0.3-0.6	0.3-0.6	0.3-0.7	0.3-0.6	0.1-0.7
Dayanıklılık	Orta	Düşük	Güçlü	Zayıf	Zayıf-Orta	Güçlü
Termal stabilite	Düşük	Yüksek	İyi	Orta-Yüksek	Orta-Yüksek	Yüksek
Kimyasal stabilite	Düşük-Orta	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Çok yüksek	Yüksek
Maliyet	Düşük	Yüksek	Yüksek	Düşük-Orta	Orta	Orta
Ömür	Kısa	Uzun	Uzun	Orta-Uzun	Uzun	Uzun

2.2.1 Nano gözenekli malzemelerin özellikleri ve karakterizasyonu

Nano gözenekli malzemeler, yığın (bulk) malzemelerin sahip olmadıkları, yüksek spesifik yüzey alanı, sıvı geçirgenliği, moleküler eleme ve şekil seçici etkiler (shape-selective effects) gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Yeni yapısal özellikleri ve atomistik ölçekte birbirine bağlı büyük iç yüzeyleri nedeniyle, nano gözenekli malzemelerin katalizör ve emici ortam olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Bunun yanı sıra, atomları ve molekülleri emme ve bunlarla etkileşime girme kapasiteleri nedeniyle gözenekli malzemelerin, nanobilim ve nanoteknolojide önemli bir yeri vardır [197].

Nano gözenekli malzemelerin temel özellikleri, mikro ölçekli özellikleri anlaşıldığı sürece tasvir edilebilir. Bu bağlamda, moleküler dinamik simülasyonları gibi atomik simülasyonlar deneysel çalışmaların desteklenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Boşluk oranı, gözenek büyüklüğü, gözenek büyüklüğü dağılımı ve nano gözenekli malzemelerin bileşimi değişiklik gösterdiklerinden dolayı, gözenek ve yüzey özellikleri de potansiyel uygulamalarında değişikliklere neden olacak şekilde değişir.

Farklı özellikler gerektiren çeşitli uygulamalar için, farklı performans kriterleri vardır. Örneğin, iyi bir emici olmak için, bir malzemenin yüksek emme kapasitesi, yüksek seçicilik, iyi mekanik özellikler, kabul edilebilir stabilite ve dayanıklılık gibi çeşitli performans parametrelerine sahip olması gerekir. Yüksek emme kapasitesi, temel olarak özgül yüzey alanı özellikleri, yüzey kimyası ve emici malzemelerin birim kütlesi tarafından toplanan materyallerin miktarını belirleyen gözenek büyüklüğü ile değişiklik gösterebilir. Benzer şekilde, istenen bir malzemeyi çok bileşenli bir karışımdan ayırma hedefi olması durumunda özellikle gerekli olan seçicilik özelliği, emme tipine ek olarak gözenek boyutuna, şekline ve gözenek boyut dağılımına büyük ölçüde bağlıdır. Bir diğer gerekli özellik, emicilerin adsorpsiyon kolonlarında yıpranmaya, erozyona ve ezilmeye karşı direnç göstermesine yardımcı olan mükemmel mekanik özelliklerdir. Bunlara ek olarak, aşındırıcı kimyasal ve termal ortamlar nedeniyle, emici malzemelerin stabilitesi ve dayanıklılığı gibi işlevlerini uzun vadede sürdürmek için çok önemlidir. Üretim yöntemleri ve işleme koşulları gibi çeşitli faktörler, nanomalzemeler için gerekli olan bu özelliklerin gereklilik derecesini etkilemektedir. Nano gözenekli malzemelerin avantajlarını inceleyecek olursak en büyük avantajı nano ölçekteki hücresel yapılarıdır. Çünkü gözenekli nano yapıları nedeniyle, kontrol edilebilir hücre büyüklüğü ve morfolojisine ek olarak ultra geniş bir yüzey alanına sahiptirler. Daha önce de belirtildiği gibi, ultra-ince gözenekli morfolojileri nedeniyle, malzeme özellikleri dökme emsallerine kıyasla üstündür. Bu nedenle, nano gözenekli malzemelerin olağanüstü özellikleri, fotonik kristaller, biyo-implantlar, sensörler ve ayırıcılar dâhil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda potansiyel adaylar olarak kullanılırlar.

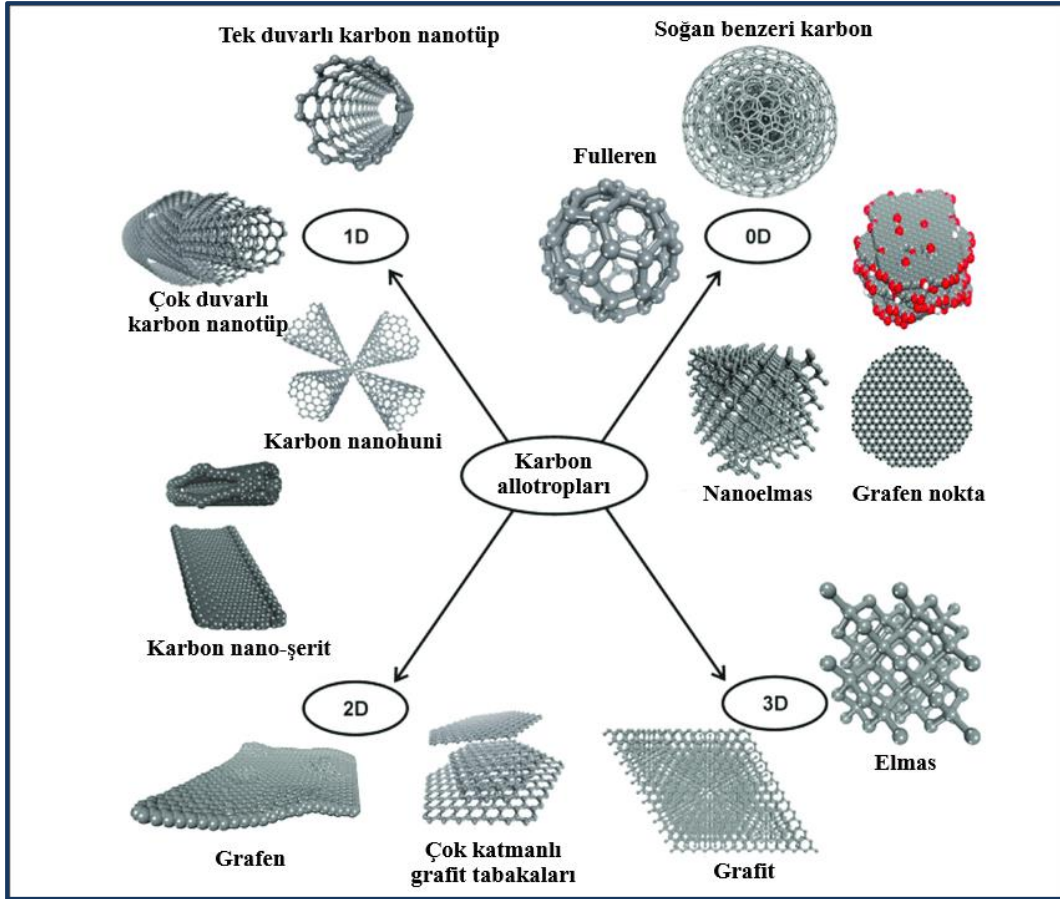
Nano gözenekli malzemelerin uygulama alanları nano gözenekli malzemelerin dökme malzeme formunda ve membran formunda kullanımı olmak üzere iki kategoride incelenebilir. Genel olarak ayırma ile ilgili uygulamalar, membran tipi nano gözenekli materyallerden yararlanırken, bio-implantlar, sensörler ve fotonik kristaller nano gözenekli malzemelerin yığın yapısına karşılık gelir. Membran tipi nano gözenekli malzemelerin en heyecan verici noktası, bazı nesnelerin büyüklüklerin zardan geçmesine izin verirken diğer nesnelerin geçememelerine izin vermeleridir. Nano gözenekli zarlardaki hücrelerin büyüklüğü kontrol edildiğinden, elimine edilmesi hedeflenen nesnelerin büyüklüğü üzerinde kontrol imkânı sağlar.

Kristal gözenekli malzemeler olan zeolitlerin, uzun süredir ayırma amacıyla kullanılan en popüler nano gözenekli malzemelerden biri olduğu bilinmektedir. Zeolitlerde gözlendiği gibi, nano gözenekli malzemelerin üç boyutlu hücresel ağ yapısı, farklı moleküler tiplerin seçilmesi ve ayrılması için çok avantajlı bir ortam sunar. Nanogözenekli malzemelerin en önemli özelliklerinden biri, sıklıkla belirtildiği gibi ultra geniş yüzey alanlarıdır. Bu büyük yüzey alanı sıcaklık, ışık ve nem gibi çevresel koşullardaki değişikliklere karşı yüksek hassasiyet sağlamaktadır. Bu avantaj nedeniyle, nano gözenekli malzemeler sensör ve tahrik elemanı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

2.3 Karbon Temelli Yapılar ve Özellikleri

Bütün canlıların karbon esaslı bir hayata sahip olması ve karbonun organik maddelerde yaygın olarak yer alması nedeni ile karbon vazgeçilmez bir elementtir. Bu element doğada çeşitli birleşikler halinde bulunabilir. Bileşiklerdeki çeşitliliğin önemli sebeplerinden biri, karbon atomlarının diğer elementlerle olduğu gibi kendi içerisinde karbon atomlarıyla da birleşebilme yeteneğine sahip olmasıdır. Bu özelliği sayesinde karbon atomlarının farklı formlarda bir araya gelmesi ile grafenler, nanotüpler, fullerenerler, nanokoniler(nanocoones), nanoteller, nanohuniler (nanohorns), nanokristal elmaslar ve grafitler gibi çeşitli karbon bazlı nanoyapılar oluşmaktadır. Tüm bu karbon yapılar boyutlarına bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Örneğin, fullerenerler sıfır boyutlu yapılar iken nanotüpler ve nanokoniler tek boyutlu yapılardır. İki boyutlu yapı sınıfında grafen ve nanoribonlar yer alırken nanokristalin elmas ve grafitler üç boyutlu yapılar olarak ifade edilmektedir. Bazı karbon formları ve sınıflandırmaları Şekil 2.6'da verilmiştir.

Bu karbon yapıları arasında fullerenerler [198-201], karbon nanotüpler [197, 202-205] ve grafenler [206-210] olağanüstü termal, elektriksel, optik ve mekanik özelliklerinin yanı sıra geniş en boy oranları ve çok yüksek spesifik yüzey alanları nedeni ile son yıllarda büyük önem taşımaktadırlar. Bu ilgi çekici özellikleri nedeni ile sensörler, fotovoltaiıklar, alan emisyon transitörleri, yakıt hücreleri, süper kapasitörler, kompozitler, biyomalzemeler ve çevre iyileştirme gibi uygulamalar için umut verici yapılardır.

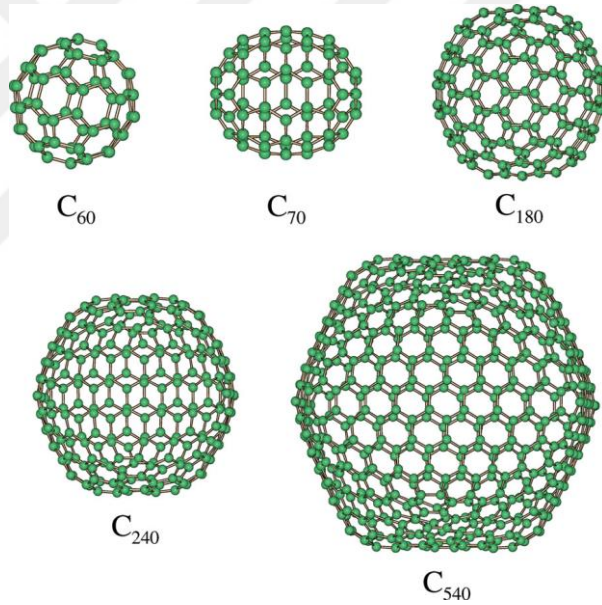


Şekil 2.6 : Farklı formdaki karbon temelli yapılar ve boyutlarına göre sınıflandırılması [198].

2.3.1 Fulleren yapıları ve genel özellikleri

Fullerenler, m tam sayı olmak üzere C_{20+m} formülüne sahip olacak şekilde düzenlenmiş beşgen ve altıgen halkalar içeren karbon moleküllerinin kapalı kafes formlarıdır. [211, 212]. İlk fulleren birleşimi olan C_{60} , 1985 yılında Koroto ve arkadaşları tarafından spektrometrik ölçümlerle keşfedilmiş ve yapıları daha sonra laboratuvar ortamında doğrulanmıştır [199]. C_{60} , 12 beşgen ve 20 altıgen şeklinde düzenlenmiş 60 karbon atomundan oluşan bir moleküldür. C_{60} molekülü, jeodezik kubbeleri tasarlayan ünlü mimar Buckminster Fuller'in onuruna "Buckminster fullerene" olarak adlandırılmıştır. C_{60} fullerenin şekli bir futbol topu ile aynıdır. Altıgen sayısına bağlı olarak, farklı boyutlarda fulleren elde edilir. Fullerenler, en çok çalışılan C_{60} veya C_{70} 'ten daha ileri fullerenler olarak adlandırılan C_{240} , C_{540} ve C_{720} gibi çok çeşitli izomerler ve benzer serileri kapsamaktadırlar. Bazı örnek fulleren yapı örnekleri Şekil 2.7'de görülmektedir. C_{60} molekülleri göz önüne alındığında, fullerenlerin genellikle düzgün küre şeklinde olduğu düşünülse de ileleyen çalışmalarla birlikte koni ve tüp şekli gibi diğer fulleren tiplerinin olduğu keşfedilmiştir.

Fizikçiler, kimyagerler, malzeme bilimciler ve mühendisler bu yeni küresel karbon yapıların, süper iletken malzemeler, yeni alaşım kaynakları, kendinden montajlı nanoyapılar ve çeşitli optik cihazlarda kullanılmak üzere olağan üstü bir potansiyele sahip olduğunu ifade etmişlerdir [211]. Bu potansiyel, bazı pratik uygulamalarda kullanılmak üzere, fullerenlerin ilgi çekici özelliklerini ortaya çıkaran araştırmaların artmasına neden olmuştur [212]. Fullerenlerin uygulanması üzerine yapılan araştırmalar beklenenden daha yavaş olsada, bir fullerenin fiziksel ve kimyasal özellikleri bilgisindeki büyük ilerlemeler göz önüne alındığında başarısız sayılmazlar. Son yıllarda yapılan çalışmalarla özellikle analitik kimya olmak üzere birçok alanda, gerçekten faydalı oldukları bulunmuştur. Fullerenlerin karakteristik bir özelliğinin, çeşitli organik moleküller için uygunluğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, potansiyel olarak 60 p-elektronlu fulleren C₆₀, polar olmayan ve bazı polar organik molekülleri adsorbe etmek ve tespit etmek için iyi bir absorban olarak kullanılabilir.



Şekil 2.7 : Bazı örnek fulleren yapılarına ait görüntüler [213].

2.3.1.1 Fullerenlerin kullanım alanları

Fullerenler ilgi çekici özellikleri nedeni ile pek çok kullanım alanına sahiptir. Örneğin fullerenler, tıbbi tanılar, süper ilaçlar, anti-HIV ve anti-kanser ilaçları, nükleer manyetik rezonans (NMR) sistemleri ve kozmetikte katkı maddeleri gibi tıbbi alanlarda kullanılabileceği gibi yakıt hücresi ve güneş pili, transistörler, indüktörler, diyotlar, elektronik kameralar, doğrusal olmayan optik malzemeler ve floresan görüntüleme tüpü gibi elektronik ve optik uygulama alanlarında da kullanımları

mevcuttur. Endüstriyel alanda ise, aşınmaya dayanıklı malzeme, yağlayıcılar, alev geciktirici malzemeler, yüksek performanslı membran, polimer katkıları, yapay elmas, sert alaşım, katalizör, elektrik viskoz sıvı, yüksek performanslı kaplamalar, mürekkep filtreleri, yangın geciktirici kaplamalar, gömülü moleküler ve biyoaktif malzeme üretimi alanlarında kullanılmaktadırlar. Bunların yanı sıra gaz adsorpsiyonu ve gaz depolanması gibi çevresel uygulamaları da mevcuttur.

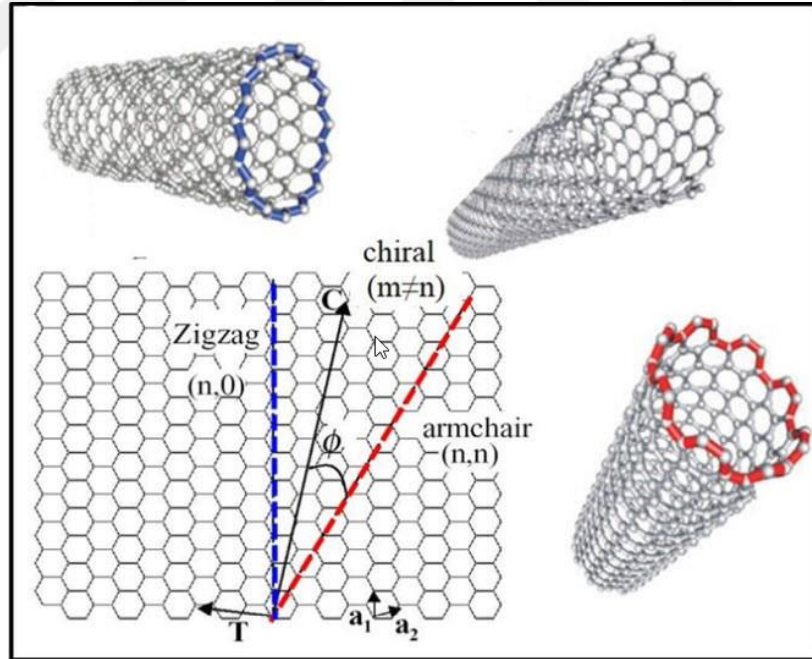
2.3.1.2 Fullerenlerin üretim yöntemleri

Fulleren üretimi ve uygulamaları için dünya genelinde 1500'ün üzerinde patent başvurusu yapılmıştır. Fulleren ailesi, rasgele sayısız altıgen ve tam olarak on iki beşgen yüz içeren bir dışbükey kapalı kabuk yapısına sahip olan içi boş kafesli karbon molekülünü içerir [214-221]. C₆₀ üretme yöntemlerinin çoğu, lazer buharlaşması ve ark deşarjı gibi çok yüksek sıcaklıkları (yaklaşık 4000°C) içermektedir. Bu durum üretimde yer alan katı grafit ile ilgilidir. Bununla birlikte, piroliz ve elektron ışıması gibi düşük sıcaklıklarda çalışan, düşük sıcaklıklarda ayrışması daha kolay olan karbon kaynakları ile çalışan başka yöntemler de vardır. Piroliz işleminde organik bir bileşik kullanılırken elektron ışıması yönteminde grafen kullanılmaktadır. Kuşkusuz, deneylerin yapıldığı atmosfer de, diğer elementlerle istenmeyen reaksiyonlardan kaçınmak için fulleren oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Bu yöntemlerin dışında çok yaygın olmayan özgün üretim yöntemleri de vardır. Örneğin grafitin ark ısıtması, yanma ve yoğunlaştırılmış güneş akısı ile fulleren sentezi bunlara örnek olarak verilebilir [214-221].

2.3.2 Karbon nanotüp yapıları ve özellikleri

Karbon elementinin bir diğer allotropu olarak gösterilen karbon nanotüpler, karbon bazlı nanomalzemelerin büyüleyici örneklerinden biridir. KNT'ler kesintisiz bir moleküler silindire sarılmış grafit/grafen tabakası olarak düşünülebilir. Bu yapılar, benzersiz 1B doğalarından elde edilen olağanüstü yapısal, elektriksel ve mekanik özelliklere sahiptir [222, 223]. Bu özellik, kuantum etkilerinin keşfedilmesine ve uygulanmasına izin verdiği için fizikçilerin büyük ilgisini çekmektedir. KNT'lerin mekanik [224, 225], termal [226] ve elektrik [227] özellikleri, bataryalar, yakıt hücreleri, lifler ve kablolardan ilaçlara ve biyo-tıbbi malzemelere kadar büyük potansiyel uygulamalar sağlamaktadır. KNT'ler, tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) olarak iki ana grupta

sınıflandırılabilir. SWNT'ler 0.4-2 nm aralığında tipik bir çapa sahip tek katmanlı grafen levhadan oluşurken [224, 225, 228, 229], MWNT'ler birkaç grafen tabakasının sarılmış yığını olarak kabul edilebilir. Çapları 1 ila 100 nm arasında değişmekte olup uzunluğu birkaç mikrometreye ve hatta milimetreye kadar uzanabilmektedir. 1993 yılında bağımsız olarak yayınlanan iki makale ile [195, 230], SWNT'ler ilk olarak bilimsel alana sunulmuş olsa da bu yıllarda MWNT'ler henüz keşfedilmemiştir. Bazı araştırmacılar, MWNT'ler'in ilk olarak Iijima'nın 1991'de yayınlanan makalesi [197] ile araştırma topluluğuna girdiğini ifade etmektedir. SWNT'lerin toplu sentezi, büyüme ve atmosferik koşullar üzerindeki uygun kontrol gerekliliği nedeniyle MWNT'lerden nispeten daha zordur. SWNT'lerin sentezi için katalizör gerekli iken MWNT'ler için gerekli değildir. Ayrıca, MWNT'lerin saflığı SWNT'lerden daha yüksektir. KNT'ler yüksek sertlik, yüksek güç, düşük yoğunluk, küçük boyut, yüksek kırılma tokluğu, yüksek elektrik iletkenliği ve optik özelliklerin iyi bir kombinasyonuna sahiptir. Bu sebeple, KNT'ler bu olağanüstü fiziksel özelliklerinden dolayı 21. Yüzyıl için umut vaat eden malzemelerden biri olarak kabul edilir ve nanoteknolojide birçok potansiyel uygulamaları vardır.



Şekil 2.8 : Farklı kiralite değerleri için KNT tipleri ve grafen tabaka üzerinde genel geometrik parametreleri [231].

Nanotüplerin oluşumu bir grafen tabakasının belirli açı ve doğrultularda yuvarlanması olarak tanımlanmaktadır ve bu yapı, benzen tipi altıgen karbon atom halkalarından oluşmaktadır. Üç komşu karbon atomu, periyodik altıgen düzenindeki kovalent

bağlarla bağlanır ve KNT'lerin istisnai özellikleri, bu güçlü kovalent bağlara büyük ölçüde bağlıdır. KNT'lerin morfolojileri, grafen katmanının etrafında yuvarlandığı eksenin yönüne bağlıdır. Kiral vektör C_h ve kiral açısı θ , karbon nanotüpün atomik yapısını belirleyen iki ana parametredir. Kiral vektörü bir (n, m) terminolojisi ve (a_1 , a_2) grafen birim kafes vektörleri kullanılarak aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

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

Belirli bir KNT'nin tüm fiziksel özellikleri, kiral endekslere büyük ölçüde bağlıdır. Kiral endekslere bağlı olarak, KNT'ler Şekil 2.8 'de gösterilen 3 sınıfa ayrılır. Eğer kiral açısı 30° ise $m = n$ dir yani (m, m) anlamına gelir ve KNT koltuk (armchair) olarak adlandırılır. Kiral açısı 0° ise, $m = 0$ (m, 0) anlamına gelir, nanotüp zigzag olarak adlandırılır. n ve m değerlerinin farklı olması (n m) durumunda, yani kiral açısı 0° ile 30° arasında ise yapı kiral KNT olarak ifade edilir. Belirli bir KNT'nin çevresi, kiral vektörünün uzunluğu ile belirlenir. Bu durumda KNT'ün çapı aşağıdaki gibi hesaplanabilir[228];

$$d = \frac{C_h}{\pi} = b\sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2.2)$$

Burada, b, grafen petek yapılı kafesin kafes sabitidir ve $2.49 \text{ \AA}$ 'a eşittir. Kiral açısı (θ), C_h ve a_1 vektörleri arasındaki açı olarak tanımlanmaktadır. Kiral açısı aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir[228]:

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{(2n + m)} \right] \quad (2.2)$$

KNT'ler üstün özellikleri nedeni ile yakın gelecekte potansiyel olarak geniş endüstriyel uygulamalarda yer alabilecek yapılardır. Bu, KNT'lerin birçok teknoloji uygulaması için çok çekici olan mükemmel özellikler sergilemesinden kaynaklanmaktadır. SWCNT'ler, çelikten 10 kat büyük elastik modüle ve bakırdan 1000 kat büyük elektrik iletkenliğine sahiptir [232]. Şimdiye kadarki gerilme dayanımı açısından en güçlü ve elastik modül bakımından en sert malzemedir. MWCNT'lerin ise 63 GPa'lık çekme dayanımına sahip olduğu test edilmiştir [233]. MWCNT'lerin elektronik özellikleri, SWCNT'lerinkilerle oldukça benzerdir. Metalik KNT'lerde elektronik taşınımı balistik olarak gerçekleşir ve bu, ısıtmasız yüksek akım taşıma kapasitesi sağlar [234]. Ayrıca,

KNT'ler iyi bir ısı iletken elemanıdır [235]. Belirli bir çapa sahip hizalı MWCNT'ler, 200 W/m.K (oda sıcaklığında) ısı iletkenliği sergilerken [236] SWCNT'ler yaklaşık 1750-5800 W/m.K civarında termal iletim değerine sahiptir [232]. KNT'lerin ısı iletkenliği ve özgül ısı fononlar tarafından belirlenmektedir [225].

2.3.2.1 Karbon nanotüplerin kullanım alanları

Karbon nanotüpler kendine özgü doğası, çok yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik, sertlik ve tokluk gibi olağanüstü malzeme özelliklerine sahip olmaları nedeni ile özellikle gelişmekte olan teknolojide geleceğe yönelik malzemeler olarak ifade edilebilirler. KNT'lerin bilimsel araştırmaları, 1990'larda KNT'lerin ilk endüstriyel sentezini ile başlamış olsa da, son on yılda ticari alanda önemli bir büyüme gözlenmiştir. 2006 yılının ardından KNT üretim kapasitesi 10 kat artmış ve artmaya da devam etmektedir [230]. Günümüzde toplu üretilen KNT'lerin çoğu kompozit malzemeler ve ince filmlerde kullanılmaktadır ve bu KNT'lerin topolojisi belirli bir düzende olmak yerine rastgele dizilimlidir. Bununla birlikte, dikey olarak hizalanmış ormanlar, iplikler ve tabakalar gibi sıralanan KNT yapıları, şekil kazanımı, kuru yapışma, yüksek nemlendirme, terahertz polarizasyonu, büyük stroklu çalıştırma ve termoakustik ses emisyonu için çok yüksek potansiyele de sahiptir [237-239].

Ayrıca son yıllarda, KNT'ler, malzemelerin elektrik, kuvvet, elastikiyet, tokluk, dayanıklılık ve iletkenliğini arttırmak için polimer kompozit dolgu maddesi olarak da kullanılmıştır [240, 241]. KNT'ler savunma sanayisinde kurşungeçirmez yelekler, uçak kanatları ve otomotiv sektöründe yüksek performanslı kompozitler olarak kullanılacağı gibi elektronik alanında yüksek kapasiteli ve hızlı şarj edilebilen lityum iyon pillerin gelişimi için elektrot ve ince film malzemeler, organik el ekranlar için esnek elektrotlar, hidrojen depolama cihazları, süper kapasitörler [241, 242] ve kimyasal ve biyo sensörler olarak kullanılabilirler. Ayrıca, sağlık alanında, hasarlı dokuya nanotüp lifleri bağlayarak hasarlı kalp dokusunun tedavisinde, daha dayanıklı diş implantlarının geliştirilmesinde ve sentetik kas yapımı [243] gibi kullanımları da söz konusudur. Çevre iyileştirme alanında ise hava ve su filtrasyonu işleminde kullanılmaktadırlar. Bunların yanı sıra, karbon nanotüp takviyeli kompozitler, alev geciktirici performans [244], geliştirilmiş elektriksel iletkenlik [245] ve elektrostatik şarj davranışı, optik yayıcı cihazlar ve hafif, yüksek mukavemetli kompozit malzemeler için de araştırmalar yapılmıştır [246].

2.3.2.2 Karbon nanotüplerin üretim yöntemleri

Karbon nanotüplerin üretimi için yaygın olarak bilinen 4 temel yöntem vardır. Bu yöntemler, ark deşarjı, lazer buharlaşma, yüksek basınçlı karbon monoksit orantısızlaştırma (Hipco) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) olarak ifade edilebilir. KNT'lerin bu yöntemlerin birçoğunda üretilmesi için olan süreç bir vakumda veya işlem gazlarıyla gerçekleştirilir. Diğer yandan, KNT'lerin CVD sentezi vakumda veya atmosferik basınçta olabilir. Katalitik veya sürekli büyüme işlemlerinde kullanılan teknikler ilerledikçe, KNT ürünlerinin ticarileştirilmesi mümkün hale gelir. Katalitik tekniklerle üretilen KNT'lerin kalitesi, bir katalizörün kullanılmadığı ark-buharlaştırma yöntemiyle sentezlenenler kadar iyi değildir. Bununla birlikte, KNT'lerin katalitik yöntemler kullanılarak toplu olarak sentezlenmesi mümkündür, bu da bunlar üzerinde popülerlik yaratır. İkincisi, KNT'lerin hedef altlık üzerindeki kontrollü büyümesi, özellikle ekran teknolojisinde yüksek oranda uygulanan katalitik yöntemlerle yönetilebilir. Bu bağlamda, CVD yüksek hacimli KNT üretimi için baskın bir tekniktir. Tüm bu geleneksel yöntemlerin dışında yaygın olmasada bazı özgün üretim yöntemleri de mevcuttur. Bu yöntemlere, ark mesalelerinde üretim, bilyalı öğütme [247], yüksek basınç ve sıcaklıktaki saf su içerisinde amorf karbondan sentez, grafit yüzeylerine iyon bombardımanı, alevde sentez [248] ve katı hal yer değiştirme (metathesis) tepkimeleri [249] örnek olarak verilebilir.

2.3.3 Grafen yapıları ve özellikleri

Grafenler de KNT ve fullerenler gibi pek çok uygulama alanı için umut vaat eden başka bir karbon bazlı nanomalzemedir [250, 251]. Grafen, 1940'ların başından beri bir ders kitabı materyali olarak bilinmesine rağmen, tek bir grafen tabakasının ilk eldesi 2004'te bildirilmiştir [252]. Kovalent olarak bağlı karbon atomlarının iki boyutlu (2B) tabaka hali olan grafen, hem 3B grafit hem de 1B karbon nanotüplerin temelini oluşturmaktadır [253, 254]. Grafende, karbon atomları düzlemsel ve altıgen formda dizilmiştir. Grafen içindeki her atom, karbon tabakasının mekanik stabilitesine katkıda bulunan bir adet “s” yörüngesine ve iki adet düzlemsel “p” yörüngesine sahiptir. Grafen bilinen en ince ve aynı zamanda ölçülecek en güçlü malzemedir. Grafen ayrıca olağanüstü yüksek termal iletkenlik [255], mekanik [256] ve elektriksel özellikler [257] sunmaktadır. Yapılan araştırmalarda, tek tabakalı grafenin yaklaşık 40 N/m kırılma gücüne ve 1 TPa elastik modülüne sahip olduğu gözlemlenmiştir [256,

258]. Oda sıcaklığındaki termal iletim değerleri nerede ise 5000W/m.K civarındadır [259]. Grafen, nanoelektronik cihazlar içinde potansiyel bir malzemedir ve grafen içindeki elektron taşınması, Dirac benzeri denklem ile tarif edilebilir [260-263]. Ayrıca grafenin sadece 1 atom kalınlığında olmasına rağmen beyaz ışığın % 2,3'ünü çok büyük miktarda absorbe etme yeteneği, optik özelliklerinin de ilginç olduğunu göstermektedir. Grafenin deneysel olarak eldesi, temel fizik, malzeme bilimi, cihaz uygulamaları üzerine odaklanan birçok çalışmayı kapsamaktadır [269-274]. Son zamanlarda, grafen cihazlarında, örneğin alan etkili transistörlerin imal edilmesi ile önemli ilerleme kaydedilmiştir [265]. Yapılan bazı teorik çalışmalar, grafen tabakalarının kenarlarının kimyasal özellikleri ve reaktiviteleri üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir [266, 267]. Sharma ve diğ. [268] son zamanlarda yapılan deneysel araştırmalar sayesinde tek grafen tabakasının iki ya da çok sayıda grafen katmanından yaklaşık 10 kat daha reaktif olduğunu bildirmişlerdir. Yüksek termal iletkenlik, elastik özellikler ve yüzey / hacim oranının birleşimi, grafeni, polimerik malzemelerin termal, mekanik ve bariyer özelliklerinin güçlendirilmesi için eşsiz bir aday yapmaktadır [269-271].

2.3.3.1 Grafenlerin kullanım alanları

Grafen, hem elektrik hem de ısı için dünyanın en ince, en güçlü ve en iletken malzemesi olarak kabul edilir. Tüm bu özellikleri nedeni ile elektrik, termal iletkenlik, enerji üretimi, bataryalar, sensörler ve daha birçok endüstride devrim yaratma potansiyeline sahiptir. Dünyanın en güçlü malzemeleri olmaları sebebi ile diğer malzemelerin gücünü artırmak için kullanılabilirler. Düzinelerce araştırma, plastiklere, metallere veya diğer malzemelere grafen eklenmesinin bu malzemeleri çok daha güçlü veya daha hafif yapabileceğini göstermiştir. Bu tür grafenle güçlendirilmiş kompozit malzemeler havacılık, inşaat malzemeleri, mobil cihazlar ve diğer birçok uygulamada kullanım bulmaktadır.

Ayrıca güçlü ve hafif olmasının yanında ısı iletkenliği çok yüksek bir malzeme olması nedeni ile ısı alıcıları gibi ısı yayılımına çözümler üretmede harika bir malzeme olduğu anlamına gelir. Bu yönüyle, hem LED aydınlatmasını daha verimli ve uzun ömürlü hale getirmek gibi mikroelektronikte hem de mobil cihazlar için termal folyolar gibi daha büyük uygulamalarda önemli faydaları vardır. Bunların yanı sıra, grafenin dünyanın en ince maddesi olması ile yüzey alanı-hacim oranının en yüksek olduğu

malzemedir. Bu özellik, grafeni, bataryalarda ve süperkapasitörlerde kullanılabilecek umut verici bir malzeme yapmaktadır. Grafen, daha fazla enerji depolayabilen ve daha hızlı şarj edebilen cihazların üretimine imkân sağlayacağı gibi yakıt hücrelerini geliştirmek için de kullanılabilir. Bu uygulamaların dışında, grafen, başka ümit verici uygulamalara sahiptir. Örneğin, korozyon önleyici kaplamalar ve boyalar, verimli ve hassas sensörler, daha hızlı ve verimli elektronikler, esnek ekranlar, verimli güneş panelleri, daha hızlı DNA sıralaması, ilaç dağıtımı ve daha fazlası. Grafen öyle büyük ve temel bir yapı taşıdır ki, ilerde daha birçok sektörün bu yeni malzemeden yararlanabileceği ifade edilebilir[272, 273].

2.3.3.2 Grafenlerin üretim yöntemleri

Grafen, mekanik eksfoliasyon, kimyasal buhar biriktirme ve SiC'nin ayrışması dâhil olmak üzere farklı yöntemlerle üretilir, ancak saf grafenin yığın-miktar üretimi zor olmaya devam etmektedir. Grafenin atomik ve elektronik yapısı, diğer karbon allotroplarında olduğu gibi yapı ile özellikler arasındaki güçlü bağıntıyı vurgulayarak açıklanmaktadır. Grafen, bir dizi benzersiz ve üstün elektronik ve optik özellik gösterir. Grafenin kendine özgü özellikleri, nanofabrikasyon, kimya, elektromanyetik alanlar ile uyandırılabilir. Elektronik, optoelektronik ve mekanik ürünlerde çeşitli grafen uygulamaları önerilmiştir. Ek olarak, grafen kimyasal, biyokimyasal ve biyolojik uygulamalarda da bir aday olarak ortaya çıkmıştır [224].

Mekanik eksfoliasyon yöntemi basit ve düşük maliyetli bir üretim tekniğidir. Mikromekanik bölünme veya eksfoliasyon, grafit tabakaların mekanik olarak tekrar tekrar azaltılarak inceltildiği bir soyma işlemidir. Grafen üretimi için bir diğer yaklaşım olan kimyasal buhar biriktirme metodu (CVD) oldukça kaliteli ve tekrarlanabilir bir üretim metodu olarak kabul görmektedir [274]. Grafen oksit üretimi ve indirgenmesi metoduyla elde edilen grafen katmanların kusurlar içerdiği bilinmektedir. Aşağıdan-yukarıya üretim yöntemi olan bu yöntem kusursuz grafen katmanları üretmek için iyi niteliktedir. Grafen üretimi için bir diğer yöntem, en yaygın olarak kullanılan grafen sentezi yöntemlerinden biri olan, tek kristalli silisyum karbür (SiC) yüzey tabakalarının termal olarak ayrıştırılmasıdır. Son zamanlarda, grafene indirmek için düşük basınç ($\sim 10^{-6}$ Torr) altında yüksek sıcaklığa (> 1100 °C) ısıtılan 250 farklı SiC kristal yapısı vardır. Silisyum erime sıcaklığının yaklaşık 1100 °C, karbonun erime sıcaklığının ise 3650°C civarında olması nedeni ile iki atom arasındaki

bu fark, SiC'nin, yüksek sıcaklıkta SiC'nin tavlansından dolayı, seçici olarak Si atomunun yüzeyden süblime olmasını sağlar. Bu sayede grafen üretimi gerçekleşmektedir.

2.4 Polimer Malzemeler

Polimerler, monomerlerin ısı ve basınç altında sıralı dizilimleri ile oluşan zincirleme reaksiyona girerek kendi kendini dahi meydana getirebilen bir maddedir. Hayvan ve bitkilerden elde edilen ağaç, pamuk, deri, kavçuk, yün ve ipeğin yanı sıra biyolojik ve fizyolojik yapılarında yer alan enzim, protein, selüloz ve nişasta gibi hayatın her alanında karşımıza çıkmaktadırlar. Polimer malzemeler, ortopedik, dental, sert ve yumuşak doku replasmanları ve kardiyovasküler cihazlar gibi çok çeşitli biyomateryal uygulamalarda faydalı olmasını sağlayan bir dizi benzersiz özelliğe sahiptir. Aslında, polimerler tıpta kullanılan en büyük malzeme sınıfını temsil eder[92]. Ayrıca, polimerlerin, hafif, kolay şekillendirilebilir, atmosferik koşullara ve kimyasal etkilere dayanıklı ve mekanik dayanımlarının yüksek olmasının yanı sıra yalıtkan olup ısıyı, elektriği ve sesi iletmemeleri gibi özelliklerinden dolayı da yaygın olarak kullanıldığı ifade edilebilir. Bu özelliklerinin çok kolay bir şekilde ayarlanabiliyor olması ve polimerlerin artık büyük miktarlarda ve çeşitlerde üretilebilmesinden dolayı pek çok alanda kullanımları sözkonusudur. Örneğin, polimerler, film ambalajı, otomobil gövde parçaları ve TV kabinleri için katı kalıplanmış formlar, golf kulüpleri ve uçak parçaları için kompozitler (iç ve dış gövde), kahve fincanı ve buzdolabı yalıtımı için köpükler, giysi ve halılar için elyaflar, bazı malzemeleri birbirine yapıştırmak için yapıştırıcılar, lastikler ve borular için kauçuk, boyalar ve diğer kaplama malzemelerinin ömrünü uzatmak gibi birçok kullanım alanına sahiptirler.

Polimer genel olarak bulunuşlarına göre doğal ve sentetik polimerler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Endüstride kullanılan polimerik malzemeler ise fiziksel ve mekanik özelliklerine bağlı olarak üç ana sınıfa ayrılırlar: bunlar termoplastikler, termosetler ve elastomerlerdir[276].

Termoplastik polimerler çoğunlukla yumuşak olan yapılardır. Isıtıldıklarında yumuşar, ısıtılmaya devam edilirse sıvılaşır ve soğutulduğunda sertleşir. Bu süreç geri dönüşümlü ve tekrar edilebilirdir. Moleküler seviyede, sıcaklık yükseldikçe, ikincil bağlar, artan molekül hareketleriyle azalır ve uygulanan gerilmenin etkisiyle komşu moleküller arasında göreceli hareket başlar. Geri dönüşsüz bozulma, erimiş polimerin

çok yüksek sıcaklıklara çıkarılmasıyla oluşur. Termoplastik polimerlere polietilen, polistiren, PMMA, flüora polimer (PTFE, teflon), poli (etil tereftalat), poliamidler (PA, naylon) ve poli (vinil klorür) (PVC) vb. çoğu doğrusal polimerler ve esnek zincir yapısına sahip dallanmış yapıli polimerler örnek olarak verilebilir. Bu tür polimerler ısı ve basıncın aynı anda uygulanıldığı yöntemler ile üretilmektedir.

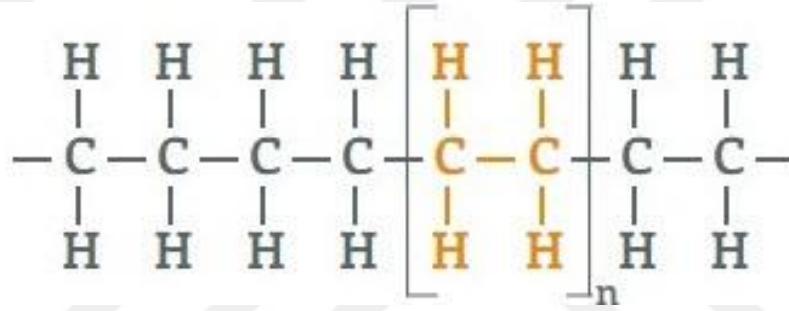
Termoset polimerler ağ yapısına sahip polimerlerdir. Termoplastiklerin aksine şekillendirme sırasında kalıcı olarak sertleşirler ve ısıtıldıklarında yumuşamazlar. Ağ polimerlerde komşu zincirler birbirine kovalent çapraz bağla bağlanır. Isıl işlemler sırasında bu bağlar zincirleri birbirine sabitler ve yüksek sıcaklıkta moleküllerin titreşimine ve dönüşüne imkân sağlar. Bu sebeple ısıtıldıklarında yumuşamazlar. Tekrarlayan birimler arasında yoğun, genellikle %10 ile %50 arasında değişen oranda çapraz bağlanma meydana gelir. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda bu bağlar zarar görür ve bozulma meydana gelir[277]. Termosetler genellikle termoplastiklere oranla daha sert ve dayanıklı, aynı zamanda da daha iyi boyutsal kararlılığa sahip malzemelerdir. Vulkanize kauçuk, fenolik, epoksi ve bazı polyester reçineler gibi çapraz bağlı ve ağ yapısındaki polimerlerin çoğu termosettir. Polyesterde olduğu gibi bazı polimerler hem termoplastik hem de termoset olabilir. Amino grup reçineler, Fenolik reçineler, Epoksiler, Polyester, Silikonlar, Poliüretanlar bunlara örnek olarak verilebilir[277]

Elastomerler ise daha çok esnek ve sağlamlığı ile ön plandadır. Elastomerler ile üretilen ürünlerin esneme payı çok yüksektir. Herhangi bir darbeye kolaylıkla şekil değiştirebilirler fakat içerisinde bulunan polimer maddeleri sebebiyle çok kolay ilk üretim haline geri dönebilirler. Arabaların metal olan kısımlarında çok büyük oranda elastomerler bulunur. Bu sayede herhangi bir kaza sonrası uygulanacak işlemlerle kolaylıkla eski hallerine dönebilirler[278].

Birçok yaygın polimer sınıfı hidrokarbonlardan, karbon ve hidrojen bileşiklerinden oluşur. Bu polimerler, polimerin omurgası olarak adlandırılan uzun zincirlere birbiri ardına birbirine bağlanmış karbon atomlarından yapılır. Karbonun doğası gereği, omurgadaki her karbon atomuna bir veya daha fazla atom bağlanabilir. Sadece karbon ve hidrojen atomları içeren polimerler vardır. Polietilen, polipropilen, polibütilen, polistiren ve polimetilpenten bunlara örnek olarak verilebilir. Polivinil klorür (PVC), tüm karbon omurgasına bağlı klor içermektedir. Teflon, tüm karbon omurgasına bağlı flor içerir[279].

2.4.1 Polietilen ve özellikleri

Polietilen muhtemelen günlük hayatta en çok gördüğünüz polimerdir. Tek bir isim olan poliolefin adı verilen polimerlerden biridir. Polietilen, dünyadaki en popüler plastiktir. Günlük hayatta market poşetleri, şampuan şişeleri, çocuk oyuncakları ve hatta kurşungeçirmez yeleklerde bile polietilen polimer yer almaktadır. Böyle çok yönlü bir malzeme olmasına rağmen çok basit bir yapıya sahip olması nedeniyle tüm ticari polimerler içerisinde en basiti olmaktadır. Bir polietilen molekülü, her bir karbon atomuna bağlı iki hidrojen atomu olan uzun bir karbon atomu zincirinden oluşmaktadır. Polietilenin moleküler yapısına ait örnek gösterimi Şekil 2.9'da görülmektedir. Şekilde kısmi sayıda zincir gösterilsede aslında binlerce atom uzunluğunda karbon atomları zinciri içerebilmektedir.



Şekil 2.9 : Polietilenin moleküler yapısına ait örnek gösterim.

Farklı polietilen malzemeleri mevcuttur[280]. Polietilen yapıları yoğunluklarına ve dallanmalarına göre farklı sınıflandırılırlar. Bu iki faktör mekanik özellikleri önemli ölçüde etkiler. Polimer yapısı bazen biraz daha karmaşıktır. Bazı karbonlar, onlara bağlı hidrojenleri kullanmak yerine, bunlara bağlı uzun zincirlere veya polietilen dallarına sahip olabilir. Buna dallanmış veya düşük yoğunluklu polietilen (Low density polyethylene, LDPE) denir. Dallanma olmadığında ise, doğrusal polietilen veya yüksek yoğunluklu polietilen (High density polyethylene, HDPE) olarak adlandırılırlar. Doğrusal polietilen, dallanmış polietilenden çok daha güçlü olmakla birlikte, dallanmış polietilen daha ucuz ve yapımı daha kolaydır. Aynı zamanda daha esnektir ve sandviç sargısı için harikadır. Bu bağlamda çeşitli polietilen türleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Yüksek yoğunluklu polietilen (High-Density Polyethylene)
- Düşük yoğunluklu polietilen (Low-Density Polyethylene)
- Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (Linear Low-Density Polyethylene)

- Çok düşük yoğunluklu polietilen (Very-Low-Density Polyethylene)
- Orta yoğunluklu polietilen (Medium Density Polyethylene)
- Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (Ultra-high-molecular-weight Polyethylene)
- Çapraz bağlı polietilen (Cross-linked Polyethylene)

Çizelge 2.3 : İki ana polietilen çeşidinin karşılaştırılması [281].

Polimer Adı	Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)	Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)
Yapı	Yüksek dereceli kısa zincirli dallanma + uzun zincirli dallanma	Doğrusal (veya Düşük dereceli kısa zincirli dallanma)
Katalizör ve işlem	Tübüler yöntem veya otoklav yöntemiyle radikal polimerizasyonun kullanılması	Ziegler-Natta katalizörü: 1) Tek aşamalı polimerizasyon 2) Çok aşamalı polimerizasyon veya bir Cr veya Phillips tipi katalizör
Yoğunluk	0.910-0.925 g/cm ³	0.941-0.965 g/cm ³
Kristallik	Düşük kristalli ve yüksek amorf (% 50-60'dan az kristalli)	Yüksek kristalli ve düşük amorf (>% 90 kristalli)
Karakteristik	Esnek ve iyi şeffaflık İyi nem bariyeri özellikleri Düşük sıcaklıkta yüksek darbe dayanımı Asitlere, bazlara ve bitkisel yağlara karşı mükemmel direnç	Mükemmel Kimyasal Dayanım Yüksek çekme dayanımı Mükemmel nem bariyeri özellikleri Yarı-esnek sert
Genel uygulamalar	Shrink wrap, filmler, sıkılabilir şişeler, çöp torbaları, ekstrüzyon kalıplar ve laminatlar	Moleküler ağırlık dağılımı nispeten dar olanlar, enjeksiyon pervazında veya düz iplikte ve ikinci tipte uygulamalara sahiptir. Moleküler ağırlık dağılımı geniş olanlar, film ürünleri, içi boş plastik ürünler ve borular yapmak için kullanılır

En yaygın tiplerinden biri olan yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), doğrusal yapıya sahip veya düşük dallanma derecesine sahip düşük maliyetli bir termoplastiktir. Düşük sıcaklıkta (70-300 °C) ve basınçta (10-80 bar) üretilirler. Yüksek yoğunluklu polietilen esnek, yarı saydam/balmumu ve hava koşullarına dayanıklı olmak ile birlikte çok düşük sıcaklıklarda tokluk gösterir. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ise, yarı sert ve yarı saydam bir polimerdir. HDPE ile karşılaştırıldığında, daha yüksek derecede kısa ve uzun yan zincir dallanmasına sahiptir. Serbest radikal polimerizasyon işlemi ile yüksek basınçta (1000-3000 bar; 80-300 °C) üretilir. LDPE 4.000-40.000 karbon atomundan ve birçok kısa daldan oluşmaktadır. Polietilenin yaygın olarak kullanılan bu iki çeşidinin detaylı kıyaslaması Çizelge 2.3'te verilmiştir [283].

2.4.1.1 Polietilen üretim yöntemleri ve uygulama alanları

Polietilen polimerizasyon işlemi ile yapılır. Her şey hidrokarbon yakıtların fraksiyonlara veya daha hafif gruplara damıtılmasıyla başlar. Bu gruplar veya monomerler daha sonra polimerizasyon işlemini yürütmek için bir katalizör ile temas ettirilir. Polimerizasyon reaksiyonu bir ekzotermik reaksiyondur. Günümüzde, koordinasyon polimerizasyonu, metal klorürleri ve metal oksitleri içeren daha yaygın olarak kullanılan bir işlemdir. En yaygın kullanılan katalizörler, Ziegler-Natta katalizörleri ve Phillips katalizörleri olarak adlandırılır. Polietilen ayrıca radikal polimerizasyon işlemi kullanılarak da üretilir. Bununla birlikte, bu yöntem, yüksek basınçlı aparatların kullanılmasını gerektirir.

Polietilen yapıldıktan sonra, bazen daha büyük bir ürün elde etmek için ayrı polietilen parçaların bir araya getirilmesi gereken durumlar olabilir. Bu gibi durumlarda, polietilen parçalar aşağıdaki yöntemler kullanılarak birleştirilir:

- Lazer kaynak (Laser Welding)
- Ultrasonik kaynak (Ultrasonic Welding)
- Sıcak gaz kaynağı (Hot Gas Welding)
- Isı füzyon (Heat Fusion)
- Eritmeli kaplama yöntemi (Heat Sealing)
- Tutturma (Fastening)

Polietilenlerin uygulama alanlarından bahsedecek olursak aşağıdaki alanlarda kullanımları mevcuttur[278, 282].

Ambalajlar: HDPE, yaygın olarak satılan yiyecekler için kasalar, tepsiler ve şişeler yapmak için kullanılır. Şişe kapakları, teneke kutular ve variller de HDPE kullanılarak yapılmıştır. HDPE'nin bu tür ambalaj malzemelerinin yapımında tercih edilmesinin nedeni yüksek darbe dayanımı sağlamasıdır. LDPE filmler ise, plastik poşetler, çöp poşetleri ve diğer gıda ambalaj malzemeleri yapmak için kullanılır. LDPE'nin iyi yanı düşük maliyetli olması ve iyi bir fiziksel esneklik sağlamasıdır.

Borular ve ek parçalar: Polietilen, çeşitli boru ve ek parçaları yapmak için yaygın olarak kullanılır. HDPE, gaz borularında, su borularında, kanalizasyon borularında ve çelik borulardaki kaplamalarda kullanılır. HDPE kimyasallara ve hidrolize karşı mükemmel direnç sağlar ve bu da onu bu uygulamalar için tercih edilen malzeme haline getirir. Öte yandan LDPE, düşük su emme ve plastisitesi nedeniyle su boruları ve hortumları yapmak için kullanılır.

Elektrik: Polietilen iyi bir yalıtkandır ve koaksiyel kablolar ve kablo kılıfları için yalıtım yapımında kullanılırlar.

Tıbbi: Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen gibi bazı çok özel polietilen türleri, yüksek tokluğa sahiptir ve kesilmelere ve aşınmaya karşı dayanıklıdır. Aynı zamanda kimyasal dayanıklıdır. Bu yüzden yapay eklem, diz protezi ve kalça protezi yapımında kullanılır. İmplantların belirli bölümlerini yapmak için de kullanılır.

Oyuncaklar: HDPE'nin en büyük uygulamalarından biri oyuncaklar. Aslında, tüm oyuncakların üçte biri HDPE kullanılarak yapılır. Yüksek çekme dayanımı, HDPE'nin kullanışlı özelliklerinden biridir.

Tüketici ürünleri: Çöp konteynerleri, mutfak eşyaları, ev eşyaları, buz kutuları, kâseler, kovalar, ketçap şişeleri vb. Hepsi polietilen kullanılarak yapılır.

Otomotiv: Araçlardaki yakıt depoları polietilen (HDPE) kullanılarak üretilmiştir.

3. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONLARI

3.1 Giriş

Bilgisayar simülasyonları günümüzde bilimsel araştırma ve geliştirme çalışmaları için önemli araçlardır. İstenilen özelliklerin deneysel uygulamalar ile incelenmesi bazı durumlarda zor ve tehlikeli olmakla beraber çok büyük maliyetler gerektirebilir. Bu sebeple bazı durumlarda, simülasyonlar, araştırmacılara fizibilite, maliyet, zaman veya güvenlik açısından birçok avantaj sağlar. Moleküler anlamda, bilgisayar simülasyonları mikroskobik dünyayı makroskobik dünyaya birleştiren bir köprü görevi görmektedir[283].

Bu alanda, atomik ölçekteki sistemlerin incelenmesinde kullanılan sayısal yöntemlerden Moleküler Dinamik (Molecular Dynamics, MD) yöntemi ve Monte Carlo yöntemi, en yaygın olan iki bilgisayar simülasyon tekniğidir. Monte Carlo yöntemi, sonuçları hesaplamak için sistemin rasgeleliğine dayanan belirsiz bir simülasyon yöntemidir. Bununla birlikte, moleküler dinamik temel olarak fizik yasalarının prensiplerine dayanan deterministik bir tekniktir. Simülasyonlar, başlangıçtaki konumlara ve zaman evrimi ile hızlarına bağlı olarak uygulanır [284]. Zamana bağlılık yani sistemin erişilebilir dinamik davranışı, moleküler dinamiklerin Monte Carlo yöntemine göre en önemli avantajıdır. MD her zaman istatistiksel tahminler ve sistemin ortalama davranışlarıyla ilgilenir. MD, son yıllarda güçlü yeteneklere ve yüksek verimliliğe sahip bilgisayarlar ile yaygın olarak kullanılan bir teknik haline gelen istatistiksel bir mekanik yöntemidir. Başka bir deyişle, moleküler dinamikler Newton'un hareket denklemlerini birleştirerek etkileşimli atomların zaman evrimi ile dengeleme ve taşıma özelliklerini hesaplayan bir bilgisayar simülasyon tekniği olarak tanımlanabilir [285, 286]. MD, ekonomik hesaplama maliyeti, yüksek doğruluk kazanımı ve oldukça büyük sistemleri simüle etme kabiliyeti nedeniyle diğer atomistik yaklaşımların aksine avantajlı bir tekniktir. Tipik bir MD simülasyonu yaklaşık binlerce veya milyonlarca parçacığı (10^4 - 10^7) içerir ve simülasyon süresi pikosaniye veya birkaç yüz nanosaniye (10^{-12} - 10^{-9}) olabilir.

Oldukça popüler olan bu yöntem, karbon temelli yapıları modellemek ve mekanik davranışlarını incelemek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [287, 288]. MD benzetim yöntemi, klasik etkileşimleri göze alarak bilgisayar üzerinde bir dizi hesaplama yaptıktan sonra sistemin mikroskobik veya makroskobik yapısı hakkında bilgiler sağlar [289]. Bu yöntem; belirlenen bir hesaplama hacmi (MD benzetim kutusu) içine yerleştirilen atomların birbirleri üzerindeki kuvvetleri, potansiyel enerji fonksiyonları yardımıyla hesaplayarak, sistemin hareket denklemlerini sayısal olarak çözmektedir. MD, Alder, Wainwright ve Rahman tarafından 1950'lerin sonunda ve 1960'ların başında sıvıların dinamiği uygulamalarına öncülük eden ilk simülasyon yönteminden biri olarak ortaya çıkmıştır. Bilgisayar teknolojisi ve algoritmik gelişmelerdeki devrimci ilerlemelere bağlı olarak MD, daha sonra fizik ve kimya alanında değerli bir araç haline gelmiştir.

1970'lerden beri MD, proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve büyük makromoleküller olan membranlar gibi biyomoleküllerin dinamik davranışlarını incelemek için de yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır [290, 291]. Biyomoleküllerin fonksiyonel özellikleri dinamik değişikliklere büyük ölçüde bağlı olduğundan, MD simülasyonları biyomoleküllerin dinamik davranışını belirlemek için oldukça faydalıdır. MD simülasyonları ayrıca ilaç endüstrisinde etkin bir şekilde tasarım yapmak için farmasötik endüstrisinde aktif olarak kullanılmaktadır. Moleküler Dinamik yönteminin teorisi nerede ise tamamen klasik mekanik kurallarına dayanmaktadır. Söz konusu analitik mekanik kurallarının bir kısmı gözlemlere dayalı Newton'un hareket denklemi gibi formülasyonlarken bir kısmı da quaternionlar gibi teorik çalışmaların ürünüdür. Atomik kuvvet alanı modelleri ve klasik MD, ilgilenilen sistemlerin fizik ve kimyasını temsil eden belirli bir fonksiyonel formdaki deneysel potansiyellere dayanmaktadır[292, 293].

3.2 Moleküler Dinamik Simülasyonlarının Temelleri

Moleküler dinamik simülasyonları, klasik çoklu kütle sisteminin makro ölçek dengesini (sıcaklık, basınç ve enerji gibi) ve taşıma özelliklerini (difüzyon katsayısı, kayma viskozitesi ve ısı iletkenliği) çıkarmak için istatistiksel mekanikle birleştirilir. MD simülasyonlarında, atomistik simülasyon süreci ön işlem (pre-processing), analiz ve işleme sonrası (post-processing), olmak üzere üç ana adımda incelenebilir. İlk adımda, sistemdeki her atom için başlangıç konumları ve hızlar atanır. Daha sonra,

simülasyon kutusundaki parçacıklar, potansiyel bir fonksiyon aracılığıyla birbirleriyle etkileşime girmeye başlar ve her bir atom üzerine etkiyen kuvvetler, kullanılan potansiyele dayanarak hesaplanır. Bu nedenle, simülasyon için kullanılan potansiyel, simülasyonun gerçekçilik derecesini belirleyen en önemli faktördür. Hesaplama verimliliği nedeniyle, potansiyel hesaplamalar tüm atomlar arasında yapılmaz. Bunun yerine, her bir atom için bir komşu bölge (neighborhood) yarıçapı tanımlayarak, bu bölge içindeki sadece birkaç atom, interatomik kuvvetleri belirlemek için kullanılır. İkinci adımda, Newton'un 2. yasası kullanılarak ileriki zaman adımları için atomların hızları ve konumları elde edilir. Atomların zaman evrimi, simülasyon kutusundaki atomların hareketiyle uzayda bir yörünge oluşturmaya neden olmaktadır. Üçüncü adımda, istatistik mekaniği kavramlarından yararlanarak sistemin fiziksel niceliklerini belirlemek için atomların konumu ve momentleri kullanılır.

Yukarıda belirtildiği gibi, istatistik mekaniğine göre, bir sistemin makro ölçek özellikleri, topluluğun (ensemble) ortalaması olarak adlandırılan tüm olası kuantum durumlarına karşılık gelen miktarın ortalamasıdır. Bir topluluk, sıcaklık ve basınç gibi aynı makroskopik özelliklerin tamamına sahip olan farklı kuantum durumlarının kurgusal kümesi olarak düşünülebilir. Başka bir deyişle, tanımlanmış bir sistem için aynı makroskopik özellikleri sağlayan farklı kuantum durumları vardır. Bir topluluk, aynı makroskopik özelliğe sahip tüm kuantum hallerinin toplanmasıdır. Ergodik hipotezine göre sistem özelliklerinin topluluk ortalamaları zaman ortalamalarına eşittir. Bu nedenle, MD simülasyonları ile elde edilen ölçümlerin zamana göre ortalaması alınarak, makroskopik fiziksel büyüklükler elde edilebilir.

Parçacıklar için başlangıç konumları ve hızları atandıktan sonra, MD yöntemi, her bir MD zaman adımı için sonlu farklar metodu algoritmalarını kullanarak aşağıda verilen

$$F_i(t) = m_i \ddot{r}_i(t) \quad (3.1)$$

$$\ddot{r}_i(t) = \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (3.2)$$

Newton'un hareket denklemini çözecektir.

Newton dinamiği, her bir küresel parçacığın hareketini, sistemde bulunan i . parçacığın t anında üzerine etki eden F_i kuvveti ile tanımlanmaktadır. Denklem (3. 1)'de sırası ile m_i i . parçacığın kütlesini, r_i konum vektörünü ve $\ddot{r}_i$ ise ivmesini temsil etmektedir.

Hamilton formülasyonunun sistemin toplam enerjisini içermesinden dolayı, Newton'un hareket yasasının yanı sıra MD simülasyonlarında Hamiltonyen mekaniği de kullanılmaktadır. Buna göre yalıtılmış sistem için toplam enerjiye göre Hamilton'un hareket denklemleri aşağıdaki gibi yazılabilir [294]:

$$H(p, r_i) = \frac{1}{2m_i} \sum_i p_i^2 + V(r_i) \quad (3.3)$$

$$p_i(t) = m_i \frac{dr_i}{dt} \quad (3.4)$$

Burada, p_i i. parçacığın momentumudur. Hamilton fonksiyonunun ilk terimi olan $p_i^2 / 2m_i$ kinetik enerjiyi ifade ederken ikinci terim $V(r_i)$, moleküller arası etkileşimler sonucu oluşan potansiyel enerjiyi ifade etmektedir. Potansiyel ve kinetik enerji ifadeleri sırası ile denklem (3.5) ve (3.6)'da verildiği gibidir.

$$V(r_i) = \sum_i^N V(r_1, \dots, r_i) = V_{bağlı} + V_{bağımsız} \quad (3.5)$$

$$K = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 \quad (3.6)$$

Newton'un 2. yasasının zamana bağlı olmamasından dolayı, Hamilton fonksiyonu da zamandan bağımsızdır. Ayrıca, izole edilmiş bir sistem durumunda, her bir atomun potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamı olan toplam enerji korunur. Bu durumda, hareket denklemi Hamilton fonksiyonunun zamana bağlı türevi ile ifade edilirse;

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial H}{\partial r_i} \dot{r}_i = 0 \quad (3.7)$$

Denklem (3.3), denklem (3.7) eşitliği ile birleştirildiğinde türetilen yeni ifade;

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{m} \sum_i p_i \cdot \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial V}{\partial r_i} \dot{r}_i = 0 \quad (3.8)$$

(3.7) ve (3.8) denklemleri karşılaştırıldığında aşağıdaki ifadelerin ilişkisi verilebilir:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i} = \dot{r}_i \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial H}{\partial r_i} = \frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (3.10)$$

Her bir parçacığın hızı diğerinin hızından farklı olduğu için,

$$\sum_i \left(p_i + \frac{\partial H}{\partial r_i} \right) \cdot \dot{r}_i = 0 \text{ ise } \frac{\partial H}{\partial r_i} = -\dot{p}_i = -m_i \ddot{r}_i \quad (3.11)$$

Nihai durumda, (3.9) ve (3.11) denklemleri birinci dereceden 6 serbestlik dereceli diferansiyel denklem olan Hamilton hareket denklemlerini ifade eder. (3.11) denkleminde Newton'un ikinci yasası aşağıdaki gibi verilir;

$$F_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\frac{\partial V}{\partial r_i} \quad (3.12)$$

Bu denklemler, Hamilton dinamiği ile Newton dinamiği arasındaki ilişkiyi vurgulamaktadır.

Şimdiye kadar, sıcaklığın etkisi dikkate alınmamıştı. Sıcaklığın, gazların bölme teorisi ve ideal gaz teorisi ele alındığında doğrudan kinetik enerji ile ilgili olduğu söylenebilir [283-286].

$$K = \frac{3}{2} N k_B T \quad (3.13)$$

Burada K anlık kinetik enerjiyi, T anlık sıcaklığı temsil ederken, $k_B = 1.38066 \times 10^{-23}$ J/K Boltzmann sabitini ve N parçacıkların sayısını ifade eder. 3 katsayısı ise tüm sistemin üç hız bileşeni bulunduğu gelmektedir.

Denklem (3.13) ve (3.4)'ün birbirine eşit olduğu bilindiğinden hıza bağlı sıcaklık denklemi bu eşitlikten aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_i^N m_i (v_i)^2 \right\rangle \quad (3.14)$$

3.3 Atomlar Arası Potansiyeller

Atomik etkileşimleri analitik olarak tanımlamak için kullanılan atomlar arası potansiyeller, moleküler dinamik simülasyonlarının kalbi olarak kabul edilebilir [291]. Sistemin davranışı atomlar arası potansiyeller ile ne kadar iyi temsil edilirse, MD simülasyonları ile elde edilen veriler deneysel değerlerle aynı oranda uyum gösterir. Sisteme dış kuvvetlerin etki etmediği varsayımıyla Born-Oppenheimer yaklaşımını temel alan potansiyelin en genel şekli aşağıdaki gibidir [295].

$$V(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_i V_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} V_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_3(r_i, r_j, r_k) \dots \quad (3.15)$$

Denklem (3.15)'deki ilk terim olan V_1 , yerçekimi alanı gibi dış kuvvet alanlarını veya simülasyon kutusundaki parçacıklar için tanımlanmış bir duvar işlevi gibi dış sınır koşullarını temsil eden tek cisim potansiyelini tanımlar. Eşitlikteki diğer terim, V_2 , gösterildiği gibi atomistik sistemdeki atom çiftleri (r_i ve r_j) arasındaki mesafeler (r_{ij}) olan interatomik potansiyelin bağımlılığını formüle eden iki cisim potansiyelini ifade eder. V_3 ise üçüncü bir atomun varlığında atom çiftlerinin etkileşimleri yeniden düzenlendiğinde ortaya çıkan çoklu cisim terimidir. Bu açılıma bağlı olarak atomlar arası potansiyeller, iki cisim potansiyeli (V_1 ve V_2) ve çok cisim potansiyelleri (V_3 ve daha yüksek terimler) olmak üzere iki sınıfta toplanır.

Atomlar arası potansiyel fonksiyonlar tamamen deneysel formlara veya sayısal kuantum mekanik yaklaşımlara dayanabileceği gibi yarı-deneysel atomlar arası potansiyel fonksiyonları da mevcuttur. Daha önce belirtildiği gibi, atomlar veya moleküller arasındaki etkileşimleri doğru ayarlamak, MD simülasyonlarına gerçekçilik eklemek açısından çok önemlidir. Alt seviyede etkileşimler, atomların elektronlarının ve çekirdeklerinin devreye girdiği kuantum etkilerinin ürünüdür.

Elektronların ve çekirdeklerin ilişkisi, çeşitli materyaller için doğası gereği aynı değildir. Bu durum farklı davranışlar sağlamaktadır. Örneğin, bazı malzemelerde atomik bağ türü kovalent iken, bazı malzemelerde iyoniktir. Bunun yanı sıra bazı malzemelerde, etkileşim tipi metalik olabilir. Bu sebeple, genel olarak, atomlar ve moleküller arasındaki etkileşimlerin benimsenmesi için iki farklı yaklaşım vardır. İlk yaklaşımda, interatomik pozisyonlara (yani bağıl mesafeler ve açılara) ve sistemin gerçek özelliklerini potansiyel fonksiyonla eşleştirmek için takılan bazı parametrelere bağlı olan potansiyel bir fonksiyondur [296]. Bu yaklaşımda elektronların dinamiği ve

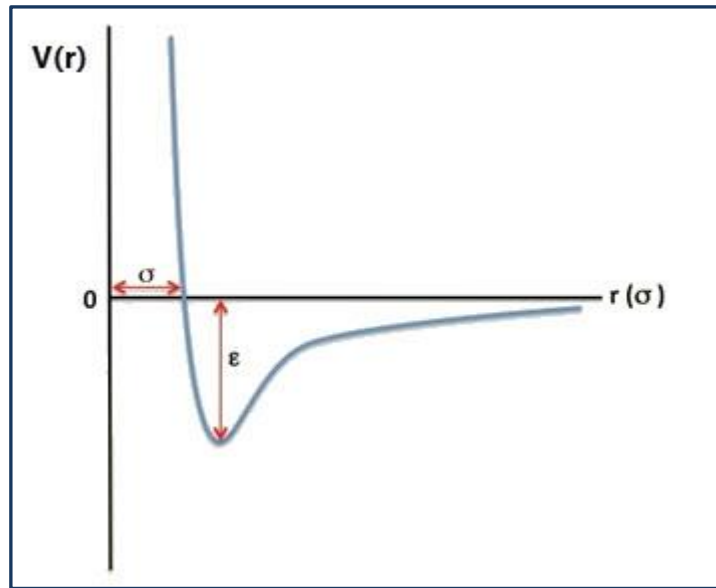
davranışı potansiyel fonksiyonlara doğrudan dâhil edilmez. Bununla birlikte, teorik olarak daha entelektüel fakat hesaplama açısından daha pahalı olan ikinci yaklaşımda, elektronik yapı göz önünde bulundurulur ve atomlar üzerindeki kuvvetler kuantum mekaniği davranışına dayanılarak hesaplanır. Klasik moleküler dinamik yöntemi birinci yaklaşıma dayanmaktadır.

3.3.1 Lenard-Jones potansiyeli

Sir John Edward Lennard-Jones tarafından önerilen Lennard-Jones (LJ) potansiyeli, iki komşu atom arasında belirli bir mesafede meydana gelen van der Waals kuvvetlerini simüle etmek için kullanılır. Lennard-Jones potansiyeli “6-12 potansiyel” olarak da adlandırılır ve çekim kuvvetleri ve itme kuvvetleri için uygun bir bağlantı sağlar [297-299]. Lennard-Jones fonksiyonu;

$$V(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.16)$$

Lennard-Jones potansiyeli, denklem (3.16)'da görüleceği gibi iki parametreye bağlı olarak kullanılan yaygın bir formdur. ϵ ve σ , sırasıyla temel enerji ölçeği ve uzunluk ölçeği parametreleridir[300]. r ise, etkileşime giren atomlar arasındaki mesafedir. Bu parametreler sistemin belirli fiziksel özelliklerine uyacak şekilde seçilir. Lennard-Jones potansiyeli ve parametreler arasındaki ilişki Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : Lennard-Jones potansiyeli ve parametreler arasındaki ilişkiye ait örnek gösterim.

Lennard-Jones potansiyeli, elektronların her atom çekirdeği ile sınırlı olduğu Neon ve Argon sıvıları gibi kapalı kabuklu malzemeler için özellikle uygundur; bu nedenle, kuvvetli şekilde yerleştirilmiş bağların gözlemlendiği açık-kabuk sistemler için tamamen tatmin edici değildir [301].

3.3.2 Modifiye Mors potansiyeli

Mors potansiyeli, karbon-karbon atomları arasındaki atomik etkileşimi tanımlamak için en önemli potansiyellerden biridir. Genel olarak, bu potansiyel, KNT kırılması ve küçük ve büyük deformasyon problemleri için atom tabanlı süreklilik yaklaşımlarında kullanılır [302-304]. Bu yaklaşımda kovalent bağlar, Euler-Bernoulli (EB) veya Timoshenko kirişleri gibi kiriş elemanları ile sunulur. Euler-Bernoulli veya Timoshenko kiriş elementleri, küçük deformasyon teorisi altındaki atomik etkileşimin davranışını bulmak için kullanılabilir. Ancak, kopma davranışı için büyük deformasyon kriterleri ve geometrik doğrusal olmayan etkiler dikkate alınmalıdır. Timoshenko kiriş elemanı büyük deformasyon problemleri için tercih edilmez, çünkü modifiye Mors potansiyel enerji terimleri için uyarlanacak EB kiriş elemanından daha karmaşıktır. Bu nedenle, modifiye Mors potansiyeli kullanılarak büyük deformasyon problemleri için kapsamlı bir tekrarlanabilirlik sağlanabilir.

Değiştirilmiş bir Mors potansiyel fonksiyonu, küçük gerilme hipotezi altında bağ uzaması ve bağ açısı bükme terimlerine dayanır [305-309]. Uzama ve bükülme hareketleri kiriş teorilerine benzer şekilde hesaplanır. Sürekli ortamlar mekaniği denklemleri moleküler mekanik parametreleriyle doğrudan ilişkilidir. Tüm etkileşimli potansiyellerle benzer şekilde, denklemler sistemin enerji terimleriyle eşitlenir. Bu durumda, modifiye Mors potansiyel enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$V(r_{ij}) = V_R(r_{ij}) - B_{ij} V_A(r_{ij}) \quad (3.17)$$

$$V_r = D_e \left\{ \left[1 - e^{-\beta(r-r_0)} \right]^2 - 1 \right\} \quad (3.18)$$

$$V_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 [1 + k_{sextic} (\theta - \theta_0)^4] \quad (3.19)$$

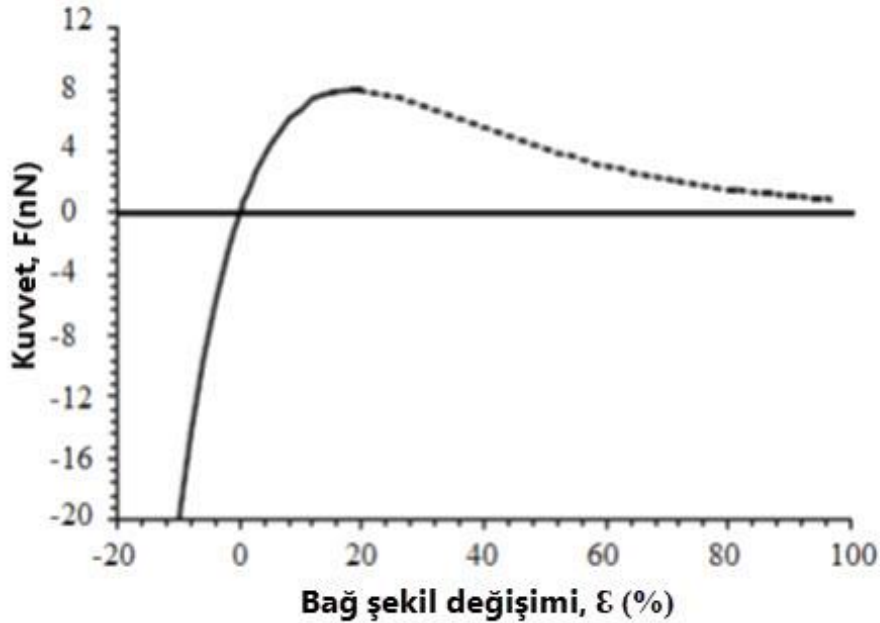
Burada, V_r bağ germe enerjisi, V_θ açısall eğilme bağ enerjisi, D_e ayrışma enerjisi ve β ayarlama parametresidir. r ve θ ise sırasıyla mevcut bağ uzunluğu ve bitişik bağların mevcut açısıdır.

Çizelge 3.1 : Modifiye Mors potansiyeli parametreleri [310].

Parametre	Değer	Parametre	Değer
r_0	1.421 Å	θ_0	2.094 rad
β	2.625 Å ⁻¹	k_θ	0.9 x10 ⁻⁸ NÅ/rad ²
D_e	6.03105x10 ⁻⁹ NÅ	k_{sextic}	0.754 Å ²

Örneğin, Mors potansiyeline göre, karbon nanotüp, Şekil 3.1'de görüleceği üzere % 19 şekil değiştirme değerinde bükülme noktasına sahiptir.

Modifiye edilmiş Mors potansiyel fonksiyonu, karbon-karbon bağlarının bağ kırılma ve oluşum davranışlarını tanımlayamadığı gibi çoklu cisim etkileşimini de göz önünde bulundurmaz, bu dezavantajlar çatlak yayılımının doğruluğunu sınırlamaktadır. Daha kesin sonuçlar elde etmek için hem bağ davranışı hem de çoklu vücut etkileşimleri üzerinde daha iyi bir yaklaşım geliştirmek istenmektedir.



Şekil 3.2 : Modifiye Mors Potansiyelinin kuvvet-şekil değiştirme eğrisi [309].

3.3.3 Reaktif ampirik bağ serisi potansiyeli

Reaktif ampirik bağ serisi potansiyeline REBO potansiyeli veya Tersoff-Brenner potansiyeli de denir. Bu potansiyelin ilkel formülasyonu Tersoff tarafından önerilmiştir [311, 312]. Sonra, Brenner [313], birinci nesil reaktif ampirik bağ serisini önererek önemli iyileştirmeler sağladı. Birinci nesil REBO potansiyelinin bazı sakıncaları nedeniyle, Brenner ve diğ. [314] 2002 yılında ikinci derece REBO potansiyelini önermiştir. İkinci dereceden REBO daha önceki bir versiyona göre daha gelişmiş analitik fonksiyon ve geniş veri tabanı içermektedir [315]. REBO potansiyeli, karbon nanoyapılarında C-C bağlarını karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan çoklu cisim etkileşim potansiyelidir. Uygulamadaki karmaşıklığa rağmen, Brenner potansiyel fonksiyonunun Mors potansiyel fonksiyonundan daha doğru ve çok yönlü olduğu kabul edilmektedir, çünkü Brenner fonksiyonu karbon-karbon bağlarının oluşumunu ve deformasyonunu tanımlamaktadır [310]. İkinci jenerasyon reaktif ampirik bağ serisi (REBO) potansiyeli, hidrokarbon moleküllerinin mekanik deformasyon davranışı üzerinde, kovalent bağlar için bağ kırma ve oluşturma mekaniği gibi daha ince bir yaklaşım sağlar [315, 316-319]. Böylece, Mors potansiyelinin aksine daha iyi bir yaklaşım önerilmiş olur ve bu ifade aşağıdaki gibi;

$$V(r_{ij}) = V_R(r_{ij}) - B_{ij} V_A(r_{ij}) \quad (3.20)$$

r_{ij} , i ve j 'yi birleştiren atomlar arasındaki mesafedir, V_R ve V_A ise sırası ile itici ve çekici çift terimleridir:

$$V_A(r) = \frac{SD^{(e)}}{s-1} e^{-\sqrt{\frac{2}{s}}\beta(r-R^{(e)})} f_c(r) \quad (3.21)$$

$$V_R(r) = \frac{D^{(e)}}{s-1} e^{-\sqrt{2s}\beta(r-R^{(e)})} f_c(r) \quad (3.22)$$

Burada, $D^{(e)}$, S , β ve $R^{(e)}$, karbon, grafit ve elmas bilinen özelliklerdir. f_c fonksiyonu yalnızca bir düzgün (Smooth) kesme fonksiyonudur ve f_c , potansiyel aralığını aşağıdaki gibi sınırlandırmak için kullanılır [320]. Düzgün kesme fonksiyonu kontrol edilir ve aşağıdaki denklemlerin belirli değerlerini alır.

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R^{(1)}, \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[\frac{\pi(r - R^{(1)})}{R^{(2)} - R^{(1)}} \right] \right\} & R^{(1)} < r < R^{(2)} \\ 0 & r > R^{(2)} \end{cases} \quad (3.23)$$

Bu fonksiyon sürekli bir fonksiyondur ve karbon atomları için sadece ilk komşu kabuğu içerecek şekilde $R^{(2)} = 0.2$ nm ve $R^{(1)} = 0.17$ nm'lik bir kesite sahiptir. i atomundan j atomuna olan bağlar ve I atomun yerel ortamı arasındaki çok-gövdeli bir bağ olan B_{ij} parametresi aşağıdaki gibidir.

$$B_{ij} = \left[1 + \sum_{k(i,j)} G(\theta_{ijk}) f_c(r_{ik}) \right]^\delta \quad (3.24)$$

Burada r_{ik} i ve k atomları arasındaki mesafedir. f_c kesme fonksiyonu, θ_{ijk} i - j ve i - k bağları arasındaki açıdır ve G fonksiyonu ise denklem (3.25)'de verilmiştir.

$$G(\theta) = a_0 \left[1 + \frac{C_0^2}{d_0^2} - \frac{C_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right] \quad (3.25)$$

Tersoff-Brenner potansiyel sabitleri için belirli değerler aşağıdaki tabloda detaylandırılmıştır.

Çizelge 3.2 : Tersoff-Brenner potansiyel sabitleri [314].

Parametre	Değer	Parametre	Değer
$D^{(e)}$	6,000 eV	Δ	0,5
$R^{(e)}$	0,139 nm	a_0	0.00020813
β	21 n/m	c_0	330
S	1,22	d_0	3,5

Daha önce de belirtildiği gibi, ikinci nesil REBO potansiyeli, hesaplama karmaşıklığına ek olarak uzun-mesafe etkileşimlerini ve burulma terimlerini içermez. REBO'nun kısa mesafeli ve hızla değerlendiren bir potansiyel olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, bağımsız etkileşimleri ve burulma terimlerini ihmal etmektedir[313, 314].

3.3.4 Adaptif moleküller arası reaktif ampirik bağ serisi potansiyeli

AIREBO olarak da adlandırılan adaptif moleküller arası reaktif ampirik bağ serisi, Stuart ve diğ. [321] tarafından geliştirilen karbon ve hidrojen arasındaki etkileşimleri modellemek için kullanılan ampirik bir potansiyeldir. REBO potansiyelinin genişletilmiş bir versiyonudur ve bu potansiyele ek olarak uzun mesafeli atomik etkileşimler ve burulma terimleri içeren bir çoklu-cisim potansiyelidir [314]. Mekanik yükleme altında karbon temelli yapıların deformasyonunu tanımlamak için, AIREBO potansiyeli hidrokarbon molekülleri için doğru bir atomik potansiyel olarak kabul edilir [321]. Brenner potansiyeline benzerdir, ancak AIREBO potansiyeli, denklem (3.26)'da gösterildiği gibi moleküller arası etkileşimlerin adaptif bir davranış yoluyla atomik burulma ve bağırsız etkileşimleri de içermektedir.

$$V_{AIREBO} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i^1j} \left[V_{ij}^{REBO} + V_{ij}^{LJ} + \sum_{i^1k} \sum_{j^1l} V_{kijl}^{Torsion} \right] \quad (3.26)$$

V_{AIREBO} toplam etkileşim enerjisini ifade ederken V_{ij}^{REBO} REBO etkileşimini ifade eder. V_{ij}^{LJ} ve $V_{kijl}^{Torsion}$ ise sırası ile LJ terimi ve burulma etkileşimleridir. AIREBO potansiyeli, atom sisteminin reaktif yeteneklerini sunmaktadır ve sadece kısa mesafeli C-C, C-H ve H-H etkileşimlerini açıklar. Bu etkileşimler, kesinlikle, i ve j atomları arasındaki çekimi ayarlayan bir bağ serisi parametresi vasıtasıyla konuma bağlıdır. Bu çalışmada karbon yapıları arasındaki ilişki için AIREBO potansiyeli, polimer yapıları ve polimer karbon yapıları arasındaki etkileşim için ise LJ potansiyeli kullanılmıştır.

3.4 İstatiksel Mekanik

MD simülasyonları, atomik konumlar, hızlar ve ivmeler dahil olmak üzere sistemin mikroskobik durumu hakkında bilgi verir. İstatistiksel mekanik, sistemin mikroskobik durumunu basınç, sıcaklık veya enerji durumu gibi gözlenebilir makroskobik verilerle birleştiren bir köprü görevi görmektedir. Bu şekilde, bir atom sisteminin makroskobik koşulları, moleküler bir bakış açısıyla incelenebilir. Moleküler dinamik simülasyonlarda, belirli bir sıcaklık, basınç, yoğunluk, toplam enerji veya parçacık sayısıyla bir sistem belirtilebilir [284]. Bu parametreler sistemin termodinamik durumunu tanımlar ve istatistiksel topluluklar (Ensemble) tarafından kontrol edilir. Bir topluluk, N özdeş parçacık sisteminin olası tüm kuantum durumu olarak tanımlanır.

Aynı anda düşünölen bir sistemde çok sayıda parçacığın idealizasyonu her biri olası bir durumu temsil etmektedir. Bazı temel istatistiksel topluluklar Çizelge 3.3'deki gibi verilebilir.

Çizelge 3.3 : Bazı istatistiksel topluluk örnekleri.

Topluluk tipi	Değişkenler	İstatistiksel Mekanik
Mikrokanonik	N,V,E	Adyabatik, $S = k \ln \Omega_{NVE}$
Kanonik	N,V,T	İzotermal, $F = k.T \ln \Omega_{NVT}$
İzotermal-izobarik	N,P,T	$G = -k.T \ln \Omega_{NPT}$
Büyük kanonik topluluk	μ, V, T	$\mu = -k.T \ln \frac{\Omega_{\mu VT}}{N}$

- 1. Mikrokanonik topluluk (NVE):** Sistemin her olası durumu aynı parçacık sayısı(N), hacim (V) ve enerji (E) değerine sahiptir. Yani bu topluluk N-V-E'nin sabit değerler olduğunu ifade etmektedir.
- 2. Kanonik topluluk (NVT):** Sistemin her olası durumu aynı parçacık sayısı (N), hacim (V) ve sıcaklık (T) değerine sahiptir. Topluluk, analiz boyunca bu değerleri sabit tutmaktadır.
- 3. İzotermal-izobarik topluluk (NPT):** Topluluk, N-P-T'nin sabit miktarlar olduğunu gösterir. Yani, sistemin her olası durumu aynı parçacık sayısı (N), basınç (P) ve sıcaklık (T) değerine sahiptir.
- 4. İzentalpik-izobarik topluluk (NPH):** Topluluk, N-P-H'nin sabit miktarlar olduğunu gösterir. Yani sistemin her olası durumu aynı parçacık sayısı(N), basınç (P) ve entalpi (H) değerine sahiptir.
- 5. Büyük kanonik topluluk (μVT):** Sistemin her olası durumu aynı kimyasal potansiyele, hacme ve partikül sayısına sahiptir. Grup, μ -V-T'nin sabit miktarlar olduğunu gösterir.

3.5 İntegrasyon Yöntemleri

MD simulasyonlarında potansiyel enerji ifadesi sistemdeki atom konumlarına bağlı karmaşık bir fonksiyon olduğundan hareket denklemlerinin analitik bir çözümü zordur

ve bu denklemlerin numerik olarak çözülmesine ihtiyaç duyulur. Bu nedenle, hareket denklemlerini integre etmek için MD çalışmalarında sıkça kullanılan çok sayıda nümerik algoritma geliştirilmiştir. Bu algoritmalarından bazıları, Verlet algoritması, Leap-frog algoritması, Hız-Verlet algoritması ve Beeman algoritmasıdır. MD simülasyonlarında, fiziksel sistemi karakterize eden model potansiyelin seçiminin yanı sıra hangi algoritmanın kullanılacağına karar vermekte çok önemlidir [322]. Bu integrasyon algoritmaları sonlu farklar metodunu temel almaktadır. Sonlu farklar metodunda integrasyon işlemi Δt gibi küçük zaman adımları için gerçekleştirilir. Belirli bir t zamanında sistemdeki her parçacık üzerine etki eden kuvvet, diğer parçacıklar tarafından uygulanan kuvvetlerin toplamı cinsinden hesaplanır. Kuvvet değerlerinden parçacıkların ivmeleri belirlenir. İvme değerleri t zamanındaki konum ve hız değerleri ile birlikte kullanılarak $t+\Delta t$ zamanındaki konumlar ve hızlar elde edilir. Daha sonra parçacıkların yeni konumlarındaki kuvvet değerleri hesaplanır ve aynı işlemler $t+2\Delta t$ zamanı için gerçekleştirilir. Bu prosedür zaman adımına göre tekrarlanarak integrasyon işlemi tamamlanır.

3.5.1 Verlet algoritması

Verlet algoritması, MD simülasyonlarında Newton hareket denklemlerinin çözümü için sıklıkla kullanılan ve işlem süresini oldukça kısaltan önemli bir algoritmadır [323-330]. Burada $r_i(t)$, i . parçacığın konumunu ifade etmek üzere algoritma $r(t+\Delta t)$ ve $r(t-\Delta t)$ gibi konumun zamana bağlı ifadesi olacak şekilde Taylor serisine açıldığında MD simülasyonu boyunca gerekli olan konum ifadeleri, başlangıç konum ve zaman ifadelerinden faydalanılarak, nümerik olarak bir sonraki adım için aşağıda verildiği şekilde hesaplanabilir.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \dot{r}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{r}(t) + \frac{\Delta t^3}{6} \dddot{r}(t) + O(\Delta t^4) \quad (3.27)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \Delta t \dot{r}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{r}(t) - \frac{\Delta t^3}{6} \dddot{r}(t) + O(\Delta t^4) \quad (3.28)$$

Bu iki denklem toplandığında;

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) + r(t - \Delta t) + \Delta t^2 \ddot{r}(t) + O(\Delta t^4) \quad (3.29)$$

denklemleri elde edilir. Burada, Δt , t zamanından sonraki küçük zaman adımlarını ifade etmektedir. i parçacığının Δt zaman adımı sonrası konumu $r(t + \Delta t)$, öncesindeki konumu ise $r(t - \Delta t)$ olarak belirtilmiştir. $v(t) = \dot{r}$ ifadesi konumun ilk türevi olarak hızı temsil etmektedir. Ayrıca, bir sonraki konum için potansiyel enerji fonksiyonları kullanılarak $\ddot{r}(t)$ ivmesi hesaplanmaktadır. (3.29) eşitliği Newton'un ikinci dereceden hareket denklemlerinin çözümü ve atomik pozisyonlara sahip simülasyonlar için ihtiyaç duyulan fiziksel niceliklerin hesaplanması açısından büyük avantajlar sağlar. Enerji korunumu ve sabit enerjiyi verecek olan atom pozisyonlarının zaman adımına göre değişimi simülasyonların analizlerinin yapılabilmesi açısından önem taşımaktadır. Özellikle MD simülasyonu gibi çok fazla simülasyon adımından oluşan sistemler için hassas hesaplama ve zamanın verimli kullanılması simülasyonlar için önemlidir. Böylece deneysel sistemlere daha yakın sonuçlar ve gerçekçi simülasyonlar gerçekleşmiş olacaktır.

3.5.2 Hız-Verlet algoritması

Hız-Verlet algoritmasında, ivme hesabı kuvvetten faydalanılarak her bir yeni konum için ayrı ayrı hesaplanmaktadır. Böylece ilk konum ve hız ifadelerinin sisteme verilmesiyle diğer adımlarda da atomların hız ve konumları elde edilmiş olur. Bu durumda her bir Δt adımı için aşağıdaki ifadelerle Hız-Verlet algoritması denir.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{r}(t) \quad (3.30)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2} [\ddot{r}(t) + \ddot{r}(t + \Delta t)] \quad (3.31)$$

3.5.3 Leap-frog algoritması

Leap-frog algoritmasının ifadesi aşağıdaki gibi verilebilir.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t \quad (3.32)$$

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \ddot{r}(t)\Delta t \quad (3.33)$$

Bu algoritmada, $t + \Delta t$ zamanında, r , konumlarını hesaplamada kullanmak üzere ilk olarak $t + \frac{1}{2}\Delta t$ anındaki hızlar hesaplanır. Bu şekilde, hızlardan konumlara, sonrada konumlardan hızlara geçilir. Bu algoritmanın avantajı, hızların açıkça hesaplanmasıdır. Ancak, konumlarla aynı anda hesaplanmamaları ise dezavantajdır. t anındaki hızlara aşağıdaki ilişki ile yaklaşılabılır [331]:

$$\vartheta(t) = \frac{1}{2} \left[\vartheta \left(t + \frac{1}{2}\Delta t \right) + \vartheta \left(t - \frac{1}{2}\Delta t \right) \right] \quad (3.34)$$

3.5.4 Beeman's algoritması

Bu algoritma Verlet algoritması ile yakından ilgilidir.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \vartheta(t)\Delta t + \frac{2}{3}\ddot{r}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\ddot{r}(t - \Delta t)\Delta t^2 \quad (3.35)$$

$$\vartheta(t + \Delta t) = \vartheta(t) + \vartheta(t)\Delta t + \frac{1}{3}\ddot{r}(t)\Delta t + \frac{5}{6}\ddot{r}(t)\Delta t - \frac{1}{6}\ddot{r}(t - \Delta t)\Delta t \quad (3.36)$$

Bu algoritmanın avantajı, hız ve iyi bir enerji tasarrufu için daha doğru bir ifade sağlamasıdır. Dezavantajı ise, daha karmaşık ifadelerin hesaplama süresini büyük ölçüde artırmasıdır.

3.6 LAMMPS'e Genel Bir Bakış

İki Amerikan Enerji Bakanlığı (DOE) laboratuvarı ve üç şirketten oluşan ortak bir araştırma konsorsiyumu tarafından geliştirilen Büyük Ölçekli Atomik / Moleküler Büyük Paralel Simülatör (Large-scale Atomic/Molecular Massivle Parallel Simulator, LAMMPS), çok çekirdekli bilgisayar kümeleri için özel olarak ayarlanmış, açık kaynaklı bir klasik moleküler dinamik kodudur [332]. LAMMPS kullanılarak, atomik, polimerik, biyolojik, metalik, granüler ve kaba taneli sistemler gibi çeşitli nano ölçekli sistemler, büyük bir kuvvet alanı potansiyeli kütüphanesi ile modellenebilir. Ayrıca, bu program ile maddenin üç farklı hali olan sıvı, katı veya gaz halindeki parçacık gruplarını modellemek mümkündür. Az sayıda parçacıktan milyonlarca, hatta milyarlarca parçacığa sahip sistemlere kadar pek çok sistem, LAMMPS tarafından modellenebilir ve modeller, C++ derleyicisinin çalıştığı herhangi bir paralel makinede çalıştırılabilir. LAMMPS'nin önceki sürümleri F77 ve F90'da yazılırken,

LAMMPS'nin son sürümleri C++ dilinde yazılmıştır. Programlama tasarımı başkaları tarafından güncellenmek üzere uyarlandığından, araştırmacılar kodu kolayca değiştirebilir ve yeni kuvvet alanları, atom tipleri veya sınır koşulları ekleyerek yeteneklerini genişletebilir. LAMMPS, yumuşak malzemeler (yani biyomoleküller, polimerler), katı hal malzemeleri (metaller, yarı iletkenler vb.) ve kaba taneli veya mezoskopik sistemler için potansiyeller içeren geniş bir interatomik potansiyel kütüphanesine sahiptir. Atomistik sistemler dışında, bir parçacık simülatörü olarak genel bir şekilde, LAMMPS ayrıca ayırık partiküllerden oluşan herhangi bir sistemi simüle etmek için de kullanılabilir ve partiküller arasındaki etkileşimler potansiyeller tarafından tarif edilir[246].

Genel olarak LAMMPS, Newton'un hareket denklemlerinin, birkaç sınır koşulu altında kısa veya uzun menzilli kuvvetlerle birbirleriyle etkileşime giren bir atom, molekül veya makroskopik parçacık kümesi için sayısal entegrasyonunu gerçekleştirmektedir. Hesaplamalı olarak verimli bir çözüm şemasını sürdürmek için, LAMMPS kuvvet alanı hesaplamaları yapmak üzere komşu dizinden yararlanır ve bu komşu dizinler kısa mesafelerde itici olan parçacıklardan oluşan sistemler için optimize edilir. Bu şekilde, yerel parçacık yoğunluğunun yükselmesi önlenir. Paralel çalışmalarda, simülasyon alanını bireysel işlemcilerle ayrı ayrı atanan daha küçük alanlara bölmek için uzamsal ayrıştırma yöntemi kullanılmaktadır[333].



4. HİBRİT GNR-F YAPILARININ MODELLENMESİ VE ANALİZİ

Çalışmanın bu bölümünde, grafen nanoribonlardan (GNR) oluşan bir ağ yapılı malzeme tasarımı üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca, bu malzeme için kullanılan GNR'ler üzerine ısı kaynaklama işlemi ile fullerenlerin kovalent olarak bağlanması ile oluşan grafen nanoribon-fulleren (GNR-F) birimlerinin kullanılmasıyla farklı bir ağ yapılı malzeme de oluşturulmuştur. Geliştirilen ağ yapılı malzemelerin çekme ve basma davranışı MD metodu ile araştırılmıştır. Burada, farklı fulleren tipleri (C60, C180 ve C320) kullanılarak üç farklı model oluşturulmuştur ve fulleren tiplerinin mekanik özelliklere olan etkisi araştırılmıştır. Ayrıca modeller oluşturulduktan sonra yine MD simülasyonları ile yapıların serbest enerji değişimleri zamana bağlı olarak incelenerek yapının termodinamik kararlılığı incelenmiştir. Ardından çekme testleri altında, hazırlanan numunelerin deformasyon mekanizmaları incelenmiştir.

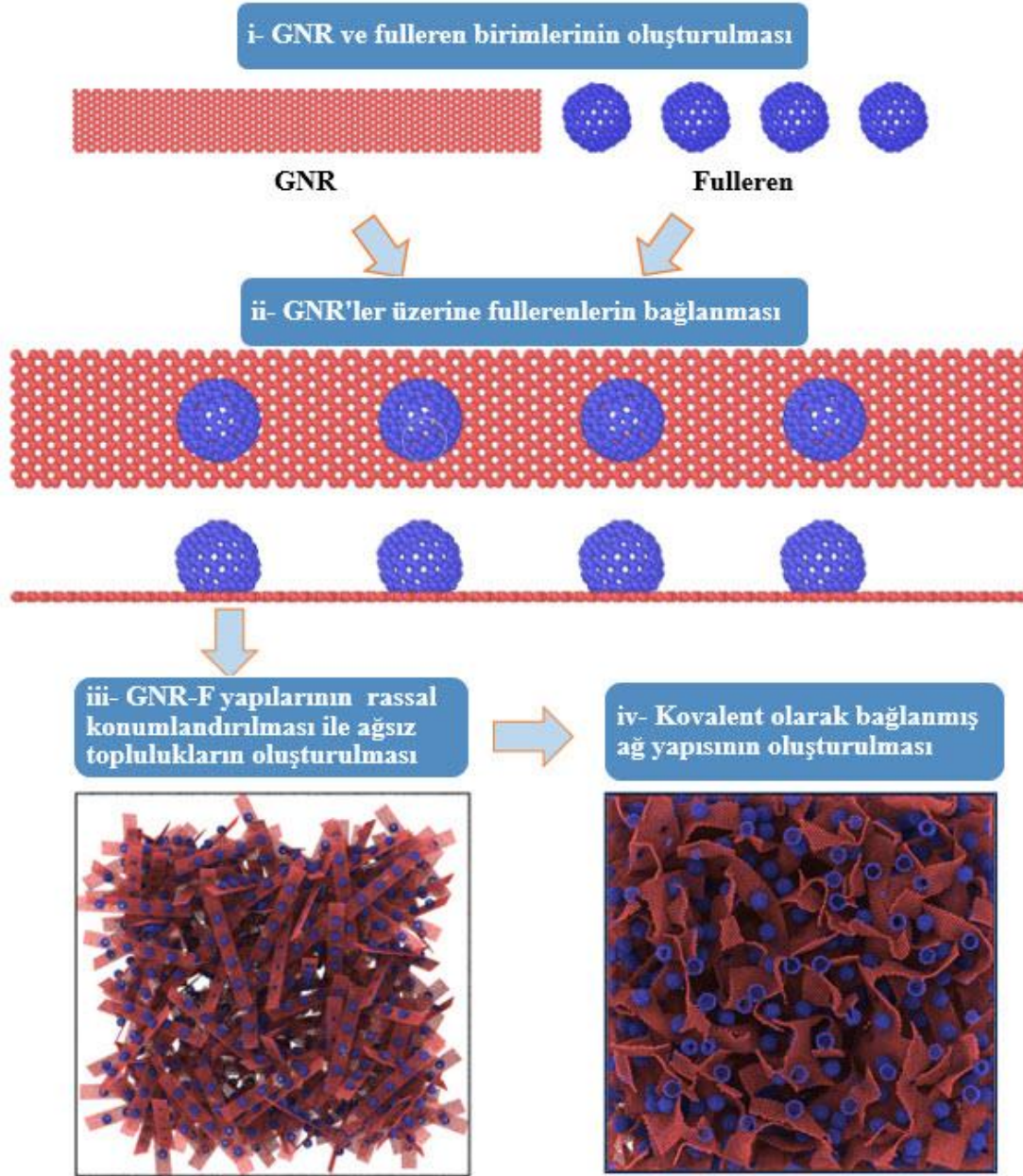
Ağ yapılı GNR-F malzemelerin mekanik analizlerinden sonra termal iletkenlik özellikleri ters denge-dışı moleküler dinamik yöntemi (Reverse Non-equilibrium Molecular Dynamics, RNEMD) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, ağ örneklerinin termal iletkenliğinin (TC) ortam sıcaklığı ve çekme gerilmesine bağlı olarak değişimi incelenmiş ve termal iletkenliğin bu parametrelerden önemli ölçüde etkilendiği gösterilmiştir. Bunun yanı sıra, fullerenlerin termal iletkenlik performansı üzerindeki azaltıcı etkisinin değişimi, kovalent bağlı GNR'lerin boyutuna ve ayrıca ağdaki fullerenlerin sayısına bağlı olarak incelenmiştir. Son olarak ise literatürdeki diğer karbon esaslı nanoyapılı ağ malzemeleri ile karşılaştırma yapılarak ısı iletkenlik performansı değerlendirilmiştir.

4.1 Atomik Modelleme ve Simülasyon Detayları

4.1.1 Atomik modellerin oluşturulması

Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, önerilen nano gözenekli yapının atomik modelleme işlemi dört ana aşamadan oluşur. İlk adımda, grafen nanoribonların (GNR) ve fullerenlerin (F) atomik koordinatları ayrı ayrı oluşturulur. İkinci adımda, fulleren birimleri, GNR'lere termal kaynaklama işlemi ile kovalent olarak bağlanır ve böylece,

ağ yapısı için bir yapı bloğu olarak kullanılacak olan GNR-F birimleri oluşturulmuş olur. Bir sonraki aşamada, çok sayıda birbirine bağlı olmayan GNR-F ünitesi, tasarım alanına belirli kısıtlar altında rastsal olarak yerleştirilir. En son aşamada ise, ayrıık olarak konumlandırılan bu çok sayıdaki GNR-F birimlerini birbirine bağlayarak stabil bir GNR-F ağ yapısına dönüştürmek için termal kaynak işlemi gerçekleştirilir.



Şekil 4.1 : Atomik model oluşturma algoritmasının akış şeması(GNR-FC180).

i. GNR ve fullerene birimlerin oluşturulması

Bu çalışmada, üç fullerene tipi kullanılarak (C60, C180 ve C320) yaklaşık olarak aynı atom yoğunluğuna sahip üç farklı GNR-F ağ örneği oluşturulmuştur. Bu amaç

doğrultusunda, GNR'lerdeki fullerenlerin sayısı ve GNR'lerin boyutları aynı atom yoğunluğunu koruyacak şekilde modüle edilir. GNR ve fulleren birimlerinin atomik koordinatları, Matlab ve açık kaynak kodlu Görsel Moleküler Dinamik (Visual Molecular Dynamics, VMD) gibi bazı programlar vasıtasıyla ayrı ayrı oluşturulur [344]. İlk numunenin GNR-FC60 adı verilen ana yapı bloğu, 1.2 nm genişliğinde ve 14 nm uzunluğunda bir GNR ünitesine bağlı beş adet C60 fullerenden oluşur. İkinci numune, yani GNR-FC180 için, 2 nm genişliğinde ve 16.5 nm uzunluğunda bir nanoribon oluşturulmuş ve üzerine dört adet C180 fulleren kaynaklanarak birim GNR-FC180 yapısı oluşturulur. Son modelde ise (GNR-FC320), 2.3 nm genişliğinde ve 19.6 nm uzunluğunda nanoribon kullanılır ve üzerine üç adet C320 fullerenin kaynak yapması sağlanır. Tüm modellerde grafen tipi olarak kotuk tipi (armchair) grafen kullanılmıştır. Dört C180 fullerenin GNR üzerine termal kaynağı ile elde edilen birim GNR-F ünitesine ait örnek bir atomistik model Şekil 4.2'de sunulmuştur.

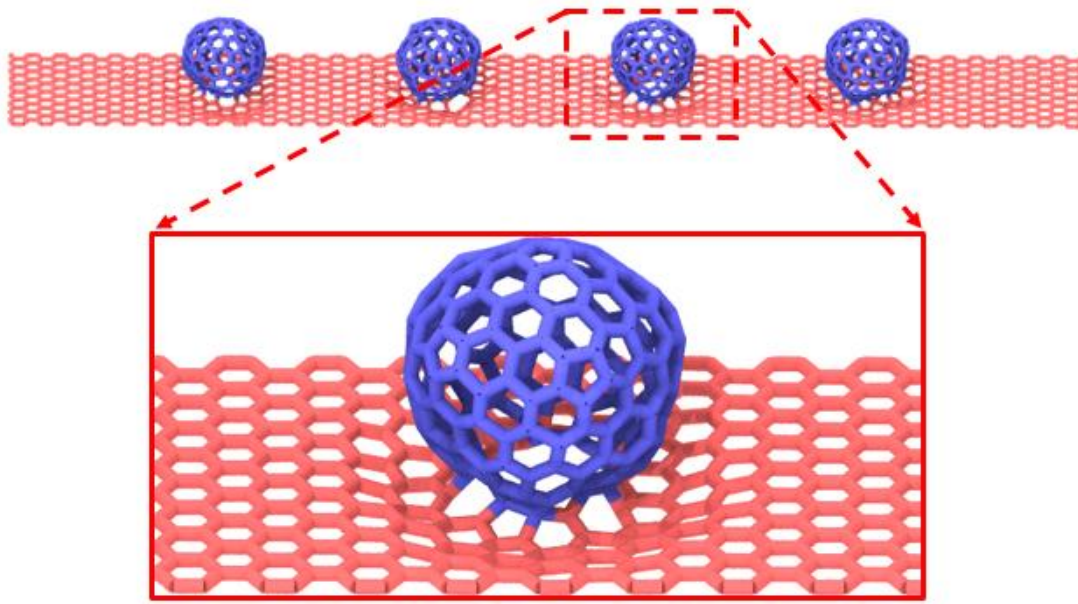
ii. Isıl kaynaklama işlemi ile fullerenlerin GNR'ler üzerine bağlanması

VMD ve Matlab gibi yardımcı programlar vasıtasıyla grafen nanoribonlar ve fullerenler oluşturulduktan sonra GNR'ler üzerine fullerenlerin bağ yapması için ısı kaynak işlemine geçilir. Burada, Matlab programı yardımı ile, daha önce ayrı ayrı atomik kordinatları oluşturulan grafen nanoribon ve fulleren yapılarının kordinatları kullanılarak fullerenlerin birbirleri ve nanoribonlar ile belirli bir mesafede konumlandırılması sağlanır. GNR'deki fullerenlerin yerleşimi ve bunların arasındaki eşit mesafe fullerenlerin sayısına göre belirlenir. Ayrıca, kovalent bağların daha kolay oluşturulması için fulleren ve GNR üniteleri arasındaki mesafe kontrol altında tutulur. Fullerenler arasındaki mesafe ortak yoğunluk yakalama, fulleren ve nanoribonlar arasındaki mesafe ise bu iki yapı arasında kovalent bağ oluşumunu daha rahat gerçekleştirmek için önemlidir.

Literatürde, karbon bazlı nano yapılar arasında kovalent bağların oluşumunu sağlamak için ısı veya titreşim kaynaklarının kullanımı gibi çeşitli stratejiler önerilmiştir [150]. Bunlar arasında en çok kullanılan yöntem ısı kaynak işlemidir. Isı kaynağı tekniğine göre, karbon yapıları arasındaki kovalent bağlar, kaynak bölgelerinin erime noktasına yakın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığı tavlama işlemi ile oluşturulur. Bu çalışmada, KNT'ler için uygulanabilir olduğu bildirilen ısı kaynağı prosedürü [317] için referans sıcaklık değerlerinden (2500-3500 K) daha düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde

birleşim oluşumunu sağlamak amacıyla, GNR ve fullerene birimlerinin üst üste binen bölgelerindeki atomlar yapay olarak çıkarılır [317].

Bu nedenle, fullerene ve GNR tabakaları, kovalent bağlarla kaynaşmaya yardımcı olan sarkık bağları oluşturmak için bağlantı bölgeleri karşılıklı olarak dairesel delikler şeklinde kesilir. Modellerde kullanılan fullerene (C₆₀, C₁₈₀ ve C₃₂₀) yaklaşık yarıçapları sırasıyla 0.3, 0.6 ve 0.8 nm dir. Buna bağlı olarak, dairesel deliklerin çapı, seçilen fullerene türüne bağlı olarak dikkatlice seçilir.



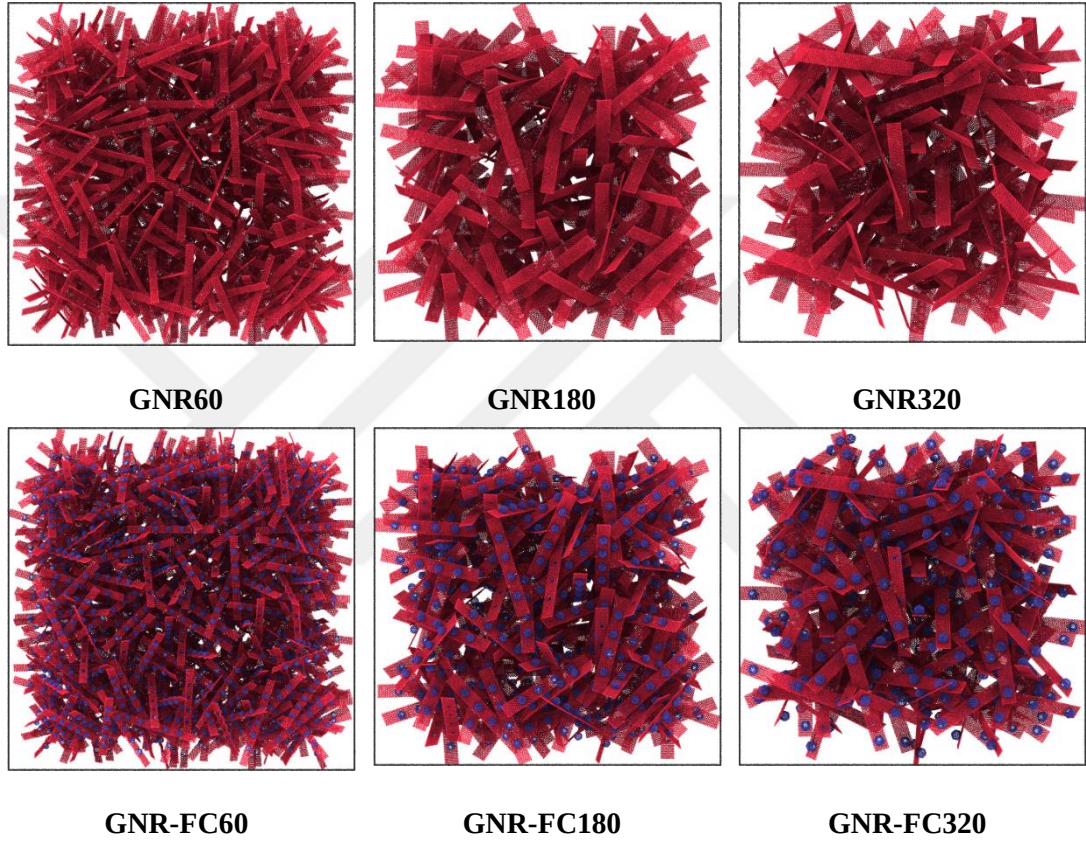
Şekil 4.2 : GNR-FC180 birim yapısı ve ısı kaynak işlemi sonrası GNR ile fullerene birimleri arasında oluşan bağların gösterimi.

Kesme işleminden sonra ısı kaynak işlemine geçilerek kaynak bölgesi oda sıcaklığından kademeli olarak uygun bir referans sıcaklığına (2100 K) yükseltilmiştir. Ardından bu sıcaklıkta yeterince bir süre bu sıcaklıkta bekletilerek GNR ve fullerene birimleri arasında yeni bağların oluşumu sağlanır. Daha sonra, yapı yine kademeli olarak soğutularak oda sıcaklığına indirgenir ve bu sıcaklıkta belirli bir süre bekletilerek nihali GNR-F birimleri oluşturulmuş olur. Isı kaynak işlemi sonrası oluşan örnek GNR-FC180 birimi Şekil 4.2’de verilmiştir. GNR ile fullerene arasında oluşan pürüzsüz kovalent bağlar Şekil 4.2’de açıkça görülmektedir.

iii. GNR-F birimlerinin rastsal konumlandırılması ile bağırsız GNR-F topluluğunun oluşturulması

Isı kaynak işlemi ile birim GNR-F hücreleri oluşturulduktan sonra çok sayıda GNR-F birimi, ağsız örneklerin iskeletini elde etmek için tasarım alanında çalışmaları

önlemek adına yapılar arası mesafe değerleri kontrol edilerek rassal olarak konumlandırılır. Bu işlem Matlab programı yardımı ile gerçekleştirilir. Burada, numunelerin atom yoğunluklarını yaklaşık olarak eşit tutabilmek adına farklı fulleren tiplerine sahip numuneler için farklı sayılarda GNR-F birimlerinin kullanıldığı belirtilmelidir. Bu bağlamda, GNR-FC60, GNR-FC180 ve GNR-FC320 modelleri için simülasyon alanında sırasıyla 720, 300 ve 225 adet GNR-F çifti rassal olarak konumlandırılmıştır (Şekil 4.3).

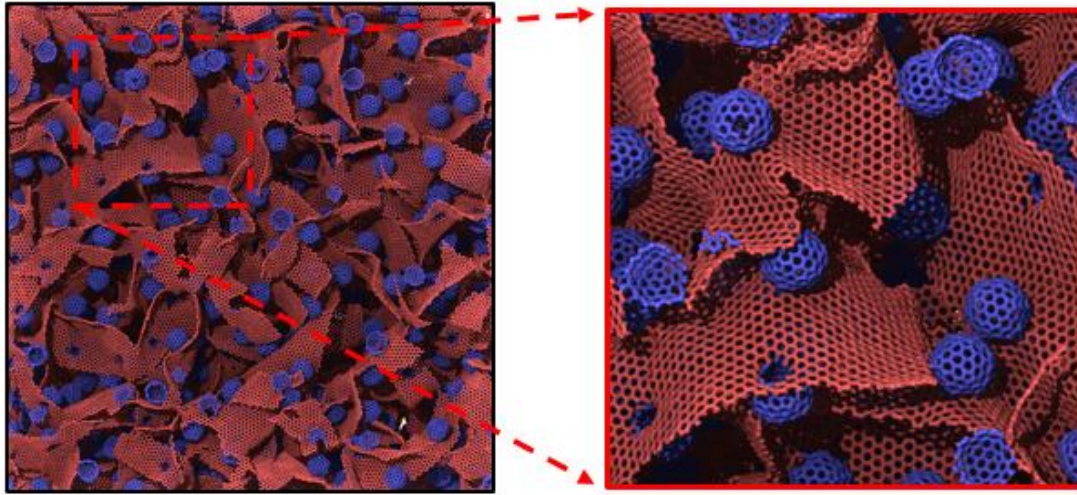


Şekil 4.3 : Ağsız GNR ve GNR-F yapıları.

iv. Nihai GNR ve GNR-F ağ yapılarının oluşturulması

Bu adımda, üçüncü adımda oluşturulan genel ağsız GNR-F yapılarındaki ayrık GNR-F birimlerinin birbirleri ile bağ yapmasını sağlayarak stabil bir ağ yapısı elde etmek için yukarıda ifade edilen ısı kaynak işlemi gerçekleştirilir. Bu işlemde ilk olarak bir önceki aşamada elde edilen koordinatlar tanımlandıktan sonra atomların denge konfigürasyonlarını bulmaları için sistemin toplam enerjisini en aza indirmek adına enerji küçültme (minimizasyon) işlemi uygulanır. Ardından, GNR'lerin birbirlerine yaklaşmalarını sağlayarak bağ yapma oranlarını artırmak için tüm doğrultulara belirli bir oranda basınç uygulanılarak simülasyon alanı daraltılmıştır. Yapı oda sıcaklığında

belirli bir süre simüle edildikten sonra yukarıda ifade edildiği gibi gerekli sıcaklığa kademeli olarak ısıtılarak çıkartılır ve bu sıcaklıkta bekletilerek bağ oluşumu sağlanır. Ardından, yapı kademeli olarak oda sıcaklığına soğutulularak nihai GNR-F ağ yapıları oluşturulmuş olur. Bu adımda yapılan ısı kaynaklama işlemi sonucunda GNR-F birimleri arasında oluşan bağların gösterimi Şekil 4.4’de görülmektedir. Elde edilen nihai modellere ait görüntüler ise Şekil 4.5’de verilmistir. Ayrıca, fullerenerin yapının mekanik ve termal davranışı üzerindeki etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için GNR olarak adlandırılan fullerensiz yapılar (GNR60, GNR180 ve GNR320) oluşturulmuştur. Bu yapılarda karşılaştırmanın doğru bir şekilde yapılabilmesi için grafen büyüklüğü, sayısı ve dizilimi gibi tüm parametreler GNR-F network yapıları ile tamamen aynı tutulmuştur. GNR ağ yapılarının oluşturulma aşamalarında ikinci aşama hariç olmak üzere GNR-F yapıları ile tamamen aynıdır. GNR yapılarına ait örnek görüntüler de Şekil 4.5’de görülmektedir.

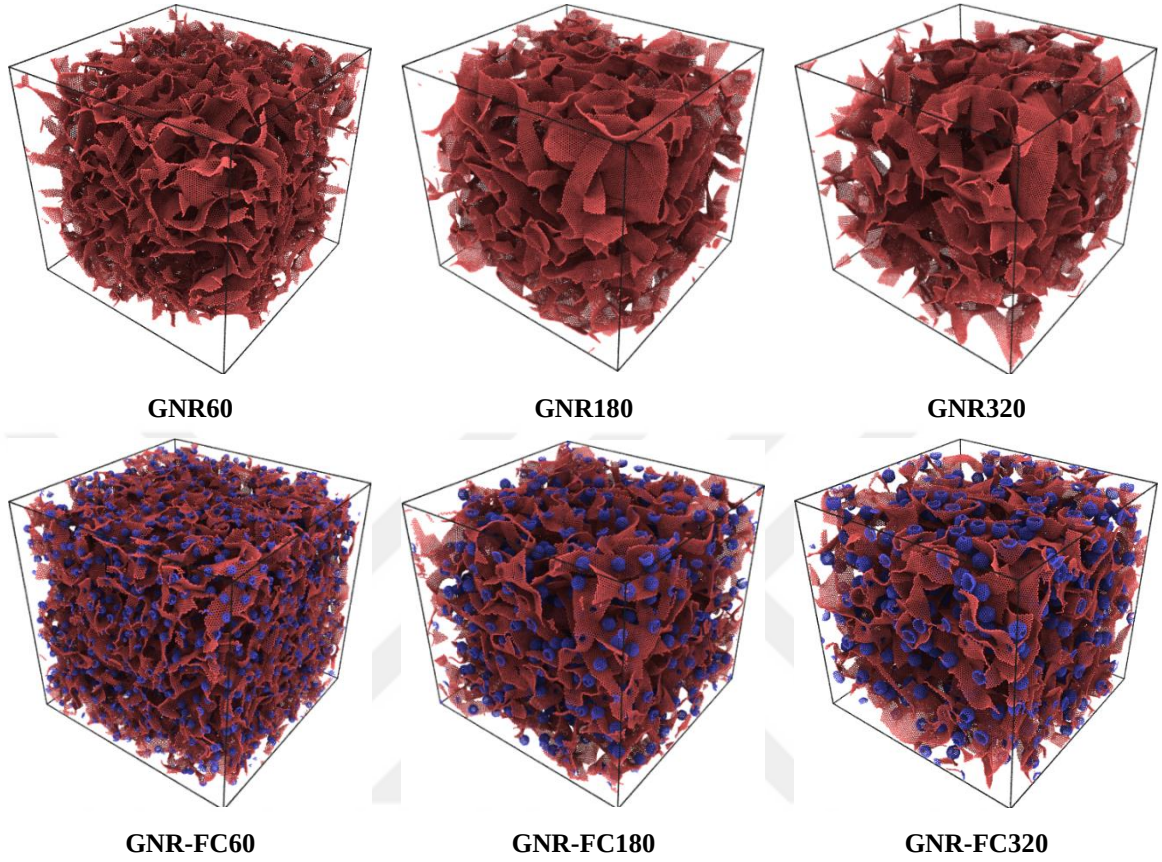


Şekil 4.4 : GNR-FC180 modelinin kaynaklı konfigürasyonu.

4.1.2 Simülasyon detayları

Isıl kaynak işlemi ile mekanik ve termal analizlerde dahil olmak üzere tüm klasik MD simülasyonları için literatürde yaygın olarak kullanılan ve açık kaynaklı bir kod olan LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) programı kullanılır [332]. Karbon atomları arasındaki etkileşimi modellemek için, hidrokarbon moleküllerinin kaynaklanması, mekanik deformasyon ve ısı davranışlar üzerinde incelemeyi mümkün kılan Adaptif Moleküllerarası Reaktif Ampirik Bağ Serisi (AIREBO) atomlararası potansiyeli kullanılır. Çünkü AIREBO potansiyeli karbon atomları arasında yeni bağların oluşumunu ve kopmaları doğru bir şekilde tahmin

etmektedir[109]. Sistemin termal dengesini korumak için Nose-Hoover termostadı ve kanonik küme (Ensemble) (NVT) sisteme termodinamik karakteristik olarak tanımlanır [151].



Şekil 4.5 : Nihai GNR ve GNR-F ağ yapılarına ait görüntüler.

4.1.2.1 Isıl kaynak işlemi

Grafen tabakaları ile fullerenler arasında kovalent bağlar oluşturmak için, ısı kaynak işlemi sadece sarkan bağların daha önce olduğu birleşme bölgesine uygulanır. Isıl kaynak işleminde, atomik kordinatlar tanımlandıktan sonra ilk olarak enerji minimizasyonu yapılır. Ardından ortam sıcaklığı oda sıcaklığına (300 K) çıkartılır ve füzyondaki atomların termal olarak rahatlamasını sağlamak için NVT topluluğu ile 10 picosaniye(ps) bu sıcaklıkta bekletilir. Daha sonra uygun kaynak bölgeleri sağlamak için Nosé-Hoover termostatıyla her 10 ps'lik zaman aralıkları ile kademeli olarak 300K artırılarak uygun bir referans sıcaklığına (2100 K) yükseltilmiştir. İstenilen sıcaklığa çıkıldıktan sonra kovalent bağ oluşumu için kaynak bölgesindeki atomlara enerji sağlamak üzere yine NVT topluluğu ile 50 ps süre boyunca bu sıcaklıkta sabit tutulur. Ardından tekrar adım adım soğutma işlemi gerçekleştirilerek 30 ps de sıcaklık 2100K'den 300 K'e kadar düşürülür. Son olarak, kavşak bölgelerindeki bağların

stabilitesini incelemek için yapı, 30 ps süre ile 300 K'de rahatlatılır [345]. GNR-F birimleri arasında bağ oluşumu sağlamak için yapılan ısı kaynak işleminde ise daha önceki ne benzer şekilde ağsız GNR-F gövde yapısına atomların denge konfigürasyonlarını bulmaları için sistemin toplam enerjisini en aza indirmek adına enerji küçültme işlemi uygulanır. Ardından GNR'lerin birbirlerine yaklaşmalarını sağlayarak bağ yapma oranlarını artırmak için simülasyon alanı tüm doğrultularda 10^9 sn⁻¹ hızı ile 40ps boyunca daraltılır. Yapı 300 K'de 40 ps termalize edildikten sonra kademeli olarak (10ps da bir 300 K) artırılarak bir önceki ısı kaynak sıcaklığına göre daha düşük bir sıcaklık olan 1200 K'e çıkartılır. Daha düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için bir önceki işleme göre kısmen daha uzun bir süre (60 ps) bu sıcaklıkta bekletilir. Böylece GNR-F birimleri arasında kovalent bağların oluşması sağlanmış olur. Ardından 10 ps'lik periyotlarla sıcaklık tekrar kademeli olarak azaltılarak 300K'e indirilir. Bu sıcaklıkta 40 ps termalize edilerek nihai model oluşturulmuş olur. Elde edilen nihai modellere ait görüntüler Şekil 4.5'de görülebilmektedir.

4.1.2.2 Mekanik analizler

Nihai GNR-F hibrit nano yapıları için atomik modeller oluşturulduktan sonra mekanik testler yapılmadan önce, numunelerin termal kararlılığı, serbest enerji profillerinin yeterince uzun bir süre boyunca izlenmesiyle incelenir. Bu amaçla atomistik modeller, 100 ps için izotermik-izobarik topluluk (NPT) ve Nose-Hoover termostadı kullanılarak oda sıcaklığında (300 K) termalize edilir. Termalizasyon işleminin NPT topluluğu altında gerçekleştirilmesinin nedeni yapının hem sabit bir sıcaklıkta hem de sıfır basınç koşulu altında dengelenmesini sağlamak içindir. Bu aşamada, yapının termodinamik kararlılığını incelemek için, atom başına toplam enerji değerleri 100ps süre ile izlenir. Yapıların termodinamik fizibilitesi sağladıktan sonra, kullanılacak uygun şekil değiştirme hızını belirlenmek ve şekil değiştirme hızının yapıların çekme davranışları üzerindeki etkilerini incelemek için GNR60 ve GNR-FC60 yapılarına % 2, % 0.5, % 0.2 ve % 0.1 (0.001 ps⁻¹) gibi farklı yükleme hızlarında çekme gerilmesi uygulanmıştır. Atomistik modeller uzunluklarının % 80'i kadar şekil değişimine maruz bırakılmışlardır. Yapılan bu analiz sonuçlarında yapıların mekanik özelliklerinin belirlenmesi ve doğru kıyaslamaların yapılabilmesi için genel mekanik analizlerde 0.001 ps⁻¹ yükleme hızı uygun bir yükleme değeri olarak seçilmiştir. Analizlerin sonuçları bölüm 4.2'de detaylı olarak irdelenmiştir. Nihai olarak çekme ve basma testlerinde, sınır koşulları tüm doğrultularda periyodik olarak alınmış ve atomlar

arasındaki etkileşim AIREBO potansiyeli ile tanımlanmıştır. Numunelerin sıcaklığı, NVT kanonik topluluğu entegrasyonu ile 300 K'de sabit tutularak, 0.001 ps^{-1} yükleme hızı altında çekme ve basma yükleri uygulanmıştır. Virial gerilme teoremine göre atomik gerilmeler hesaplanarak yapılara ait Elastik modülü (E), akma mukavemeti (σ_y) ve nihai çekme mukavemeti (σ_u) gibi çeşitli mekanik özellikleri incelenmiştir.

4.1.2.3 Termal analizler

Moleküler dinamik yöntemi ile nano malzemelerin ısı iletkenliğini hesaplamak için denge moleküler dinamik (Equilibrium Molecular Dynamics, EMD) ve denge dışı moleküler dinamik (Non-equilibrium Molecular Dynamics, NEMD) yöntemleri olmak üzere iki temel yöntem kullanılır. EMD yöntemi Green-Kubo formüllerinin kullanımına dayanmaktadır ve termal iletkenlik ısı akımı oto korelasyon fonksiyonunun integralinden elde edilir [336-338]. NEMD yönteminde ise, termal iletkenlik değeri Fourier yasasına dayanılarak hesaplanır. Isı akışını hesaplamak için yapı belirli bölgelere (dilimlere) ayrılarak, sıcak ve soğuk olmak üzere iki banyo bölgesi tanımlanır. Bu iki yöntemin kendi içerisinde bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Örneğin, EMD yöntemi, tek bir simülasyon ile tüm yönlerde termal iletkenlik tahminini gerçekleştirebilirken, NEMD yöntemi termal gradyan kullanımını gerektirdiği için sadece bir yönde termal iletkenliğin hesaplanmasını sağlar. Ayrıca, EMD genellikle hesaplama açısından daha pahalıdır ve sonuçlar simülasyon parametrelerine daha duyarlıdır [339]. Bu nedenle EMD, özellikle periyodik sınır koşullarının uygulanabileceği geometriler için kullanışlıdır. Ayrıca EMD yöntemi, homojen sistemler için doğrusal tepki teorisine dayanmaktadır ve bu nedenle, malzemelerin mikro-yapısal burkulması gibi doğrusal olmayan durumları tanımlamak için uygun değildir. Bu nedenle, serbest haldeki KNT, grafen ve benzeri yapıların üç doğrultudaki termal iletkenlik değerlerinin hesaplanmasında EMD yöntemi tercih edilir. Öte yandan, eğilme, şekil değiştirme ve burkulma gibi doğrusal olmayan etkiler altındaki yapıların ısı iletkenliğinin hesaplanmasında fonon katkılarını hesaplamak için uygun bir yol sağlayan NEMD yöntemi kullanılmaktadır [340, 341].

Fourier denkleminin izotropik ve homojen madde varsayımıyla kullanılması gerçeğine rağmen, diğer yaklaşımlara kıyasla sadeliği nedeniyle nanoyapıların ısı iletkenliği üzerine yapılan birçok çalışma, Fourier yasasını kullanmaktadır. Literatürde, Fourier yasasının nano ölçekte güvenilirliğinin küçük ölçekli sistemler [342] için

sorgulanabilir olduğu iddia edilmekle birlikte, son çalışmalar Fourier yasasının difüzör ve balistik sınırlar içinde nano-yapılardaki stabil durumdaki termal taşınım için kabul edilebilir sonuçlar sağladığını ortaya koymaktadır [343]. Ayrıca, Kaiser ve diğ. [343], yaygın ve balistik sınırlar içerisinde nanoyapılı malzemelerin ısı iletkenlik değerlerinin hesaplanmasında Fourier yasasının kullanılmasının % 10'un altında hatalar verdiğini belirtmektedir. Bu nedenle, Fonon Boltzmann transport denklemi gibi daha karmaşık yaklaşımlar kullanmak yerine, bu çalışma Fourier yasası denklemini kullanmaktadır.

RNEMD yöntemi ise, pertürbasyon gevşemesini en üst düzeye çıkarmak ve diğer NEMD yöntemlerinde karşılaşılan sınır sorunlarını ortadan kaldırmak için momentum takas stratejisini uygulayan özel bir NEMD yöntemidir [344]. Bu nedenle, bu çalışmada RNEMD yöntemi kullanılmıştır. Bu yaklaşım, numunenin merkezinden uç bölgelerine sabit bir ısı akışı sağlayan Muller-Plathe metoduna dayanmaktadır [345]. Termal iletim katsayısı, numune üzerinde sıcaklık gradyanı oluşturulduktan sonra ısı akışı ve sıcaklık gradyanı verisi kullanılarak hesaplanmaktadır.

Atomik modelleme aşamasında ısı kaynağı prosedürlerinin MD simülasyonları için kullanılan LAMMPS kodu, termal iletkenlik hesaplamaları için de kullanılır. Tüm doğrultularda sınır koşulları periyodik olarak alınmış ve simülasyon zaman adımı 1 fs olarak kullanılmıştır. MD termal hesaplama simülasyonları için ilk adım olarak, kanonik NVT topluluğu varsayımıyla tüm numunenin sıcaklığı 50 ps'de 300 K değerine getirilir. Ardından, numune eşit 50 tabakaya (slabs) ayrılır ve ilk tabaka soğuk bölge (ısı emici) 26. tabaka ise sıcak bölge olarak tanımlanır. RNEMD yönteminde, tabakalar arasındaki sıcaklık gradyanı, sistem denge durumuna ulaştıktan sonra, Microcanonik topluluk (NVE) altında sıcak ve soğuk bölgelerdeki parçacıkların kinetik enerji değerlerinin kendi arasında değişimi (swap) ile elde edilir. Bu enerji alışverişi, soğuk katmandan bir miktar enerjinin çıkarılarak aynı miktar enerjinin sıcak bölgeye eklenmesi ile elde edilir. Çıkarılan ve eklenen enerjinin miktarı, soğuk katmandaki en sıcak partikülün kinetik enerjisi ile sıcak katmandaki en soğuk partikülün kinetik enerjisi arasındaki farka eşittir. Sistemin toplam lineer momentumu ve enerjisi daima korunduğundan, ısı iletimi ile soğuk bölgeden sıcak bölgeye doğru ters bir fiziksel ısı akışı oluşturulur. Sistem 300K'de dengelendikten sonra 500ps boyunca her 20 adımda bir olmak üzere enerji değişimi sistemde gerçekleştirilir ve bu

enerji değişimi sonucunda elde edilen birim ısı akısı (J_x) aşağıdaki formülasyon ile elde edilir [346].

$$J_x = \frac{1}{2tA_{yz}} \sum_{transfers} \frac{m}{2} (v_{hot}^2 - v_{cold}^2) \quad (4.1)$$

Denklemden t simülasyon zamanını, A_{yz} ısı akısı yönüne dik kesit alanını ve m ise atomik kütleleri ifade ederken, v_{cold} ve v_{hot} ise sırasıyla sıcak tabakanın "en soğuk" atomunun hızı ile soğuk tabakanın "en sıcak" atomunun hızını temsil etmektedir. Isı akış yönü boyunca sıcaklık profilinin belirlenmesi için her tabakanın ortalama sıcaklığını hesaplamak mümkündür. Her bir tabakaya (bölüme) ait sıcaklık değerleri (4.2) denklemi ile hesaplanır [109].

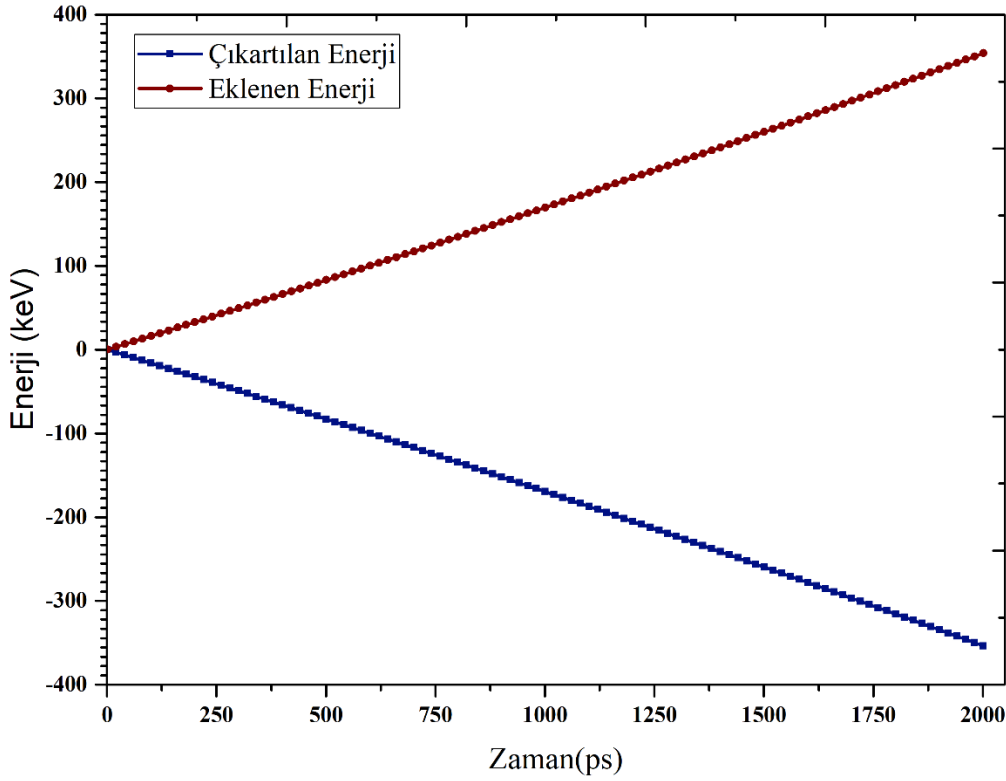
$$T_j = \frac{2}{3k_B N_s} \sum \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (4.2)$$

Burada T_j , j segmentinin sıcaklığını, k_B Boltzmann sabitini, N_s segmentteki atom sayısını, v_i ve m_i ise sırası ile i atomunun anlık hızını ve atomik kütlelerini ifade etmektedir. Her bir tabakanın sıcaklıkları hesaplandıktan sonra konuma bağlı sıcaklık grafiği çizdirilebilir. Grafikteki ısı bölgelerine yakın olan bölgedeki transient değerler hariç tutularak lineer bölge dikkate alınıp sıcaklık gradyanı (dT/dx) hesaplanır. Enerji değişimi 1. ve 26. bölgeler arasında gerçekleştiğinden, sıcaklık derecesinin hesaplanmasında grafiğin karşılık gelen bölgesi (yani sol taraf) dikkate alınır. Birim ısı akısı ve termal gradyan belirlendikten sonra, nano yapının iletkenliği Fourier yasasından hesaplanabilir [347]:

$$k = -\frac{J_x}{dT/dx} \quad (4.3)$$

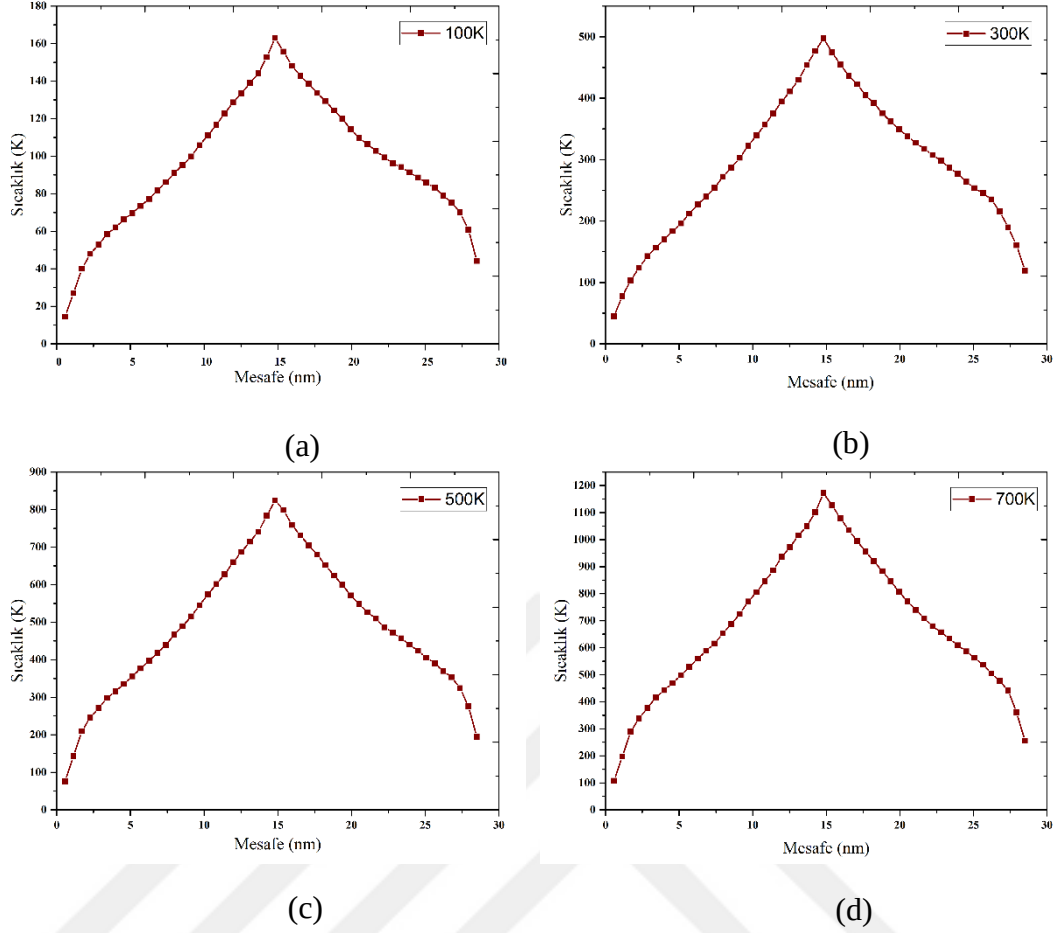
Burada k termal iletkenlik sabitini, dT/dx sıcaklık gradyanını, J_x ise birim ısı akısını belirtmektedir. Bu yaklaşımda, uygun miktarda enerji değişimi gerçekleştirip doğru sonuçlar elde ettiğimizden emin olmanın yolu enerji değişimi sonucunda elde edilen sıcaklık gradyanının lineer bir davranış göstermesidir [348]. Eğer lineer bir sıcaklık gradyanı elde edilmemişse bu durum sistemdeki enerji değişiminin çok sık yapıldığını ve elde edilen sonuçların hatalı olabileceğini ifade etmektedir. Bu sebeple, ilk olarak, simülasyonların doğruluğundan emin olmak için analiz esnasında sıcak bölgeye

eklenen ve soğuk bölgeden çıkarılan toplam enerjinin zamana bağlı değişim grafiği ve enerji değişimi sonrası bu bölgeler arasında oluşan sıcaklık gradyanları incelenmiştir. Buna göre, değiş tokuş edilen enerjilerin zamana göre değişimleri (eklenen ve çıkarılan enerjiler) Şekil 4.6’da verilmiştir. Farklı sıcaklık değerlerinde yapıların termal iletim katsayılarının hesaplanmasında kullanılmak üzere elde edilen örnek sıcaklık gradyanları ise Şekil 4.7’de görülmektedir.



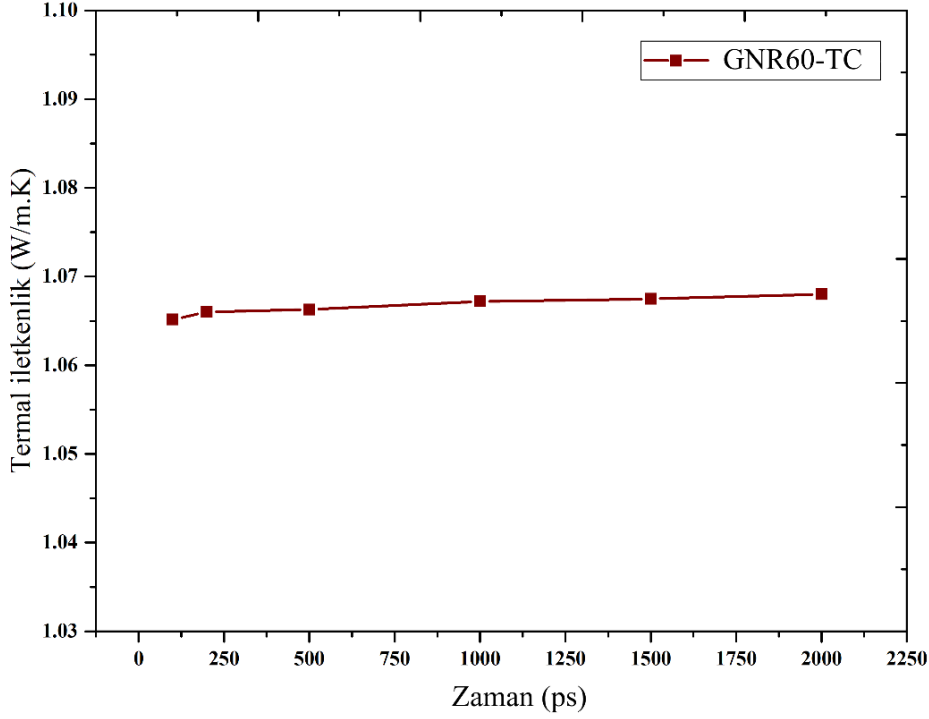
Şekil 4.6 : NVE yöntemiyle sıcak bölgeye eklenen ve soğuk bölgeden çıkarılan enerji değerleri (GNR60).

Şekil 4.6’da görüleceği gibi, sıcak bölgeye eklenen ve soğuk bölgeden çıkartılan toplam enerji değerleri, beklendiği gibi zamana göre eşit ve doğrusal olarak artmaktadır. Bu durum, sistemdeki enerji değişiminin düzenli olarak gerçekleştirildiğini göstermektedir. NVE topluluğu için uygulanan ısı akısı (J_x), grafikteki enerji eğrisinin eğimine bağlı olarak hesaplanabilir. Bunun yanı sıra, enerji değişiminden sonra kaydedilen sıcaklık profilleri incelendiğinde (Şekil 4.7), sıcak ve soğuk bölgelerin çevresi dışındaki bölgelerde sıcaklığın neredeyse doğrusal olarak değiştiği görülmektedir. Sıcaklık dağılımlarının lineer olması uygulanan enerji değişim sıklığının istenilen düzeyde olduğunu ve yapılan simülasyonların doğruluğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.7 : GNR60 yapısının ait dört farklı sıcaklıkta dengelenmesi sırasında RNEMD'den elde edilen sıcaklık profilleri: (a) 100K, (b) 300K (c) 500K, (d) 700K.

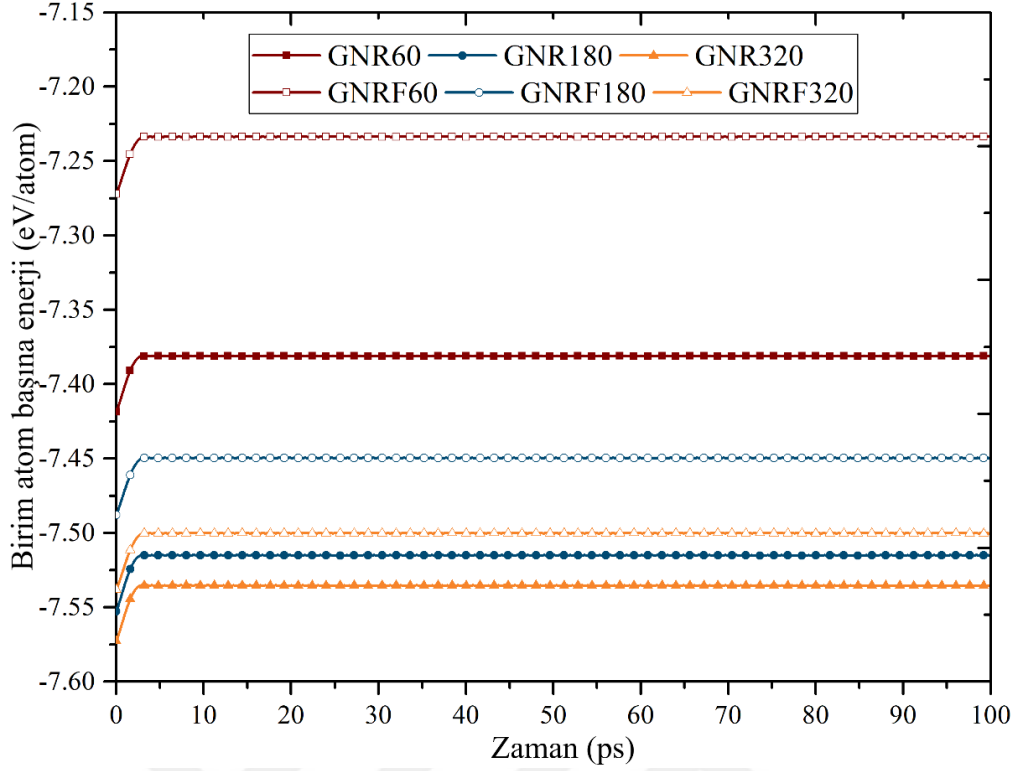
Simülasyon modellerinin doğruluğundan emin olunduktan sonra, simülasyon zamanının termal iletkenlik değerleri üzerindeki etkisi araştırılarak zamana bağlı değişimi Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekil 4.8 incelendiğinde termal iletkenlik değerinin simülasyon zamanının artmasına bağlı olarak 100-500 ps aralığında az bir miktarda arttığı, 500-2000 ps arasında ise termal iletkenlik değerindeki değişimin yok denecek kadar küçük (% 0.1 gibi çok küçük bir değer) olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple simülasyon süresinin uzun tutulması işlem hacmini ve iş yükünü artıracığından zamandan tasarruf etmek adına analizlerde simülasyon zamanı 2000 ps yerine 500 ps olarak alınmıştır.



Şekil 4.8 : Simülasyon süresine bağlı olarak termal iletkenlik değerlerindeki değişim grafiği.

4.2 GNR-F Yapılarının Mekanik Davranışlarının İncelenmesi

GNR/GNR-F hibrit nano yapılarının atomik modelleri oluşturulduktan sonra çekme analizlerine geçmeden önce nano yapıların MD simülasyonu ile termodinamik kararlılığı incelenmiştir. Atomik modellerin kararlılıklarını göstermek için örnek modellerin ısı denge sürecindeki zamana bağlı enerji profilleri takip edilerek minimum değere ulaşp ulaşmadığı ve ulaştıysa yeterli uzunluktaki bir zaman diliminde (100 ps) dengede kalıp kalmadığı kontrol edilmektedir [150]. Bu bağlamda, sabit 300 K sıcaklığında gerçekleştirilen ısı dengeleme işleminde elde edilen serbest enerji profilleri Şekil 4.9’da gösterilmektedir. Enerji profillerinde başlangıçta gözlemlenen dik yükseliş, sıcaklığın sıfırdan dengeleme sıcaklığı olan 300 K’ye artırılmasından dolayıdır. Bu hususta, profillerdeki tepe noktalara denk gelen zaman istasyonları ile sistemin denge sıcaklığına ulaştığı zaman istasyonları ile uyumaktadır. Bu noktadan sonra sistem, termodinamik kararlılığı sınamak için yeterince uzun bir süre (örneğin 100 ps) ısı dengede tutulmuştur. Şekil 4.9’dan da görüldüğü üzere yapıların zamana bağlı enerji değerleri 3-100ps’lik zaman diliminde sabit kalmıştır. Yapılar görsel olarak incelendiğinde, termalizasyon sürecinde malzemenin ilk topolojik yapısını büyük oranda muhafaza ettiği gözlemlenmiştir.

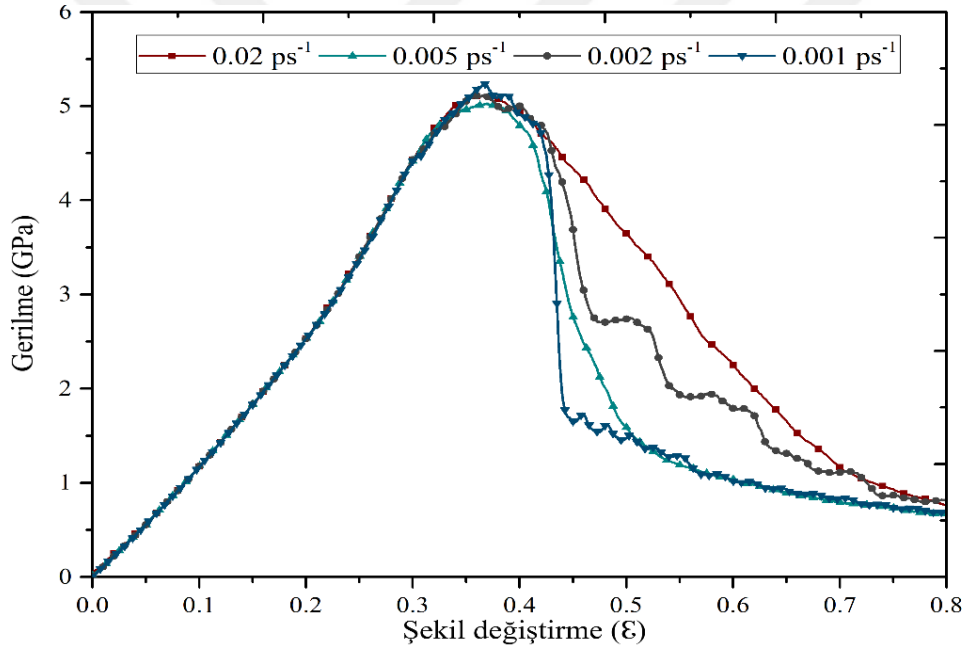


Şekil 4.9 : Hibrid nano yapıların zamana bağlı enerji profilleri.

4.2.1 Çekme davranışı

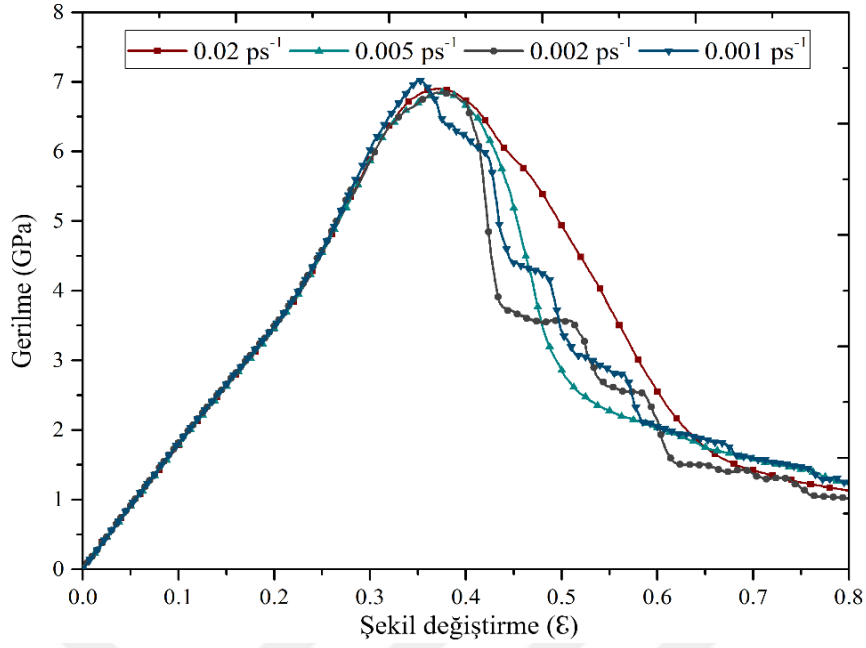
Nano yapıların ilk topolojik yapılarını koruduğu gözlemlendikten sonra hem şekil değiştirme hızlarının yapının çekme davranışı üzerindeki etkilerini incelemek hemde uygun şekil değiştirme hızının tayin edilmesi için farklı şekil değiştirme hızlarında GNR/GNR-FC60 yapılarına çekme gerilmesi uygulanarak gerilme şekil değiştirme grafikleri çizilmiştir. GNR60 ve GNR-FC60 yapılarına ait gerilme şekil değiştirme eğrileri sırasıyla Şekil 4.10 ve 4.11’de verilmiştir. Verilen grafikler incelendiğinde, şekil değiştirme hızlarının, elastik ve nihai mukavemet bölgesindeki çekme davranışı üzerinde gözle görülür bir etkisinin olduğu gözlemlenmesede nihai mukavemet değeri sonrasında yapının davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ifade edilebilir. Yapıya uygulanan şekil değiştirme hızı azaldıkça, gerilme-şekil değiştirme değerlerinde kademeli bir azalma olduğu gözlenir. Bu kademeli azalmaların nedenini daha iyi anlamak için nanoyapıların deformasyon altındaki görüntülerini incelediğimizde yapı düşük hızlarda deforme edildiğinde, yapının deformasyonu ligamentlerdeki kısmi kopmalarla gerçekleşir. Düşük şekil değiştirme hızlarında gerilmeler arttıkça ilk ligamentler kopar ve gerilme değeri düşer ardından gelen yükleri bir süre diğer ligamentler taşımaya devam eder. Bu süreçte gerilme değerlerinde kısmi

artışlar gözlenir. Ardından ikincil ligamentler kopmaya başlar ve buna bağlı olarak gerilim değerleri tekrar azalır. Bu durum gerilme değerlerinde kademeli bir azalma oluşmasına neden olur. Ancak yüksek şekil değiştirme hızlarında yapıda kısmi kopmaların oluşmasına izin verilmez ve yapı ligamentler halinde değil aniden kopmaktadır. Bunun yanı sıra düşük şekil değiştirme hızlarında GNR'ler arasında yeniden bağ oluşumlarının mümkün olabileceği düşünülmektedir. Fullerenli yapıda (GNR-FC60) ise elastik bölgedeki davranış fullerensiz yapılara benzer olarak şekil değiştirme hızına göre herhangi bir farklılık gözlemlenmemektedir. Fakat, nihai mukavemet değeri ve çevresinde ise farklı olarak şekil değiştirme hızı azaldıkça kısmide olsa artışlar söz konusudur. Nihai mukavemet değerleri sonrasında ise yine benzer olarak düşük şekil değiştirme hızlarında gerilmede kademeli azalışlar söz konusudur.



Şekil 4.10 : Farklı şekil değiştirme hızları için GNR60 yapısına ait gerilme şekil değiştirme eğrileri.

Şekil değiştirme hızına bağlı olarak elde edilen gerilme değerlerinin incelenmesi sonucunda, yapıların mekanik davranışını daha iyi temsil etmesi nedeniyle nihai şekil değiştirme hızı olarak 0.001 ps^{-1} alınmıştır. Nihai şekil değiştirme hızı belirlendikten sonra üç farklı GNR (60, 180 ve 320) ve GNR-F(C60, C180 ve C320) yapılarına MD simülasyonu ile 0.001 ps^{-1} şekil değiştirme hızında yüklemeler yapılarak çekme davranışları incelenmiştir. MD simülasyonları sonucunda elde edilen gerilme-şekil değiştirme eğrileri Şekil 4.12’de verilmiştir.

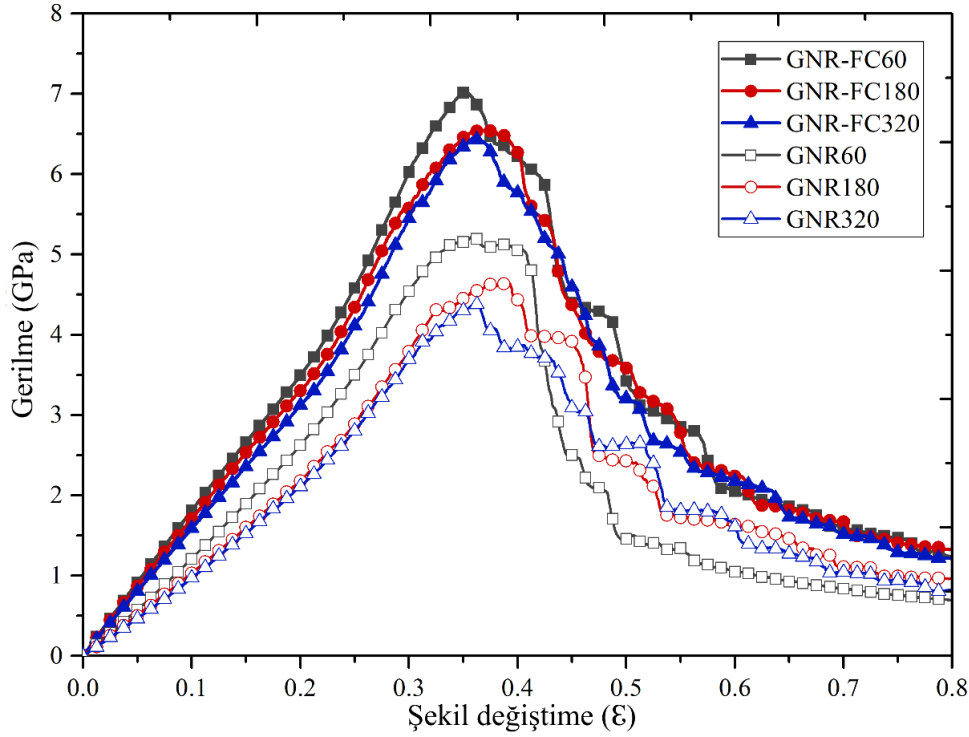


Şekil 4.11 : Farklı şekil değiştirme hızları için GNRFC60 yapısına ait gerilme şekil değiştirme eğrileri.

Grafikler, farklı fulleren tiplerine sahip yapıların sünek bir davranış gösterdiğini ve akma dayanımına (σ_y) kadar yaklaşık doğrusal bir deformasyon rejiminin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, nihai çekme dayanımı noktasından sonra yük taşıma kapasitesinde kademeli bir azalma olduğu da gözlenmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli nokta, numunelerin, akma gerilmesine kadar iki farklı doğrusal rejim bölgesine sahip olmasıdır. Bu iki lineer elastik bölge arasındaki geçiş bölgesi bütün numunelerde yaklaşık olarak % 20-30'luk birim şekil değiştirme aralığında yer almaktadır. Bu geçiş sonrası bütün numuneler daha yüksek katılıklıta (stiff) bir yapıya dönüşmekte yani daha yüksek elastik modüle sahiptir. Bütün numunelerde gözlenen bu pekleşmenin (hardening) nedeni başlangıçta yükleme doğrultusunda olmayan nanoribonların belirli bir yükleme değerinden sonra düzleşerek yükleme doğrultusuna gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü yükleme doğrultusuna gelen bu ribonlar doğrudan çekme dayanımına katkıda bulunmaktadır. Bu nedenle numunelerin sertliği artmaktadır.

Nihai çekme dayanımı noktasından sonra yük taşıma kapasitesinde gözlenen kademeli azalmayı araştırmak için, numunelerin çeşitli şekil değiştirme değerlerine bağlı olarak yapının morfolojik değişimi incelenmiştir. Bu bağlamda, ağ yapılı numunedeki ligamentlerin ani kopmaları yerine kademeli olarak kopmaya başladığı gözlemlenmiştir. Yük taşıma kapasitesindeki bu kademeli azalmanın, kopmanın tüm

ligamentlerden ziyade ligament gruplarında meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.12 : Fullerenli ve fullerensiz yapıların gerilme şekil değiştirme eğrileri.

GNR yapıları daha öncede bahsedildiği üzere doğru kıyaslanmanın yapılabilmesi için GNR-F yapıları ile aynı başlangıç morfolojisine sahiplerdir. Yani ağırsız başlangıç durumunda her iki yapıda da yer alan grafen nanoribonların boyut, miktar ve dizilimleri birbirleri ile tamamen aynıdır. İki numunenin ağırsız durumları arasındaki tek fark, GNR yapılarının grafenlere bağlı herhangi bir fulleren yapısına sahip olmamasıdır. Bu bilgi ile birlikte fullerenli ve fullerensiz (GNR-FC ve GNR (60,180 ve 320)) numunelerin çekme gerilmesi altındaki davranışları karşılaştırıldığında fullerenlerin çekme davranışı üzerinde kayda değer bir katkısının olduğu görülmektedir. Fullerenlerin katkılarının nedeni daha sonra tartışılacaktır. Sadece GNR-F üniteli numuneleri göz önüne alındığında, en yüksek çekme dayanımına sahip numunenin GNR-FC60 numunesine ait olduğu görülmektedir. Ayrıca, GNR-FC60 numunesinin elastik modülü, akma dayanımı ve nihai mukavemet değerlerinin de diğer yapılara kıyasla daha yüksek olduğu ifade edilebilir. Bütün GNR-F yapılarına ait akma mukavemeti, nihai mukavemet ve elastik modülü gibi mekanik özellikler Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, tüm özelliklerin yapıdaki fulleren boyutunun artması ile azaldığı görülmektedir. Bu nedenle, fulleren boyutunun

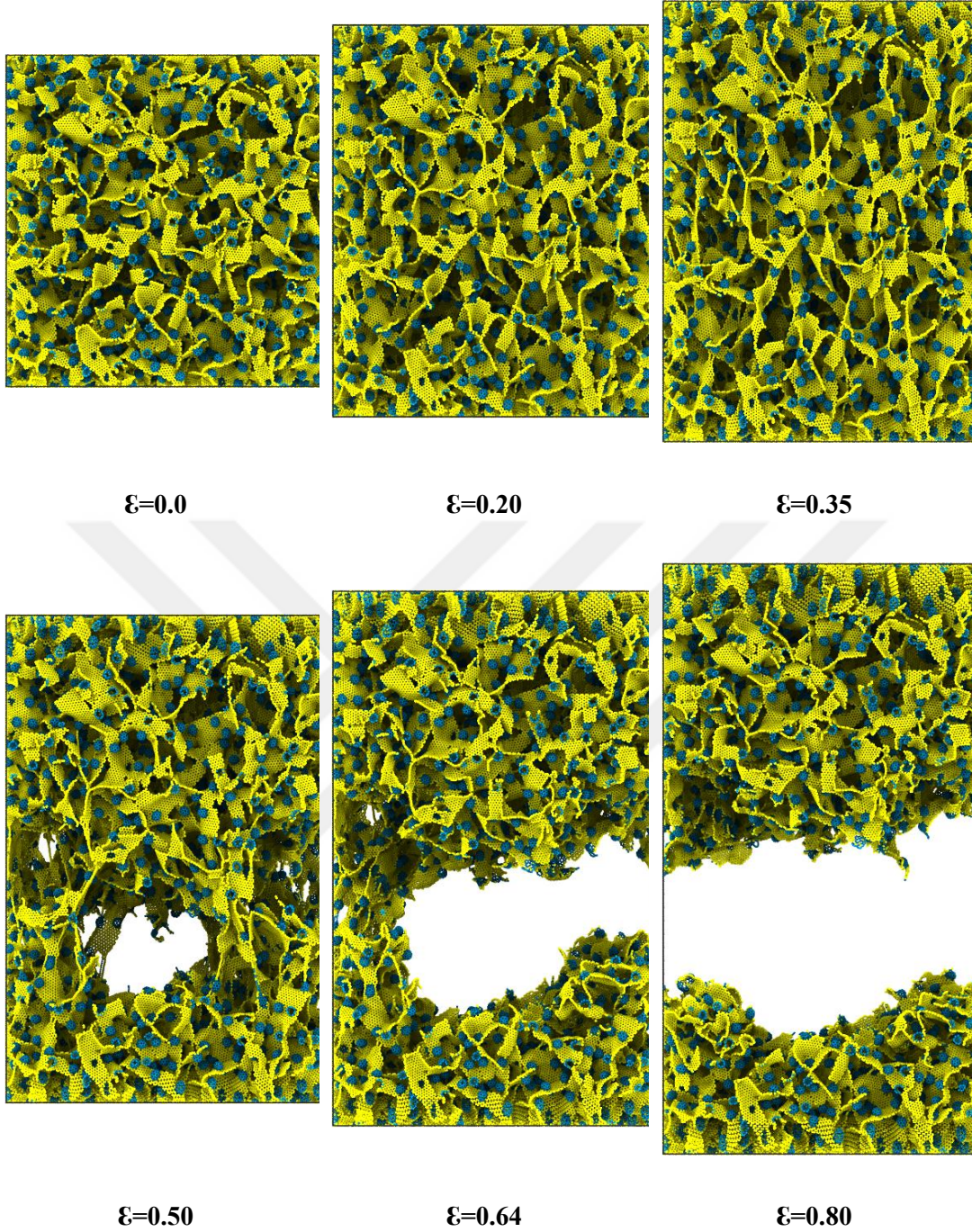
yapıların mekanik özellikleri üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.1 : Fullerenli ve fullerensiz yapıların çekme gerilmesi altındaki özellikleri.

Hibrid Nanoyapılar	GNR60	GNR-FC60	GNR180	GNR-FC180	GNR320	GNR-FC320
Elastik Modül (E_1 , GPa)	13,71	17,44	11,36	16,52	11,05	15,50
Elastik Modül (E_2 , GPa)	-	26,13	-	24,83	-	23,83
Akma Mukavemeti (σ_y , GPa)	2,86	3,88	2,45	3,68	2,35	3,45
Nihai Mukavemet (σ_u , GPa)	5,24	7,03	4,65	6,56	4,39	6,45

Daha önce de belirtildiği gibi, GNR-F örnekleri farklı boyutlarda fullerenler kullanılarak oluşturulmuş olmasına rağmen, numunelerdeki tüm fulleren ve GNR'ler için karbon atomlarının sayısı yaklaşık olarak eşittir. GNR-F örneklerinde gözlenen mekanik özelliklerdeki farklılıkları incelemek için, her bir numuneye ait GNR'ler arasında oluşan kovalent bağların sayısı hesaplanarak Çizelge 4.2'de verilmiştir. Buna göre, GNR-FC60 yapısında daha küçük boyutlu fakat daha çok sayıda GNR birimlerin yer alması nedeni ile bu yapıda ısıtılma işlemi sonrasında oluşan bağ sayısının daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, bağ sayısındaki sıralamanın Çizelge 4.1'de sayısal olarak özetlenen mekanik özelliklerin sıralaması ile tutarlı olduğu da görülmüştür.

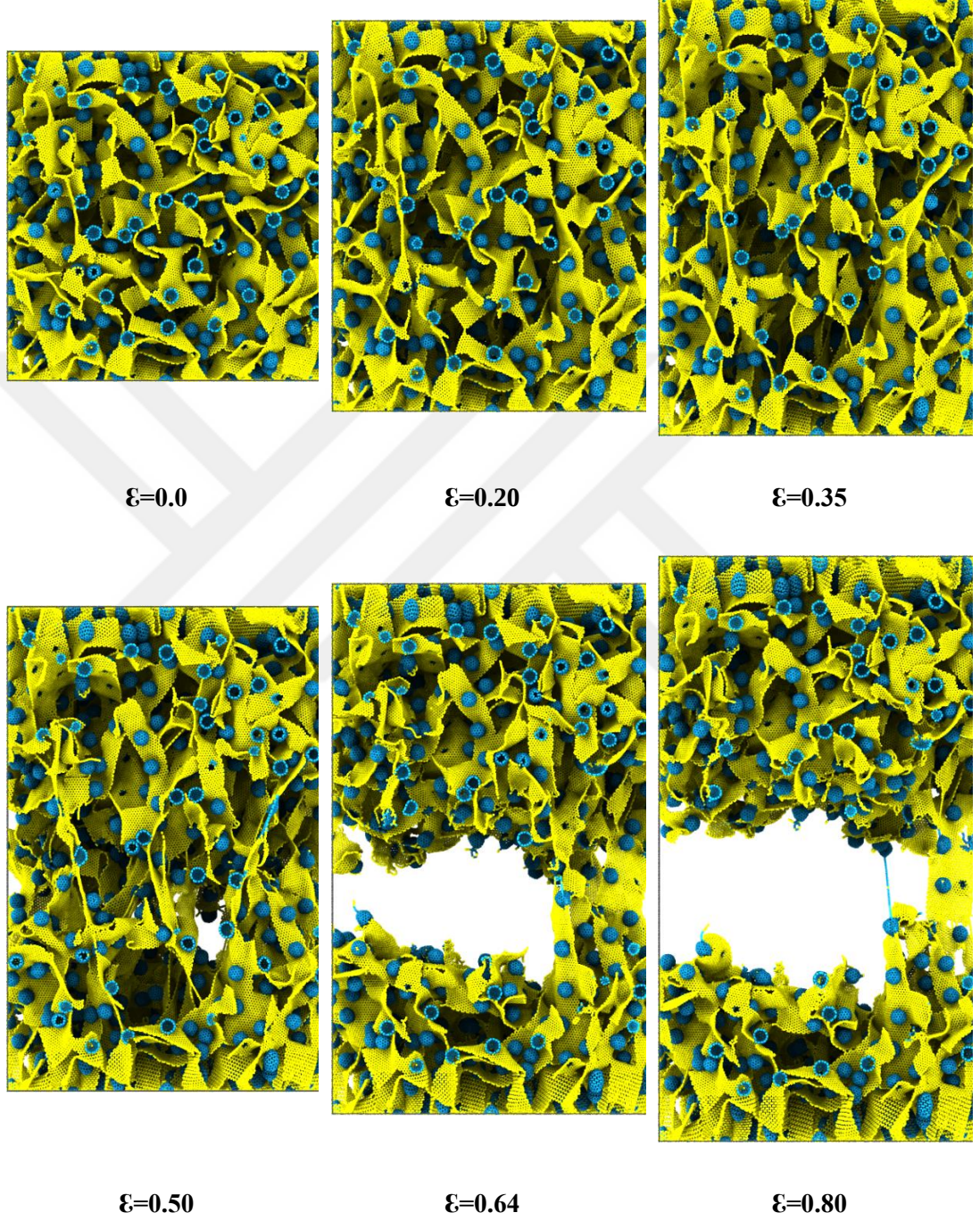
Yapıların belirli şekil değiştirme değerlerindeki görüntüleri incelendiğinde, C60 fulleren yapısından oluşan ilk modelde gerilmeler %20 birim şekil değiştirme değerine kadar lineer olarak artmaktadır. Gerilmelere bağlı olarak kıvrılmış halde bulunan GNR-F birimlerinin düzleştiği görülmektedir (Şekil 4.13). Bu şekil değiştirme değerinden sonra ise gerilme eğiminin arttığı gözlemlenmiştir. % 35 birim şekil değiştirme değerine kadar gerilmeler artmasına rağmen yapıda kopmalar söz konusu değildir. Fakat nihai mukavemet değerine ulaştıktan sonra ilk olarak yapının orta kısmındaki ligamentlerde olmak üzere yapının kopmaya başladığı gözlemlenmiştir. % 64 değerinde ligamentlerin büyük bir kısmı kopmuştur. % 80 değerinde ise yapının tamamıyla koptuğu görülmektedir.



Şekil 4.13 : GNR-FC60 yapısının çekme testleri altındaki görüntüleri.

GNR-FC180 yapısının çekme gerilmesi altındaki davranışlarını daha iyi incelemek için yapının çeşitli şekil değiştirme durumlarındaki yapısal konfigürasyonları, Şekil 4.14'te verilmiştir. Buna göre, GNRF-C60 yapısına benzer şekilde yaklaşık % 35 şekil değiştirme değerinde nihai mukavemet değerine ulaşıldıktan sonra, numunenin orta kısmında yerel bağ kopmaları başlamış olsa da kısmi veya tam kesit şeklinde bir kopma gözlenmez. % 50 gerilme durumunda ise Şekil 4.14'te görüleceği üzere kısmi

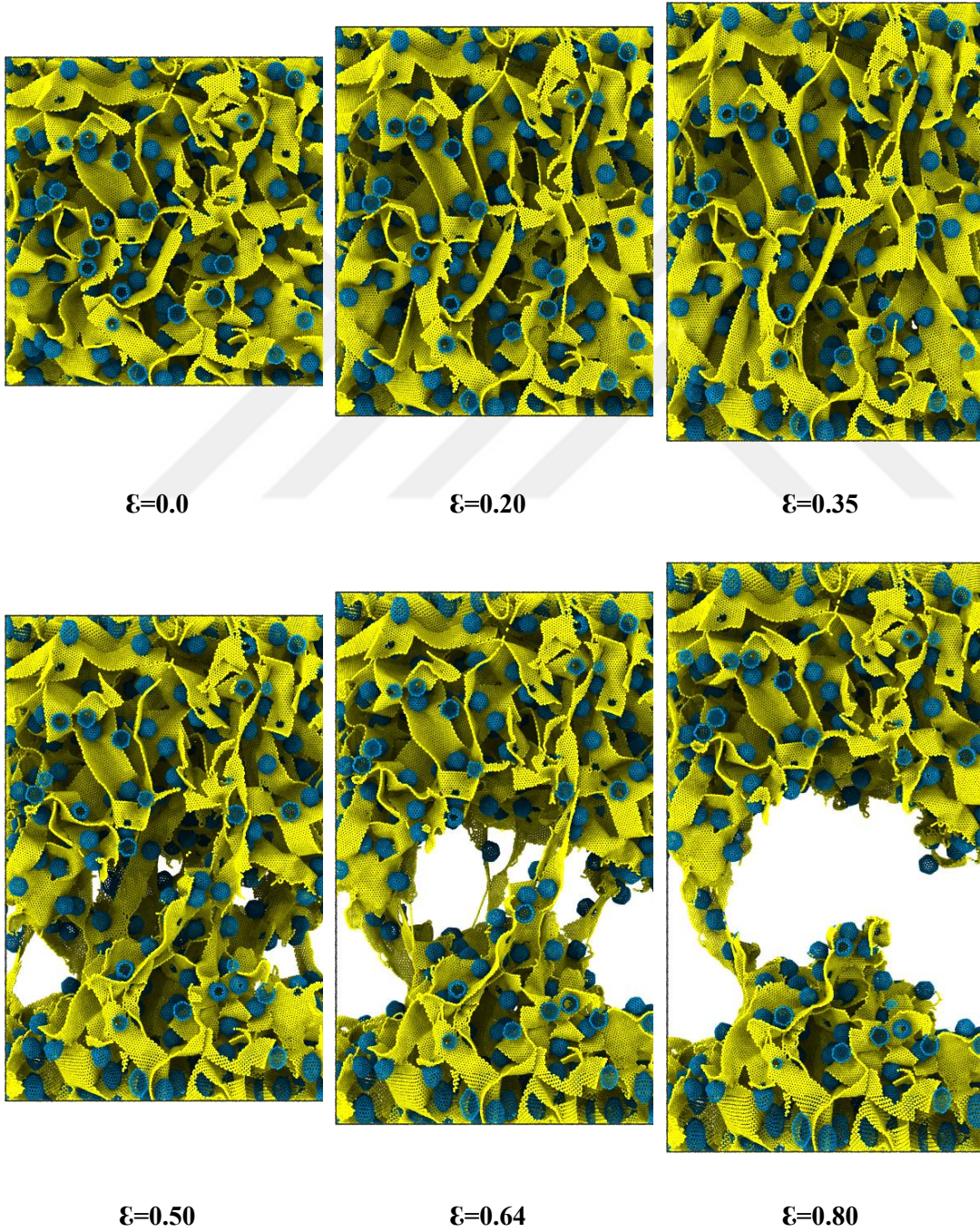
kesit şeklinde kopmalar başlar ve % 64 gerilme durumunda yayılmaya devam eder. % 80 şekil değiştirme değerine ulaşıldığında ise yapıdaki ligamentlerin nerede ise tamamı kopmuştur.



Şekil 4.14 : GNR-FC180 yapısının çekme testleri altındaki deformasyon durumları.

Fulleren C320 yapıları ile oluşturulan üçüncü modelin farklı gerilme değerlerindeki görüntüleri ise Şekil 4.15’de verilmiştir. Diğer modellerde olduğu gibi % 20 şekil değiştirme değerine kadar birim GNR-F yapıları gerilme artışı ile düzleşmeye başlar

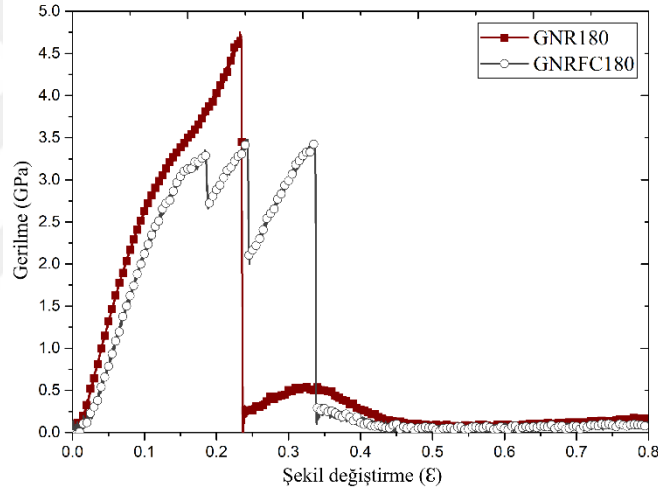
ve % 35 ϵ şekil değiştirme değerine doğru yapıdaki gerilmeler daha yüksek bir eğimle artar. Gerilmelere bağlı olarak ligamentler bir birinden uzaklaşmaya başlamış olsada ligament bazında kopma başlamamıştır. Fakat bu yapıda diğerlerinden farklı olarak nihai mukavemet değerine ulaştıktan sonra yapıdaki kopmalar orta kısım yerine kenarlardaki ligamentlerden başlayarak gerçekleşmektedir. % 64 ϵ değerinde hala orta kısımda kopmayan ligamentlerin olduğu görülmektedir. % 80 değerinde ise yapının büyük bir kısmında kopma olmuştur.



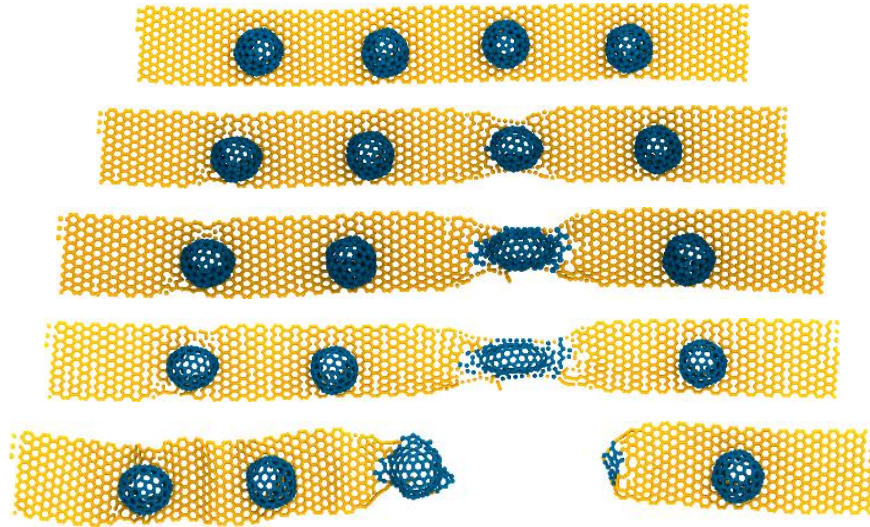
Şekil 4.15 : GNR-FC320 yapısının çekme testleri altındaki deformasyon durumları.

Fullerenler ve bağ oluşum mekanizmalarının mekanik davranış üzerindeki etkilerini daha ayrıntılı olarak incelemek için birim GNR/GNR-F üniteleri için çekme deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla, birim GNR180 ve GNRFC180 üniteleri kullanılarak elde edilen karşılaştırmalı gerilme-şekil değiştirme eğrileri Şekil 4.16 a'da verilmiştir. Bu grafikten, fullerenli GNR180 yapısının nihai mukavemet değerinin, GNRFC180 yapısından daha yüksek olduğu görülmektedir. Nihai mukavemet değerlerindeki bu düşüşün nedeni, fullerenlerin yerleştirildiği deliklerin zayıflatma etkisine bağlanabilir. Ayrıca, fullerenlerin gerilme yüklerini taşımaya katkıda bulunmalarından dolayı yapının esnekliğini arttırdığı da ifade edilebilir. Bu nedenle, sayısal bir gözlem olarak, yapının kopma değeri fullerenlerin eklenmesi ile % 23 şekil değiştirme değerinden % 34'e yükselmektedir. Şekil 4. 16a'daki değerlere karşılık gelen GNR-FC180 yapısına ait görüntüler Şekil 4. 16b'de verilmiştir.

a)



b)



Şekil 4.16 : a) GNR-F birimlerine ait çekme gerilme-şekil değiştirme eğrileri, b) sırasıyla 0, 0.18, 0.24, 0.33 ve 0.34ε şekil değiştirme değerleri için görüntüleri.

Şekilde görüleceği üzere, 0.18E şekil değiştirme değerinde kopma fullerenlerin bağ yaptığı delik bölgesi civarında yapının boyun vermesi ile başlamaktadır. Daha sonra delik üzerinde yer alan fullerenin gerilme yükünü taşımaya başladığı, bu sebeple gerilmelerin tekrar arttığı ve fullerenin yassılaşmasına sebep olduğu görülmektedir. Network yapıların mekanik davranışı üzerine yapılan karşılaştırmaya tekrar dönülecek olursa izole edilmiş tekli yapı birimlerinde fullerenler azaltıcı etki sergilediklerinden fullerenli ağ yapıların mekanik davranışındaki artışın ağ içindeki GNR-F birimleri arasında oluşan kovalent bağlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Fullerenler tekli GNR birimlerin mekanik davranışını olumsuz etkilerken, GNR-F network yapıları GNR ağ yapılarına kıyasla gelişmiş mekanik özellikler sunmaktadır. Bu nedenle, ağ yapılarındaki GNR-F'ler veya GNR'ler arasındaki kovalent bağ oluşum miktarının, mekanik performansdaki artışta çok daha önemli bir rol oynadığı sonucuna varılabilir. Fullerenlerin GNR-F'ler arasındaki kovalent bağ miktarı üzerindeki etkileri aşağıdaki paragraflarda tartışılmıştır.

Yapıların bağ sayıları ve mekanik performansları arasındaki ilişkiyi daha ayrıntılı olarak incelemek için, ısıtılma kaynağı ile ısıtılma sonrası GNR ve GNR-F ağ yapılarında oluşan toplam kovalent bağ sayısı Çizelge 4.2’de verilmiştir. Network yapıda GNR veya GNR-F birimleri arasında oluşan kovalent bağlar aktif bağlar olarak adlandırılmaktadırlar. Bu aktif bağların sayısının ağ yapılarının sertliği ile doğrudan ilişkili olduğu ifade edilebilir. Çizelge 4.2’de görülebileceği gibi, Bağımsız topluluk içerisinde aynı dizilim ve açıya sahip aynı sayıda GNR / GNR-F birimleri yer almasına rağmen, aktif bağlar sayıları GNR ve GNR-F ağları arasında önemli farklılıklar göstermektedir. Buna göre, GNR-FC180 ve GNR-FC320 yapılarının aktif bağ sayıları, fullerensiz yapılarının (GNR180 ve GR320) bağ sayılarına kıyasla % 40 ila %50 civarında daha yüksektir. İki örnek için bu gözlem göz önüne alındığında, fullerensiz nanoribonların termalizasyon sırasındaki daha yüksek dalgaboylu hareketi sebebiyle iki uzun kenar arasında bağ oluşma potansiyelinin azalmasına yol açtığı düşünülmektedir. Nitekim, üzerinde fullerenlerin olduğu ribbonların ataletinin daha yüksek olması sebebiyle aynı termal ortamda daha az dalgalanma eğilimine sahip olması beklenir. Bu durum ise bağ yapma olasılığını artırmaktadır. Bu sebeple, iki nanoribon arasında aktif bağ oluşturma olasılığının, yüksek kütle atalet momentine bağlı olarak şeritlerdeki dönme ve dalgalanma hareketinin azalmasıyla arttığı düşünülmektedir. Buna rağmen, durum, C60 fullerenler içeren ağ numuneleri için tam

tersidir. GNR-F ağı içerisindeki aktif bağların sayısı, GNR ağı ile karşılaştırıldığında yaklaşık % 6.5 daha azdır. Fullerenlerin bu olumsuz etkisi, GNR birimlerinin aşırı sertleşmesine bağlanabilir. Bu sertleşme, grafen şeritlerin diğer şeritlerle bağlanmak üzere hizalanması için gerekli olan esnekliğe izin vermemektedir. Bu nedenle, GNR'lerin büyüklüğü ve üzerlerine kovalent olarak bağlanan fullerenlerin sayısı, birim GNR-F'lerin yapısal dinamik davranışlarını etkilemekte, bu durumda network yapıda diğer GNR-F'ler ile bağlanma özelliklerini etkilemektedir.

Şunuda belirtmek gerekir ki yapılardaki aktif bağ sayılarının karşılaştırılması, aktif bağ miktarının, numunelerin gerilme davranışı için belirleyici tek parametre olmadığını göstermiştir. Çünkü fullerenli GNR-FC60 yapısı aynı dizilim ve sayıya sahip fullerensiz GNR60 yapısına kıyasla dah yüksek mekanik dayanıma sahip iken GNR60 yapısı daha yüksek aktif bağ sayısına sahiptir.

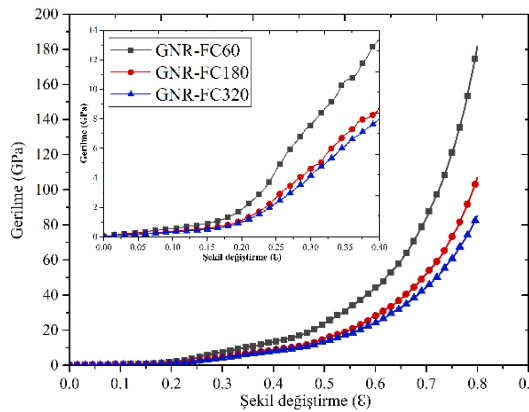
Çizelge 4.2 : Genel ısı kaynağından sonra üretilen örneklerdeki bağların sayısı.

Modeller	Aktif Bağ Sayıları
GNR60	51058
GNR-FC60	47615
GNR180	24204
GNR-FC180	39164
GNR320	21204
GNR-FC320	29394

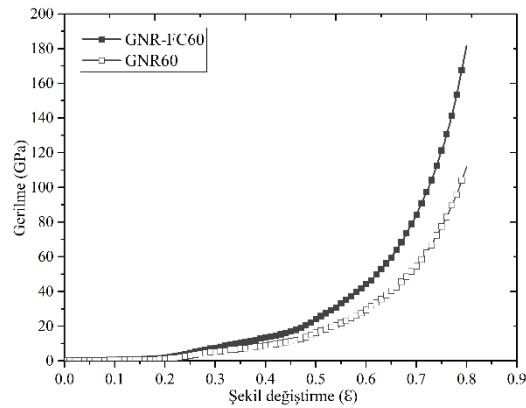
4.2.2 Basma davranışı

Fullerenli ve fullerensiz yapıların çekme davranışları incelendikten sonra basma gerilmesi altındaki davranışları incelenmiştir ve elde edilen basma gerilme-şekil değiştirme eğrileri Şekil 4.17'de verilmiştir. Bu eğrilere göre, tüm örneklerin üç tipik rejimden oluşan köpük benzeri bir sıkıştırma davranışı sergilediği görülmektedir. İlk rejimde, Şekil 4.17'deki büyütülmüş alanda gösterildiği gibi yaklaşık % 15-17 şekil değiştirme değerine kadar doğrusal bir gerilme-şekil değiştirme ilişkisi gözlenir. Lineer elastik rejim, temel olarak bağlı GNR-F veya GNR'lerin orta kısma doğru yapmış oldukları rijit cisim hareketlerini içermektedir. Bu durum, özellikle üst ve alt

bölgelere daha yakın konumlandırılmış kaynaklı birimlerin birbirlerine yaklaşarak eğilmeleri ile beraber gerçekleşmektedir. Bu nedenle, bu rejimde görülen nispeten düşük gerilme değerleri, çoğunlukla katı cisim hareketlerinden kaynaklanmakla beraber grafen şerit tabakaları arasındaki boşlukların kapanmasından kaynaklanmaktadır. Başka bir deyişle, numunelerin gözenekli yapısına bağlı olarak sınırlandırılmamış olan şeritlerin başlangıçta nerde ise rijit bir şekilde hareket etmelerinden dolayı başlangıçta düşük gerilme değerleri oluşmaktadır. Yumuşak lineer rejimden sonra, numunelerdeki boş hacim ve kaynaklı şerit levhalar arasındaki boşluklar azaldıkça, % 15 ila 20 şekil değiştirme değerleri arasında eğilme deformasyonunun artması nedeniyle bir sertleşme gözlenir. Şerit tabakalarının eğilmesi, % 25-30 şekil değiştirme değerlerinde tamamiyle katlaması nedeni ile sona erer ve katlanmış şerit tabakaların daha yüksek eğilme sertliği sahip olmaları nedeniyle daha sert bir ikinci doğrusal rejim başlar. İkinci doğrusal rejim, sürekli yoğunlaştırmanın yanı sıra katlanmış şerit tabakaların deformasyonunu içerir. Yaklaşık % 50 şekil değiştirme durumunda ikinci lineer rejimin son bulması ile fullerenlerin etkisi, yoğunlaşmanın tamamlandığı üçüncü rejimde daha belirgindir ve fullerenler basma yükünü taşımaya başlar. Bu nedenle, GNR-F ağ yapıları, fullerenler nedeniyle sıkıştırma yüküne karşı çok daha fazla direnç gösterir. Ayrıca, GNR-FC60 ağ yapısının çok sayıda fulleren C60 içermesi nedeni ile en yüksek basma dayanımına sahip olduğu da gözlenmiştir.

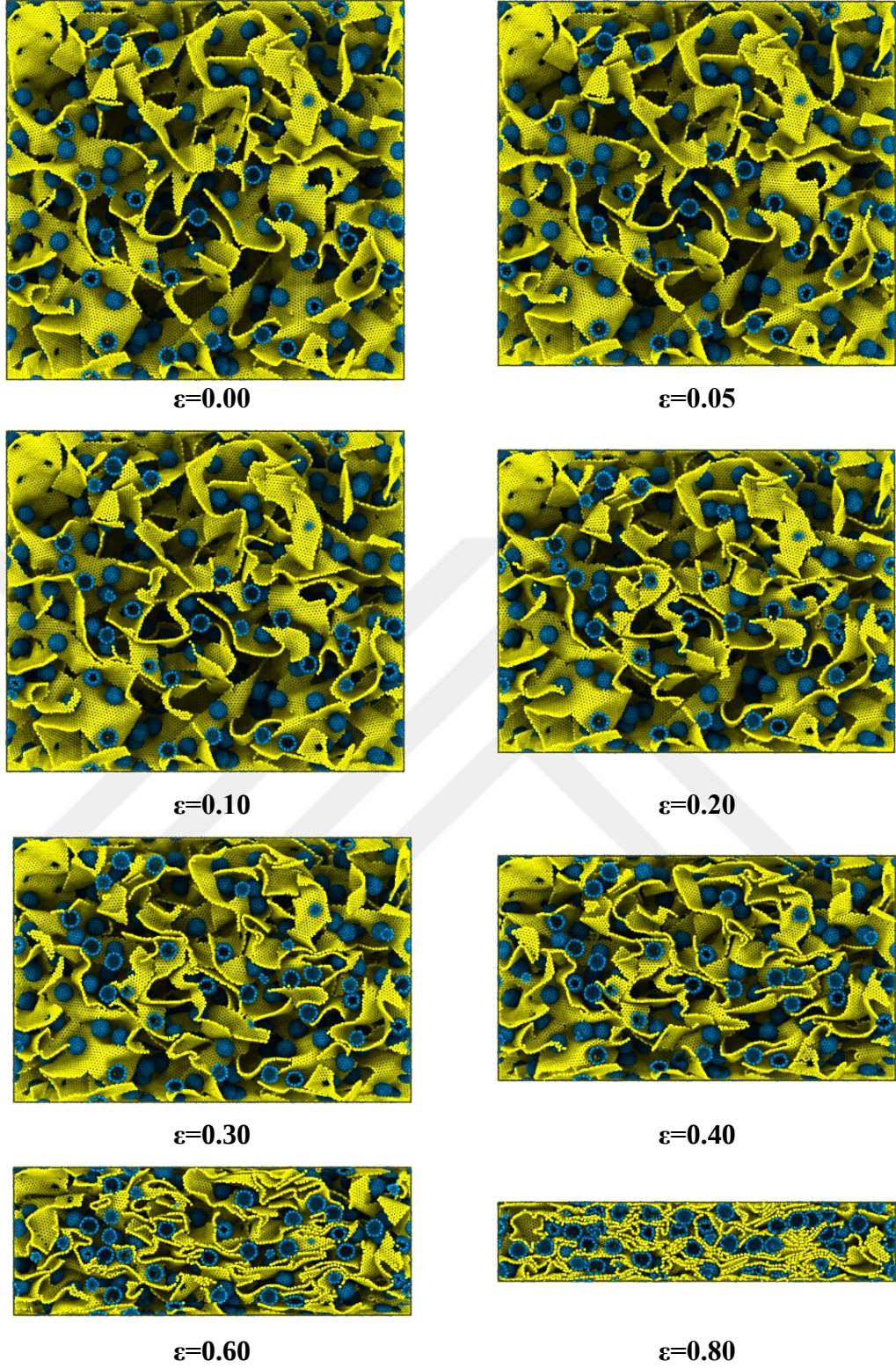


(a)



(b)

Şekil 4.17 : (a) GNR-F numuneleri için basma gerilmesi-şekil değiştirme eğrileri (b) GNR-F60 ve GNR60 numunelerinin karşılaştırılması.



Şekil 4.18 : GNR-FC180 yapısının basma deformasyon durumları.

Yapıların basma davranışlarını daha ayrıntılı olarak incelemek için, basma gerilmesi altındaki görüntüleri incelenmiştir. Bu kapsamda, örnek olarak GNR-FC180 yapısına ait farklı şekil değiştirme değerlerindeki görüntüleri Şekil 4.18'de verilmiştir. Örnekte %15 şekil değiştirme değerine kadarki düşük gerilme değeri, daha önce de belirtildiği

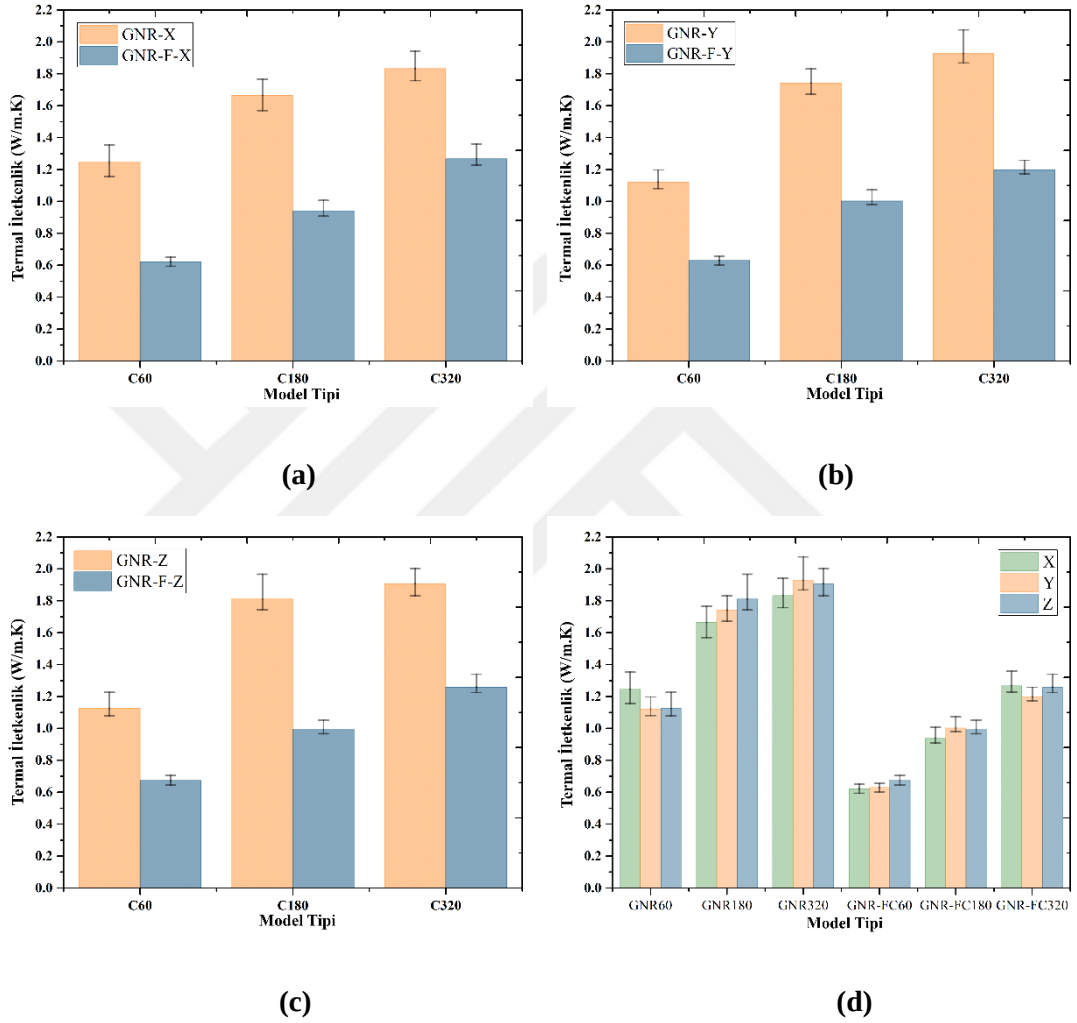
gibi yapıdaki gözeneklerden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık %15 gerilme durumundan sonra, şerit tabakalarının eğilmesinin deformasyon işlemi üzerinde baskın bir etkisinin olduğu, yapıdaki boşlukların basma gerilmesi arttıkça kapanmaya devam ettiği gözlenmiştir. %30 şekil değiştirme değerinde, şerit tabakaların eğilme ve burkulmaları tamamen katlanmalarının bir sonucu olarak neredeyse tamamlanmıştır, bundan dolayı yaklaşık olarak %50 şekil değiştirme değerine kadar yapıda sertleşmeye neden olmaktadır. Yoğunlaşma (densification) kısmında %50 şekil değiştirme değerinden sonraki deformasyon bölgesinde, bazı fullerenlerin deformasyonu göze çarpmaktadır. %80 gerilme durumunda ise, fullerenlerin çoğunun deforme olduğu fark edilir, bu da gerilmelerin daha dik bir eğimle arttığı kısmı göstermektedir.

4.3 GNR-F Yapılarının Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Fullerenli (GNR-FC60, GNR-FC180 ve GNR-FC320) ve fullerensiz (GNR60, GNR180 ve GNR320) olmak üzere altı modelin her biri için ısı iletkenlik değerleri oda sıcaklığında RNEMD yöntemi kullanılarak üç farklı doğrultuda hesaplanmıştır. Sonuçları karşılaştırmalı olarak değerlendirmek için her bir kartezyen doğrultusundaki termal iletkenlik (TC) değerleri ayrı ayrı Şekil 4.19’da verilmiştir. Sıcaklık gradyanları (dT/dx), sıcaklık profillerinin doğrusal bölgesindeki farklı sayıdaki veri noktaları dikkate alınarak hesaplanabileceğinden dolayı hata paylarında gösterilmesi için grafiklerde tüm değerlere hata çubukları eklenmiştir. Ayrıca, TC değerleri, numunelerin yoğunluğuna bağlı olarak boyutsuz parametrelerle normalleştirilmiştir. Boyutsuz normalizasyon, numunelerin TC değerleri ile ρ_c/ρ_i oranının çarpılması ile gerçekleştirilir. Burada ρ_c GNR(-FC)60 yapılarının atomik yoğunluğunu, ρ_i ise ilgili yapının atomik yoğunluğunu ifade etmektedir.

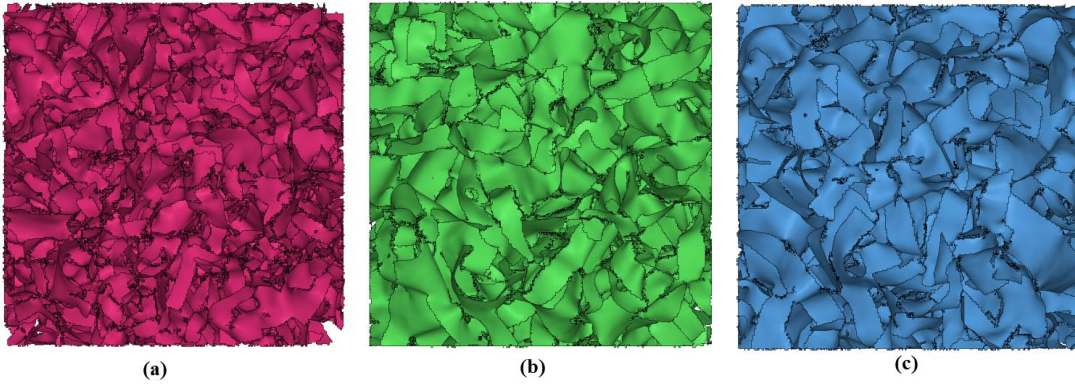
TC değerlerinin normalize edilmesi GNR ağ yapılarının nispeten farklı yoğunluklara sahip olması nedeni ile objektif bir karşılaştırma yapmak için gerçekleştirilmiştir. Buna göre, fullerensiz ağ yapıları ile ilgili olarak, en düşük termal iletkenlik performansına GNR60 yapısı sahip iken en yüksek termal iletim değerine ise GNR320 yapısı sahiptir. Bu sonuç, GNR320 ağı için kullanılan daha geniş ve daha uzun GNR üniteleri nedeni ile daha tutarlı bir yapıya sahip olmasıyla açıklanabilir (Şekil 4.20). GNR’lerin TC değerlerinin genişlik ve uzunluktaki artışla arttığı bilindiği için [349-351], daha geniş ve daha uzun kaynaklı GNR’lere sahip olan ağ yapılarının daha yüksek termal iletkenlik performansı göstermesi beklenir. Ayrıca, GNR üniteleri,

ısının aktığı farklı kavşak noktalarında birbirine kovalent olarak bağlandıklarından, farklı GNR'lar arasındaki bağlantıların sayısı ve boyutu ağın sürekliliğini dolayısıyla ısı iletkenliğini belirler. Bu bağlamda, GNR60 yapısının düşük termal iletkenliği, bu yapının daha küçük boyut ve ısı akışı için daha az verimli birleşme bölgelerine neden olan çok sayıda GNR içermesi nedeniyle diğer modellere göre daha ayırık bir yapıya sahip olması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.19 : GNR ve GNR-F yapılarının 300K'deki termal iletkenlik değerleri (a) x, (b) y, (c) z ve (d) xyz doğrultularındaki değerleri göstermektedir.

Diğer yandan, GNR180 ve GNR320 yapılarındaki GNR'lerin boyutu ve sayısının birbirine çok yakın olması nedeniyle, kaynaklanmış GNR birimlerinin genişliği ve uzunluğu gibi bağlantı noktalarının dağılımı ve yoğunluğuda hemen hemen birbiri ile aynıdır. Bu durum, ısı akışı için benzer süreksizlik seviyesine neden olur. Bu nedenle, GNR180 ve GNR320 örneklerinin TC değerleri arasındaki fark oldukça küçüktür.

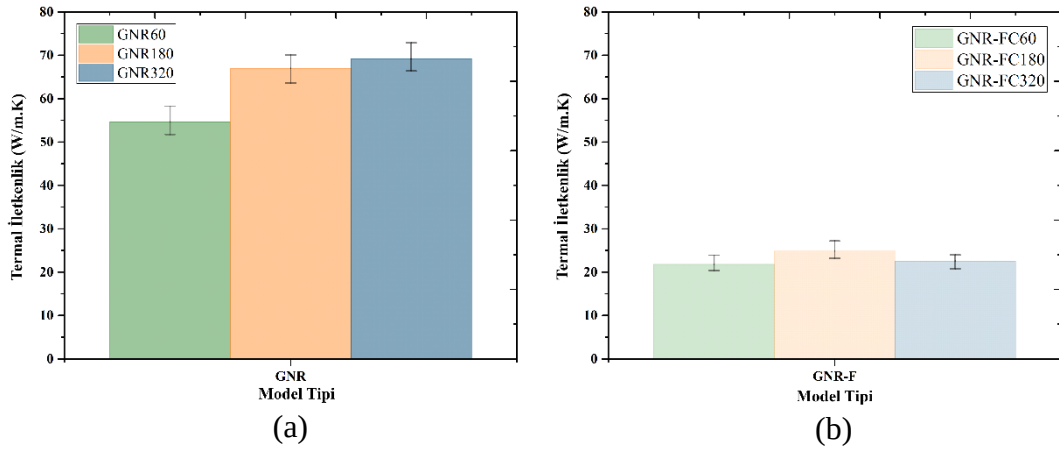


Şekil 4.20 : Fullerenesiz yapıların yüzey görüntüleri (a) GNR60, (b) GNR180 ve (c) GNR320.

Başka bir gözlem olarak, GNR ağ yapılarına fulleren birimlerinin eklenmesi ile ısı iletkenlik performansının beklenen şekilde azaldığı belirtilmelidir. Buna göre, daha büyük atom yoğunluğuna sahip olmasına rağmen, fullerenli numuneler (GNR-F'ler), GNR ağ numunelerine kıyasla daha düşük TC değerlerine sahiptir. Fullerenlerin bu bozucu etkileri iki faktörle açıklanabilir. Birincisi, fullerenlerin GNR'ler üzerlerine aşılandığında GNR'lerde oluşturulan delik kusurlarıdır ve bu kusurlar, ısı akışını yavaşlatmaktadır. İletim kalitesini düşüren ikinci faktör ise, ısı akış yolunun, düz bir grafen katmandan eğri fulleren yüzeyine dönüşmesi ile ısı akışını geciktirmesidir. GNR-F yapılarının TC değerleri karşılaştırıldığında, GNR-FC320 numunesinin en yüksek TC performansına sahip olduğu gözlenirken, GNR-FC60 yapısının en düşük TC değerine sahip olduğu ifade edilebilir. Termal iletim sıralaması GNR ağları için gözlemlenen ile aynıdır. Bu durum, fullerenlerin eklenmesinden kaynaklanan iletimdeki düşüşün, GNR ünitelerine aşılana fulleren sayısı ile orantılı olduğunu gösterir. Birim GNR başına düşen fulleren sayısı değiştiğinden, her bir ağ yapısı farklı sayıda fulleren oluşur. Bu bağlamda, GNR-FC320 ve GNR-FC60 numuneleri sırasıyla en az ve en fazla fulleren sayısına sahiptir.

Fullerenlerin GNR'lerin ısı iletken davranışları üzerindeki bozucu etkilerini daha iyi incelemek için, ağ yapılarında kullanılan birim GNR ve GNR-F ünitelerinin ısı iletkenlik değerleri hesaplanmış ve elde edilen değerler Şekil 4.21'de verilmiştir. Birim GNR yapılarının TC değerleri kendi aralarında kıyaslandığında Şekil 4.21'de de görüleceği üzere, GNR320 ve GNR60 üniteleri sırasıyla en yüksek ve en düşük TC değerlerine sahiptir. Daha öncede modelleme kısmında bahsedildiği üzere ağ yapılarında kullanılan koltuk (armchair) tipi GNR'lerin uzunlukları sırasıyla GNR (-FC) 60, GNR (-FC) 180 ve GNR (-FC) 320 birimleri için 1.2x14 nm, 2x16.5 nm ve

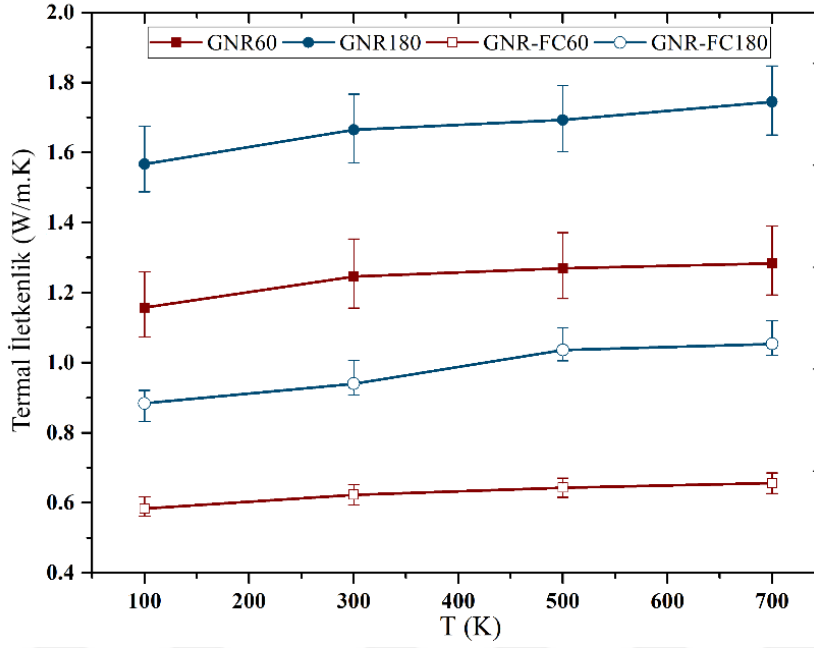
2.3x19.6 nm idi bu bilgi ışığında Bu sıralama, TC'nin GNR'lerin uzunluğu ve genişliğine olan bağılılığı ile açıklanabilir [349-351].



Şekil 4.21 : (a) GNR ve (b) GNR-F birimlerinin ısı iletkenlik değ erlerinin karşı laştırılması.

Dahası, GNR320 ve GNR180'in TC değ erleri arasındaki küçük fark, uzunluklarının ve genişliklerinin birbirine çok yakın olmalarından kaynaklandığı ifade edilebilir. GNR birimlerine fullerenlerin kovalent olarak bağ lanması ile network yapılar a benzer şekilde TC değ erlerinde bir azalma beklenir. Bu durum Şekil 4.21b'de gözlemlenebilir. Farklı bir husus olarak, birim ünitelerde, GNR-FC180 ünitesi GNR-FC320 ünitesine kıyasla daha yüksek TC değ erine sahipken, GNR-FC60 halen en düşük TC değ erine sahiptir. GNR-FC320'nin TC değ erinde gözlenen düş üş daha büyüktür. Bu büyük düş üş, fullerenlerin bağ lanması için oluşturulan diğ er yapılar a kıyasla daha büyük ç aplı delik kusurlarına sahip olmasındandır. Kenardaki ısı akısı, kenar lokalize (edge-localized) fononlar [352] nedeniyle GNR'nin merkezi bölgesine kıyasla çok daha düş üktür. Bu sebeple merkezi bölgedeki delik kusurlarının daha büyük olması TC değ erinde daha büyük azalmalara neden olur.

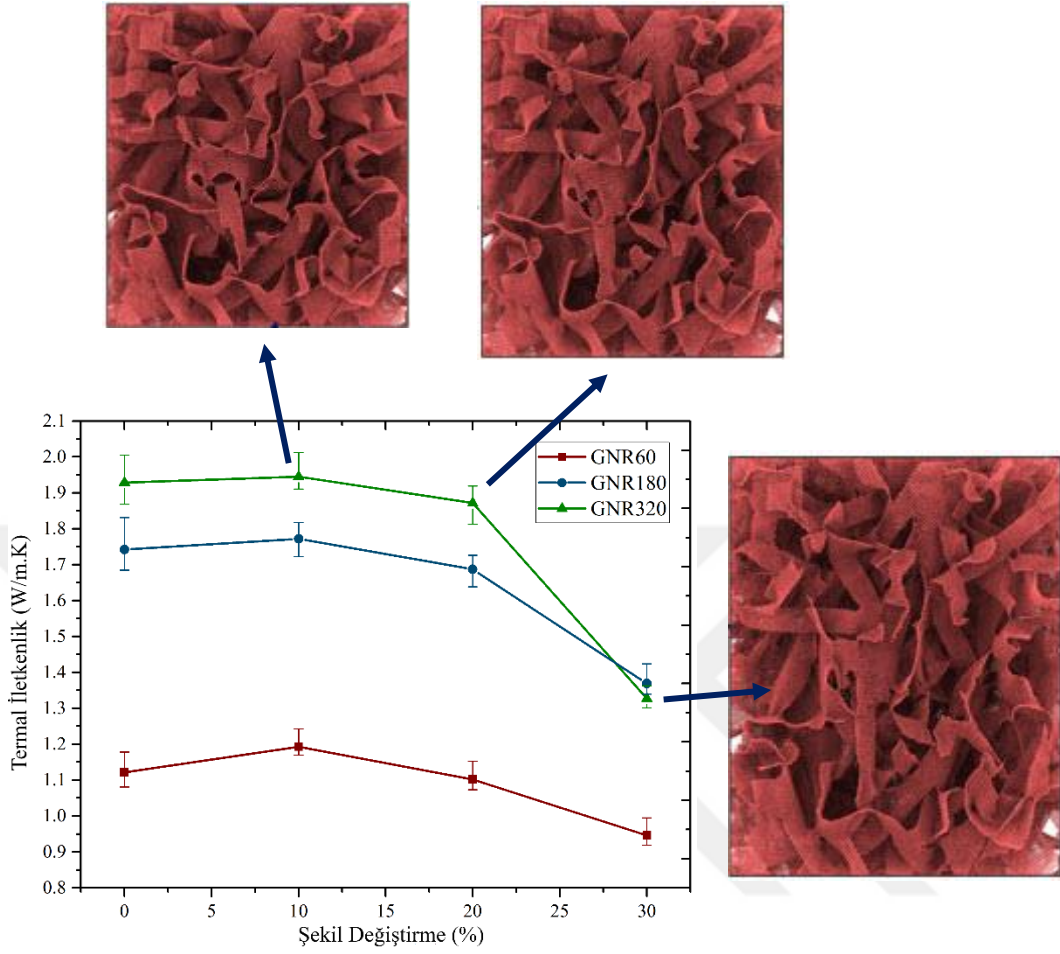
Ağ yapılarının iletim doğ rultusuna bağ lı termal iletkenlik performansını incelemek amacıyla, Şekil 4.19d, bütün yapılar a ait her üç kartezyen doğ rultusunda hesaplanan TC değ erlerini iç ermektedir. Bu bağ lamda, hem GNR hem de GNR-F ağ larının TC değ erleri arasındaki farkın, farklı yönler boyunca çok düşük olduğı, özelliklede GNR sayısının diğ erlerinden çok daha fazla olduğı GNR60 ve GNR-FC60 yapıları için önemsiz olduğı görölmektedir. Bu nedenle, GNR ve GNR-F ağ örneklerinde kullanılan GNR birimlerinin sayısı arttıkça, ağ yapılarının termal izotropisinin arttığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.22 : GNR / GNR-F ağ yapılarının sıcaklık değişimine bağlı termal iletim performansları.

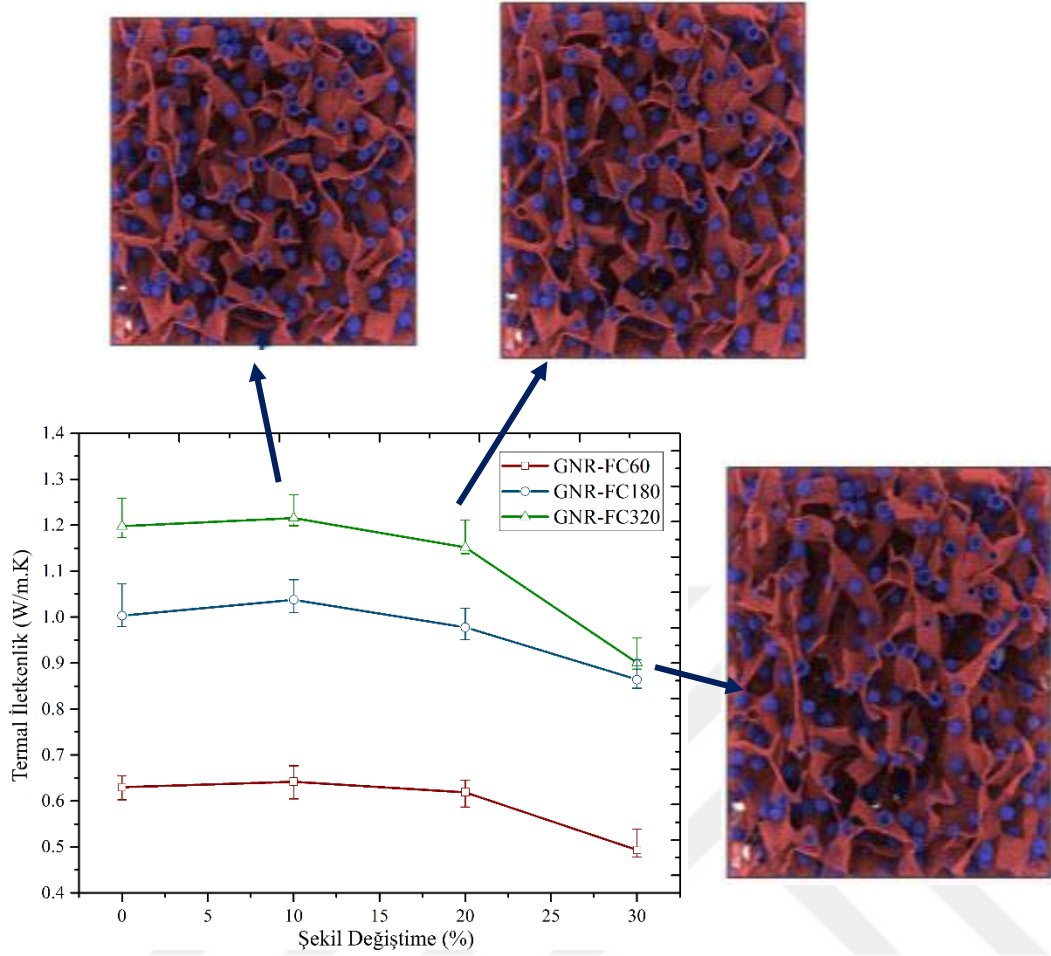
Yapılan bu analizlerin yanı sıra, sıcaklık değişiminin yapıların ısı iletkenliği üzerindeki etkilerini incelemek için dört farklı sıcaklık değerinde (100K, 300K, 500K ve 700K) ısı iletkenlik katsayıları hesaplanmıştır. Şekil 4.22, GNR60 ve GNR180 ağ yapıları ve bunların fullerenli haller için TC değerlerinin sıcaklık değişimine bağlı varyasyonlarını göstermektedir. Buna grafiğe göre, sıcaklığın 100 K'dan 700 K'ya yükselmesiyle tüm numunelerin TC değerlerinin bir miktar arttığı gözlenmektedir. Bu artış, GNR/GNR-F üniteleri arasında yüksek sıcaklıklarda kovalent bağların oluşmasıyla açıklanabilir. Çünkü bağ oluşumu ağ yapısı boyunca ısı akış yolunu arttırmaktadır.

Ayrıca, çekme gerilmesine maruz kalan ağ yapılarının termal iletkenlik performansları da incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.23'de paylaşılmıştır. Hem GNR hem de GNR-F yapıları için, termal iletkenliğin başlangıçta yaklaşık % 10 şekil değiştirme değerine kadar yükseldiği ve ardından tüm yapılar için azalmaya başladığı görülmektedir. % 10 gerilme durumuna kadar gözlenen artış, başlangıçta kavisli olarak bulunan GNR/GNR-F ünitelerinin yükleme doğrultusu (ısı akış doğrultusu) boyunca yapıda kayda değer bir kopma olmadan düzleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu zorlanma durumundan sonra, bağlardaki kopmalar daha belirgin olduğundan (bakınız Çizelge 4.3), termal iletkenlik değerleri düşmeye başlamaktadır.



Şekil 4.23 : Çekme yüküne bağlı olarak GNR ağ örneklerinin termal iletken performansındaki değişim.

Deformasyon ilerledikçe, %20 şekil değiştirme değerinden sonra lokal GNR birimlerindeki kopmaların daha hızlı gerçekleşmesi nedeni ile termal iletkenlik değerlerinin daha hızlı azaldığı fark edilebilir. Isıl iletkenlik değerlerindeki azalma hızları ile örneklerin mekanik dayanımları arasında güçlü bir ilişki vardır [TCM-46]. Buna göre, yüksek mekanik dayanıma sahip yapılarda, mekanik deformasyona bağlı ısı iletkenlik performansındaki azalma, hızlı lokal kopmaya daha duyarlı olan yapılara kıyasla daha düşüktür. Bu nedenle, en az mekanik dayanıma sahip olan GNR320 ve GNR-FC320 yapılarının TC değerlerindeki azalma diğer yapılara kıyasla daha önemli ölçüdedir [353].



Şekil 4.24 : Çekme yüküne bağlı olarak GNR-F ağ örneklerinin termal iletken performansındaki değişim.

Çizelge 4.3 : Farklı zorlanma durumlarında numunelerdeki kopmuş bağların sayısı.

Yapılar	Kopan bağ sayıları		
	% 0-10 şekil değiştirme	% 10-20 şekil değiştirme	% 20-30 şekil değiştirme
GNR60	632	33896	49292
GNR180	1210	29416	34292
GNR320	616	25404	35466
GNR-FC60	1810	54856	68584
GNR-FC180	2382	52926	53248
GNR-FC320	1248	48958	54930

GNR/GNR-F ağ yapılarının ısı iletkenlik performansını objektif olarak ortaya çıkarmak için, yapıların yoğunluğu ile normalize edilmiş diğer köpük benzeri karbon temelli nanomalzemelerin TC değerleri (Kd) Çizelge 4.4'de listelenmiştir. Bu çalışmada önerilen GNR/GNR-F nanoyapıları, listelenen diğer bir çok ağ

malzemelerine kıyasla üstün iletken performansa sahipken, Graphene Aerogels (GA) ile karşılaştırılabilir TC değerlerine sahip olduğu görülmektedir [110, 354]. Bu nedenle, GNR / GNR-F ağ nanoyapıları, ultra-düşük yoğunlukları ile birlikte yüksek bir termal iletkenlik performansı sunmaktadırlar.

Çizelge 4.4 : GNR / GNR-F nanoyapılarının diğer karbon bazlı nanomalzemeler ile ısı iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması.

Yapılar	Hesaplama Yöntemi	Yoğunluk (mg/cm ³)	Termal iletkenlik (W/m. K)	Kd 10-2 (W.cm ² /g. K)
GNR Ağ yapısı	Sayısal (RNEMD)	130-143	1.12-1.46	7.8-11.2
GNR-F Ağ yapısı	Sayısal (RNEMD)	187-199	0.62-0.98	3.3-4.9
Grafen Aerojel [354]	Deneyisel	37-227	0.10-2.183	2.7-9.6
KNT Buckypaper [355]	Deneyisel	260-420	0.7-1.7	2.7-4.1
3D KNT Ağ yapısı [98]	Deneyisel	11	0.02	1.82
PANI/3D KNT Ağ yapısı [98]	Deneyisel	800	0.29	0.36

GNR-F ağ yapılarına benzer şekilde, literatürde Lv ve diğ. [356] plastik deformasyona uğramadan yüksek sıkıştırma seviyelerine direnç gösterebilen grafen ve CNT'lerden oluşan Gr/CNT aerojel yapısını önermiş ve Gr/CNT yapısının, grafen aerogellere kıyasla daha yüksek sıkıştırma mukavemeti sağladığını ifade etmişlerdir. Lv ve diğ. ayrıca, sıkıştırma altında Gr / CNT aerojel yapısının termal iletkenlik değerinin, yüksek sıkıştırılabilirlikleri nedeniyle yoğunluk arttıkça arttığını da belirtmişlerdir. GNR/GNR-F ağ yapılarının mekanik davranışı üzerine yapılan çalışmalar dikkate alındığında [353], GNR-F ağlarında yer alan fullerenerin yapıların sıkıştırma mukavemeti üzerinde olumlu bir etkisinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, GNR-F ağlarının ısı iletkenlik değerlerinin sıkıştırma altında arttırılabileceği tahmin edilmektedir.

4.4 Sonuçlar

Özet olarak, bu çalışma, grafen nanoribonlar üzerine fullerenerin kovalent olarak bağlandığı ağ yapılı nanomimariye sahip yeni bir gözenekli yapının hesaplamalı

tasarımı ile mekanik ve termal iletkenlik performansı üzerine yapılan sayısal bir araştırmayı sunmaktadır. Bu kapsamda, ilk olarak yapıların termodinamik kararlılığı incelenmiş ve ardından MD simülasyonları ile çekme ve basma analizleri gerçekleştirilmiştir. Gerilme analizleri sonuçlarına göre, nihai mukavemet değerlerinden sonra yapılar ligament grupları halinde kademeli olarak kopmakta ve sünek bir davranış sergilemektedir. Ayrıca, beklenmedik bir şekilde, GNR'lere kovalent olarak bağlanan fullerenerlerin, ağ yapılı numunelerin gerilme davranışını arttırdığı bulunmuştur. Bu bağlamda, C60 fullerene örneklerin daha fazla sayıda fullerene içermeleri nedeniyle hem sıkıştırma hem de çekme yükleri için en yüksek mekanik performansa sahip olduğu gösterilmiştir. Mekanik performansı ve son derece hafifliği göz önüne alındığında, önerilen nanoyapısal malzeme sistemi, özellikle havacılık ve savunma uygulamaları için önemli avantajlar sağlayabilir.

Bunların yanı sıra termal analiz sonuçları, fullerene yapıların fullere yapıya kıyasla daha düşük TC değerlerine sahip olduğu göstermiştir. TC değerlerindeki azalma, birim GNR ve GNR-F ünitelerinde, ağ yapılarına kıyasla önemli ölçüde daha yüksektir, çünkü ağ yapılarında GNR'ler arasındaki bağ oluşumu, fullerenerin olumsuz etkilerini azaltmaktadır. Ayrıca, sıcaklık arttıkça, ısı iletkenliğinin azalan bir oranda arttığı gözlenmiştir. Buna göre sıcaklık değişiminin yapıların ısı iletkenlik değerleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu ifade edilebilir. Bunlara ek olarak, çekme gerilmesine maruz bırakılan numunelerin termal iletkenlik performanslarının, başlangıçta kavisli olarak bulunan GNR ünitelerinin düzlemesine ve ısı akışı (yükleme) yönü boyunca yönlendirilmesine bağlı olarak kritik bir gerilme değerine (%10) kadar arttığı gözlemlenmiştir. Bu kritik zorlanma durumundan sonra, ağ yapılarındaki lokal kopmalar nedeniyle TC değerleri azalmaktadır. Bir diğer önemli bulgu ise, yapıların gerilme dayanımları ile TC değerleri arasında anlamlı bir ilişki olduğudur. Nanoyapılı ağ malzemesinin ısı iletkenlik performansının literatürdeki diğer benzer malzemelerle karşılaştırılmasının bir sonucu olarak, önerilen karbon bazlı hibrit nanoyapı, ultra hafifliği ve yüksek tokluğu ile birlikte olağanüstü ısı iletkenlik performansı sayesinde termal uygulamalar için ilgi çekici bir nanomalzeme olduğu ifade edilebilir. Ayrıca, pratik uygulamalar için önerilen tüm yapıların yaklaşık olarak izotropik bir termal iletkenlik davranışı sergilendiği de belirtilmelidir. Mekanik ve termal uygulamalara ek olarak, önerilen nano gözenekli yapıların çok geniş çok özel yüzeyleri nedeniyle hidrojen depolama uygulamaları için ideal adaylar olduğu düşünülebilir.

5. G-CNT-F YAPILARININ MODELLENMESİ VE ANALİZİ

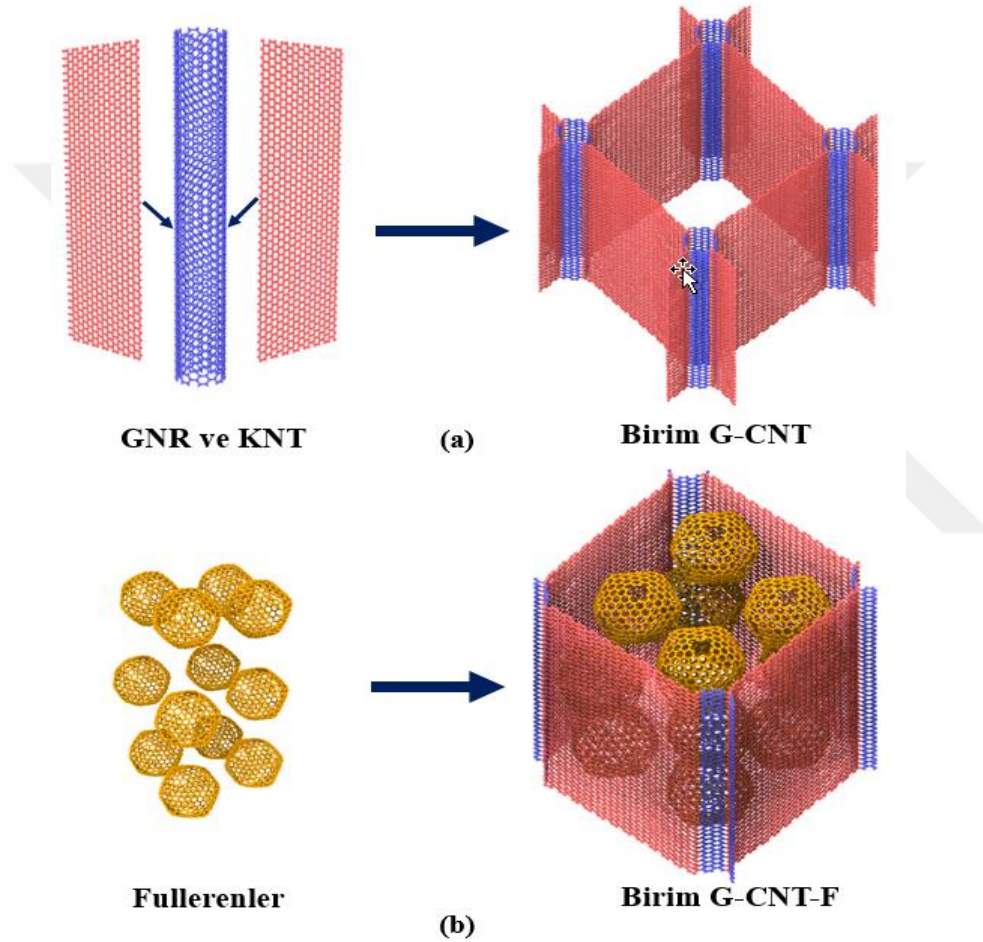
Tezin bu bölümünde, yine karbon temelli yapıların farklı konfigürasyonda bir araya getirilmesi ile yeni bir hibrid yapı oluşturmak amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, üç farklı geometrik desende (kare, altıgen, baklava dilimi) konumlandırılan KNT birimleri etrafına grafen nanoribonların ısıtılma işlemi ile bağlanması ile elde edilen yeni gözenekli grafen-karbon nanotüp (G-CNT) hibrid yapılarının tasarım ve analizi MD simülasyonları ile sunulmaktadır. Bu motivasyonla, ilk olarak nanoyapıların termodinamik fizibilitesi incelendikten sonra, farklı nano-mimarideki yapıların mekanik ve termal özellikleri klasik MD simülasyonları ile incelenmektedir. Burada yine yapıların termal iletim değerlerinin hesaplanması için RNEMD yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca, G-CNT yapılarının basma dayanımını ve enerji emme kapasitesini arttırmak için fullerenler hücreler içinde doldurucu birimler olarak kullanılmıştır. Simülasyon analizleri ile önerilen G-CNT yapılarının, KNT'lerin ve grafen nanoribonların farklı geometrik dizilimlerine ve fulleren dolgu malzemelerine bağlı olarak termal ve mekanik özellikleri değiştirilebilen üstün yapılar oldukları gösterilmeye çalışılmıştır. Bu yapıların, ısı iletkenliğinin ve mekanik dayanımlarının kontrol edilebilirliği ve ultra hafiflikleri ile birlikte farklı uygulama alanları için umut verici yapılar olacağı düşünülmektedir.

5.1 Atomik Modelleme ve Simülasyon Detayları

5.1.1 Atomik modellerin oluşturulması

Mekanik ve termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, karbon nano-yapıların (KNT, grafen gibi) farklı geometrik (kare, altıgen ve baklava dilimi) dizilimde bir araya getirilmesiyle fullerenli ve fullerensiz olmak üzere 6 ayrı atomistik model oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modellerde fullerensiz yapılar G-CNT olarak adlandırılırken, fullerenli yapılar G-CNT-F olarak adlandırılmışlardır. Bu hibrid yapıların atomik modellerinin oluşturulması 3 ana aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, grafen tabakalarının (G), karbon nanotüplerin (CNT) ve fullerenlerin (F) ayrı ayrı oluşturulması gerçekleştirilir. Şekil 5.1'de görüleceği üzere, ikinci aşamada, G

birimleri ile KNT yapıları istenen geometrik düzende konumlandırılır ve aralarında ısıtılma kaynaqlama işlemi ile kovalent bağ oluşumu gerçekleştirilerek nihai G-CNT yapıları elde edilir. Bir sonraki aşamada ise, fullerenler üzerinde bazı deformasyonlar oluşturularak grafen ve KNT yapılarının boşluk bölgelerinde rassal olarak konumlandırılır. Ardından fullerenlerin ısıtılma kaynaqlama işlemi ile grafenlerle ve birbirleri ile kovalent olarak bağlanması sağlanır. Böylelikle nihai G-CNT-F yapıları elde edilmiş olur. Şekil 5.2, çalışmada üretilen numunelerin atomistik modellerini göstermektedir.



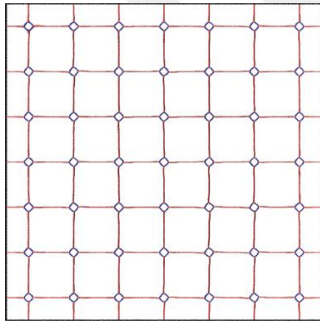
Şekil 5.1 : Atomistik modelleme süreci a) GNR ve KNT birimlerinin birleşmesi b) G-CNT birimine fulleren eklenmesi.

Model oluşturma sürecinin ilk aşamasında, yapıya ait atomik koordinatlar yardımcı (Matlab, Visual Molecular Dynamics (VMD) gibi) programlar vasıtası ile ayrı ayrı oluşturulmuştur. Bu nano yapıları inşa etmek için, 10 nm uzunluk ve 1.084nm çapa sahip (8,8) koltuk tipi (armchair) karbon nanotüpleri ile 5nm genişlik ve 10nm uzunluğa sahip zigzag grafenler oluşturulmuştur. Fullerenli G-CNT-F yapıları için ise C540 fullerenleri kullanılmıştır. Kullanılan KNT, GNR ve fullerenlerin sayıları

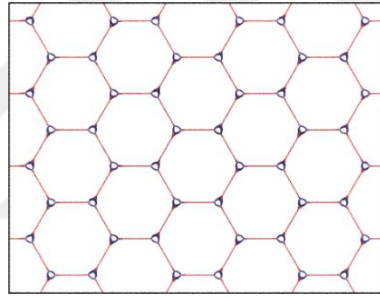
Çizelge 5.1'de verilmiştir. Kare desenli modelde (S-G-CNT), dört adet GNR her KNT'nin etrafına dik olarak konumlandırılmıştır, altıgen dizilimli modelde ise (H-G-CNT) her bir KNT ünitesinin etrafına 120° açı ile üç adet GNR yerleştirilir. S-G-CNT'ye benzer şekilde, elmas modelindeki (D-G-CNT) her bir KNT birimi için dört grafen kullanılır. Bununla birlikte, D-G-CNT modelinde, ardışık iki GNR çifti arasındaki iki açı değeri sırası ile 60° ve 120° 'dir.

Çizelge 5.1 : Yapıda yer alan grafen, KNT ve fulleren sayıları.

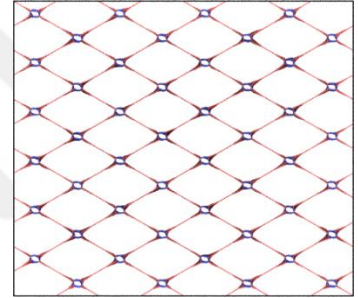
Hibrit Yapılar	Grafen Sayısı	KNT Sayısı	Fulleren Sayısı
S-G-CNT	98	49	588
H-G-CNT	72	48	576
D-G-CNT	96	48	576



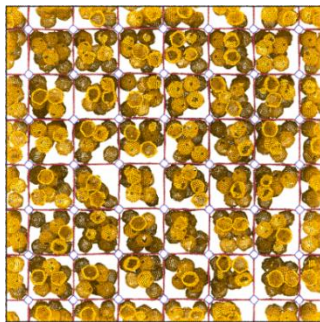
S-G-CNT



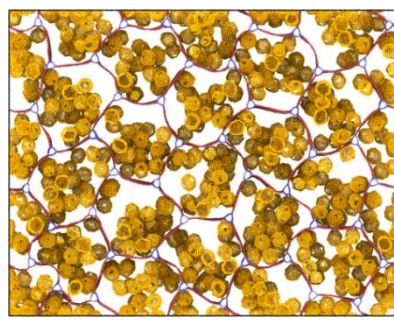
H-G-CNT



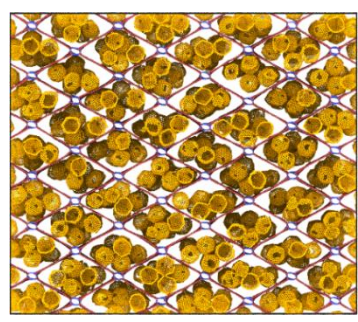
D-G-CNT



S-G-CNT-F



H-G-CNT-F



D-G-CNT-F

Şekil 5.2 : Nihai G-CNT ve G-CNT-F yapıları.

5.1.2 Simülasyon parametreleri

Atomların modellenmesi ve sonrasında mekanik ve termal testlerin tamamı, açık kaynaklı bir kod olan LAMMPS (Büyük Ölçekli Atomik / Moleküler Kütle Paralel

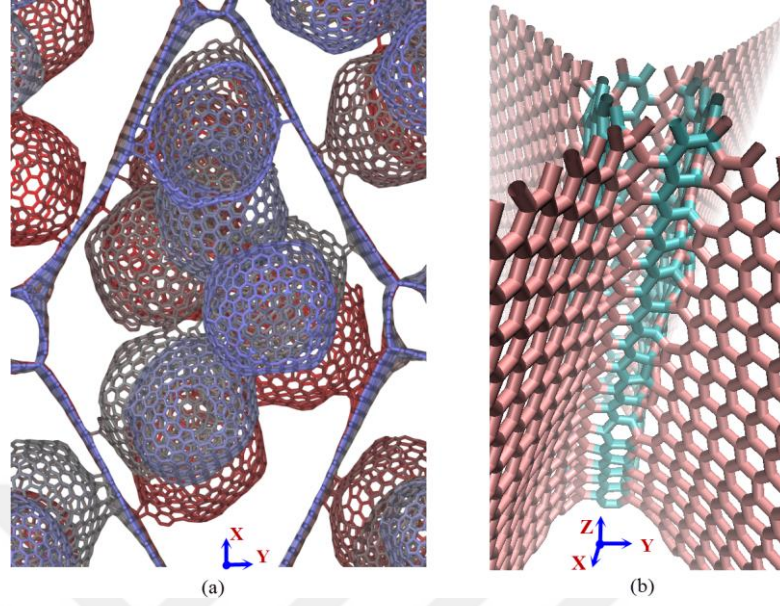
Simülatör) kullanılarak klasik MD simülasyonları ile yapılmıştır [332]. Karbon atomları arasındaki etkileşimler, Brenner ve arkadaşları tarafından geliştirilen REBO potansiyeline ek olarak burulma ve LJ etkileşimlerini de içeren bir Tersoff tarzı bağ dizilim potansiyeli olan AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) potansiyeli kullanılarak tanımlanır. [317, 357]. AIREBO'nun kullanılmasıyla, kopma ve bağ oluşumu simüle edilebilir, bu da karbon bazlı nano yapılar arasındaki bağlantı oluşumlarını araştırmayı sağlayan dinamik bir sistem topolojisi sunmaktadır [358]. Yapılan tüm simülasyonlarda, zaman adımı 1 fs olarak alınmış ve her yönde periyodik sınır koşulları uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

5.1.2.1 Isıl kaynak işlemi

Isıl kaynaklama işlemi, karbon tabanlı yapılar arasında kovalent bağ oluşumunu sağlamak için literatürde yer alan çeşitli stratejilerden biridir [27]. Bu yöntemde, karbon yapıları arasındaki kovalent bağlar, kaynaşma noktalarının yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığı tavlama işlemi ile oluşturulur. Literatürde [317], KNT'ler için uygulanabilir olduğu bildirilen ısı kaynağı prosedürü için referans sıcaklık değerlerinden (2500-3500 K) daha düşük sıcaklık ve sürelerde bağ oluşumunu sağlamak amacıyla, kovalent bağların oluşturulması gereken füzyon bölgelerindeki atomlar sarkan bağlar oluşturmak için yapay olarak silinebilir. Bu bağlamda, KNT'lerin yan duvarlarındaki atomlar, KNT ve grafen katmanlarının serbest kenarları arasında kovalent bağ oluşumunu teşvik eden sarkan bağlar oluşturmak üzere silinir. Daha sonra, GNR'lerin ve KNT'lerin ısı kaynağı için MD simülasyon prosedürü aşağıdaki şekilde uygulanır: Örnekler oda sıcaklığında (300 K) 50 pikosaniye (ps) için termal olarak dengelendikten sonra, sıcaklık her 10 ps'de bir 300K artırılarak kademeli olarak 1200 K'a yükseltilir ve bu sıcaklıkta 60 ps tutulur. Ardından, yapılar her 10 ps'de bir olmak üzere yavaş yavaş 300K'a soğutulur ve nihai modeller 40 ps boyunca oda sıcaklığında dengelenir. Bunların yanı sıra, sistemin termal stabilitesini sağlamak için istatistiksel topluluk olarak Nosé-Hover termostadı ve kanonik topluluk (NVT) sisteme tanımlanmıştır [353]. Isı kaynak işleminin sonunda GNR ve KNT'ler arasında oluşan bağlanma konfigürasyonları Şekil 5.3b'de gösterilmektedir.

G-CNT-F yapıları oluşturulurken de benzer ısı kaynaklama işlemi gerçekleştirilir. G-CNT yapılarının boşluk bölgelerine belirli sayıda fulleren rassal olarak yerleştirildikten sonra gerek grafen tabakaları ile fullerenler arasında gerekse de

fullerenlerin kendi arasında kovalent olarak bağlantı kurmak için ısı kaynak prosedürü uygulanır.



Şekil 5.3 : Yapılar arasında oluşan bağlar; a) elmas yapısındaki grafen ve fullerenler arasında oluşan bağlar, b) grafen ve KNT arasında oluşan bağlar.

Öncelikle ortam sıcaklığı oda sıcaklığına getirilir (300 K) ve füzyondaki atomların termal olarak rahatlamasını sağlamak için 50 ps bu sıcaklıkta termalize edilir. Daha sonra sıcaklık kademeli olarak referans sıcaklığa (1200 K) yükseltilir ve kovalent bağ oluşumu için kaynak bölgesindeki atomlara enerji sağlamak adına 60 ps süre boyunca sabit tutulur. Bundan sonra, 30 ps içinde sıcaklığı 1200 K ile 300 K arasında azaltmak için kademeli soğutma yapılır. Son olarak, birleşme bölgelerindeki bağların stabilitesini incelemek için yapı 40 ps boyunca 300 K'da rahatlatılır. Termal kaynak işleminin sonunda fulleren-fulleren ve fulleren-grafen yapıları arasında oluşan bağlar, Şekil 5.3a'da gösterilmiştir.

5.1.2.2 Mekanik analizler

Mekanik testler yapılmadan önce, atomların denge konfigürasyonlarını bulmak için sistemin toplam enerjisini en aza indirmek adına enerji küçültme işlemi uygulanmıştır. Bu süreç, rahat ve istikrarlı bir denge durumuna ulaşmak için sistemden yapay kalıntı gerilmelerin kaldırılması adına yapılır. Ardından, numunelerin termodinamik stabilitesi, serbest enerji profillerinin yeterince uzun bir süre (100 ps) izlenmesi ile incelenir. Bu amaçla atomik modeller oda sıcaklığında (300 K) Nose-Hoover termostadı ve 100 ps'lik izotermal-izobarik (NPT) topluluğu kullanılarak

termal hale getirilir ve atom başına toplam enerji değeri 100 ps periyodu için izlenir. Yapıların termodinamik fizibilitesini sağladıktan sonra, periyodik sınır koşulları altında numunelerin sıcaklığı 300 K'de sabit tutularak, kanonik topluluk (NVT) entegrasyonu ile 0.001 ps^{-1} yükleme hızında çekme ve basma yükleri uygulanır. Hem basma hem de çekme yükleri için Elastik modülü (E), akma mukavemeti (σ_y) ve nihai mukavemet (σ_u) gibi birçok mekanik özellik MD simülasyonları ile elde edilen gerilme-şekil değiştirme grafikleri esas alınarak hesaplanmaktadır. Gerilme-şekil değiştirme eğrilerini oluşturmak için kullanılan atomistik gerilmeler Virial gerilme teoremi kullanılarak hesaplanmaktadır[359].

5.1.2.3 Termal analizler

Yapıların termal iletim değerlerinin hesaplanmasında ise ters denge dışı moleküler dinamik yöntemi olarak adlandırılan RNEMD yöntemi kullanılmıştır. Bu yaklaşım, numunenin merkezinden uç kısımlara doğru sabit bir ısı akısı sağlayan Muller-Plathe yöntemine dayanmaktadır [109]. Termal iletim katsayısı, numune üzerinde sıcaklık gradyanı oluşturulduktan sonra, ısı akısı ve sıcaklık gradyanı verileri kullanılarak hesaplanabilir. MD simülasyonlarında mekanik testlerde olduğu gibi C-C arasındaki etkileşimi tanımlamak için AIREBO atomlar arası potansiyeli kullanılmıştır. Her yönde sınır koşulları periyodik olarak alınmış ve simülasyon zaman adımı 1 fs olarak kullanılmıştır. İlk olarak tüm yapının sıcaklığı kanonik küme NVT termostadı ile 50ps içerisinde 300 K'e getirilmiştir. Ardından, numune eşit 50 tabakaya (slabs) ayrılır ve ilk tabaka soğuk bölge (ısı emici) 26. tabaka ise sıcak bölge olarak tanımlanır.

RNEMD yönteminde, tabakalar arasındaki sıcaklık gradyanı, sistem denge durumuna ulaştıktan sonra, Microcanonical ensemble (NVE) altında sıcak ve soğuk bölgelerdeki parçacıklar (swap) arasında kinetik enerjisinin değişimi ile elde edilir. Bu enerji değişimi, soğuk katmandaki en sıcak parçacığın kinetik enerjisi ile sıcak katmandaki en soğuk parçacığın kinetik enerjisinin farkı kadar sıcak bölgeye enerji eklenirken soğuk katmandan aynı miktarda enerjinin çıkartılması ile sağlanır. Sistemin toplam lineer momentumu ve enerjisi daima korunduğundan, ısı iletimi ile soğuktan sıcak bölgelere doğru ters bir fiziksel ısı akışı oluşturulur. Sistem 300K de dengeye geldikten sonra 500ps boyunca her 20 adımda bir olmak üzere enerji değişimi sistemde gerçekleştirilir ve bu enerji değişimi sonucunda birim ısı akısı elde edilir (denklem 4.1) [360].

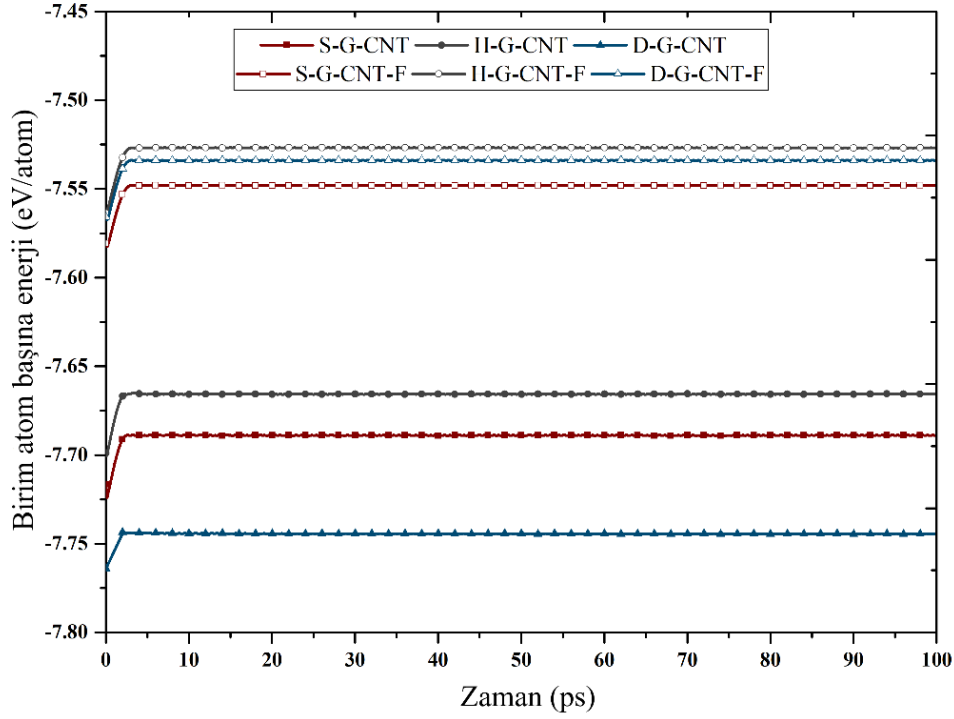
Ayrıca, numune üzerindeki sıcaklık profilinin belirlenmesi için her tabakanın ortalama sıcaklığı denklem (4.2) kullanılarak hesaplanır. Her bir tabakanın sıcaklıkları hesaplatıldıktan sonra konuma bağlı sıcaklık grafiği çizdirilebilir. Grafikteki ısı bölgelerine yakın olan bölgedeki transient değerler hariç tutularak lineer bölge dikkate alınıp sıcaklık gradyanı (dT/dx) hesaplanır. Sıcaklık gradyanının bulunması durumunda, nanoyapının iletkenliği Fourier kanunundan hesaplanabilir[347].

$$k = -\frac{J_x}{dT/dx} \quad (5.1)$$

Burada k termal iletkenlik sabitini, dT/dx ısı gradyanını, J_x ise birim ısı akısını belirtmektedir.

5.2 Yapıların Mekanik Davranışlarının İncelenmesi

Farklı geometrik dizilişlere sahip G-CNT ve G-CNT-F yapılarının atomik koordinatları oluşturulduktan sonra mekanik analizlere geçilmiştir. İlk adımda çekme analizlerine geçmeden önce nano yapıların moleküler dinamik simülasyonu ile termodinamik kararlılığı incelenmiştir. Atomik modellerin termodinamik uygulanabilirliğini göstermek için örnek modellerin ısı dengesi sürecindeki enerji profilleri takip edilerek minimum değere ulaşmış ve ulaşmışsa yeterli uzunluktaki bir zaman diliminde (100 ps) dengede kalıp kalmadığı kontrol edilmiştir. Bu çerçevede, serbest enerji profilleri, sabit sıcaklıkta (Örneğin 300 K) LAMMPS’de klasik moleküler dinamik simülasyonu ile gerçekleştirilen ısı dengeleme işlemi esnasında takip edilir. Sistemin ısı dengesi Nose-Hoover termostadı ve izotermal-izobarik topluluk istatistiği (NPT) tarafından sağlanmıştır. Modelin MD simülasyonları ile elde edilen ısı dengeleme süreçlerine ait enerji profilleri Şekil 5.4’de verilmiştir. Enerji profillerinde başlangıçta gözlemlenen dik yükseliş, sıcaklığın sıfırdan dengeleme sıcaklığı olan 300 K’ye artırılmasından dolayıdır. Bu hususta, profillerdeki tepe noktalara denk gelen zaman istasyonları, sistemin denge sıcaklığına ulaştığı zaman istasyonları ile uyumaktadır. Bu noktadan sonra sistem, termodinamik kararlılığı sınamak için yeterince uzun bir süre (örneğin 100 ps) ısı dengede tutulmuştur. Şekil 5. 4’den de görüldüğü üzere yapının zamana bağlı enerji değerleri 3-100ps lik zaman diliminde sabit kalmıştır. Yapılar görsel olarak incelendiğinde, termalizasyon sürecinde malzemenin ilk topolojik yapısını büyük oranda muhafaza ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.4 : Hibrid nano yapıların zamana bağlı enerji profilleri.

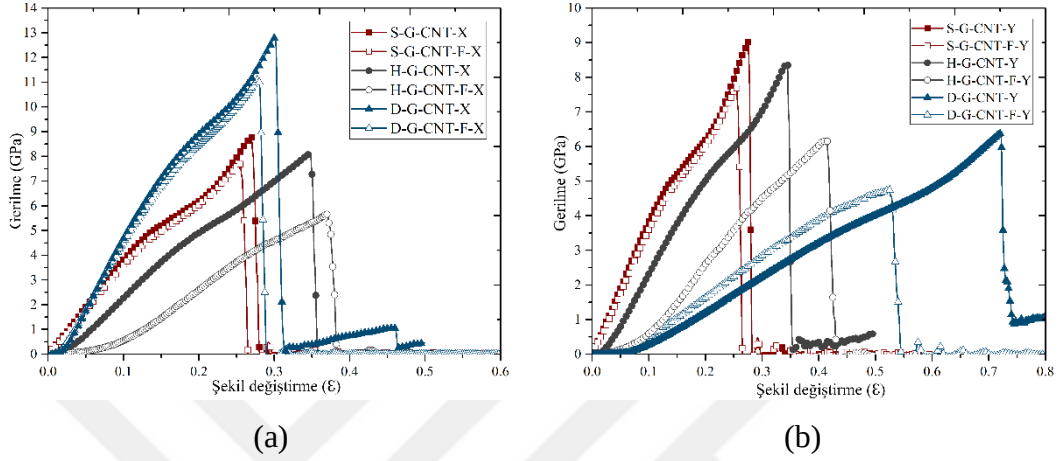
5.2.1 Çekme davranışı

Bu bölümde, bir önceki bölümde anlatıldığı üzere atomik modeli oluşturulan G-CNT ve G-CNT-F yapılarının MD simülasyonları kullanılarak farklı doğrultulardaki (x, y ve z) mekanik davranışları incelenmiş ve mekanik özellikleri bir birleri ile kıyaslanarak yorumlanmıştır.

Şekil değiştirme oranına bağlı gerilme değerleri hesaplanmış ve grafikleri çizdirilerek elastik modülü (E), akma mukavemeti (σ_y) ve nihai mukavemet (σ_u) değerleri hesaplanmıştır. Modellerin farklı atomik yoğunluk ve hacimlere sahip olmasından dolayı kıyaslamaların doğru yapılabilmesi için atom sayılarının hacimlerine oranı ile elde edilen yoğunluk katsayıları kullanılarak veriler belirli bir referans değeri (15 atom/nm^3) için normalize edilmiştir. Elde edilen değerler “referans değer/ atomik yoğunluk” ifadesi ile çarpılarak normalize edilmiş ve Şekil 5.5’te yapıların farklı doğrultularına ait gerilme-şekil değiştirme grafiklerine yer verilmiştir.

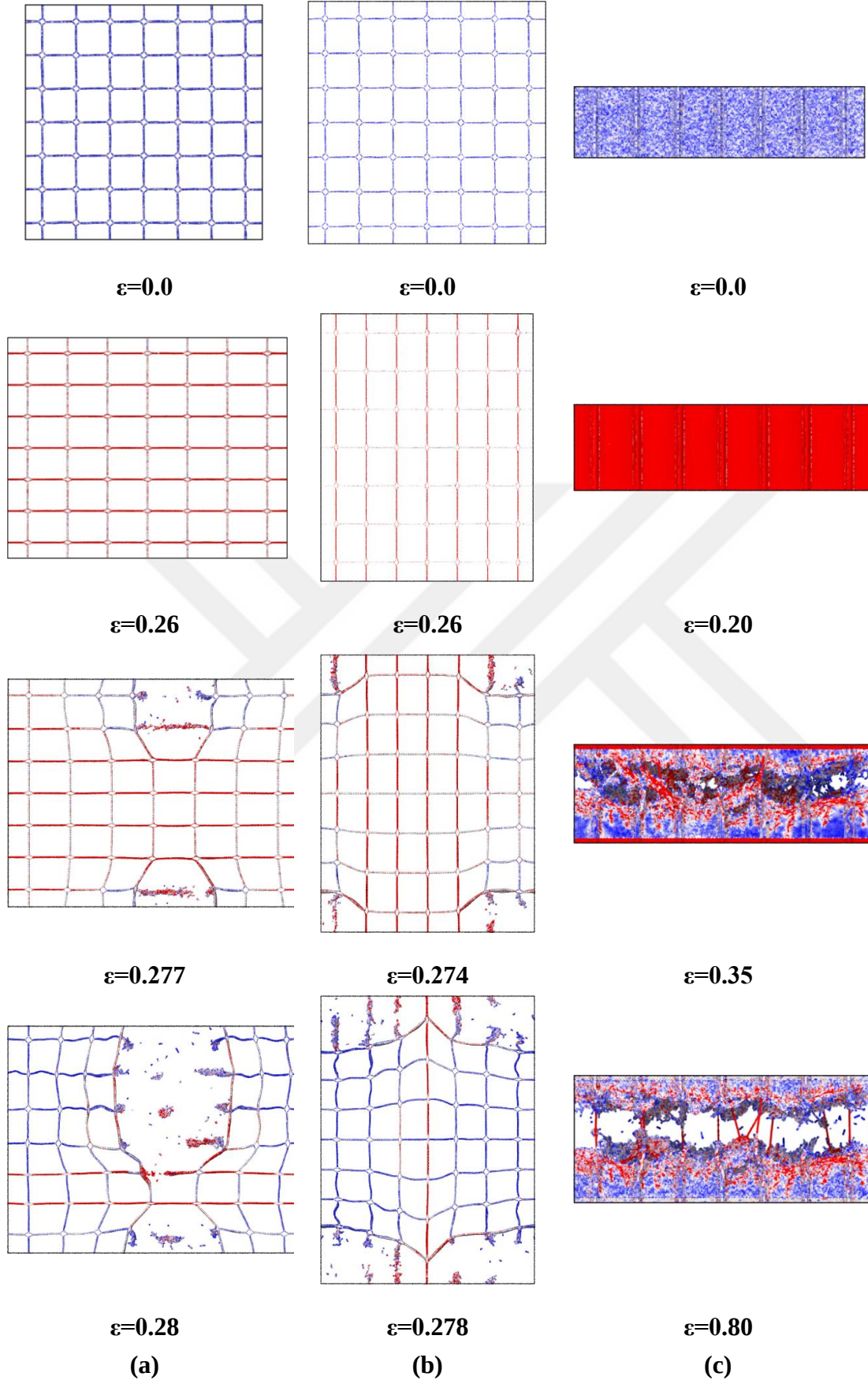
Fullerensiz yapıların x doğrultusundaki şekil değişimine bağlı gerilme değerleri incelendiğinde D-G-CNT yapısının mekanik dayanımının diğer iki modele göre daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Aynı zamanda D-G-CNT yapısı S-G-CNT yapısına göre daha sünek bir davranış sergilemektedir. H-G-CNT yapısı ise diğer

modellere göre daha düşük mekanik dayanıma sahip olmasına rağmen diğer iki modele göre daha sünek bir malzeme özelliği göstermektedir. Kare desenli G-CNT yapısı 0.28ϵ değerinde nihai mukavemet değerine ulaşmış kopmaya başlarken altıgen geometrilili dizilime sahip modelde nihai mukavemet değeri 0.36ϵ değerinde elde edilmiştir.



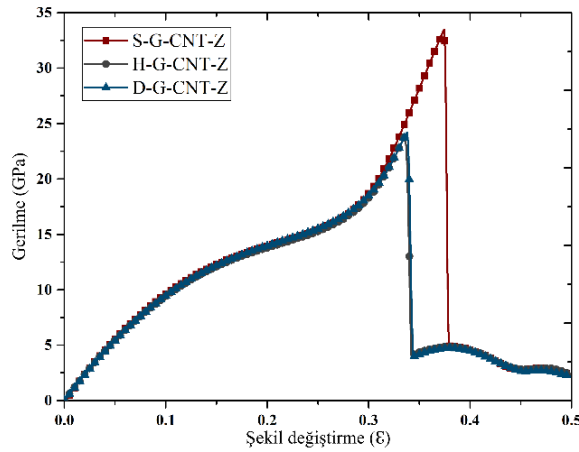
Şekil 5.5 : Fullerenli ve fullerensiz G-CNT yapılarının farklı doğrultulardaki karşılaştırmalı gerilme-şekil değiştirme eğrileri, a) x ve b) y.

Y doğrultusundaki çekme dayanımları incelendiğinde en yüksek dayanıma S-G-CNT yapısının sahip olduğu gözlemlenmektedir. Bu doğrultuda ise en düşük mekanik dayanım D-G-CNT yapısına aittir. S-G-CNT yapısından D-G-CNT yapısına doğru sırası ile nihai mukavemet değerleri azalırken süneklik artmaktadır. Yapıların kendi içerisinde doğrultularına göre çekme dayanımları incelendiğinde kare geometrilili modelin simetrik bir yapıya sahip olmasından dolayı her iki doğrultudaki mekanik dayanımları nerede ise aynı iken D-G-CNT yapısının x doğrultusundaki mekanik dayanımı y doğrultusundakine kıyasla çok daha yüksektir. Buna rağmen malzeme x doğrultusunda gevrek bir malzeme gibi davranırken y doğrultusunda daha sünek bir davranış sergilemektedir. Altıgen desenli yapının y doğrultusundaki mekanik dayanımı ise x doğrultusundakine göre nispeten daha yüksektir. Grafiklerden görüldüğü üzere, tüm modeller üç doğrultuda da akma gerilmesine (σ_y) kadar yapıdaki gerilmeler şekil değişimine bağlı olarak nerdeyse doğrusal olarak artmaktadır. Bu değerden sonra gerilmeler daha yüksek bir eğim ile artarak nihai mukavemet (σ_u) değerine ulaşmaktadır. Ardından yapıdaki şekil değişiminin artmasıyla malzemenin koptuğu ve buna bağlı olarak gerilme değerlerinin hızlıca düştüğü gözlemlenmektedir.



Şekil 5.6 : S-G-CNT yapısının (a) x, (b) y ve (c) z olmak üzere üç doğrultudaki çekme testleri altındaki deformasyon durumu.

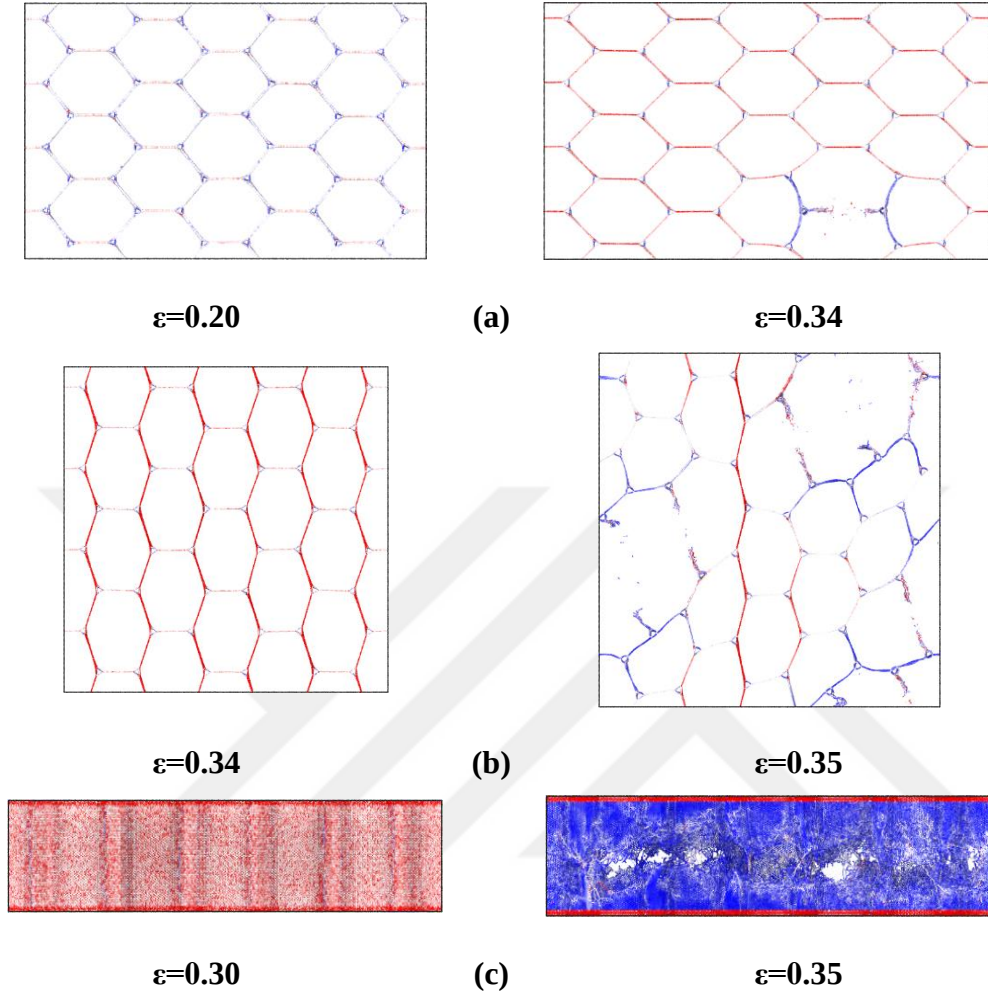
Ayrıca fullerensiz yapılarda iki ayrı lineer davranış gözlemlenmiştir. Şekil 5.6 çekme yüküne maruz S-G-CNT yapının deforme mekanizmasını göstermektedir. S-G-CNT yapısının x doğrultusundaki çekme davranışı incelendiğinde yapı üzerindeki gerilmeler 0.12 şekil değiştirme değerine kadar lineer olarak artmaktadır. Yapının x doğrultusundaki çekme davranışı incelendiğinde bu aralıkta KNT'lerin dairesel kesitlerinde büzölmeler oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. 0.12 değerinden sonra ise gerilmelerdeki artışlar azalarak devam etmektedir. 0.22 şekil değiştirme değerinden sonra ise daha sert (stiff) bir yapıya dönüşerek daha yüksek elastik modüle sahip, daha mukavementli bir yapıya dönüşmektedir. 0.28 şekil değiştirme değerinde ise yapı x doğrultusunda nihai mukavemet değerine ulaşır. Bu değerden sonra kopma gerçekleşir ve gerilme değerinde ani bir düşüş oluşur. Yapının y doğrultusundaki çekme davranışı incelendiğinde ise x-doğrultusu ile simetrik bir atomik yapıya sahip olduğundan çekme davranışı da x doğrultusuna benzerlik göstermektedir. X doğrultusundan farklı olarak bu doğrultudaki grafen şeritlerde kopma uç kısımlarda gerçekleşir.



Şekil 5.7 : G-CNT yapılarının z doğrultusundaki çekme gerilme-uzama eğrileri.

Yapının z doğrultusundaki davranışı incelendiğinde 0.06 strain değerine kadar yapıda lineer bir artış gözlemlenir. Bu değere kadar grafen ve KNT'ler üzerindeki gerilmelerin eşit düzeyde olduğu gözlemlenmiştir. 0.24 şekil değiştirme değerine kadar gerilmedeki artış azalarak devam etmektedir. 0.24 değerinden sonra gerilmelerin büyük bir çoğunluğunu KNT'ler taşımaktadır. 0.24'den 0.29 şekil değiştirme değerine kadar gerilmedeki artış artarak devam etmektedir. Bu değerden 0.37 strain değerine kadar ise ikinci lineer bölge gözlemlenir. 0.37 strain değerinde ise nihai mukavemet değerine ulaşarak grafenlerden başlamak üzere kopmalar gerçekleşir. Tüm grafen atomlarında kopma gerçekleştikten sonra yükleri KNT'ler taşımaya devam etmektedir.

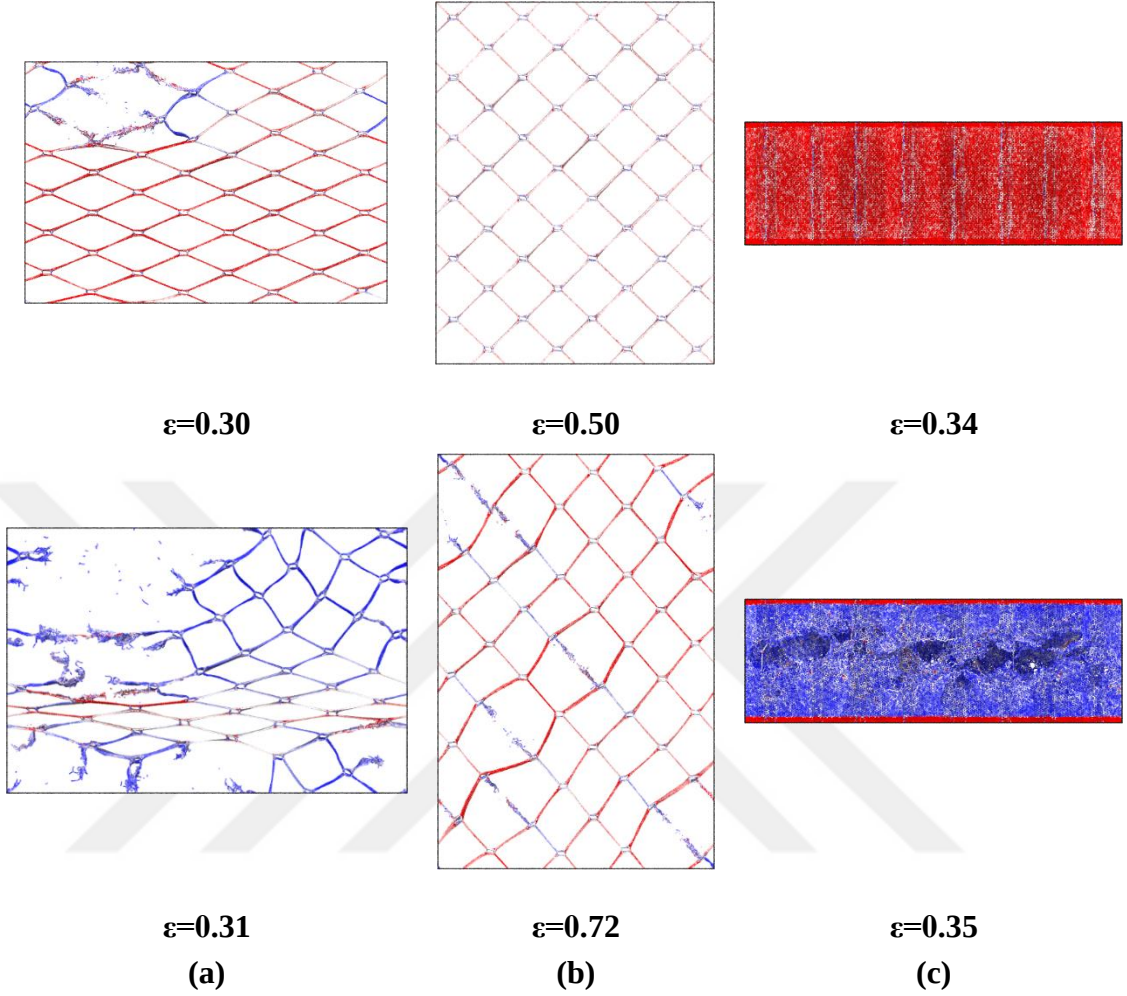
ve düşey doğrultularındaki atomlar ligamentler halinde kopmaya başlar. 0.6 strain değerinde ise yapıdaki gerilmeler nereden ise sıfırdır.



Şekil 5.8 : H-G-CNT yapısının (a) x, (b) y ve (c) z-doğrultularındaki çekme testleri altındaki deformasyon durumu.

Şekil 5.8’de verilen altıgen desene ait deformasyon durumu ile gerilme değerleri incelendiğinde x doğrultusunda, 0.16 ϵ ’a kadar birinci lineer bölge 0.30-0.34 ϵ değeri arasında ise ikinci lineer bölge gözlemlenmektedir ve 0.34 ϵ değerine kadar yapıdaki gerilmeler artmaktadır. 0.35 ϵ değerinde ise yapıda ilk kopmalar gerçekleşir. 0.36 ϵ değerinde ise yapı tamamen kopmuştur. Y doğrultusunda da yapının sergilediği davranış benzerdir. Fakat x doğrultusundaki kopmalar yatay yani çekme doğrultusundaki grafenlerden başlarken y doğrultusunda kopma düşey ile hafif açı ile dizilmiş yan duvarlardaki grafenlerden başlamaktadır. Z doğrultusunda ise kopma yine aynı strain değerinde gerçekleşirken mekanik dayanım diğer doğrultulara göre çok daha yüksektir. Bu doğrultuda da ilk kopmalar grafenlerde başlamıştır. Ardından

KNT'ler parçalar halinde kopmakta ve 0.90 ϵ değerinde ise malzeme tamamen kopmuştur.



Şekil 5.9 : D-G-CNT yapısının sırası ile x, y, z-doğrultularındaki çekme testleri altındaki görüntüsü.

Baklava dilimi desenine sahip üçüncü yapının çekme gerilmesi altındaki şekil değiştirme görüntüleride Şekil 5.9'da verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde x doğrultusunda yapı daha dayanımlı ve gevrek bir davranış sergilerken y doğrultusunda daha sünek fakat daha az dayanımlı bir davranış sergilemektedir. X doğrultusunda yapıdaki kopma grafenlerde 0.30 ϵ değerinde başlarken y doğrultusunda 0.72 ϵ değerinde ilk kopma gerçekleşir. 0.74 ϵ değerinde tamamen kopar. Malzemenin bu iki doğrultudaki mekanik davranışındaki farklılık grafen nanoribonların farklı açısallık konumunda bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Z-doğrultusunda ise diğer yapılarda da olduğu gibi mekanik dayanım diğer doğrultulara göre çok daha yüksektir.

Çizelge 5.2 : G-CNT yapılarının farklı doğrultulardaki çekme yükü altındaki mekanik özellikleri.

Mekanik Özellikler	S-G-CNT			H-G-CNT			D-G-CNT		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
Elastik Modül E (GPa)	38,08	38,08	97,13	25,82	29,01	94,15	54,95	9,56	94,65
Akma Mukavemeti (σ_y , GPa)	4,15	4,25	11,25	4,45	4,18	11,10	7,15	3,75	11,20
Nihai Mukavemet (σ_u , GPa)	8,83	9,02	33,49	8,13	8,45	23,90	12,83	6,39	24,20

Yapının üç doğrultudaki gerilme değerleri bir biri ile kıyaslandığında yapının z doğrultusundaki çekme dayanımının diğer doğrultulara kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. X ve y doğrultularındaki çekme dayanımı ise birbirlerine çok yakındır. Aynı şekilde yapısının z doğrultusundaki elastisite modülü, akma mukavemeti ve nihai mukavemet değerlerinin diğer doğrultulara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Sonuçların ve grafiklerin daha iyi yorumlanması adına, çekme testlerinden elde edilen akma mukavemeti, nihai mukavemet ve elastisite modülü değerleri Çizelge 5.2 ve 5.3'te özetlenmiştir.

Fullerenli ve fullerensiz yapıların karşılaştırmalı mekanik dayanımları incelendiğinde x doğrultusunda baklava dilimi ve kare desenli yapılarda, fullerenlerin eklenmesi ile yapıların nihai mukavemet değerlerinde kısmi düşüşler gözlemlense de akma ve elastik modülleri nerede ise aynıdır. Fakat altıgen desenli modelde ise fullerenli yapının mekanik dayanımı daha küçük gerilme değerlerine dayansa da sünekliği fullerensiz yapılara göre artmaktadır. Grafikler incelendiğinde fullerenli yapılarda fullerensizlere kıyasla daha yüksek şekil değiştirme değerlerine kadar yapıda gerilmeler oluşmamaktadır. Bunun nedeni ise fullerenlerin ağırlıklarına bağlı olarak yapıdaki grafenlerde çekme öncesindeki termalizasyon safhasında kıvrılmalar oluşmasıdır. Bu sebeple belirli bir strain değerine kadar uygulanan gerilmeler yapıdaki grafenlerin düzleşmesini sağladığından bu değerlere kadar gerilme oluşmamaktadır.

G-CNT-F yapısının G-CNT yapılarına göre sünekliğinin düşük olmasının nedeni, G-CNT birimleri aralarında yer alan fullerenlerin yatay doğrultuda açılı olarak yer alan grafenlerin belirli bir şekil değiştirme değerinden sonra düzleşmesine engel olmasıdır. H-G-CNT-F yapısında ise sünekliği artırmıştır. Bunun nedeni, fullerenlerin bağ oluşturması esnasında tüm yapının sıcaklığının yüksek sıcaklıklara çıkartılması ve

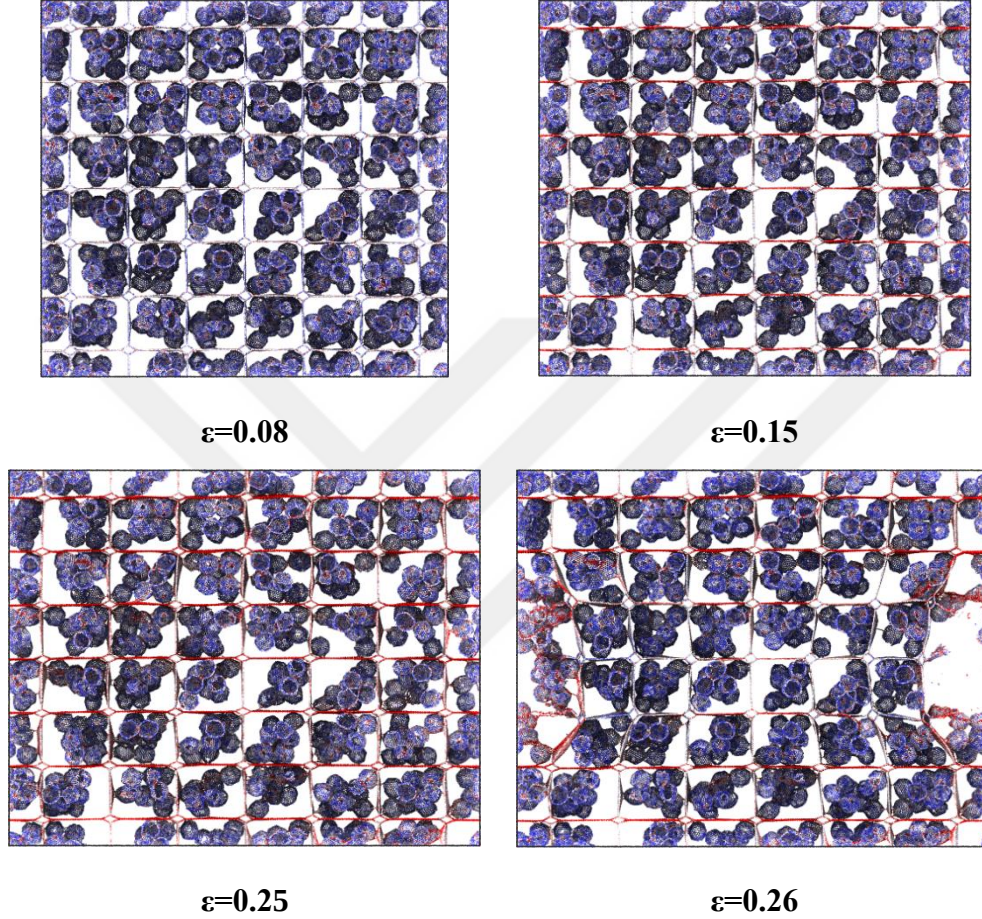
yapının geometrik dizilimine bağılı olarak grafende çekme öncesinde kıvrılmaların oluşmasıdır. Şekil 5.5.a’da da görüleceği üzere ilk yükleme durumunda yapıda 0.06ε değerine kadar gerilme oluşmaz bu sebeple kopma daha yüksek strain değerlerinde gerçekleşir. Y doğrultusunda ise x doğrultusunda olduğu gibi fullerenlerin yapıya eklenmesi ile S-G-CNT-F yapısında nihai mukavemet değerinde kısmi bir düşüş olsa da elastik modülü ve akma değerleri nerede ise birbiri ile aynıdır. Altıgen desenli modelde de x doğrultusunda olduğu gibi 0.06ε değerine kadar şekil değişimi olsa da gerilme oluşmaz bu sebeple malzeme daha düşük gerilme değerlerinde kopsa da daha yüksek süneklığe sahiptir. Bu yapının elastik modülü değerindeki azalma yüksektir. Baklava dilimi modelinde ise, yapıya fullerenlerin eklenmesi düşeyde açılı olarak yer alan fullerenlerin y doğrultusunda belirli bir değerden sonra düzleşmesine izin vermediğinden dolayı yapının sünekliliğini önemli ölçüde azaltsa da elastik modülü değerini artırmaktadır.

Çizelge 5.3 : G-CNT-F yapılarının farklı doğrultulardaki çekme yükü altındaki mekanik özellikleri.

Mekanik Özellikler	S-G-CNT-F		H-G-CNT-F		D-G-CNT-F	
	X	Y	X	Y	X	Y
Elastik Modül E (GPa)	36,73	36,75	20,24	19,28	53,39	11,02
Akma Mukavemeti (σ_y , GPa)	4,07	4,08	3,27	3,87	6,69	3,18
Nihai Mukavemet (σ_u , GPa)	7,71	7,70	5,68	6,21	11,12	4,76

Fullerenli yapılar kendi arasında kıyaslandığında ise x doğrultusunda 0.07 ε değerine kadar S-G-CNT-F modelinin gerilme değerleri D-G-CNT-F modeline göre daha yüksek olsa da bu değerden sonra D-G-CNT-F modelindeki gerilmeler daha yüksek olduğundan elastisite modülü ve nihai mukavemet değeri daha yüksektir. Y doğrultusunda ise S-G-CNT-F modelinin çekme dayanımının D-G-CNT-F modelinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Kare desenli yapı yüksek nihai mukavemet değerine ve elastik modüle sahip iken D-G-CNT-F modeli ise daha sünek bir malzeme davranışı sergileyerek daha düşük nihai mukavemet değerinde fakat çok yüksek şekil değiştirme değerlerinde kopmaktadır. H-G-CNT-F modeli ise x doğrultusunda diğer modellere göre daha düşük nihai mukavemet değerlerine sahip iken en yüksek süneklığe bu yapı sahiptir.

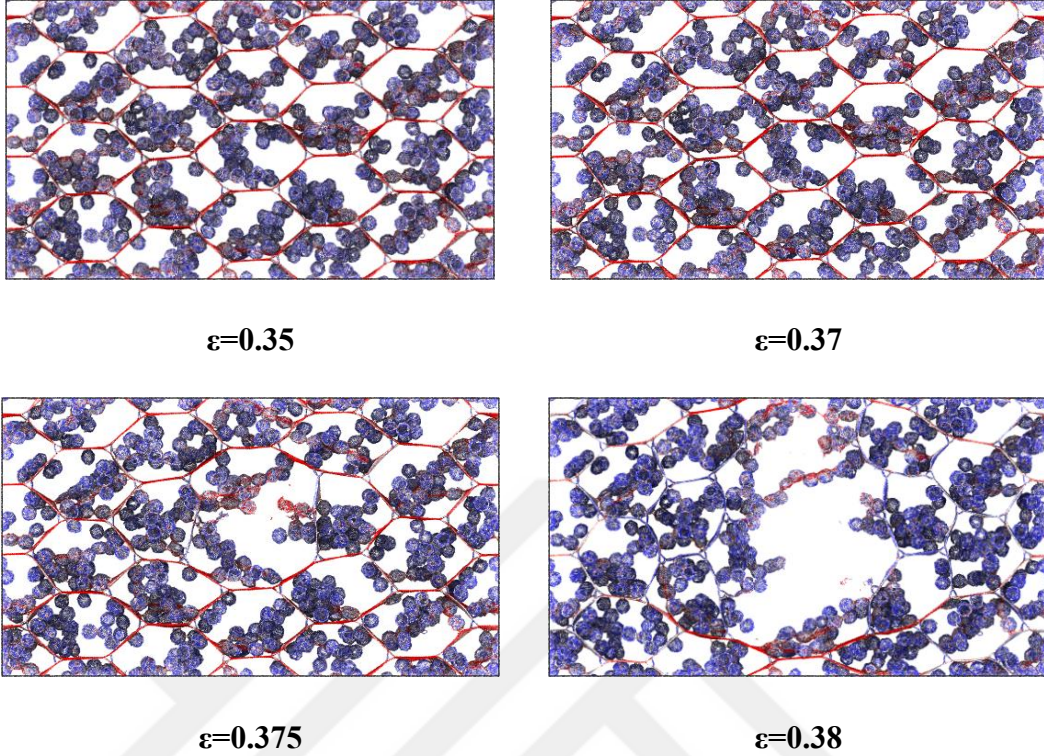
Y doğrultusunda ise H-G-CNT-F yapısı kare modele göre daha düşük nihai mukavemet değerlerine fakat yüksek süneklığe, D-G-CNT-F modeline göre ise yüksek nihai mukavemet ve elastik modüle fakat düşük süneklığe sahiptir. Yapıların çekme davranışlarının daha iyi anlaşılabilmesi için gerilme altındaki deformasyon durumları incelenmiştir.



Şekil 5.10 : S-G-CNT-F yapısının x doğrultusundaki çekme testleri altındaki deformasyon görüntüleri.

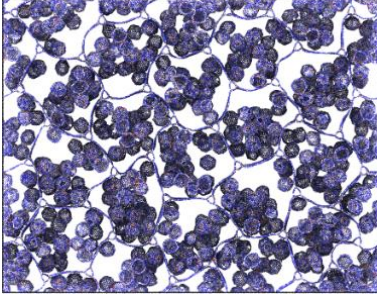
Şekil 5.10’da verilen S-G-CNT-F yapısının deformasyon görüntüleri ve gerilme-şekil değişimine eğrileri incelendiğinde gerilme değeri arttıkça yapıdaki şekil değişimine bağlı gerilme değerleri lineer olarak artmaktadır. 0.13 ε değerinden sonra gerilmeler azalan bir eğimle artmakta 0.20 ε değine ulaşıldığında ise çekme doğrultusunda yer alan grafenlerdeki gerilmeler büyük oranda artmış ve başlangıçta küresel halde bulunan KNT’ler artan gerilme ile yassılaşıp düzleşmeye başlamıştır. 0.21 ε değerinden sonra ise ikinci lineer bölge oluşur ve 0.26 ε değerine kadar grafenlerde gerilmeler artmaktadır. 0.26 ε değerine ulaşıldığında ise yapı uç kısımlara yakın bölgede yer alan grafenlerden kopmaya başlar. 0.265 ε değerinde ise tüm yapı

kopmuştur. Fullerenler üzerindeki gerilme etkisi ise çok düşüktür. Bu yapının y doğrultusundaki davranışı simetriden dolayı x doğrultusundakine benzerdir.

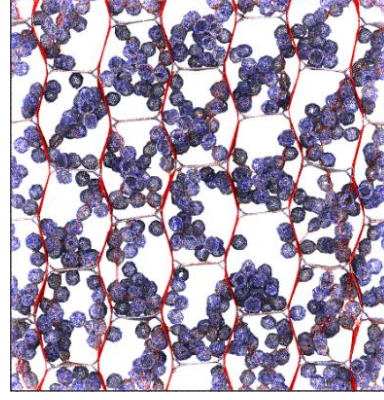


Şekil 5.11 : H-G-CNT-F yapısının x doğrultusundaki çekme testleri altındaki deformasyon görüntüleri.

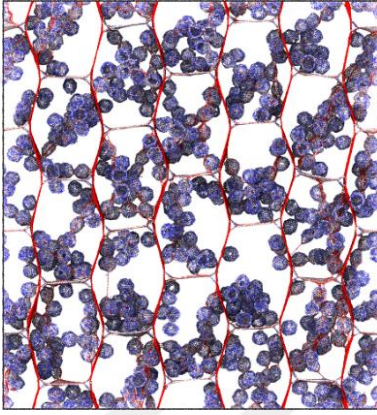
H-G-CNT-F yapısının x doğrultusundaki şekil değişimine bağlı bazı deformasyon durumları Şekil 5.11’de verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde başlangıçta yapıda yer alan grafenlerdeki kıvrılmaların düzleşmesi nedeni ile 0.05 ϵ değerinden sonra gerilmeler oluşmakta ve lineer olarak grafenlerde artmaktadır. 0.26 ϵ değerinden sonra gerilme değerlerinin eğimi azalsa da 0.375 ϵ değerine kadar artmaktadır. Bu değerde orta kısımdan başlamak üzere grafenlerde ilk kopmalar gerçekleşmektedir. 0.39 ϵ değerine kadar grafenler parça parça kopmakta, bu değerden sonra ise yapı tamamen kopmuştur. H-G-CNT-F yapısının y doğrultusundaki gerilme davranışı incelendiğinde 0.27 ϵ değerine kadar gerilmeler lineer olarak artmaktadır. Şekil 5.12’de görüleceği üzere, bu değerden sonra ise gerilme eğimi azalarak artmakta ve yapı x doğrultusuna kıyasla daha sünek davranarak 0.42 ϵ değerinden itibaren kopmaya başlamaktadır. 0.44 ϵ değerinde ise yapı tamamen kopmuştur.



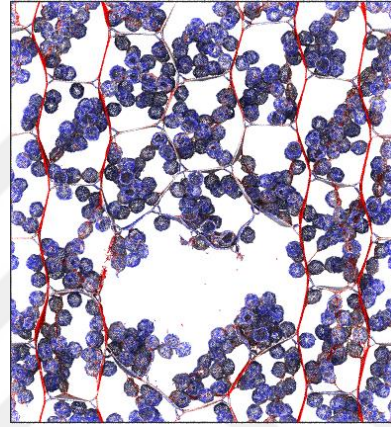
$\varepsilon=0.0$



$\varepsilon=0.35$



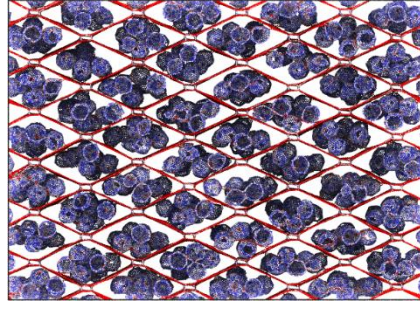
$\varepsilon=0.41$



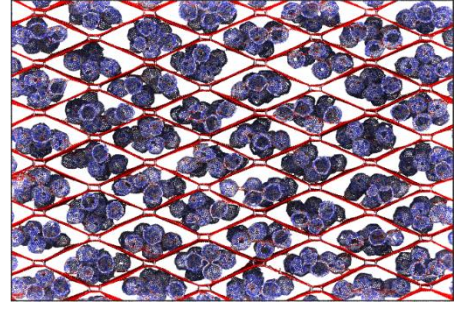
$\varepsilon=0.42$

Şekil 5.12 : H-G-CNT-F yapısının y doğrultusundaki çekme testleri altındaki deformasyon görüntüleri.

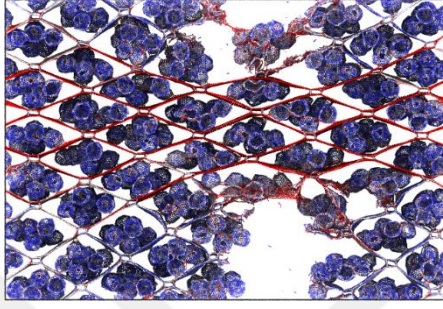
D-G-CNT-F yapısının deformasyon görüntüleri incelendiğinde x doğrultusunda altıgen modele benzer şekilde, başlangıç anında termalizasyon aşamasında oluşan titreşimler ve fullerenerin etkisinden dolayı azda olsa grafenlerde eğilmeler söz konusudur. 0.025 ε değerine kadar yapıdaki grafenler düzleştiğinden gerilme oluşmaz. Bu değerden sonra 0.16 ε değerine kadar lineer olarak gerilmeler artmaya başlar. 0.16 ε değerinden sonra gerilmeler artsa da artışın eğimi azalmaktadır. Gerilmeler arttıkça yatay ile açılı olarak konumlandırılmış grafenlerin açı değerleri azalır ve grafenler düzleşmeye başlamaktadır. Şekil 5.13'te verilen deformasyon görüntülerinde de görüleceği üzere 0.285 şekil değiştirme değerinde gerilmeler maksimum değere ulaşmakta ve ardından kopmalar başlayarak 0.29 ε değerine kadar orta kısımların haricindeki tüm grafenler kopmaktadır. Bu değerden 0.30 ε değerine kadar gerilmeleri orta kısımdaki kopmayan grafenler taşımaktadır.



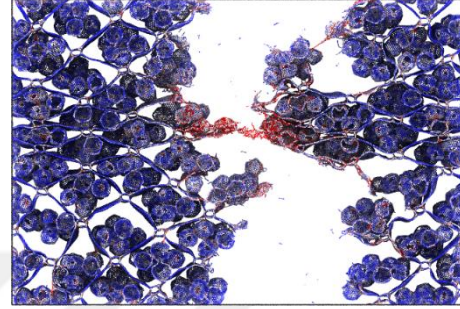
$\varepsilon=0.20$



$\varepsilon=0.28$



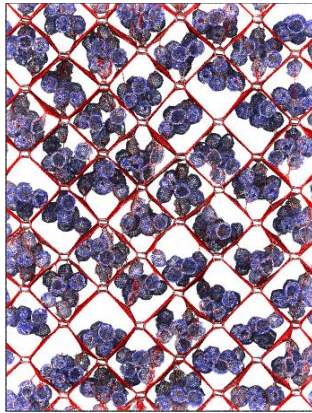
$\varepsilon=0.285$



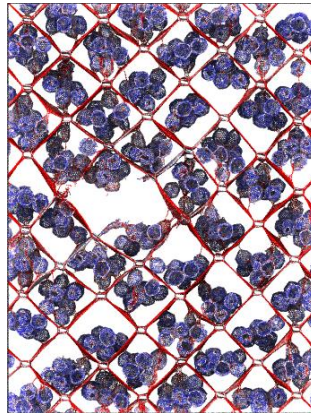
$\varepsilon=0.29$

Şekil 5.13 : D-G-CNT-F yapısının x doğrultusundaki çekme testleri altındaki deformasyon görüntüleri.

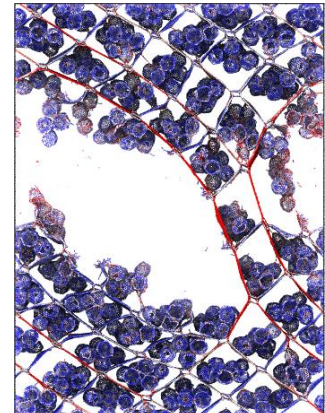
Y doğrultusunda ise başlangıç konumunda sisteme yük uygulanmasına rağmen grafendeki eğilme ve grafenlerin y doğrultusu ile yaptığı açılarının büyük olmasından dolayı 0.08ε değerine kadar nerde ise gerilme sıfırdır. 0.08ε değerinden sonra gerilmeler lineer olarak artmaktadır. 0.42ε değerine ulaşıldığında ise gerilmelerin eğimi azalarak artmaya devam etmektedir. 0.53ε değerinde orta kısımdaki grafenlerde başlamak üzere kopma gerçekleşmektedir (bakınız Şekil 5.14). 0.53ε ile 0.55ε arasında grafenler parça parça kopmakta ve 0.55ε değerine ulaşıldığında ise yapı tamamen kopmuştur.



$\varepsilon=0.51$



$\varepsilon=0.53$

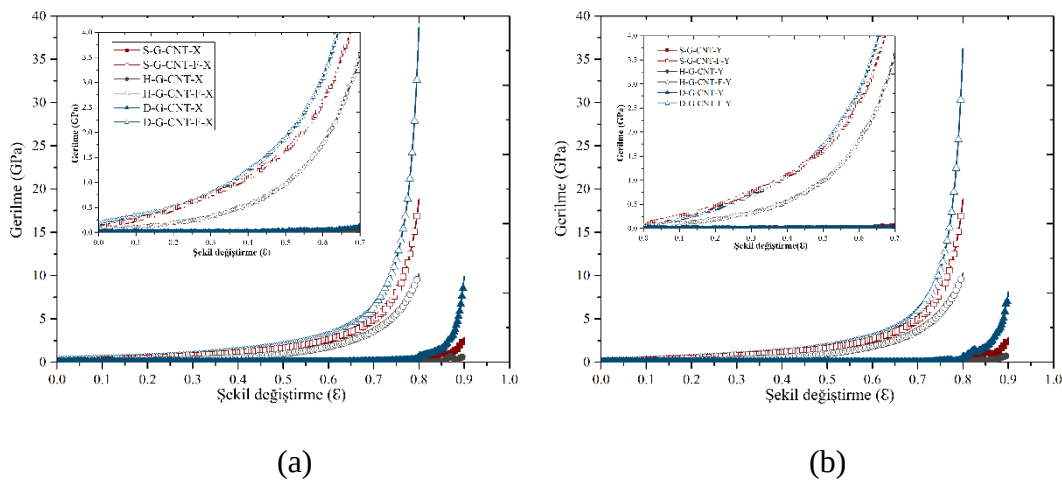


$\varepsilon=0.54$

Şekil 5.14 : D-G-CNT-F yapısının y doğrultusundaki çekme testleri altındaki deformasyon görüntüleri.

5.2.2 Basma davranışı

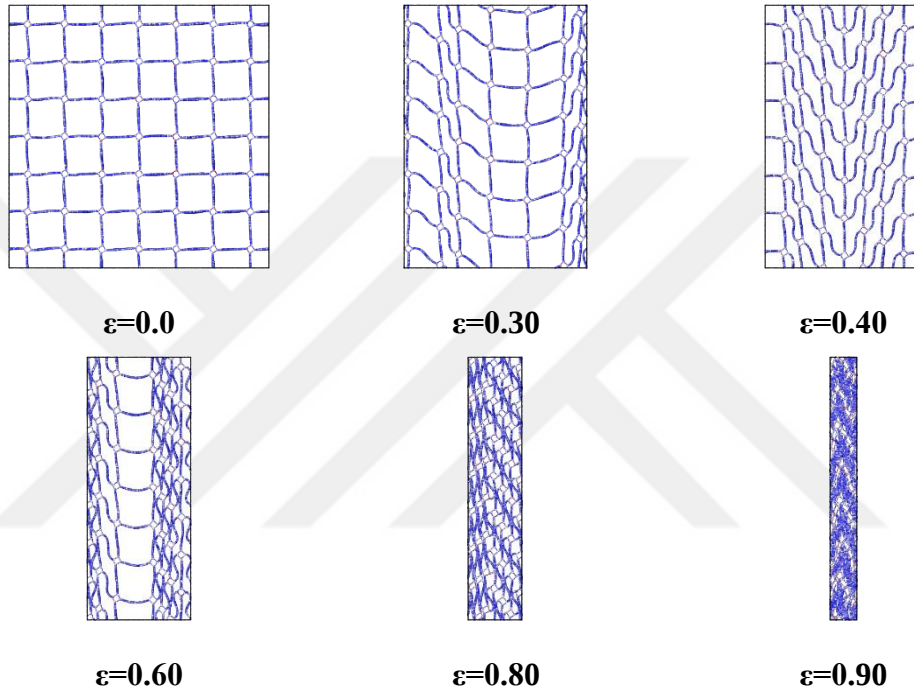
Çekme analizlerinin yanı sıra numunelerin basma analizleri de gerçekleştirilmiştir. Fullerenli ve fullerenli yapıların basma analizleri sonucunda elde edilen x ve y doğrultularındaki basma gerilmesi ve şekil değiştirme grafikleri Şekil 5.15’de verilmiştir. Fullerenli yapıların x doğrultusundaki basma davranışı incelendiğinde en yüksek basma dayanımına D-G-CNT yapısı sahip iken en düşük dayanım H-G-CNT yapısına aittir. D-G-CNT yapısında 0.67 strain değerine kadar gerilmelerin nereden ise sıfır olduğu gözlemlenmektedir. Bu kısımda gerilmelerin yok denecek kadar az olmasının nedeni, network yapının boşluklu mimarisinden kaynaklanmaktadır. Çünkü ligamentler arasındaki büyük boşlukların kapanması esnasında yapıda minimum deformasyon oluşmasına yol açan katı cisim hareketi gözlemlenir. Bu durum sırası ile 0.75 ve 0.78 ϵ şekil değişme değerine kadar kare ve altıgen desenli modelde de gözlemlenmektedir. Bu değerlerden sonra yapılar üzerindeki gerilmeler baklava dilimi ve kare modelinde 0.80 ϵ , altıgen geometriye sahip modelde ise 0.85 ϵ şekil değiştirme değerine kadar lineer olarak daha hızlı bir şekilde artmaktadır.



Şekil 5.15 : Fullerenli ve fullerenli G-CNT yapılarının (a) x ve (b) y doğrultularındaki karşılaştırmalı basma gerilme-şekil değiştirme eğrileri.

Bu lineer artıştan sonra kare ve altıgen model için 0.80 ϵ değerinde, altıgen model için ise 0.85 ila 0.87 ϵ arasında yapılarda pekleşme (work hardening) bölgesi gözlemlenirken bu değerlerden sonra ise yapıda yoğunlaşma ve sıkılaşma (densification) gözlemlenmeye başlamıştır. Y doğrultusunda ise, x doğrultusuna benzer bir davranış gözlemlenmektedir. Şekil 5.15.b’de görüleceği üzere yapıdaki boşluklardan dolayı D-G-CNT modelinde 0.72 ϵ , S-G-CNT modelinde 0.75 ϵ ve H-G-CNT modelinde ise 0.80 ϵ değerinden sonra yapıda gerilmeler oluşur.

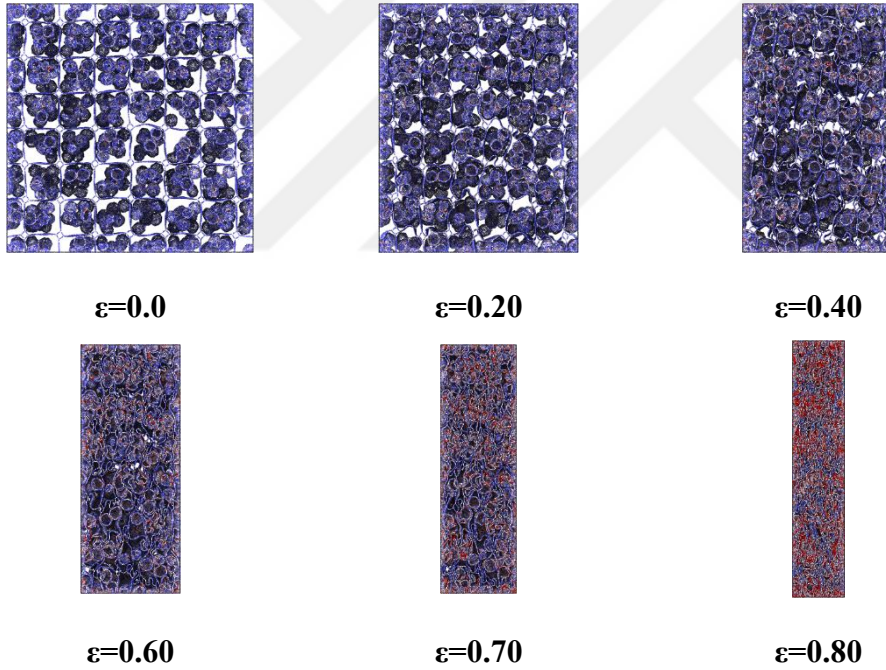
D-G-CNT modelinde 0.75ε değerine kadar lineer olarak gerilmeler artmakta 0.77 ila 0.84ε arasında ise pekleşme gerçekleşmekte 0.84ε değerinden sonra ise yapıda yoğunlaşma ve sıkılaşma gözlemlenir. Kare desenli modelde ise, 0.80ε değerine kadar lineer artış gözlenir. Pекleşme ise 0.80ε ile 0.86ε arasında gerçekleşir bu değerden sonra ise yapıdaki yoğunlaşma ve sertleşmeden dolayı gerilmeler hızlı bir şekilde artmaktadır. Altıgen modelde ise 0.86ε değerine kadar lineer artış gözlemlenir bu değerden sonra yapıda pekleşme ve yoğunlaşma söz konudur. Bu yapıların basma dayanımlarına ait örnek görüntüler Şekil 5.16'da verilmiştir.



Şekil 5.16 : S-G-CNT-F yapısının x doğrultusundaki basma testleri altındaki görüntüsü.

Sonuç olarak önerilen yapıların hücreli yapıları nedeniyle, düzlemsel basma dayanımlarının, yüksek sıkıştırma esnekliklerine rağmen çok düşük olduğu görülmüştür. Bu nedenle, yapıların basma dayanımını arttırmak için, hücreli boşluklara fullerenler eklenerek birbirleriyle ve GNR'ler ile kovalent olarak bağlanması sağlanmıştır. Fullerenli yapıların davranışları kıyaslandığında, fullerenlerin basma mukavemeti üzerinde önemli bir artış sağladığı görülmektedir. Fullerenli yapıların x ve y doğrultularındaki gerilme değerleri bir biri ile kıyaslandığında fullerenli yapılar olduğu gibi en yüksek basma dayanımı D-G-CNT-F yapısına en düşük dayanım ise H-G-CNT-F yapısına aittir. Fullerenli yapılar ilk gerilmeler 0.70ε değerinde başlarken yapıya fullerenlerin eklenmesi ile D-G-CNT-F ve S-G-

CNT-F yapıları 0.02 ϵ değerinden itibaren, H-G-CNT-F yapısı ise 0.08 ϵ değerinden itibaren yük taşımaya başlamaktadır. 0.20 ϵ değerine kadar gerilmeler lineer artmakta bu değerden sonra ise yapıda git gide sertleşme gözlenmektedir. 0.30 ϵ değerine kadar baklava ve kare dizilime sahip yapıların basma gerilmeleri birbirine çok yakın iken bu değerden sonra D-G-CNT-F yapısındaki gerilmeler daha hızlı bir şekilde artmaktadır. S-G-CNT-F yapısının x doğrultusundaki basma gerilmesi altındaki deformasyon durumları Şekil 5.17’de verilmiştir. Basma davranışının geliştirilmesi hücreleri çevreleyen GNR'ler arasında destekleyici mekanizmalar ile sağlanmıştır. Fullerenler, GNR'lerin kısmi olarak eğilmesine sebep olurken, iki komşu hücrede bulunan fullerenler, GNR'lerin aşırı eğilmesini ve burkulmasını önlemektedir. Bu nedenle, yapıların sıkıştırma sertliği belirgin şekilde geliştirilmiştir. Ayrıca yapıdaki yoğunlaşma (densification), yapıların daha yüksek yoğunlukları nedeni ile daha düşük şekil değiştirme değerlerinde gerçekleştiği görülmüştür.

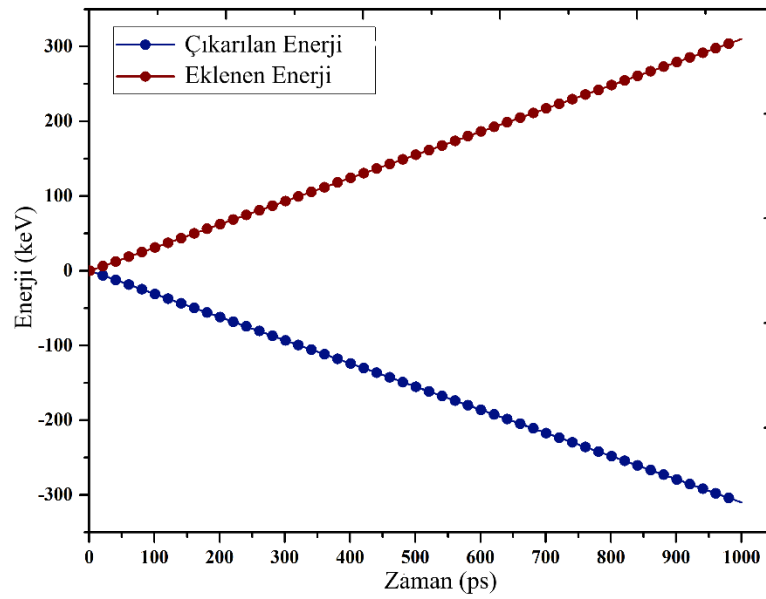


Şekil 5.17 : S-G-CNT-F yapısının x doğrultusundaki basma testleri altındaki görüntüsü.

5.3 Yapıların Termal Özelliklerinin incelenmesi

G-CNT ve G-CNT-F yapılarının termal analizleri, modelleme ve simülasyon kısmında da bahsedildiği üzere RNEMD yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde uygun enerji değişim miktarını gerçekleştirip doğru sonuçlar elde edilebilmesi için enerji değişimi sonucunda elde edilen sıcaklık gradyanının lineer bir

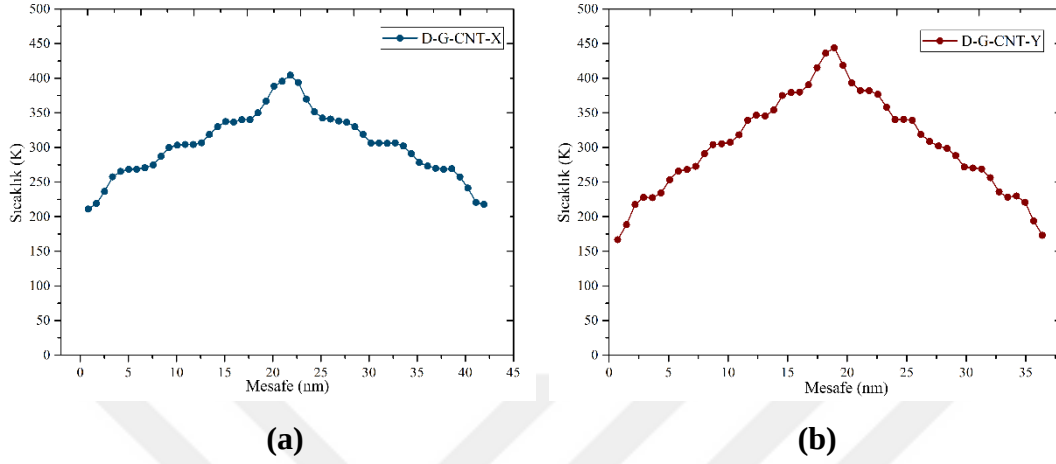
davranış göstermesi gerekmektedir [347]. Eğer yaklaşık lineer bir sıcaklık gradyanı elde edilmemişse bu durum sistemdeki enerji değişiminin çok sık yapıldığını ve elde edilen sonuçların hatalı olabileceğini ifade etmektedir. Bu sebeple, ilk olarak, simülasyonların doğruluğundan emin olunması için analiz esnasında sıcak bölgeye eklenen ve soğuk bölgeden çıkartılan toplam enerjinin zamana bağlı değişim grafiği ve enerji değişimi sonrası bu bölgeler arasında oluşan sıcaklık gradyanları incelenmiştir. Elde edilen zamana bağlı toplam enerji grafiği ve yapıların termal iletim katsayılarının hesaplanmasında elde edilen sıcaklık gradyanlarına ait örnek grafikler sırasıyla şekil 5.18 ve 5.19’da verilmiştir.



Şekil 5.18 : Sıcak bölgeye eklenen ve soğuk bölgeden çıkarılan enerji değerleri (D-G-CNT-F).

Şekil 5.18’ de görüleceği üzere sıcak bölgeye eklenen ve soğuk bölgeden çıkartılan toplam enerji değerleri birbirine eşit ve zamana bağlı olarak lineer bir şekilde artmaktadır. Bu durum sistemdeki enerji değişiminin düzenli olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. NVE topluluğu ile uygulanan ısı akısı (j_x), grafikteki enerji eğrisinin eğimine bağlı olarak hesaplanabilir. Yapıların enerji değişim sonrasındaki sıcaklık dağılımları incelendiğinde, x ve y doğrultularında soğuk ve sıcak bölgelere yakın olan kısımların dışında kalan bölgelerde sıcaklık dağılımı lineer fakat kademeli olarak değişmektedir. Sıcaklık dağılımlarının lineer olması uygulanan enerji değişim sıklığının istenilen düzeyde olduğunu ve yapılan simülasyonların doğruluğunu ifade etmektedir. Bu doğrultularda sıcaklık dağılımlarının kademeli olarak artması ise yapıda yer alan grafen ve KNT’lerin geometrik dizilimleri ve birimler arasındaki

boşluklardan dolayı her bir dilimde yer alan atom sayılarının kademeli olarak artıp azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Z doğrultusunda ise her bir dilimde yer alan atom sayıları hemen hemen birbirlerine eşit olduğundan diğer doğrultulara kıyasla daha düzgün bir sıcaklık gradyanı elde edilmiştir.

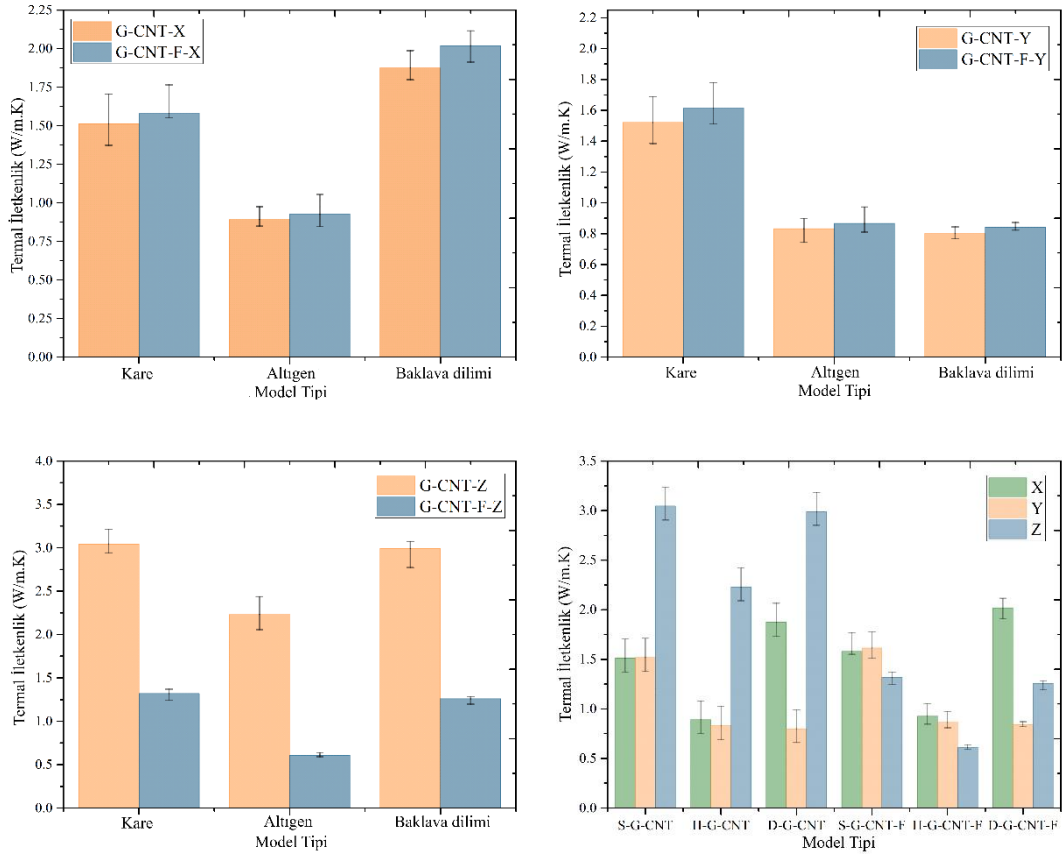


Şekil 5.19 : Oda sıcaklığında RNEMD yöntemi ile elde edilen yapılara ait tipik sıcaklık dağılımları grafiği.

Simülasyon modellerinin doğruluğundan emin olunduktan sonra, fullerenli (S-G-CNT-F, H-G-CNT-F ve D-G-CNT-F) ve fullerensiz (S-G-CNT, H-G-CNT ve D-G-CNT) olmak üzere farklı dizilimdeki 6 modelin oda sıcaklığında her bir doğrultudaki termal iletkenlik değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Yapıların karşılaştırmalı termal iletkenlik (TC) değerleri Şekil 5.20’de verilmiştir. Fullerensiz yapıların TC değerleri geometrik dizilim bazında incelendiğinde x doğrultusunda en yüksek termal iletme değerine baklava dilimi modelinin (D-G-CNT) sahip olduğu gözlemlenmiştir. S-G-CNT modelinin TC değeri ise H-G-CNT yapısına göre daha yüksektir. Mekanik özelliklere benzer şekilde, numunelerinin termal iletken performansı doğrudan GNRs oryantasyonu ile ilgilidir. GNR ünitesi ve ısı akış yolu arasındaki açı azaldıkça, ısı iletkenliğine olan katkısı artar. Bu nedenle, ısı akışını aktif olarak destekleyen GNR’lerin sayısı, termal iletkenlik performansını belirler. Ayrıca, ısı akış yolu üzerinde mevcut olan KNT birimlerinin sayısı da, her bir KNT biriminin, ısı akışı için bir bariyer görevi görmesi nedeniyle önemli bir parametredir. Bu nedenle, GNR’lerin oryantasyonu ve ısı akış yolu üzerindeki KNT’lerin sayısı, önerilen yapıların termal iletkenlik performansını etkileyen iki önemli parametredir. Bu bakımdan, elmas ve kare yapılar x doğrultusunda akış yolunda 8 ve 7 KNT düğümleri içerir.

Bununla birlikte, akış yoluna dik olan iki GNR, KNT düğümünü dışarıda bıraktığından, ısı akışının saçılması kare numunede oldukça büyüktür ve bu da elmas

yapıya kıyasla termal iletkenliğini düşürür. Diğer yandan, altıgen numune, x doğrultusunda akış yolunda 12 adet KNT düğümü içerir. Bu nedenle, x yönü için en az TC'ye sahiptir. Kare ve altıgen yapıların simetrik yapısı nedeniyle, TC değerleri y yönünde yaklaşık olarak aynıdır. Bununla birlikte, y yönünde ısı akış yolu üzerindeki termal iletimi bozan KNT düğümlerinin sayısı, elmas yapısı için 12'ye yükselmektedir (bkz. Şekil 5.20b). bu nedenle y doğrultusunda en yüksek termal iletim değerinin kare desenli modele ait olduğu en düşük termal iletimin ise baklava dilimi modeline ait olduğu gözlemlenmiştir. Z doğrultusunda da en yüksek termal iletim değeri kare geometriye sahip modele aittir. Bu doğrultudaki termal iletim değerleri tüm modeller için diğer doğrultulara göre daha yüksektir. Termal iletim doğrultusunda boşlukların olmaması ve KNT'lerin bu doğrultuda yer alması termal iletim değerinin yüksek olmasını açıklamaktadır.



Şekil 5.20 : Fullerenli (G-CNT-F) ve Fullerenli (G-CNT) yapıların farklı doğrultulardaki karşılaştırmalı termal iletkenlik değerleri (a) x, (b) y, (c) z ve (d) tüm doğrultular.

Dikkat çekici bir nokta olarak, fullerenlerin eklenmesinin z-yönü boyunca TC değerlerinde önemli bir düşüşe (%50'den fazla) neden olduğu, düzlemsel TC

değerlerinin ise bir miktar arttığı fark edilmiştir. Bu olağanüstü bozulma, fullerener ve GNR'ler arasındaki etkileşimle, düzlemsel doğrultu boyunca ısı akışının saçılmasına neden olan ve z-yönündeki ısı akışını bozan etkileşimlerle açıklanabilir.

Çizelge 5.4 : Önerilen G-CNT / G-CNT-F nanoyapıları ile literatürdeki benzer karbon bazlı nanoyapıların termal iletkenlik değerleri.

Yapılar	Yoğunluk (mg/cm ³)	Termal iletkenlik (W/m. K)
G-CNT Ağ yapıları	147-264	0.8-3.05
G-CNT-F Ağ yapıları	427-567	0.61-2.02
Grafen Aerojel [354]	37-227	0.10-2.183
KNT Buckypaper [355]	260-420	0.7-1.7
3D KNT Ağ yapıları [98]	11	0.02
PANI/3D KNT Ağ yapıları [98]	800	0.29

Önerilen G-CNT ve G-CNT-F malzemelerinin termal iletkenlik performansını karşılaştırmalı bir şekilde göstermek için, diğer karbon bazlı ağ nanomalzemelerinin TC değerleri, Çizelge 5.4'te verilmektedir. Buna göre, önerilen G-CNT / G-CNT-F yapıları listelenen malzemelerin çoğu ile benzer ve karşılaştırılabilir termal iletken performansa sahiptir. Bu nedenle, G-CNT / G-CNT-F ağ nanoyapıları, ultra düşük yoğunlukları ve yüksek mekanik mukavemeti ile termal yönetim uygulamaları için iyi bir aday olarak kabul edilebilir. Ayrıca, D-CNT-F yapısının x ve y yönlerinde termal iletkenlik değerleri arasındaki büyük fark, anizotropik termal uygulamalarda önemli bir potansiyel olarak kabul edilebilir. Ayrıca, fullerener önerilen yapıların basınç dayanımını arttırdığı için, G-CNT-F ağlarının termal iletkenliğinin sıkıştırma altında daha da arttırılabileceği öngörülebilir.

5.4 Sonuçlar

Özet olarak, bu çalışma, karbon nanotüp, grafen ve fullerenerin termal kaynak yoluyla üç farklı dizilimde (kare, altıgen ve baklava dilimi) hibritleştirilmesiyle elde edilen yeni bir gözenekli hibrid G-CNT / G-CNT-F yapılarının hesaplamalı tasarımını ortaya koymaktadır. Ayrıca, numunelerin hem mekanik hem de termal özellikleri, termodinamik stabiliteleri kontrol ettikten sonra klasik MD simülasyonları ile incelenmiştir. Mekanik analiz sonuçları, KNT ve GNR'lerin geometrik diziliminin, topolojik düzenlemelerle ayarlanabilirliği, ortaya çıkaran mekanik özellikleri doğrudan etkilediğini göstermektedir. Örneğin, elmas numunelerin simetrik olmayan

doğası, düzlemsel yönlerde farklı mekanik özellikler verir z yönünde de farklı davrandığı için ortotropik bir yapısal davranış sergilemektedir. Ayrıca, yapıların hücresel boşluklarına yerleştirilen fullerenlerin, gerilme davranışında önemli bir bozucu etkiye sebep olmadan basınç stabilitesini ve mukavemetini önemli ölçüde arttırdığı da gösterilmiştir. Mekanik sonuçlarla aynı doğrultuda, termal simülasyon sonuçları, KNT sayısı ve KNT'lerin etrafındaki GNR'lerin geometrik dizilimi, numunelerin termal iletkenlik performansını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Sonuç olarak, ultra hafif yapılarıyla beraber mekanik ve termal performansları göz önüne alındığında, önerilen nano mimarili malzeme tasarımları, özellikle savunma ve havacılık uygulamaları için önemli avantajlar sunabilir. Termal ve mekanik uygulamalara ek olarak, yüksek spesifik yüzeyleri ve mekanik sağlamlığı nedeniyle hidrojen depolama uygulamaları için de ilgi çekici olabileceği düşünülmektedir.



6. NANO-GÖZENEKLİ PE/KARBON YAPILARININ MODELLENMESİ VE ANALİZİ

Tezin bu bölümünde, yeni bir hibrit nano malzeme tasarımı olarak nano-gözenekli polimer malzemelerin karbon tabanlı nano malzemeler ile güçlendirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Son zamanlarda büyük önem kazanan polimer-karbon nanokompozit yapılarının literatürde daha önce çalışılmamış olan nano gözenekli formlarının oluşturulması ve mekanik analizlerinin MD simülasyonu ile gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, ilk olarak saf polietilen (PE) polimer yapısı modellenmiş ardından Voronoi mozaik tekniği yardımı ile belirli bir boşluk oranında nano-gözenekli PE yapıları oluşturulmuştur. Nano-gözenekli PE yapıları oluşturulduktan sonra yapıların cam geçiş sıcaklığının altındaki (100K) ve oda sıcaklığındaki (300K) sıcaklık değerlerinde termodinamik kararlılıkları incelenmiştir. Ardından, farklı oranlarda karbon yapıları (grafen, fulleren ve KNT), yapının ligamentleri içerisine farklı açısall ve uzaysal konumlarda yerleştirilerek nano-gözenekli PE/karbon (PEC) yapıları oluşturulmuştur. Böylece farklı karbon oranlarına sahip PEC yapılarının MD simülasyonları ile çekme analizleri yapılmış ve nano-gözenekli PE yapısı ile mekanik özellikleri kıyaslanarak karbon oranının yapının çekme davranışı üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Bunun yanı sıra, grafen, fulleren ve KNT gibi farklı karbon yapılarının nano-gözenekli PE yapısının çekme dayanımı üzerindeki etkilerini de inceleyebilmek için farklı karbon yapıları içeren PEC yapıları (örn. PEC_FC60, PEC_GR1x1 ve PEC_CNT7x7_1) oluşturulmuştur. Ayrıca farklı boyutlarda karbon yapısı içeren modeller de oluşturularak karbon yapılarının boyut etkisi incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, nano-gözenekli PE yapısının oldukça ince ligamentlere sahip olması nedeni ile cam geçiş sıcaklığının altındaki değerlerde termodinamik kararlılığını koruduğu gözlemlenmesine rağmen oda sıcaklığında kararlılığını koruyamamaktadır. Yapıdaki gözeneklerin zamana bağlı olarak daralarak kapandığı gözlemlenmiştir. Fakat nano-gözenekli PE yapılarına karbon yapılarının eklenmesi ile yapının stabilitesinin artırılabilceği gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak yeterince karbon oranına sahip nano-gözenekli PEC yapılarının oda sıcaklığında termodinamik

kararlılığını koruduğu gösterilmiştir. Ardından tek eksenli çekme gerilmesi altında mekanik analizleri yapılarak gerilme şekil değiştirme eğrileri çizilmiş ve mekanik davranışları birbirleri ile kıyaslanmıştır.

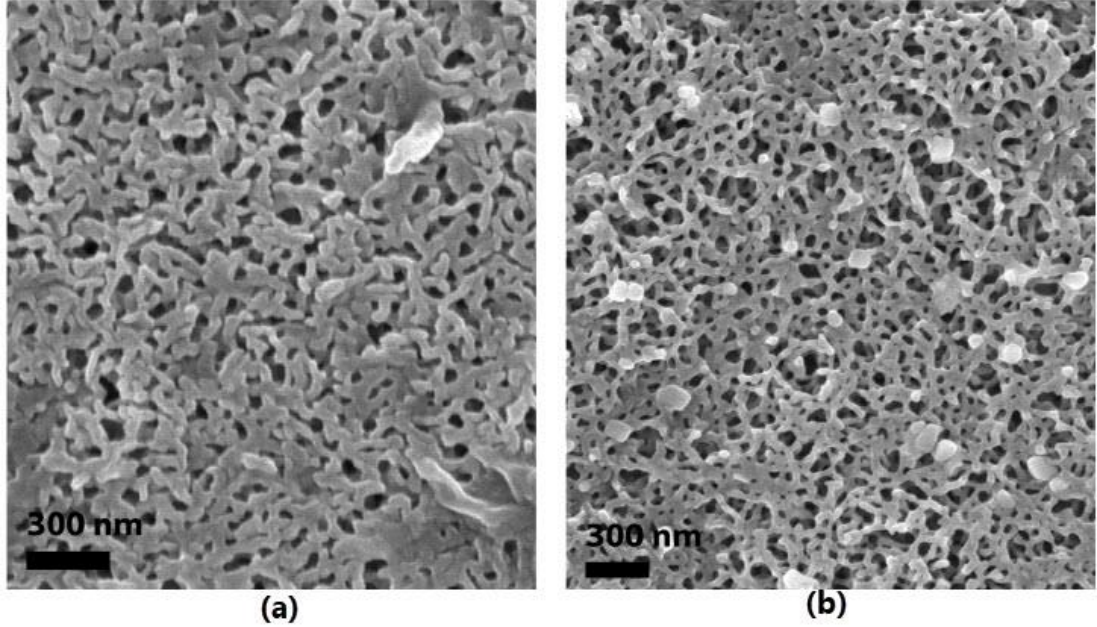
6.1 Yapıların Modellenmesi ve Analiz Parametreleri

Yapıların modellenmesine geçmeden önce kısaca nano-gözenekli PE yapılarının üretilmesinde kullanılan yöntemlerden bahsedilmiştir. Nano gözenekli polimerik malzemelerin imalatı, nano ölçekte ayrı fazların üretimi ile ilgili zorlukların üstesinden gelen çok özel prosedürlerin kullanılmasını gerektirir. Bu sebeple, son yıllarda nano gözenekli polimerlerin sentezi için çeşitli üretim stratejileri ve teknikleri önerilmiştir [361, 362]. Polimerin cinsi ile gözeneklerin büyüklüğüne, şekline ve gözenekli ürünün nihai uygulamasına bağlı olarak yöntemler çeşitlilik göstermektedir[363]. Bu yöntemler, moleküler baskılama (molecular imprinting) [364-366], mikroemülsiyon şablonlama (microemulsion templating) [367], faz ayırma (phase separation) teknikleri [362, 368-370], nano yapıli blok kopolimerler içindeki bloklardan birinin selektif çıkarılması ve köpürtme (foaming) [371, 372] olarak ifade edilebilir.

Bu çalışmalar arasında gözenek boyutunu ve boşluk oranını kontrol ederek nano-gözenekli PE üretmek için uygun bir yöntem Pitet ve diğ. tarafından sunulmuştur [373]. Selektif çıkarma yöntemine dayanan bu çalışmada, geçici (sacrificial) malzeme olarak polilaktit (PLA) ve matris faz olarak ise doğrusal PE (LPE) içeren nanoyapılı blok polietilen kullanılmıştır. Geçici bir eleman olan PLA elemanının seçici bir kimyasal kazıma protokolü (selective etching protocol) ile blok yapıdan çıkarılmasının ardından, 100 nm'den küçük gözenek boyutuna ve çift taraflı morfolojiye sahip nano gözenekli PE membranların elde edilebileceğini ifade etmişlerdir. Bu çalışmada farklı mol kütlelerinde PLA içeren eşit LPE mol kütlelerine sahip iki farklı PLA-LPE-PLA (LEL) triblok yapıları oluşturulmuştur. Bu blok kopolimerler MeOH ve NaOH gibi seçici olarak PLA'ya etki eden çözeltilere koyularak geçici PLA'nın yapıdan uzaklaştırılması sağlanır. Ardından yapılan kurutma işlemi ile nano-gözenekli PE yapıları oluşturulur. Oluşturulan bu iki nano-gözenekli PE yapısına ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 6.1'de verilmiştir. Yapıların ortalama gözenek boyutları ise sırası ile 24 ve 38 nm boyutlarındadır.

Bu çalışmada, deneysel çalışmalara kıyasla çok daha küçük gözenek boyutuna ve oldukça ince ligament kalınlığına sahip nano-gözenekli PE ve PEC yapıları üzerinde

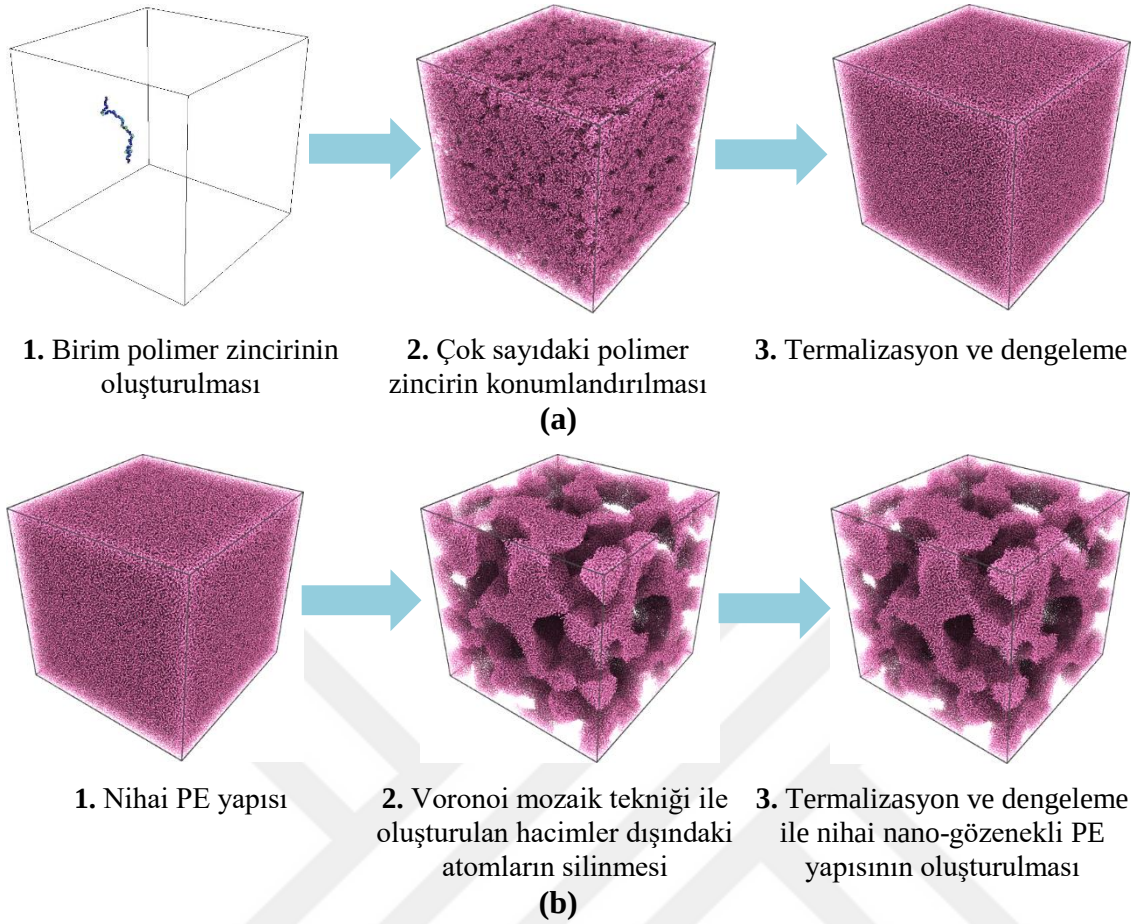
alışılmıştır. Bunun ilk nedeni, büyük ligament kalınlığına sahip yapıların oluşturulması için gereken atomik modelin çok sayıda atom içermesine bağılı olarak hesaplama yükünü büyük ölçüde artırmasıdır. Diğer bir nedeni ise, literatürde yapılan çalışmalar doğrultusunda daha küçük gözenek boyutuna sahip PE ve PEC yapılarının daha iyi özellikler gösterebilecek olmasıdır[373].



Şekil 6.1 : Nano-gözenekli LPE yapılarına ait SEM görüntüleri. (a) daha küçük gözenek boyutlu yapı (düşük kg/mol PLA yapısı kullanılarak oluşturulan yapı) (b) daha büyük gözenek boyutlu yapı (yüksek kg/mol PLA yapısı kullanılarak oluşturulan yapı) [373].

6.1.1 Polietilen ve nano-gözenekli polietilen yapılarının oluşturulması

Yapıların atomik modellerinin oluşturulması için ilk olarak saf polietilen (PE) polimer yapısı oluşturulur. Polimerin atomik olarak modellenmesi kuvvet alanı ile birlikte her bir monomer de bir karbon ve iki hidrojen atomu olmak üzere yaklaşık üç katı işlem hacmi gerektirdiğinden hesaplama maliyetini ve süresini önemli ölçüde artırmaktadır. Yapıda çok sayıda polimer zincirinin yer alacağı düşünüldüğünde bu durum işlem hacmini dahada artıracaktır. Bu sebeple polimer yapısı modellenirken hesaplama maliyetlerini düşürmek adına literatürde birleşik atom modeli (united-atom model) [374] olarak bilinen yöntem ile CH₂ monomerleri tek bir eleman kabul edilerek moleküler olarak modellenmiştir. Bu yöntem ile PE polimer yapısının modellenmesi yardımcı programlar aracılığı ile (Matlab) atom sayısı, bağ uzunluğu, açı ve dihedral değerleri girilerek oluşturulmaktadır. Polietilen için bağ uzunlukları 1.53 Å ve bağ açısı 109.5° olarak alınır.

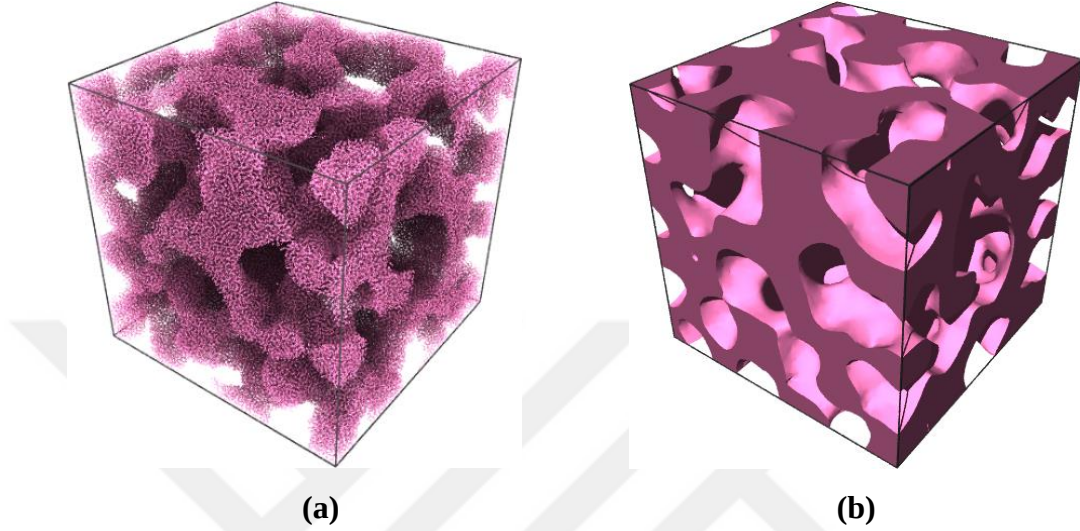


Şekil 6.2 : (a) Saf PE ve (b) np- PE yapılarının model oluşturulma süreçleri.

Şekil 6.2-a1’de görüleceği gibi, modellemenin ilk aşamasında verilen molekül sayısı, bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral değerleri dikkate alınarak 100 CH₂ monomerli birim polimer zinciri oluşturulmuştur. Ardından ikinci aşamada, belirlenen simülasyon alanında 20000 adet birim polimer zinciri oluşturularak rassal olarak konumlandırılmıştır (bakınız Şekil 6.2-a2). Bir sonraki aşamada ise, birim polimer zincirlerinin denge konumlarına gelmeleri ve aralarındaki bağların oluşturulması için ön termalizasyon işlemi gerçekleştirilir (Şekil 6.2-a3). Bu işlemde yapı 500K’e çıkartılarak bu sıcaklıkta belirli bir süre bekletilir. Böylece bu süreçte polimer zincirleri arasında bağ oluşumları sağlanır. Ardından yapı çalışma sıcaklığına (100 K ve 300K) indirgenerek sabit sıcaklık ve basınç altında yapının dengelenmesi ve rahatlaması sağlanır. Bu aşama sonucunda, 0.885 g / cm³ yoğunluğa sahip olan yığın PE polimer yapısının son hali elde edilir (Şekil 6.2-a3).

Literatürde, birkaç teknikle üretilen nano gözenekli PE numunelerinin ortalama ligament genişliklerinin 36-46 nm aralığında olduğu rapor edilmektedir, bu da verimli ve ucuz bir hesaplama çalışması için çok büyüktür. Bu nedenle, bu çalışmada, nihai

PE polimer yapısı oluşturulduktan sonra, hesaplama kaynaklarındaki kısıtlamalar nedeniyle, nano gözenekli yapılar ultra ince ligamentlerle (3,6 nm) modellenmiştir. Bununla birlikte, nano gözenekli polimerlerin ultra ince ligamentlere sahip yapısal stabilitesi söz konusu olduğundan, sayısal örnekler yapıların fizibilitesini incelemek için hem düşük (100K) hem de oda (300 K) sıcaklıklarında termal olarak dengelenir.



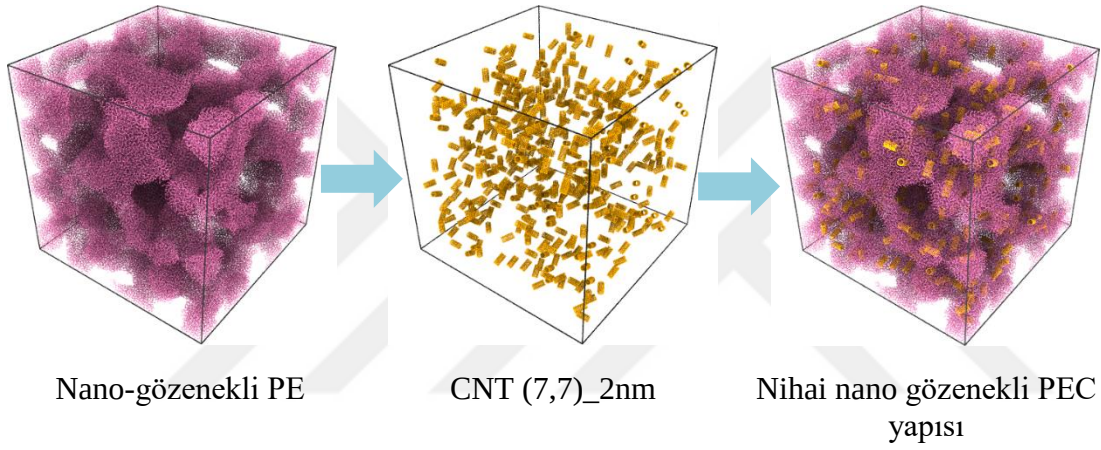
Şekil 6.3 : Nihai nano-gözenekli PE polimer yapısına ait, a) moleküler bağ ve b) yüzey mesh gösterimi.

Nano gözenekli PE polimer nano yapısını üretmek için orijinal olarak nano metaller için geliştirilen Voronoi mozaik bazlı atomistik modelleme yaklaşımı kullanılır [375]. Bu teknik ile gözenekli yapının oluşturulmasında, ilk olarak yarı-rastgele (quasi-randomly) yerleştirilmiş noktalar yığını olan bir nokta kümesi bazı kısıtlar altında oluşturulur. Ardından, oluşturulan bu nokta kümesi bir giriş verisi olarak kullanılır ve Voronoi mozaik tekniği yardımıyla doğru parçaları (line segments) elde edilir. Bu doğru parçaları hacimsel bölgelere çevrilir. Oluşturulan bu hacimler dışında kalan bölgeler tanımlanarak Şekil 6,2-b’de görüleceği gibi PE polimer yapısından bu bölgelerde yer alan moleküller silinerek nano gözenekli PE polimer yapısı oluşturulur. Nano gözenekli PE yapısının atomik modeli oluşturulduktan sonra kopan bağların oluşumunu sağlayıp yapının stabil hale gelmesi için tekrar termalize edilmesi gerekir. Bu sebeple yapı tekrar 500 K’e çıkartılıp yeterince bir süre bu sıcaklıkta bekletilerek kopan bağların oluşturulması sağlanır (Şekil 6.2-b3). Ardından yapı referans sıcaklığına (100K ve 300K) indirilip bu sıcaklıkta dengelenerek yaklaşık % 50 boşluk oranına sahip nano-gözenekli PE polimer yapısı elde edilir. Son durumda yapının

yoğunluğu 0.448 g.cm^{-3} tür. Nihai nano gözenekli PE yapısına ait atomik ve yüzey mesh görüntüsü Şekil 6.3’de verilmiştir.

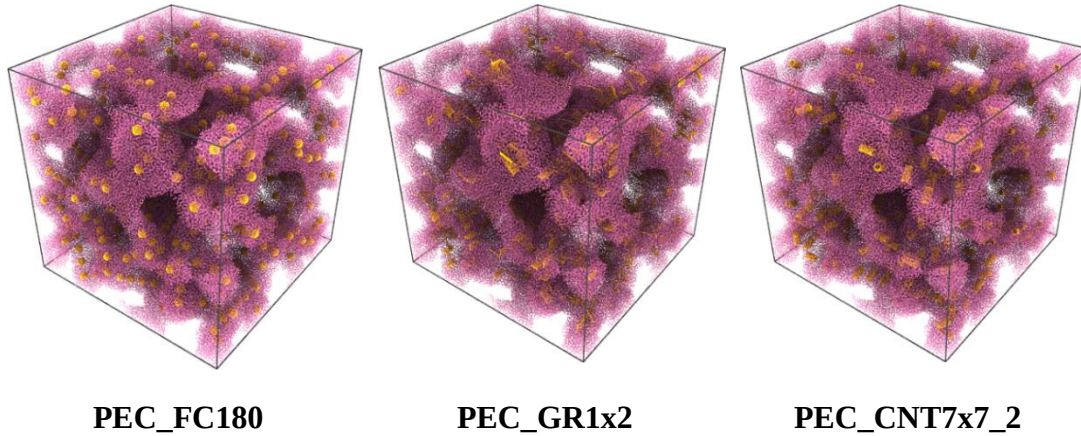
6.1.2 Nano-gözenekli polietilen/karbon yapılarının modellenmesi

Nano gözenekli PE/karbon (PEC) yapılarının atomik modelleri, istenilen karbon oranına bağlı olarak belirli sayıdaki karbon yapılarının nano gözenekli PE yapısının ligamentlerine karşılık gelen bölgelerinde farklı doğrultularda konumlandırılması ile oluşturulur. Nano gözenekli PEC yapılarının oluşturulma süreci Şekil 6.4’de görülmektedir. Ardından saf polimer yapısında olduğu gibi son bir termalizasyon işlemi yapılarak nihai nano gözenekli PEC yapıları oluşturulmuş olur.



Şekil 6.4 : Nihai nano-gözenekli PEC yapılarının modellenme süreci.

Bu çalışmada, aynı karbon oranına sahip farklı boyutlarda fulleren, grafen ve KNT yapılarını içeren 6 adet PEC yapısı oluşturulmuştur. Oluşturulan yapılar ve özelliklerine ait veriler Çizelge 6.1’de verilmiştir. Bu değerler doğrultusunda oluşturulan örnek modellere ait görüntüler Şekil 6.5’de verilmiştir.



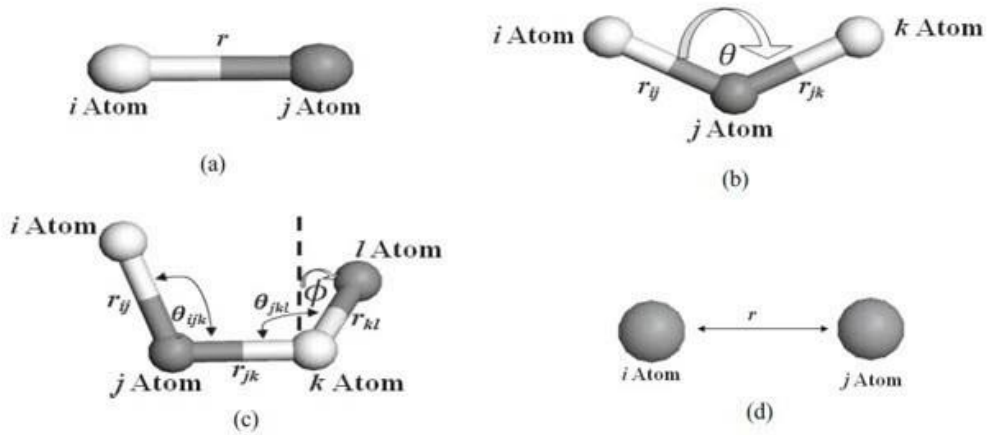
Şekil 6.5 : Nihai nano-gözenekli PEC yapılarına ait örnek görüntüler.

Çizelge 6.1 : Nano-gözenekli PEC modellerinde yer alan karbon yapılarına ait boyutlar ve miktarları (%10 karbon oranı için).

PE/Karbon yapıları	Karbon Boyutları	Birim atom sayıları	Karbon sayıları
PEC_FC60	d=0.64	60	2018
PEC_FC180	d=1.22	180	673
PEC_GR1x1	w=1nm, l=1nm	60	2018
PEC_ GR1x2	w=1nm, l=2nm	100	1211
PEC_CNT7x7_1	d=0.95 l=1.1nm	140	865
PEC_CNT7x7_2	d=0.95 l=2.09nm	252	480

6.1.3 Simulasyon parametreleri

Nano-gözenekli PE/PEC yapıları üzerine yapılan tüm MD analizleri açık kaynak kodlu LAMMPS programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polietilen için interatomik kuvvet alanı, literatürde polietilenin moleküler dinamik simülasyonları üzerinde yaygın olarak kullanılan Dreiding potansiyelini kullanan kombine bir atom modeline dayanmaktadır [376-380]. Hesaplama maliyetini azaltmak için kullanılan birleşik atom (unite-atom, UA) modeli, her bir metil grubunu (CH_2 monomerini), birleşik atomlar arasındaki etkileşimleri belirleyen bir kuvvet alanı olan tek bir atom olarak kabul eder. Hidrojen atomlarının polimer konfigürasyonu üzerindeki etkisi mevcut potansiyellerde hesaba katılırken kütlesi birleşik atomun kütlesine dahil edilir.



Şekil 6.6 : Polimer atomlarının gösterimi a) bağ etkileşimi, b) açı ilişkisi c) dihedral etkileşim d) bağımsız atomlar arasındaki ilişki [381].

Dreiding potansiyelinin katkıda bulunan dört adet enerji terimi vardır (Şekil 6.6). Bunlar bağ uzunluğu (r), bağ açısı(θ) ve dihedral dönme (ϕ) değerindeki değişikliklerden kaynaklanan enerji katkıları ve bağısız (non-bonding) van der Waals etkileşimlerine ait enerji. Toplam enerji ifadesi ise denklem 6.1’de verilmiştir [378];

$$E_{Total} = E_{bond}(r) + E_{angle}(\theta) + E_{dihedral}(\phi) + E_{non-bonding}(r) \quad (6.1)$$

$$E_{bond}(r) = \frac{1}{2}K_b(r - r_0)^2$$

$$E_{angle}(r) = \frac{1}{2}K_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (6.2)$$

$$E_{dihedral}(\phi) = \sum_{i=0}^3 C_i(\cos\phi)^i$$

Burada K_b ve K_θ sırasıyla bağ uzunluğu ve bağ açısı potansiyelleri için sertlik sabitleridir. r_0 , denge bağ uzunluğunu, θ_0 , bağ açısını ve C_i değişkeni ise dihedral multi-harmonik katsayılarını ifade etmektedir.

Karbon atomları arasındaki interatomik etkileşimler, adaptif moleküller arası reaktif ampirik bağ serisi (AIREBO) [342, 382] potansiyel fonksiyonu ile tanımlanmaktadır. Bu potansiyel klasik bir potansiyelin yanısıra atomik hibridizasyondaki ilişkili değişikliklerle kovalent bağ kopması ve oluşturulmasına imkan sağlamaktadır. Hem polimer monomerleri hemde karbon polimer atomları arasındaki bağısız ve van der Waals interatomik etkileşimi karakterize etmek için ise Lennard-Jones potansiyeli kullanılır[383].

$$E_{non-bonding}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6.3)$$

Burada r , σ ve ϵ sırasıyla iki atom arasındaki mesafeyi, sıfır enerjisindeki mesafeyi ve enerji kuyusu derinliğini (the energy well depth) ifade etmektedir. Kesme mesafesi r_c 10 Å olarak alınır. İnteratomik potansiyelde kullanılan sabitlerin değerleri Çizelge 6.2’de verilmiştir [384, 385].

Yapıların termalizasyon işlemi ise 0.5 fs zaman adımı için yapının sıcaklığı ilk olarak 20 ps’lik süre içinde Mikro kanonik topluluk (NVE) kullanılarak 500 K’e çıkartılır. Daha sonra, polimer zincirleri arasındaki bağ oluşumunu sağlamak için,

yapılar izotermal-izobarik (NPT) topluluk varsayımı ile belli bir süre (örneğin, 50 ps) bu sıcaklıkta tutulur. Ardından, sıcaklık 50 ps'lik zaman zarfında yine NPT topluluğu (ensemble) ile çalışma sıcaklığına (100 K) indirgenir. Daha sonra 500 ps bu değerde yine NPT topluluğu ile tüm doğrultularda sıfır basınç koşulu altında yapının dengelenmesi ve rahatlaması sağlanır.

Çizelge 6.2 : PE-PE ve PE-karbon bağısız etkileşimleri için birleşik atom parametreleri.

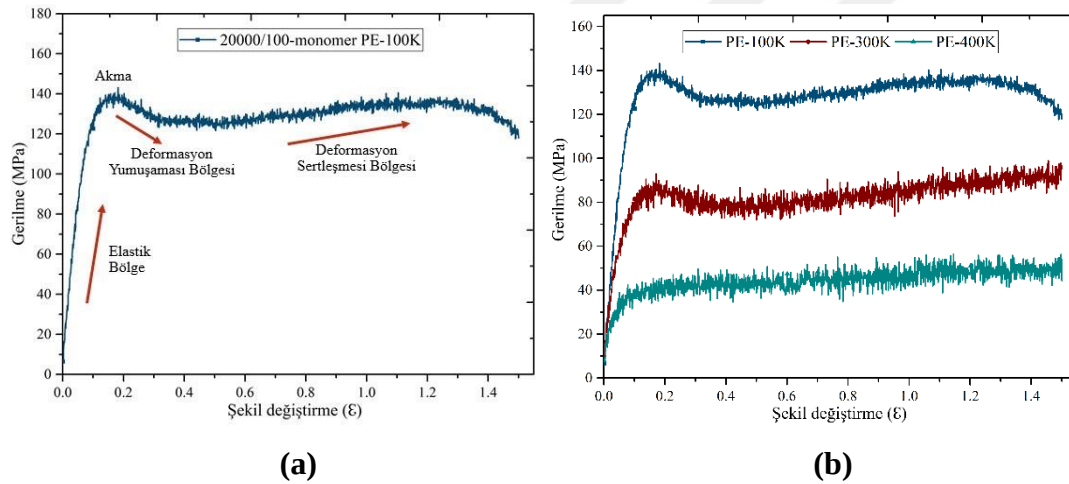
Parametreler	Değerler
K_b (kcal/mol/Å ²)	350
r_0 (Å)	1.53
K_θ (kcal/mol/deg ²)	60
θ_0 (deg)	109.5°
C_i (kcal/mol)	$C_0=1.736, C_1=-4.490, C_2=0.776, C_3=6.990$
ϵ (kcal/mol)	0.112
σ (Å)	4.01
ϵ_{CH_2-C} (kcal/mol)	0.098
σ_{CH_2-C} (Å)	3.705

Genel olarak termalizasyon işleminde de çekme testlerinde de tüm doğrultular için periyodik sınır koşulları kullanılır.Yapının camsı rejimden kauçuksu rejime geçiş sıcaklığı olarak adlandırılan cam geçiş sıcaklığı, polimerik malzemeler için önemli bir özelliktir. Deneysel olarak PE yapısının cam geçiş sıcaklığı 250 K civarı olarak bulunmuştur [386]. Yapının oldukça ince ligamentlere sahip olması nedeni ile cam geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda nano gözelekli PE yapısı gözenekli morfolojisini koruyamamaktadır. Bu sebeple çalışma sıcaklığı, ilk olarak yapının camsı özelliğini kaybetmediği sıcaklık olan 100 K olarak seçilmiştir. Ardından oda sıcaklığında stabilitesini koruyabilecek karbon yapılarla destekli nano-gözenekli PE yapılarının oluşturulması için oda sıcaklığında da çalışılmıştır. Ardından yapı NPT topluluğu altında yükleme doğrultusu dışındaki iki yanal simülasyon yüzü için sıfır basınç koşulu ile sabit bir şekil değiştirme hızında (10^{-10} s^{-1}) uygulanan tek eksenli bir gerilme altında deforme edilir. LAMMPS ile gerçekleştirilen bu çekme analizinde gerilme bileşenleri, kinetik enerji tensörü ve virial gerilme tensöründen bileşenler kullanan simetrik basınç tensöründen hesaplanır. Gerilmenin bir şekil değiştirme

fonksiyonu olarak hesaplanmasına ek olarak, bağ uzunluğu, bağ açıları, dihedral açı ve bağırsız (non-bonding) etkileşimlerle ilişkili enerji katkıları da gerilmeye bağlı olarak izlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda gerilme şekil değiştirme eğrileri çizdirilerek yapıların nihai çekme gerilmesi değeri, akma mukavemeti ve elastik modülleri hesaplanmaktadır.

6.2 PE Polimer Yapısının Mekanik Davranışlarının İncelenmesi

Yapıların atomik modeli oluşturulduktan sonra nano gözenekli yapıların mekanik davranışlarına geçilmeden önce PE yapısının çekme gerilmesi altındaki davranışları incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak, literatürdeki PE polimer yapılarının genel davranışı ile analiz sonuçlarını kıyaslayarak analizlerin doğruluğunu görmek için cam geçiş sıcaklığından daha düşük bir sıcaklık olan 100K'de analizler gerçekleştirilmiştir.

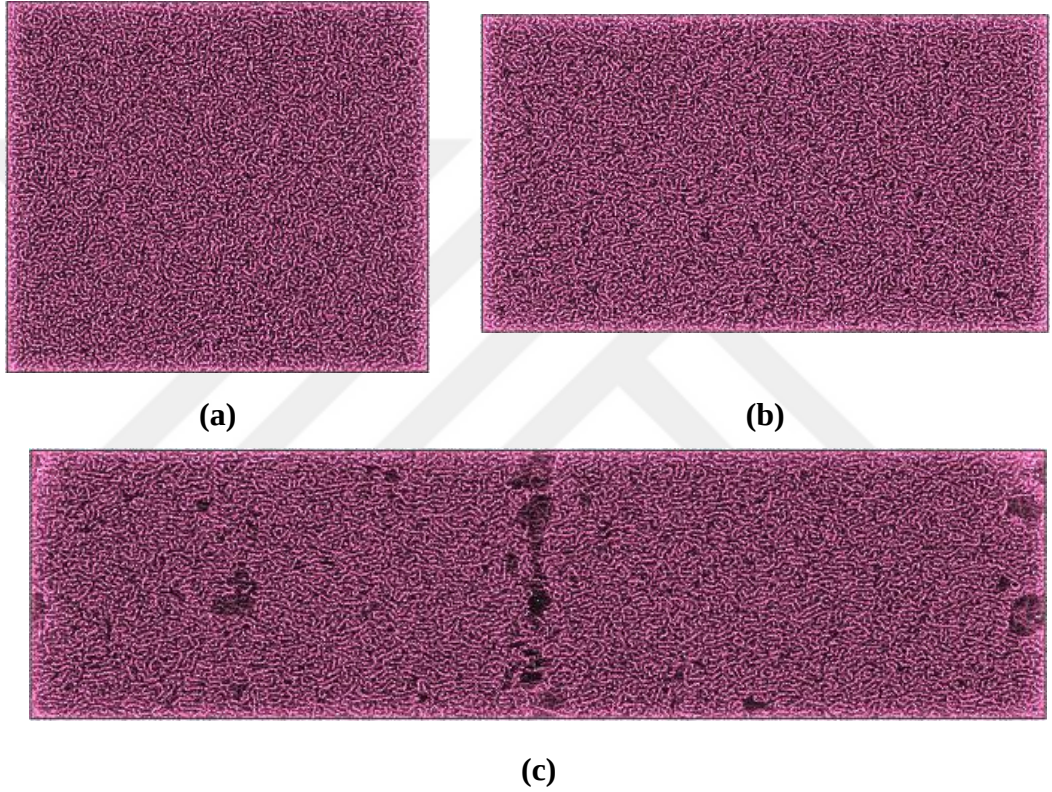


Şekil 6.7 : PE yapısına ait gerilme-şekil değişme grafikleri a) genel rejim, b) sıcaklığa bağlı değişim.

Yapılan analizler sonucunda, Şekil 6.7a'da görüleceği üzere yapıda literatüre benzer şekilde[378] gerilmelerin 0.085 şekil değiştirme değerine kadar lineer olarak artan elastik bölgeye sahip olduğu ardından gerilmelerin artması ile 143 MPa civarında yapıda akmanın başladığı yumuşama bölgesi gözlenir. Son olarak ise 0.5 şekil değiştirme değerinden başlayarak yapıda sertleşme bölgesi gözlenmektedir. 1.3 şekil değiştirme değerinden sonra ise yapıda kopma başlamaktadır. Yapının gerilme altındaki deformasyon durumu Şekil 6.8'de verilmiştir.

PE yapısının genel davranışı incelendikten sonra sıcaklığa bağlı değişimlerinin kıyaslanması için cam geçiş sıcaklığına yakın ve bu değerden daha büyük bir değer

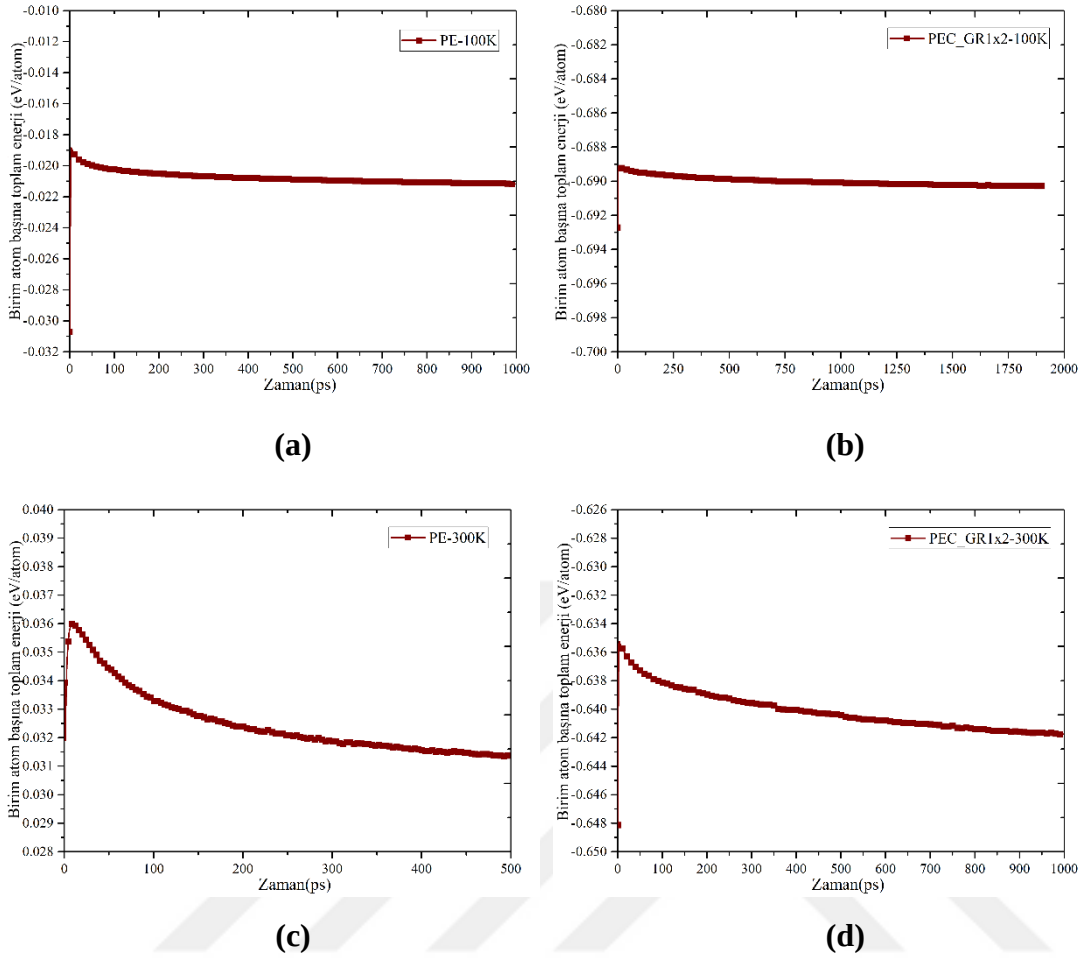
olan 300K ve 400K sıcaklığında yapının mekanik dayanımı incelenmiş ve elde edilen gerilme şekil değiştirme grafikleri Şekil 6.7b’de verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere sıcaklığın artması ile yapıların mekanik sertliği azalmaktadır. Ayrıca, sıcaklık artışı yapının akma dayanımını azaltmaktadır. 300K’de yumuşama bölgesindeki gerilme düşüşü daha azdır. Cam geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ise yapı genel itibari ile yumuşayarak viskoz özellik göstermeye başladığından 400K’de yumuşama bölgesi ve güçlü malzeme sertleşmesi göstermez ama yapıdaki kopma daha geç gözlemlenir.



Şekil 6.8 : PE yapısının 100K sıcaklığında çekme gerilmesi altındaki deformasyon durumu (sırasıyla 0.1, 0.5,1.5 ϵ).

6.3 Nano gözenekli PE/PEC Yapılarının Mekanik Davranışlarının İncelenmesi

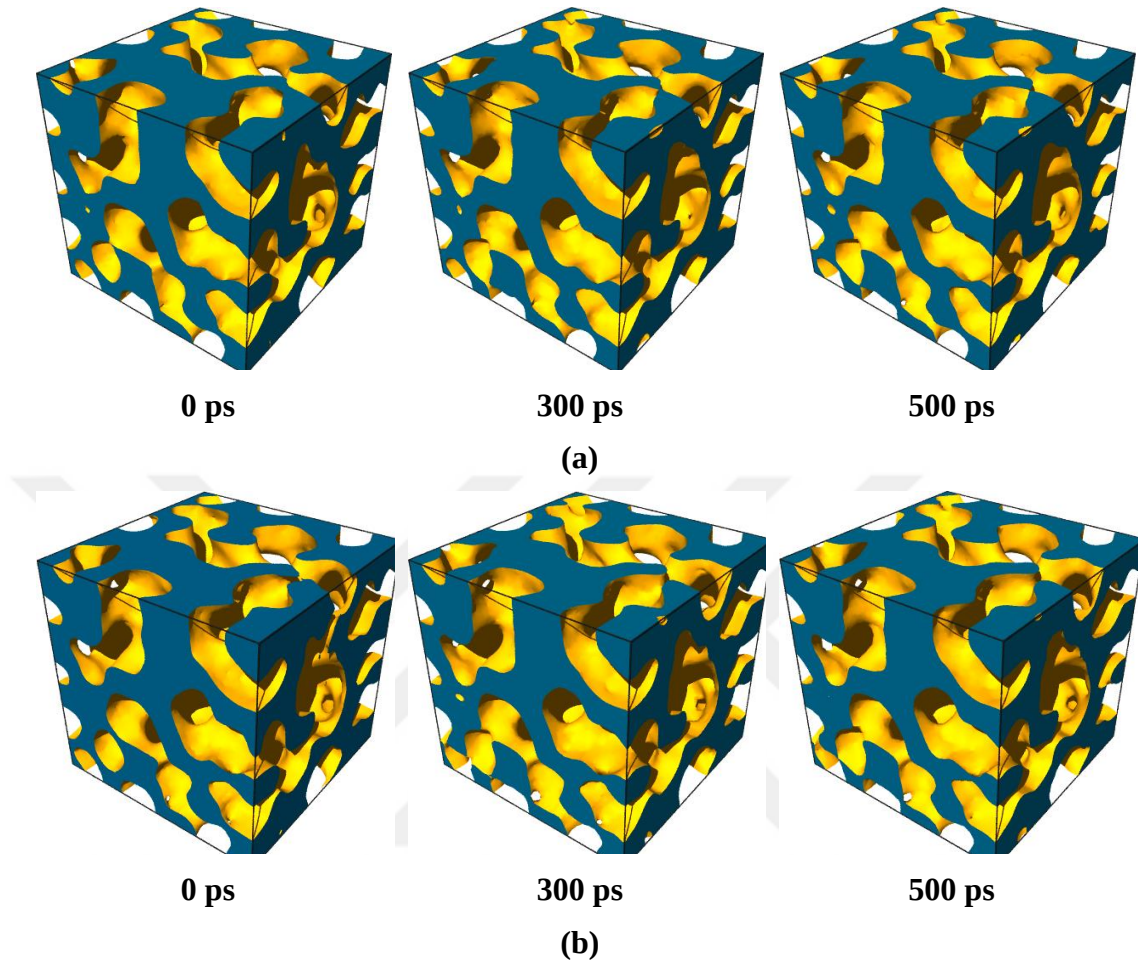
Nano-gözenekli PE ve PEC yapılarının mekanik analizleri yapılmadan önce, yapıların gözenek morfolojilerini koruyup korumadı ve termodinamik uygulanabilirliği incelenmiştir. Bu kapsamda, hem oda sıcaklığında (300K) hem de cam geçiş sıcaklığından daha düşük bir sıcaklık değeri olan 100K’de yapıların zamana bağlı enerji profilleri izlenerek test edilir. Nano-gözenekli PE ve PEC yapılarının zamana bağlı enerji profilleri Şekil 6.9’da verilmiştir.



Şekil 6.9 : Nano-gözenekli PE ve PEC yapılarının zamana bağlı enerji değişim grafiği, (a) PE-100K, (b) PEC-100K, (c) PE-300K ve (d) PEC-300K.

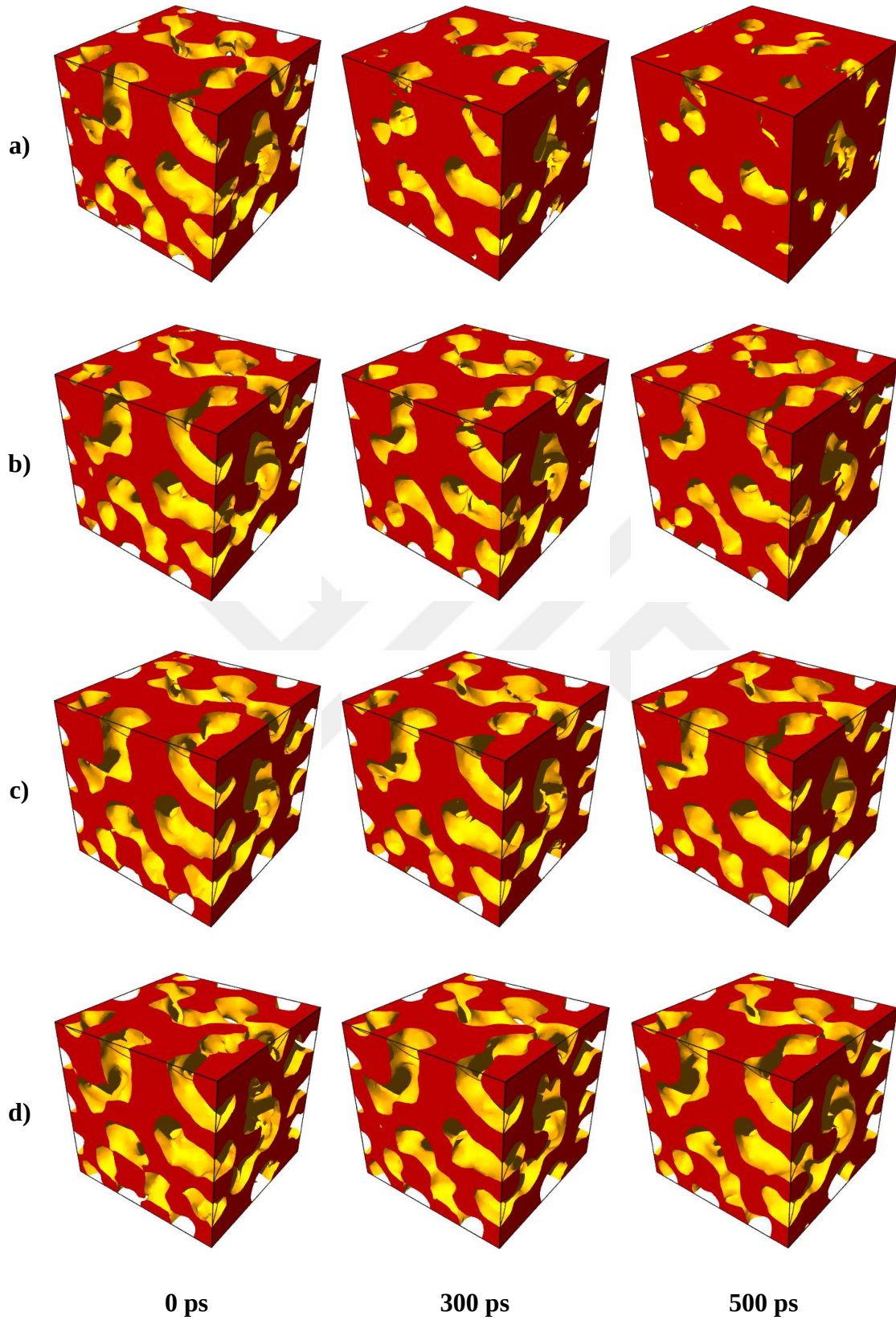
Enerji grafikleri incelendiğinde 100K sıcaklığında nano-gözenekli PE ve PEC yapılarının belirli bir değerden sonra enerji değerlerinin nerede ise sabit olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, Şekil 6.10'da verilen yapıların zamana bağlı morfolojileri incelendiğinde, numune herhangi bir bozulma veya hacimsel daralma olmadan termodinamik bir stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. Fakat cam geçiş sıcaklığının üzerindeki bir değer olan oda sıcaklığında enerji değerleri incelendiğinde nano-gözenekli PE yapısının zamana bağlı enerji değerlerinin sürekli değiştiği gözlenmektedir. Ayrıca, Şekil 6.11a'da verilen yapıya ait görüntüler incelendiğinde nano gözenekli PE numunesinin, yapıdaki ultra ince ligamentlerinin kabalaşmasına bağlı olarak hücresel iki-uçlu morfolojiyi koruyamadığı gözlenmektedir. Bunun nedeni, yapının hem çok düşük sertliğe sahip oldukça ince ligamentlere sahip olması hem de oda sıcaklığında camsı özelliğini kaybetmiş olmasıdır. %10 oranında karbon içeren nano-gözenekli PEC_GR1x2 yapısı da her ne kadar grafenlerin etkisi ile daha iyi sonuçlar versede yeterince morfolojisini koruyamamaktadır. Fakat nano gözenekli

PE yapısına kıyasla grafenlerin eklenmesi Şekil 6.11’de de görüleceği üzere yapının stabilitesini önemli ölçüde artırmaktadır.



Şekil 6.10 : 100K’de a) nano gözenekli PE ve b) PEC_GR1x2 yapılarının zamana bağlı morfolojilerindeki değişim.

Yapıya grafenlerin eklenmesi ile nano gözenekli yapının oda sıcaklığındaki stabilitesini artırması yüksek karbon oranlarında oldukça ince ligament kalınlığına sahip stabil bir nano-gözenekli PEC yapısının oluşturulabileceğini göstermektedir. Bu sebeple, farklı karbon oranında grafen içeren modeller oluşturularak zamana bağlı morfolojileri incelenmiştir. Şekil 6.11’de verilen sırası ile %10, %15 ve %20 oranında grafen içeren yapıların zamana bağlı morfolojileri incelendiğinde karbon oranı arttıkça yapılardaki daralma ve bozulmalar azalmaktadır. %20 karbon oranında ise yapı çok küçük bir hacimsel değişim ile morfolojisini korumaktadır. Çizelge 6.5’de verilen yapılardaki zamana bağlı hacimsel değişimleri incelendiğinde de karbon oranının artması ile hacimsel değişikliklerin oldukça azaldığı görülmektedir.



Şekil 6.11 : 300K’de a) nano gözenekli PE, b) PEC_GR1x2 (%10), c) PEC_GR1x2 (%15) ve b) PEC_GR1x2(%20) yapılarının zamana bağlı morfolojilerindeki değişim.

Çizelge 6.3 : PE ve PEC_GR1x2 yapılarının 100K'deki zamana bağlı hacimsel değişim yüzdeleri.

Zaman	PE-100K			PEC_GR1x2_%10-100K		
	Hacim (nm ³)	% değişim		Hacim (nm ³)	% değişim	
		Başlangıç hacme göre	Bir önceki hacme göre		Başlangıç hacme göre	Bir önceki hacme göre
0ps	51995			55430		
100ps	51478	0.99	0.99	54010	2.56	2.56
200ps	50240	3.38	2.40	53762	3.01	0.46
300ps	49960	3.91	0.56	53647	3.22	0.21
400ps	49755	4.31	0.41	53565	3.36	0.15
500ps	49740	4.34	0.03	53536	3.42	0.05

Çizelge 6.4 : PE ve PEC_GR1x2 (%10) yapılarının 300K'deki zamana bağlı hacimsel değişim yüzdeleri.

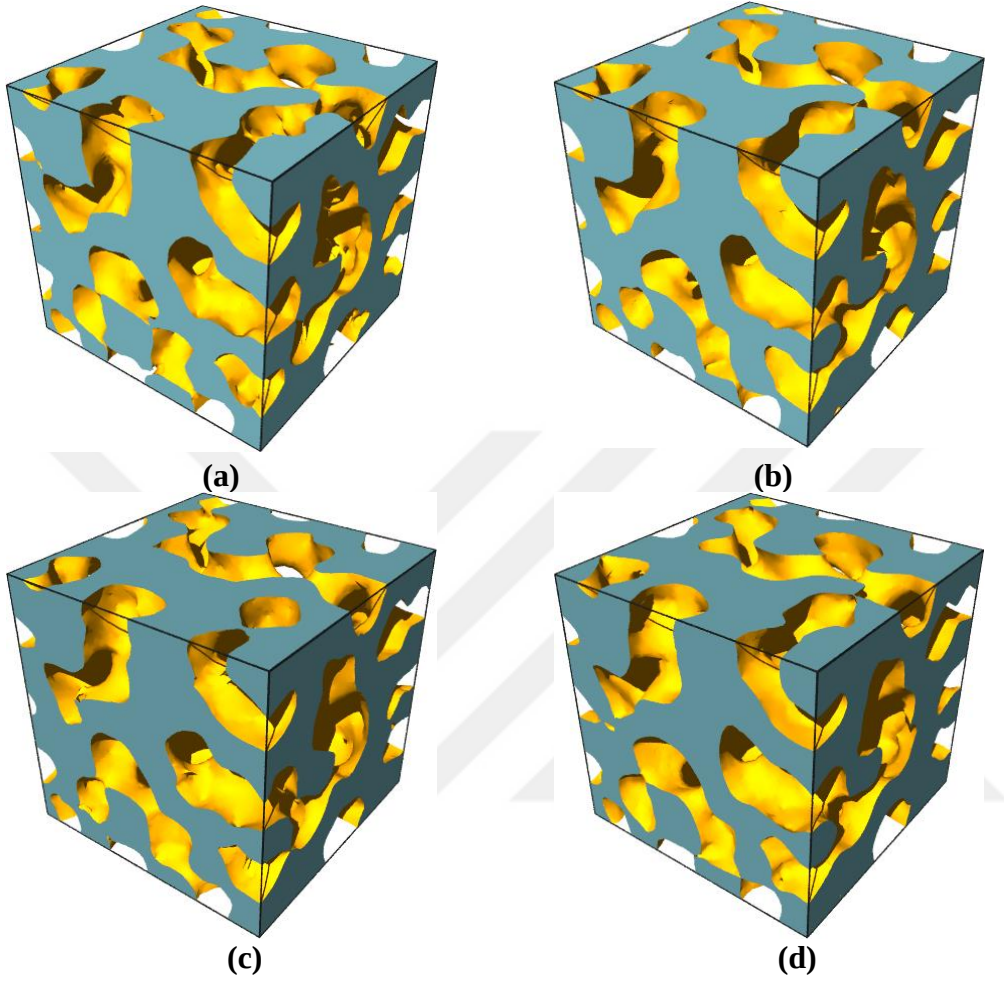
Zaman	PE-300K			PEC_GR1x2_%10-300K		
	Hacim (nm ³)	% değişim		Hacim (nm ³)	% değişim	
		Başlangıç hacme göre	Bir önceki hacme göre		Başlangıç hacme göre	Bir önceki hacme göre
0ps	56234			55715		
100ps	49475	12.02	12.02	52439	5.88	5.88
200ps	45575	18.95	7.88	50325	9.67	4.03
300ps	43250	23.09	5.10	48867	12.29	2.90
400ps	41602	26.02	3.81	47674	14.43	2.44
500ps	40219	28.48	3.32	46617	16.33	2.22

Çizelge 6.5 : %15 ve %20 karbon yoğunluğuna sahip PEC_GR1x2 yapılarının 300K'deki zamana bağlı hacimsel değişim yüzdeleri.

Zaman	PEC_GR1x2_%15-300K			PEC_GR1x2_%20-300K		
	Hacim (nm ³)	% değişim		Hacim (nm ³)	% değişim	
		Başlangıç hacme göre	Bir önceki hacme göre		Başlangıç hacme göre	Bir önceki hacme göre
0ps	55690			57380		
100ps	53497	3.94	3.94	56182	2.09	2.09
200ps	52188	6.29	2.45	55132	3.92	1.87
300ps	51313	7.86	1.68	54460	5.09	1.22
400ps	50499	9.32	1.59	53881	6.10	1.06
500ps	49836	10.51	1.31	53497	6.77	0.71

Ayrıca, fullerenler ve karbon nanotüpleri içeren diğer karbon bazlı nanoyapılar kullanılarak nano gözenekli PE numunesinin termodinamik fizibilitesi incelenmiştir. İlgili yapıların 300K'de 500ps termalize edilmesi sonucundaki görüntüleri Şekil

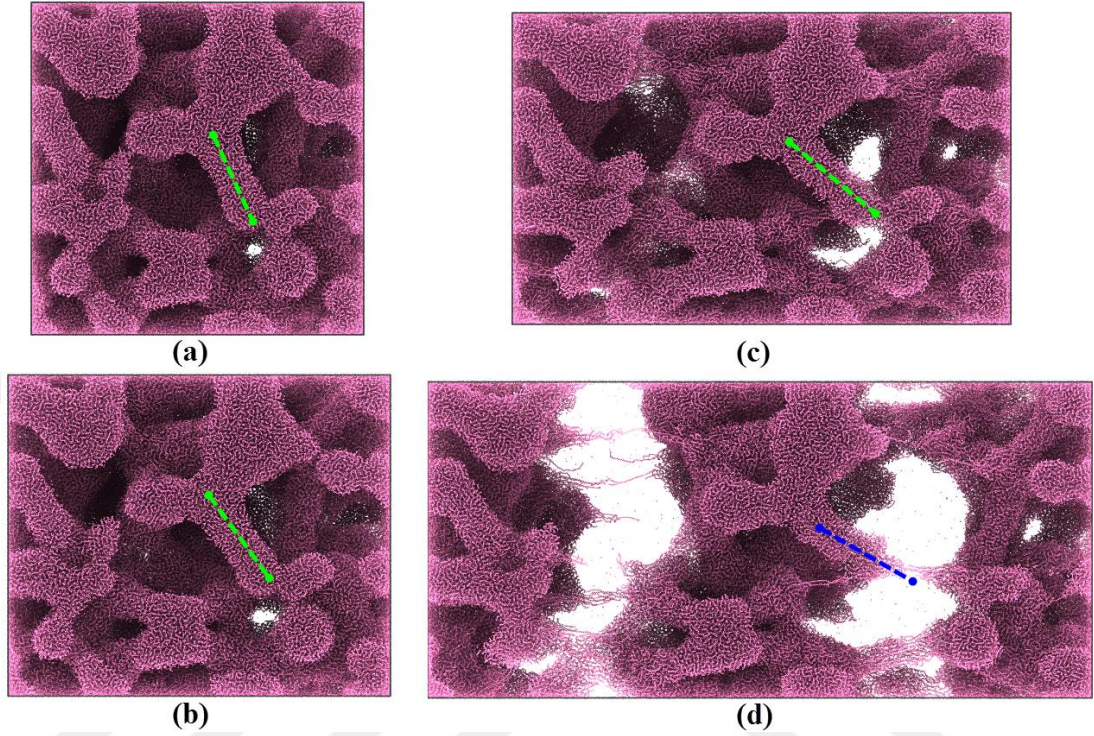
6.12’de verilmiştir. Bu gözlemlere dayanarak, ultra ince ligamentli nano gözenekli polimerik malzemelerin, imalat aşamasında karbon bazlı nano katkı maddeleri kullanılarak oda sıcaklığında elde edilebileceği ifade edilebilir.



Şekil 6.12 : Oda sıcaklığında a) başlangıç konfigürasyonu, b) PEC_GR1x2, c) PEC_FC180 ve d) PEC_CNT7x7_2 (500ps) yapılarının zamana bağlı morfolojilerindeki değişim.

Yapıların termodinamik kararlılıklarının incelenmesi sonucunda nano gözenekli PE yapısının ince ligamentlere sahip olması nedeni ile cam geçiş sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklık değeri olan oda sıcaklığında morfolojisini koruyamadığı görülmüştür. Fakat cam geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklık değeri olan 100K yapı termodinamikçe kararlı bir yapıya sahiptir. Bu sebeple karbon temelli yapıların, nano gözenekli PE yapısının mekanik dayanımı üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek için ilk analizler 100K sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ilk olarak nano-gözenekli PE yapısının mekanik analizleri yapılarak tek eksenli yükleme altındaki davranışı incelenmiştir. Yapıya ait gerilme şekil değiştirme grafiği Şekil 6.14’te görülmektedir. Grafikte de görüleceği üzere 0.065 şekil değiştirme değerine kadar

yapıda gerilmeler lineer olarak artmaktadır. Ardından 0.155 şekil değiştirme değerine kadar yapıdaki gerilmeler azalarak artar ve bu değerde nihai mukavemet değerine ulaşarak yapıda kopmalar başlar. Yığın (bulk) PE yapısından farklı olarak nano-gözenekli yapılarda sertleşme bölgesi gözlenmez.



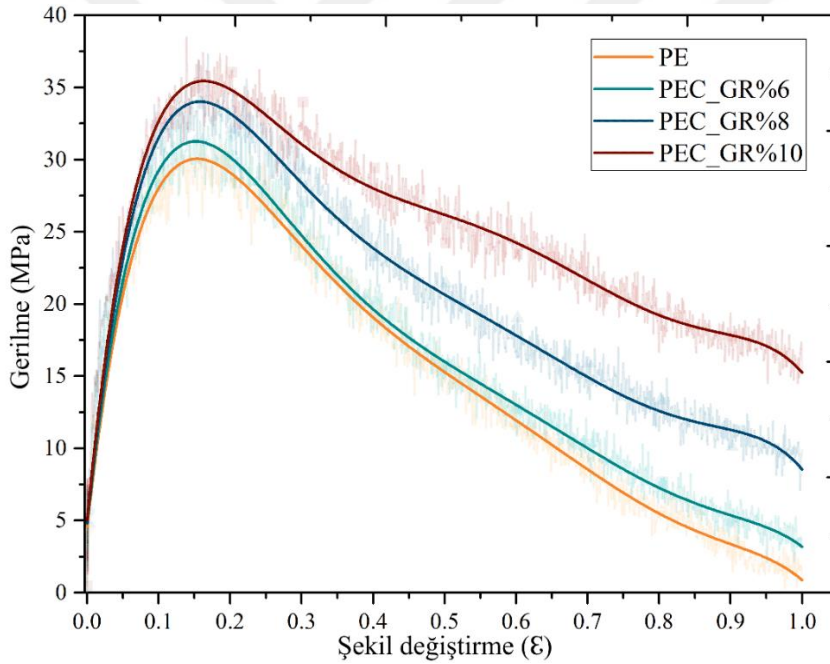
Şekil 6.13 : Nano gözenekli PE yapısının a) % 0, b) % 15, c) % 50 ve d) % 100 gerilme durumlarındaki deformasyon görüntüleri.

Nano gözenekli yapının rastgele yönlendirilmiş ligamentlerinden ötürü, örnekler üzerine uygulanan gerilme yüklemesi, başlangıçta yükleme yönü boyunca yönlendirilmemiş ligamentlerin bükülmesine neden olurken, yükleme doğrultusu boyunca olan ligamentler doğrudan gerilerek deforme olur. Ligamentlerin büyük bir çoğunluğu yükleme eksenini boyunca yönlendirilmediğinden, etkinin ilk aşamasında ligament için bükülme baskın deformasyon mekanizması gözlenir. Bağların yükleme yönüne doğru bükülmesinden sonra, nihayet bağın yırtılması ile takip edilen gerilme-baskın deformasyon aşaması başlatılır. Ligamentlerin yükleme yönüne doğru eğilmesinden sonra, gerilme-baskın deformasyon aşaması başlar ve bu aşamayı ligamentlerin kopması takip etmektedir. Şekil 6.13, herhangi bir katkı maddesi içermeyen nano gözenekli PE numunesinin farklı zorlanma durumlarındaki gerilme deformasyonunu göstermektedir. nano gözenekli numunenin mekanik davranışının altında yatan ana deformasyon mekanizmalarını göstermek için Şekil 6.13’de ilk

olarak bükülmeye ve ardından gerilmeye maruz kalan ligamentlerden biri kesikli çizgiler ile vurgulanmıştır.

6.3.1 Karbon oranının yapıların mekanik davranışı üzerindeki etkisi

Nano-gözenekli PE yapılarının mekanik analizleri yapıldıktan sonra karbon oranının, nano-gözenekli PE yapısının mekanik dayanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu sebeple, üç farklı karbon yoğunluğunda (% 6, %8 ve %10) 1nm genişlik ve 2nm uzunluğa sahip grafenler içeren PEC_GR1x2 yapıları oluşturulmuş ve 100K sıcaklık altında çekme analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen gerilme şekil değiştirme eğrileri Şekil 6.14'te verilmiştir. Grafik incelendiğinde, nano gözenekli PE yapısının elastik modülünün, akma dayanımının ve nihai çekme gerilmesi değerinin, karbon nanoyapıların kullanımıyla önemli ölçüde arttırılabileceği açıkça görülmektedir.



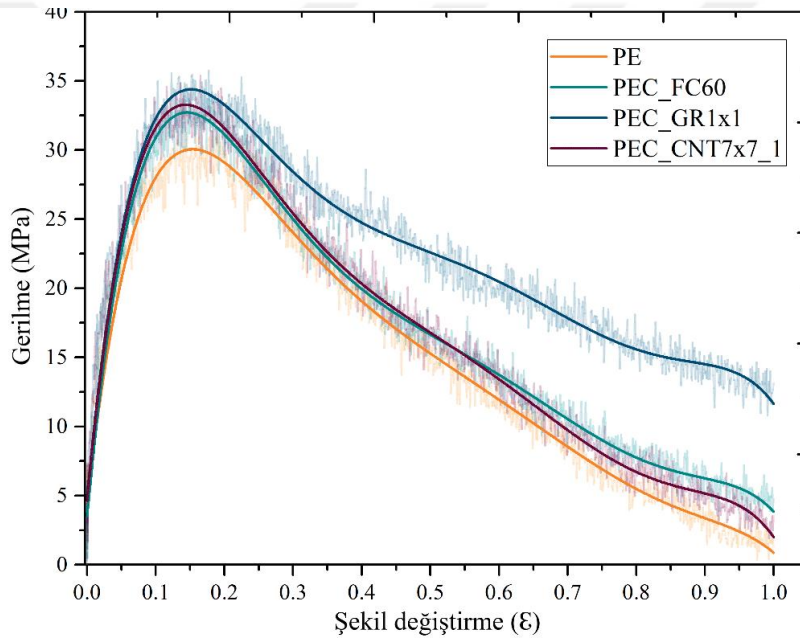
Şekil 6.14 : Farklı oranlarda grafen içeren ve içermeyen nano gözenekli PE yapılarının 100K'deki gerilme şekil değiştirme eğrileri.

Yapılara ait mekanik değerler Çizelge 6.6'da verilmiştir. Ayrıca tokluk, yalnızca elastik modül ve çekme dayanımındaki artıştan dolayı değil, aynı zamanda nihai gerilme bölgesi sonrasındaki mekanik dayanımın artması nedeniyle de geliştirilmiştir. Bunun yanı sıra yapıdaki karbon oranı arttıkça PEC yapılarının mekanik dayanımının doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir. Bu artış, lineer bölgede az iken nihai mukavemet değeri ve sonrasındaki gerilme bölgesinde oldukça yüksektir. Bunun yanı

sıra Şekil 6.11’de verilen zamana bağlı yüzey mesh görüntülerinden de görüleceği üzere karbon oranının artması yapının stabilitesini önemli ölçüde artırmaktadır.

6.3.2 Farklı karbon yapılarının nano-gözenekli yapının mekanik davranışı üzerindeki etkisi

Nano-gözenekli PEC yapılarında karbon oranının etkisi araştırıldıktan sonra, farklı tipte karbon nanoyapılarının mekanik özellikler üzerindeki etkilerini göstermek için, aynı karbon oranında (%10 ve %20) grafen, fulleren ve KNT içeren PEC modelleri oluşturulmuştur. Ardından katkısız nano gözenekli yapılarla kıyaslamak üzere %10 karbon oranına sahip yapılar 100K’de, %20 karbon oranına sahip yapılar ise oda sıcaklığında analiz edilmiştir.



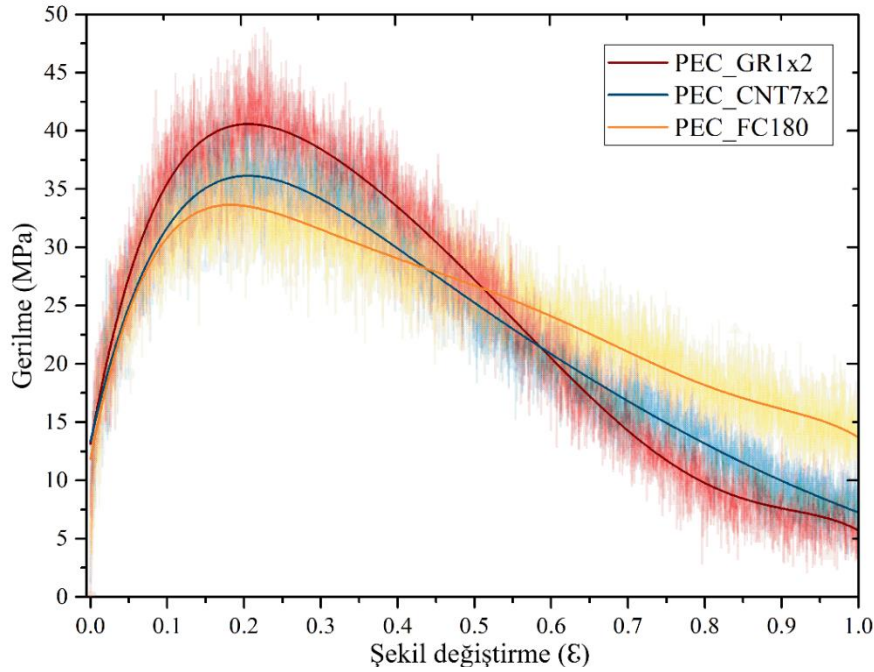
Şekil 6.15 : Karbon esaslı katkı maddeleri içeren ve içermeyen nano gözenekli PE yapılarının 100K’deki gerilme şekil değiştirme eğrileri.

Analizler sonucunda karbon tabanlı nano katkı maddeleri içeren ve içermeyen yapılar için 100K’deki karşılaştırmalı gerilme şekil değiştirme eğrileri Şekil 6.15’te verilmiştir. Grafik incelendiğinde, tüm karbon yapıları için elastik modülünün, akma dayanımının ve nihai çekme gerilmesi değerlerinin arttığı gözlemlenir. Bunun yanı sıra nihai mukavemet değerinden sonraki bölgelerde de dayanımın artmaktadır. Fakat spesifik olarak, grafen nanoribonlar (GNR’ler), diğer karbon bazlı nanoyapılarla karşılaştırıldığında en yüksek artırma etkisini göstermektedir. Özellikle, GNR’ler tarafından sağlanan tokluktaki artışın çok daha belirgin olduğu anlaşılabılır. Nihai mukavemet değerleri açısından bakıldığında, fulleren ve KNT dolgu maddeleri hafif

iyileştirmeler sağlarken, GNR'lere sahip yapı nihai mukavemet değerinde çok daha önemli bir artışa sahiptir. Nano gözenekli PE ve PEC yapılarının mekanik özellikleri ve karbon yapılarının eklenmesi ile gözlenen yüzde artış değerleri Çizelge 6.6'da verilmiştir. Çizelge 6.6'dan da görüleceği gibi nano gözenekli PE yapısına % 10 oranında GNR eklenmesi elastik modül değerinde % 21, akma dayanımında %18 ve nihai mukavemet değerinde ise %23'ün üzerinde iyileştirme sağlamaktadır.

Çizelge 6.6 : 100K'de nano-gözenekli PE ve PEC yapılarına ait mekanik değerler ve PE yapılarına kıyasla yüzde artış değerleri.

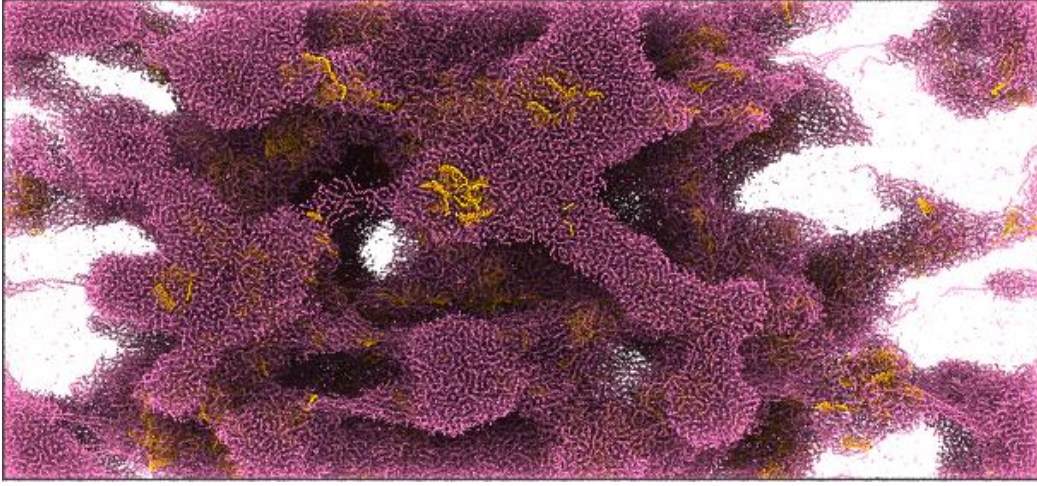
Nano-gözenekli Yapılar	Elastik Modül		Akma Mukavemeti		Nihai Çekme Mukavemeti	
	E (MPa)	% Artış	σ_y (MPa)	% Artış	σ_u (MPa)	% Artış
PE	304.74		20.67		31.19	
PEC_GR1x1	362.58	18.98	23.71	14.71	35.77	14.68
PEC_GR1x2	369.91	21.39	24.46	18.34	38.46	23.31
PEC_GR1x2_%8	344.16	12.94	23.6	14.18	37.27	19.49
PEC_GR1x4_%6	320.88	5.3	21.83	5.61	33.63	7.82
PEC_FC60	353.99	16.16	23.18	12.14	34.21	9.68
PEC_FC180	359.91	18.1	23.6	14.18	35.97	15.33
PEC_CNT7x7_1	360.02	18.14	23.66	14.47	35.38	13.43
PEC_CNT7x7_2	355.49	16.65	23.24	12.43	34.37	10.2



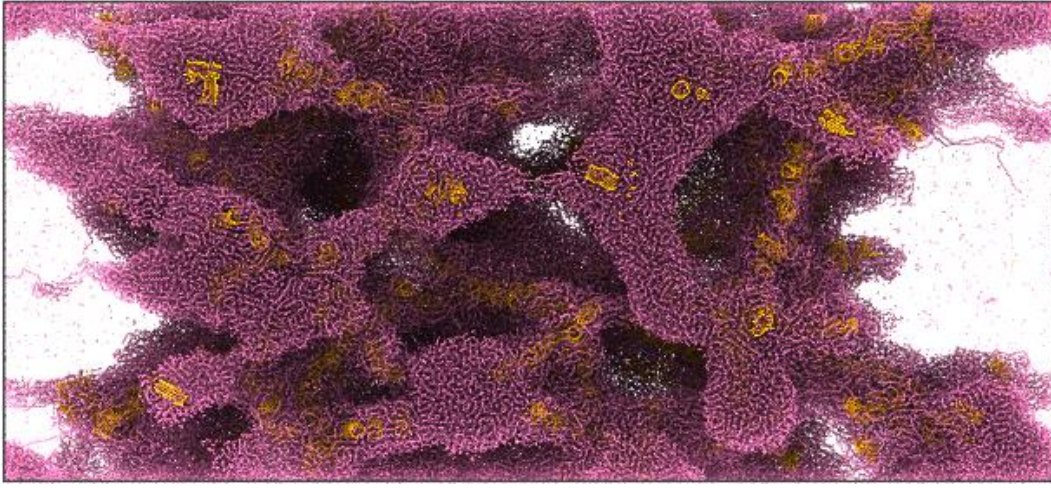
Şekil 6.16 : Nano gözenekli PEC yapılarının 300K'deki karşılaştırmalı gerilme şekil değiştirme eğrileri.

Önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere oda sıcaklığında nano-gözenekli PE yapısı oldukça ince ligamentlere sahip olması nedeni ile stabilitesini koruyamamaktadır. Fakat yapıya karbon temelli yapıların eklenmesi stabilitesini artırmaktadır. Yapılan analizler sonucunda nano gözenekli PE yapısına % 20 oranında GNR eklenmesi yapının oda sıcaklığında stabil kalmasını sağlamaktadır. Bu sebeple, farklı karbon yapılarının oda sıcaklığındaki mekanik dayanımı nasıl etkilediğini incelemek için %20 karbon oranına sahip PEC_GR1x2, PEC_FC180 ve PEC_CNT7x7_2 yapıları oluşturulmuş ve çekme analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen gerilme şekil değiştirme eğrileri Şekil 6.16'da verilmiştir.

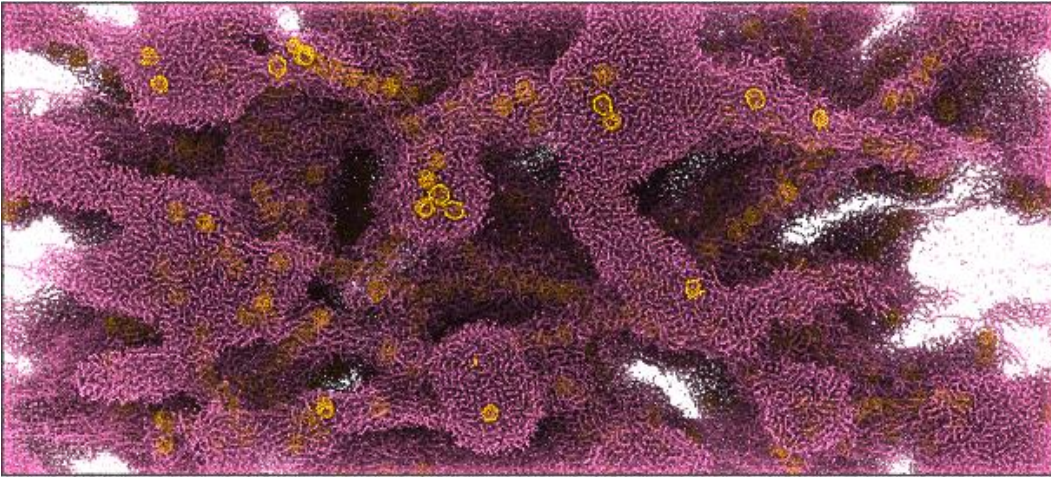
Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 100K de olduğu gibi oda sıcaklığında da GNR'ler içeren PEC yapısının daha yüksek elastik modül, akma dayanımı ve nihai çekme dayanımına sahip olduğu görülmüştür. Fakat %50 deformasyon değerinden sonra ise tam tersi olarak PEC_FC180 yapısının daha büyük dayanım gösterdiği görülmektedir. Yapılar %100 oranında şekil değişimine uğradığında GNR ve KNT içeren yapılarda gerilmeler nerede ise sıfır iken fullerenli yapılarda hala gerilmeleri taşıyan bağlar söz konusudur. Bu durum şekil 6.17'de verilen yapıların %100 şekil değiştirme durumundaki görüntülerinden de görülmektedir. Bilindiği üzere polimer yapılarında sıcaklık arttıkça mekanik dayanım azalmaktadır. Yapıların 100K ve 300K'deki davranışları kıyaslandığında mekanik değerlerde büyük bir düşüşün gözlenmesi beklenirken karbon oranının artırılması ile hem yapıların oda sıcaklığında daha stabil bir yapıya sahip olması hem de güçlü mekanik dayanım sergilemesi sağlanmıştır. Bunun yanı sıra, yapı oda sıcaklığında cam geçiş sıcaklığına bağlı olarak daha elastik davranırsa da mekanik dayanımını kaybetmemiştir. Örneğin GNR içeren PEC yapısı oda sıcaklığında 100K'e göre daha düşük elastik modüle sahip iken daha yüksek akma ve nihai mukavemet dayanımına sahip olmakla beraber yapıdaki ilk kopmalar daha yüksek şekil değiştirme değerlerinde gerçekleşir. Burada 100K'e kıyasla en çok dikkat çeken husus GNR'li yapının, nihai mukavemet değerinden sonraki dayanımında önemli düşüşler söz konusu iken fullerenli yapının bu bölgedeki dayanımı artmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.17 : %20 karbon oranına sahip nano gözenekli a) PEC_GR1x2, b) PEC_CNT7x7_2 ve c) PEC_FC180 yapılarının % 100 şekil değiştirme durumundaki deformasyon konfigürasyonları.

Ultra-ince ligamentlere sahip nano-gözenekli PE yapılarının stabilitelerini oda sıcaklığında koruyamamaları nedeni ile çekme analizleri oda sıcaklığında yapılamamıştır. Bu husus dikkate alınarak, karbon tabanlı katkı malzemelerinin etkilerini inceleyebilmek için nano gözenekli PEC yapılarının özellikleri, literatürde bulunan nano-gözenekli PE yapıları üzerine yapılan bir çalışma ile kıyaslanmıştır. Söz konusu bu çalışmada ortalama 24nm gözenek çapına sahip nano-gözenekli PE yapısının yaklaşık 11-12 MPa nihai çekme mukavemetine sahip olduğu ve % 60 şekil değiştirme değerinde ise tamamen koptuğu görülmüştür [373]. Bu tez kapsamında yapılan çalışmada önerilen nano-gözenekli PEC yapıları literatürdeki nano gözenekli PE yapısına kıyasla oldukça yüksek nihai mukavemet değeri göstermekle birlikte yapının tamamıyla kopması oldukça yüksek şekil değiştirme değerlerinde gerçekleşmektedir. Bunun nedenin yapıların hem oldukça küçük gözenek boyutlarına sahip olmaları hem de karbon yapıları içermeleri olarak düşünülmektedir. Oda sıcaklığında %20 karbon oranına sahip nano gözenekli PEC yapılarının mekanik özellikleri Çizelge 6.7’de verilmiştir.

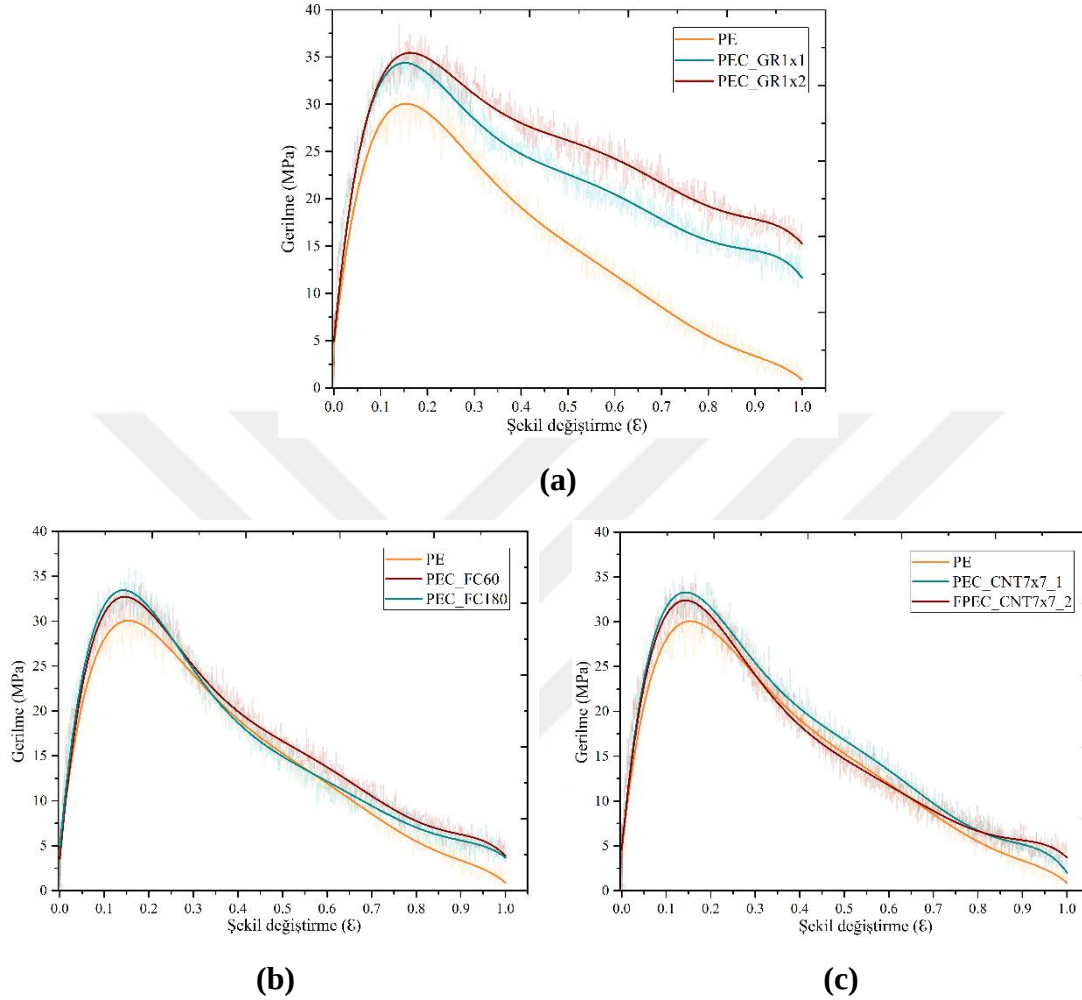
Çizelge 6.7 : 300K’de nano-gözenekli PEC yapılarına ait mekanik özellikler.

Nano gözenekli Yapılar	Elastik Modül E (MPa)	Akma Mukavemeti σ_y (MPa)	Nihai Mukavemet σ_u (MPa)
PEC_GR1x2	289.61	36.47	48.84
PEC_CNT7x7_2	253.98	31.87	43.62
PEC_FC180	246.51	28.50	40.41

6.3.3 Karbon yapıların boyutlarının mekanik davranışa etkisi

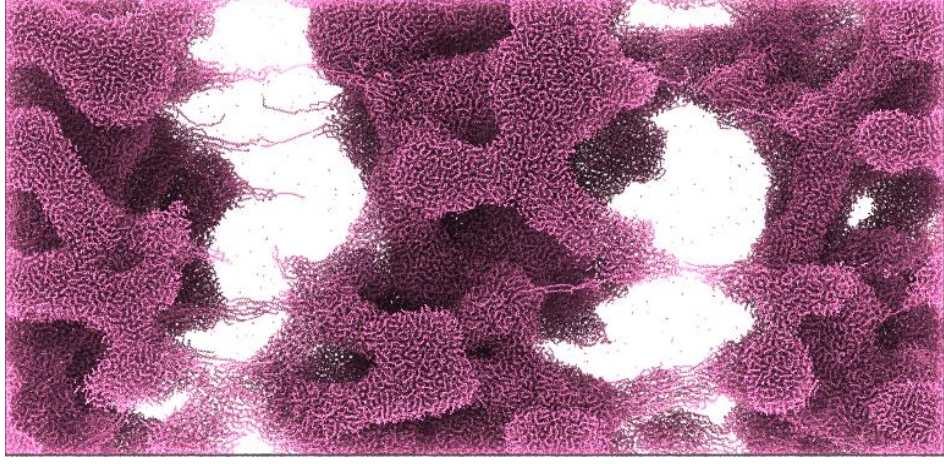
Nano katkı maddelerinin boyut etkilerini incelemek için, aynı yükleme ve çevre koşullarına maruz kalan nano-gözenekli yapılarda farklı boyutlarda GNR’ler, fullerenler ve KNT’ler kullanılarak oluşturulan modellerin mekanik davranışları incelenmiştir. Buna göre, farklı büyüklükteki grafen pulları, fullerenler ve KNT ile takviye edilmiş nano gözenekli numuneler için gerilme şekil değiştirme ilişkileri arasındaki karşılaştırmaları Şekil 6.18’de görülmektedir. Tüm karbon yapıları için boyutların değişimi elastik modülü değerinde önemli bir değişikliğe neden olmazken, grafen nanoribonların uzunluğunun iki katına çıkarılması, nihai gerilme mukavemeti ve tokluğunda kayda değer bir artış göstermektedir. Öte yandan, fullerenlerin çapındaki artış, yalnızca nihai gerilme mukavemetinde kısmi bir iyileşme sağlarken

nihai mukavemet değeri sonrasındaki bölgede gerilme dayanımında düşüşe neden olmaktadır. KNT'lerin boyutları iki katına çıkarıldığında ise grafenlerin aksine yapının nihai mukavemet değerinde ve tokluğunda çok azda olsa azalma gözlemlenir.

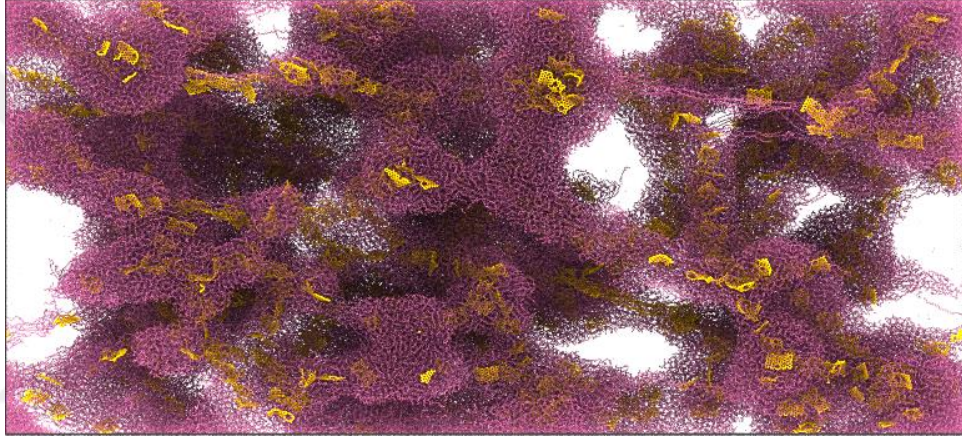


Şekil 6.18 : Farklı boyutlarda a) GNR, b) fulleren ve c) KNT'ler ile takviye edilmiş nanogözenekli PE'nin gerilme-şekil değişimi eğrileri.

Daha önce de belirtildiği gibi, nano gözenekli PE'nin karbon tabanlı nanoyapılarla takviye edilmesi, artan mukavemet nedeniyle tokluğu artırır. Bu gelişme, grafen pulları ve polimer matrisi arasında daha yüksek yük transferine atfedilebilecek olan grafen pulları için çok daha önemlidir. Lu ve diğ. [374], polimer zincirlerinin grafen pulları etrafındaki lokal yoğunlaşmasının fullerenlerden daha yüksek olduğu, polimer zincirleri ve grafen pulları arasında daha yüksek yük transferi ile sonuçlandığı gösterilmiştir. Ayrıca, grafen pullarının, polimerlerin davranışı üzerinde belirgin bir boyuta bağlı mekanik etki sağladığını belirtirken, fullerenler tarafından sağlanan takviyenin neredeyse küresel şekillerinden dolayı boyutlarından bağımsız olduğunu belirtirler.



(a)



(b)

Şekil 6.19 : % 100 şekil değiştirme durumunda a) nano gözenekli PE ve b) nano gözenekli PEC_GR1x2 (%10) numunelerinin deforme konfigürasyonları.

Şekil 6.19’da, % 100 gerilme durumu için grafen pulları içeren ve içermeyen nano gözenekli PE örneklerinin deforme edilmiş konfigürasyonları verilmiştir. Görüntülerde de görüleceği üzere grafen nanoribonlar içeren örneklerin çekme yükü altında yüksek gerilebilirlik kazandığını kanıtlamaktadır. Bozulmamış nanogözenekli PE içindeki kritik yüklü ligamentlerin çoğu, % 100 gerilme durumunda yırtılırken, aynı gerilme durumunda PEC_GR1x2 örneği için belirgin hiçbir bağ kusuru oluşmadığı fark edilir. Daha fazla yük taşıma kabiliyeti sayesinde, grafen nanoribonlar bağların deformasyonuna katkıda bulunur ve nano gözenekli PE'nin gerilebilirliğini artırır. Geliştirilmiş gerilebilirlik, ligamentlerin gerilme-bazlı deformasyon işlemi sırasında grafen nanoribonlar etrafındaki yüksek polimer zincir yoğunlaşma potansiyeline bağlanabilir.

6.4 Sonuçlar

Özetle bu çalışma, nano-gözenekli PE polimer malzemelerin grafen, fulleren ve KNT gibi karbon tabanlı nano malzemeler ile güçlendirilmesiyle oluşturulan nano gözenekli PEC yapılarının mekanik performansı üzerine yapılan sayısal bir araştırmayı sunmaktadır. Bu kapsamda, nano gözenekli PE ve PEC yapılarının oda sıcaklığı (300K) ve cam geçiş sıcaklığından daha düşük bir sıcaklık değeri olan 100K’de termodinamik kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca, farklı tipte, boyutta ve karbon oranında karbon yapıları içeren PEC yapılarının MD simülasyonları ile çekme analizleri yapılarak mekanik özellikleri birbirleri ile kıyaslanmıştır. Termal analizler sonucunda, nano gözenekli PE yapılarının 100K’de stabiliteelerini korumalarına rağmen oldukça ince ligamentlere sahip olmaları nedeni ile oda sıcaklığında stabiliteelerini koruyamadıkları görülmüştür. Fakat nano gözenekli PE yapılarına karbon yapılarının eklenmesi yapının oda sıcaklığında stabilitesini artırmaktadır. Ayrıca karbon oranı arttıkça doğrusal olarak stabilitesinde arttığı ifade edilebilir. Buna bağlı olarak yapılan analizler sonucunda nano gözenekli PE yapısına %20 oranında GNR eklenmesi ile oda sıcaklığında stabil bir nano gözenekli PEC yapısı oluşturulabileceği bulunmuştur. Mekanik analiz sonuçlarına göre beklendiği üzere yapıda karbon oranı arttıkça elastik modülü, akma mukavemeti ve nihai mukavemet değeri gibi çekme davranışlarının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca karbon yapılarının nihai mukavemet değeri sonrası bölgede de tokluğu artırdığı ifade edilebilir. Farklı karbon yapıları arasında yapılan analiz sonuçlarına göre diğer karbon bazlı nanoyapılarla karşılaştırıldığında en yüksek artırma etkisini grafen nanoribonlar sergilemektedir. Grafen yapılarının PE yapısı ile daha büyük yüzey temas alanları oluşturmasına bağlı olarak grafen nanoribonlar ve polimer matrisi arasında daha yüksek yük transferi sağlanmaktadır. Bu nedenle GNR’ler özellikle yapının tokluğunda çok belirgin gelişme sağlamaktadır. Bunların yanı sıra yapıda kullanılan karbon yapılarının boyutlarındaki değişim elastik modülü değeriinde önemli bir etkiye sahip değildir. Buna rağmen GNR’lerin uzunluğunun artırılması nihai mukavemet değeriinin ve tokluğun önemli ölçüde artmasını sağlamaktadır. Fakat KNT’lü yapılarda durum tam tersidir uzunluğun artması etkiyi azaltmaktadır. Fullerenli yapılarda ise boyutların artması yapının daha yüksek gerilme değeriilerine kadar dayanmasını sağlarken nihai mukavemet değeriinden sonraki bölgede dayanımı azaltmaktadır.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, literatürdeki hibrid nano malzeme örneklerine, ilgi çekici özelliklere sahip yeni ve özgün malzeme tasarımlarının eklenmesi amaçlamaktadır. Buna göre, termodinamik kararlılıkları göz önünde bulundurularak karbon temelli ve nano-mimariye sahip malzemelerin farklı konfigürasyonlarda bir araya gerilmesi ile yeni hibrid nanoyapılar geliştirilmiştir. Ayrıca, geliştirilen bu yeni nano malzemelerin, moleküler dinamik (MD) simülasyonları vasıtasıyla sayısal olarak modellenerek mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir.

Çalışmaya başlamadan önce, konunun temellerini öğrenmek, önceki çalışmaları anlamak, karşılaştırmak ve çalışmamıza doğru bir yön vermek için grafen, fulleren ve karbon nanotüp gibi karbon temelli yapılar ve bu yapıların hibrid ağ konfigürasyonları hakkında kapsamlı bir literatür araştırması sunulmuştur. Sonuç olarak, karbon bazlı nanoyapıların kimyasal bağlanma yoluyla hibritleştirilmesinin ilgi çekici özelliklerini en üst düzeye çıkarmak için etkili bir yol sağladığı söylenebilir. Bu bağlamda, literatürde karbon temelli yapıların hibritlenmesi ile tasarlanan yeni nanoyapılı malzemelerin tasarımı ve üretimine dair çalışmaların varlığına rağmen, yetersiz olduğu ve yeni nanomimarili üstün özelliklere sahip karbon temelli hibrid yapıların oluşturulmasına ihtiyaç duyulduğu ifade edilebilir.

Bu kapsamda, ilk olarak, grafen nanoribonlardan (GNR) oluşan bir ağ yapılı malzeme tasarımı üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca, bu malzeme için kullanılan GNR'ler üzerine ısıtılma işlemi ile fullerenlerin kovalent olarak bağlanması ile oluşan grafen nanoribon-fulleren (GNR-F) birimlerinin kullanılmasıyla farklı bir ağ yapılı malzeme de oluşturulmuştur. Geliştirilen ağ yapılı malzemelerin çekme ve basma davranışı MD metodu ile araştırılmıştır. Burada, farklı fulleren tipleri (C60, C180 ve C320) kullanılarak üç farklı model oluşturulmuştur ve fulleren tiplerinin mekanik özelliklere olan etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda, ilk olarak yapıların termodinamik kararlılığı incelenmiştir. Ardından MD simülasyonları ile çekme ve basma analizleri gerçekleştirilmiştir. GNR-F ağının basma gerilmesi altında dikkate değer enerji emme

kapasitesine sahip köpük benzeri bir malzeme karakteristiği sergilerken çekme gerilmesi altında nihai mukavemet değerlerinden sonra yapılar ligament grupları halinde kademeli olarak kopmakta ve sünek bir davranış sergilemektedir. Ayrıca, fullerenlerin basma davranışı üzerindeki beklenen etkisinin yanı sıra çekme davranışı üzerinde de önemli bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, farklı fulleren tiplerine ait modellerden daha küçük fulleren tipine (C60) sahip modelin (GNR-FC60) daha fazla sayıda fulleren içermeleri nedeniyle hem sıkıştırma hem de çekme yükleri için en yüksek mekanik performansa sahip olduğu gösterilmiştir. Mekanik performansı ve ultra hafifliği göz önüne alındığında, önerilen nanoyapısal malzeme sistemi, özellikle havacılık ve savunma uygulamaları için önemli avantajlar sağlayacaktır.

Bunların yanı sıra termal analiz sonuçları, fullerenli yapıların fullerensiz yapılara kıyasla daha düşük TC değerlerine sahip olduğu göstermiştir. TC değerlerindeki azalma, birim GNR ve GNR-F ünitelerinde, ağ yapılarına kıyasla önemli ölçüde daha yüksektir, çünkü ağ yapılarında GNR'ler arasındaki bağ oluşumu, fullerenlerin olumsuz etkilerini azaltmaktadır. Ayrıca, sıcaklık arttıkça, ısı iletkenliğinin azalan bir oranda arttığı gözlemlenmiştir. Buna göre sıcaklık değişiminin yapıların ısı iletkenlik değerleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu ifade edilebilir. Bunlara ek olarak, çekme gerilmesine maruz bırakılan numunelerin termal iletkenlik performanslarının, başlangıçta kavisli olarak bulunan GNR ünitelerinin düzlemesine ve ısı akış (yükleme) yönü boyunca yönlendirilmesine bağlı olarak kritik bir gerilme değerine (%10) kadar arttığı gözlemlenmiştir. Bu kritik zorlanma durumundan sonra, ağ yapılarındaki lokal kopmalar nedeniyle TC değerleri azalmaktadır. Bir diğer önemli bulgu ise, yapıların gerilme dayanımları ile TC değerleri arasında anlamlı bir ilişki olduğudur. Nanoyapılı ağ malzemesinin ısı iletkenlik performansının literatürdeki diğer benzer malzemelerle karşılaştırılmasının bir sonucu olarak, önerilen karbon bazlı hibrit nanoyapı, ultra hafifliği ve yüksek tokluğu ile birlikte olağanüstü ısı iletkenlik performansı sayesinde termal uygulamalar için ilgi çekici bir nanomalzeme olacağı ifade edilebilir. Ayrıca, pratik uygulamalar için önerilen tüm yapıların yaklaşık olarak izotropik bir termal iletkenlik davranışı sergilediği de belirtilmelidir. Mekanik ve termal uygulamalara ek olarak, önerilen nano gözenekli yapıların çok geniş özgün yüzeyleri nedeniyle hidrojen depolama uygulamaları için ideal adaylar olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca, tez çalışmasında, karbon nanotüp, grafen ve fullerenlerin termal kaynak yoluyla üç farklı dizilimde (kare, altıgen ve baklava dilimi) hibritleştirilmesiyle elde edilen yeni bir gözenekli hibrid G-CNT / G-CNT-F yapılarının hesaplamalı tasarımı ortaya koyulmuştur. Ayrıca, numunelerin hem mekanik hem de termal özellikleri, termodinamik stabiliteleri kontrol ettikten sonra klasik MD simülasyonları ile incelenmiştir. Mekanik analiz sonuçları ile KNT ve GNR'lerin geometrik diziliminin, topolojik düzenlemelerle ayarlanabilirliği, ortaya çıkaran mekanik özellikleri doğrudan etkilediğini gösterilmiştir. Örneğin, elmas numunelerin simetrik olmayan doğası, düzlemsel yönlerde farklı mekanik özellikler verir, z yönünde de farklı davrandığı için ortotropik bir yapısal davranış sergilemektedir. Ayrıca, yapıların hücrel boşluklarına yerleştirilen fullerenlerin, çekme gerilmesi davranışında önemli bir bozucu etkiye sebep olmadan basınç stabilitesini ve mukavemetini önemli ölçüde arttırdığı da gösterilmiştir. Mekanik sonuçlarla aynı doğrultuda, termal simülasyon sonuçları, KNT sayısı ve KNT'lerin etrafındaki GNR'lerin geometrik dizilimi, numunelerin termal iletkenlik performansını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Sonuç olarak, ultra hafif yapılarıyla beraber mekanik ve termal performansları göz önüne alındığında, önerilen nano mimarili malzeme tasarımları, özellikle savunma ve havacılık uygulamaları için önemli avantajlar sunabilir. Termal ve mekanik uygulamalara ek olarak, yüksek özgün yüzeyleri ve mekanik sağlamlığı nedeniyle hidrojen depolama uygulamaları için de ilgi çekici olabileceği düşünülmektedir.

Sonuçlarımızı bilinen malzemelerle karşılaştırdığımızda, GNR/GNR-F yapıları yaklaşık olarak ASTM A36 çeliğinden 17 kat, titanyum alaşımından 5 kat, dökme demir'den 32 kat, yüksek mukavemetli düşük alaşımlı çelikten 7.5 kat ve karbon nanotüp kompozitlerinden 5 kat daha büyük akma dayanımına sahiptir. Ayrıca, önerilen yapıların nihai mukavemet değerleri, yaklaşık olarak ASTM A36 çeliğinden 23 kat, titanyum alaşımından 9 kat, dökme demirden 63 kat, ve karbon nanotüp kompozitlerinden 6.5 kat daha büyüktür. G-CNT yapıları ise, yaklaşık olarak ASTM A36 çeliğinden 47 kat, titanyum alaşımından 14 kat, dökme demir'den 90 kat, yüksek mukavemetli düşük alaşımlı çelikten 21 kat ve karbon nanotüp kompozitlerinden 14 kat daha büyük akma dayanımına sahiptir. Bununla birlikte G-CNT yapılarının nihai mukavemet değerleri, yaklaşık olarak ASTM A36 çeliğinden 64 kat, titanyum

alaşımından 25 kat, dökme demirden 175 kat, ve karbon nanotüp kompozitlerinden 18 kat daha büyüktür.

Bunların yanı sıra, yeni bir hibrit nano malzeme tasarımı olarak nano-gözenekli polimer malzemelerin karbon tabanlı nano malzemeler ile güçlendirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu kapsamda, nano gözenekli PE ve farklı tipte, boyutta ve karbon oranında karbon yapısı içeren PEC yapılarının oda sıcaklığında (300K) ve cam geçiş sıcaklığından daha düşük bir sıcaklık değeri olan 100K’de termodinamik kararlılıkları incelenmiştir. Ayrıca, MD simülasyonları ile çekme analizleri yapılarak mekanik özellikleri birbirleri ile kıyaslanmıştır. Termal analizler sonucunda, nano gözenekli PE yapılarının 100K’de stabilitelerini korumalarına rağmen oldukça ince ligamentlere sahip olmaları nedeni ile oda sıcaklığında stabilitelerini koruyamadıkları görülmüştür. Fakat nano gözenekli PE yapılarına karbon yapılarının eklenmesi yapının oda sıcaklığında stabilitesini artırmaktadır. Ayrıca karbon oranı arttıkça doğrusal olarak stabilitesinde arttığı ifade edilebilir. Buna bağlı olarak yapılan analizler sonucunda nano gözenekli PE yapısına %20 oranında GNR eklenmesi ile oda sıcaklığında stabil bir nano gözenekli PEC yapısı oluşturulabileceği bulunmuştur.

Nano-gözenekli PE yapılarının oda sıcaklığında stabil olmamaları nedeni ile PEC yapılarının mekanik özellikleri ile nano gözenekli PE yapısının mekanik özelliklerini kıyaslayarak karbon yapılarının etkisinin incelenmesi için ilk olarak nano gözenekli PE yapısının stabil olduğu 100K’de mekanik analizler gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre, beklendiği üzere yapıda karbon oranı arttıkça elastik modülü, akma mukavemeti ve nihai çekme gerilme değeri gibi çekme davranışlarının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca karbon yapılarının nihai mukavemet değeri sonrası bölgede de tokluğu artırdığı ifade edilebilir. Farklı karbon yapıları arasında yapılan analiz sonuçlarına göre diğer karbon bazlı nanoyapılarla karşılaştırıldığında en yüksek artırma etkisini grafen nanoribonlar sergilemektedir. Grafen yapılarının PE yapısı ile daha büyük yüzey temas alanları oluşturmaya bağlı olarak grafen nanoribonlar ve polimer matrisi arasında daha yüksek yük transferi sağlanmaktadır bu nedenle GNR’ler özellikle yapının tokluğunda çok belirgin gelişme sağlamaktadır. Bunların yanı sıra yapıda kullanılan karbon yapılarının boyutlarındaki değişim elastik modülü değerinde önemli bir etkiye sahip değildir. Buna rağmen grafen nanoribonların uzunluğunun artırılması nihai mukavemet değerinin ve tokluğun önemli ölçüde artmasını sağlamaktadır. Fakat KNT’lü yapılarda durum tam tersidir uzunluğun artması etkiyi azaltmaktadır. Fullerenli yapılarda ise boyutların artması yapının daha

yüksek gerilme değerlerine kadar dayanmasını sağlarken nihai mukavemet değerinden sonraki bölgede dayanımı azaltmaktadır. %20 karbon oranına sahip nanogözenekli PEC yapılarının oda sıcaklığında stabil olmaları nedeni ile bu sıcaklıktaki mekanik davranışları da incelenmiş ve birbirleri ile kıyaslanmıştır. Yapılan analizler sonucunda, sıcaklık değerlerinin artması ile 100K' e kıyasla yapıların mekanik değerlerinde düşme beklenirken karbon oranının artması ile beraber mekanik değerler artmaktadır. Yapıları kendi içinde kıyasladığımızda ise yine grafenli yapının diğer yapılara kıyasla elastik modülü, akma dayanımı ve nihai mukavemet değerlerinin diğer yapılara kıyasla çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalar ile oda sıcaklığında oldukça ince ligament kalınlığına sahip nano gözenekli PE/karbon yapılarının oluşturulabileceği gösterilmiştir. Oluşturulan bu oldukça ince ligament kalınlığına sahip nano gözenekli PEC yapıların gerek gözenekli yapılarına bağlı olarak yüksek yüzey alanına sahip olmaları gerekse de gelişmiş mekanik dayanımları nedeni ile başta tekstil ürünleri olmak üzere pek çok alanda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Gerek bu çalışmada sunulan GNR-F ve G-CNT-(F) yapılarının yeni ve ilgi çekici yapılar olması gerekse de literatürde daha önce nano-gözenekli PE/karbon yapılarına ait çalışmaların yer almaması nedeni ile bu tez çalışmasının özgün ve nitelikli bir çalışma olduğu ifade edilebilir. Bu tez kapsamında geliştirilen bu yeni malzemelerin sağlayacağı ilham neticesinde orta/uzun vadede bu malzemeler üzerinde yapılacak hem teorik hem de deneysel çalışmalara fikri ve teknik katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Bunların yanı sıra, ilerleyen dönemde GNR-F ve G-CNT-(F) yapılarının kayma davranışları incelenebileceği gibi akustik özellikleri de araştırılabilir. Ayrıca, yapıların elektrik iletkenliği ve hidrojen depolama kapasitelerinin hesaplanması üzerine çalışmalar yapmakta önemli bulgular ortaya koyacaktır. Bu yapıların farklı konfigürasyonlarda bir araya getirilmesi ile yeni yapıların oluşturulması da mümkündür. Bunların yanı sıra oluşturulan nano gözenekli PEC yapılarının farklı ligament kalınlıklarına sahip formları için çekme ve basma gerilmesi altındaki davranışları incelenebilir. Ayrıca, bu yapıların özellikle tekstil ürünleri olmak üzere pek çok termal uygulama alanında kullanımını sağlamak amacı ile termal özellikleri incelenebilir. Dahası bu gözenekli yapıların gözenek yüzeylerinin metal malzemeler ile kaplanması ile oluşturulacak hibrid yapıların stabiliteleri ile mekanik ve termal özellikleri üzerine çalışmalar yapılabilir.



KAYNAKLAR

- [1] Küçükyıldırım, B. O., Akdoğan, Eker, A. (2012). “Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları,” *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, cilt 53, 630, 34-44.
- [2] Url-1 <<https://orau.org/ihos/tech-topics/nanotechnology-scale.html>>_erişim tarihi 25.08.2019
- [3] Liu, S., Zeng, T.H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J., Chen, Y. (2011). “Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress” *ACS Nano* 5, 6971–6980.
- [4] Zhao, X., Hayner, C.M., Kung, M.C., Kung, H.H. (2011). “Flexible holey graphene paper electrodes with enhanced rate capability for energy storage Applications” *ACS Nano* 5, 8739–8749.
- [5] Soldano, C., Mahmood, A., Dujardin, E. (2010). “Production, properties and potential of graphene” *Carbon* 48, 2127–2150.
- [6] Ghosh, S., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Pokatilov, E. P., Nika, D. L., Balandin, A. A., Bao, W., Miao, F. and Lau, C. N. (2008). “Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits”, *Applied Physics Letters* 92, 151911.
- [7] Weerasinghe, A., Ramasubramaniam A., and Maroudas, D. (2017). “Thermal conductivity of electron-irradiated graphene”, *Applied Physics Letters* 111, 163101.
- [8] Hu, L., and Maroudas, D. (2014). “Thermal transport properties of graphene nanomeshes”, *Journal of Applied Physics* 116, 184304.
- [9] Tritt, T. M. (2004). *Thermal Conductivity; Theory, Properties, and Applications*, Clemson University, Clemson, South Carolina, ISBN 0-306-48327-0.
- [10] Shaikh, S., Lafdi, K., Silverman, E. (2007). “The effect of a CNT interface on the thermal resistance of contacting surfaces”, *Carbon* 45, 695–703.
- [11] Wang, X., Ouyang, Y., Li, X., Wang, H., Guo, J., Dai, H. (2008). Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors, *Phys. Rev. Lett.* 100, 206803.
- [12] Li, W., Liang, C., Zhou, W., Qiu, J., Zhou, Z., Sun, G., Xin, Q. (2003). Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells, *J. Phys. Chem. B* 107, 6292–6299.

- [13] **Seger, B., Kamat, P.V.** (2009). Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites. Role of 2-D carbon support in PEM fuel cells, *J. Phys. Chem. C* 113, 7990–7995.
- [14] **Zhu, J., Chen, M., Qu, H., Luo, Z., Wu, S., Colorado, H.A., Wei, S., Guo, Z.,** (2012). Magnetic field induced capacitance enhancement in graphene and magnetic graphene nanocomposites, *Energy Environ. Sci* 6, 194–204.
- [15] **Zhu, J. Wei, S., Gu, H., Rapole, S.B., Wang, Q., Luo, Z., Haldolaarachchige, N., Young, D.P., Guo, Z.** (2011). One-pot synthesis of magnetic graphene nanocomposites decorated with core@double-shell nanoparticles for fast chromium removal, *Environ. Sci. Technol.* 46, 977–985.
- [16] **Zhu, J., Sadu, R., Wei, S., Chen, D.H., Haldolaarachchige, N., Luo, Z., Gomes, J.A., Young, D.P., Guo, Z.** (2012). Magnetic graphene nanoplatelet composites toward arsenic removal, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 1, M1–M5.
- [17] **Cheng, M.D.** (2004) Effects of Nanophase Materials (≤ 20 nm) on Biological Responses, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39:10, 2691-2705, DOI: 10.1081/ESE-200027028.
- [18] **Webster, T.J., Ergun, C., Doremus, R.H., Siegel, R.W., Bizios, R.J.** (2000). Specific proteins mediate enhanced osteoblast adhesion on nanophase ceramics, *J. of Biomed. Mater. Res.* 51, 475–483.
- [19] **Cheng, F.Y., Wang, S.P-H., Su, C.H., Tsai, T.-L., Wu, P.C., Shieh, D.-B., ... Yeh, C. S.** (2008). Stabilizer-free poly(lactide-co-glycolide) nanoparticles for multimodal biomedical probes, *Biomaterials* 29, 2104–2112.
- [20] **Chung, Y.C., Chen, I.H., Chen, C. J.** (2008). The surface modification of silver nanoparticles by phosphoryl disulfides for improved biocompatibility and intracellular uptake, *Biomaterials* 29, 1807–1816.
- [21] **Deng, C., Chen, J., Chen, X., Xiao, C., Nie, L., Yao, S.** (2008). Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode, *Biosens. Bioelectron.* 23, 1272–1277.
- [22] **Novoselov, K.S., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A.** (2004). “Electric field effect in atomically thin carbon films”, *Science* 306, 666-669.
- [23] **Hu, S., Chen, J., Yang, N., Li, B.** (2017). “Thermal transport in graphene with defect and doping: Phonon modes analysis” *Carbon* 116, 139-144.
- [24] **Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F.** (2008). “Superior thermal conductivity of single-layer graphene”, *Nano Lett.* 8 (3), 902-907.
- [25] **Balandin, A.A.** (2011). “Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials”, *Nat. Mater.* 10, 569-581.

- [26] **Nair PB, R.R., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M.R., Geim, A.K.** (2008). “Fine structure constant defines visual transparency of graphene”, *Science* 320, 1308.
- [27] **Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J.** (2008). “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene”, *Science* 321, 385–388.
- [28] **Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C., Zettl, A.** (1999). Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 59, R2514–R2516.
- [29] **Berber, S., Kwon, Y.K., Tománek, D.** (2000). Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 84, 4613–4616.
- [30] **Jishi, R., Dresselhaus, M., Dresselhaus, G.** (1993). Electron-phonon coupling and the electrical conductivity of fullerene nanotubules, *Phys. Rev. B* 48, 11385–11389.
- [31] **Ebbesen, T.W., Lezec, H.J., Hiura, H., Bennett, J.W., Ghaemi, H.F., Thio, T.** (1996). Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature* 382 54–56.
- [32] **Yao, Z., Kane, C., Dekker, C.** (2000). High-Field electrical transport in single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2941–2944.
- [33] **Castro Neto, A., Guinea, F., Peres, N., Novoselov, K., Geim, A.** (2009). The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109–162.
- [34] **Bunker, C.E., Lawson, G.E., Sun, Y.P.** (1995). Fullerene-styrene random copolymers. Novel optical properties, *Macromolecules* 28, 3744–3746.
- [35] **Kataura, H., Maniwa, Y., Abe, M., Fujiwara, A., Kodama, T., Kikuchi, K., ... Achiba, Y.** (2002). Optical properties of fullerene and non-fullerene peapods, *Appl. Phys. A* 74, 349–354.
- [36] **Bachilo, S.M., Strano, M.S., Kittrell, C., Hauge, R.H., Smalley, R.E., Weisman, R.B.** (2002). Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes, *Science* 298, 2361–2366.
- [37] **Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J.** (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321, 385–388.
- [38] **Wang, Y., Wei, H., Lu, Y., Wei, S., Wujcik, E.K., Guo, Z.** (2015). Multifunctional carbon nanostructures for advanced energy storage applications, *Nanomaterials* 5, 755–777.
- [39] **Martinez-Limia A., Zhao J., Balbuena P.B.** (2007). Molecular dynamics study of the initial stages of catalyzed single-wall carbon nanotubes growth: force field development. *J. Mol Model*;13(5):595–600.
- [40] **Irle, S., Ohta, Y., Okamoto, Y., Page, A.J., Wang, Y., Morokuma, K.** (2009). Milestones in molecular dynamics simulations of singlewalled carbon nanotube formation: a brief critical review, *Nano Res.* 2, 755–767.
- [41] **Zhang, L.L., Zhao, X.S.** (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 38, 2520–2531.

- [42] **Chinnappan, A., Baskar, C., Ramakrishna, S.** (2016). Carbon nanotube hybrid nanostructures: future generation conducting materials, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 4, 9347–9361.
- [43] **Koltsova, T., Nasibulin, A.G., Shamshurin, A., Shakhov, F.M., Michailov, V.** (2015). Hybrid composite materials aluminum – carbon nanostructures, *Mat. Sci.* 21 (3), 8–11.
- [44] **Cheng, Q. Tang, J., Ma, J., Zhang, H., Shinya, N., Qin, L.C.** (2011). Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 17615–17624.
- [45] **Yang, S.Y., Chang, K.H., Tien, H.W., Lee, Y.F., Li, S.M., Wang, Y.S., Wang, J.Y., Ma, C.C.M., Hu, C.C.** (2011). Design and tailoring of a hierarchical graphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors, *J. Mater. Chem.* 21, 2374–2380.
- [46] **Ozan, S., Kati, N.,** (2011). Metal foams, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16–18 May, Elazig, Turkey.
- [47] **Wang, Y., Wei, H., Lu, Y., Wei, S., Wujcik, E. K. and Guo, Z.** (2015). “Multifunctional Carbon Nanostructures for Advanced Energy Storage Applications,” pp. 755–777.
- [48] **Tran, T. Q., Fan, Z., Liu, P., Myint S. M. and Duong, H. M.** (2016). Super-strong and highly conductive carbon nanotube ribbons from post-treatment methods, *Carbon*, 99, 407–415.
- [49] **Bakshi, S.R., Lahiri, D., Agarwal, A.** (2010). Carbon Nanotube Reinforced Metal Matrix, *Composites Review International Materials Reviews* 55 (1): pp. 41.64.
- [50] **Frankland, S.J.V., Harik, V.M., Odegard, G.M., Brenner, D.W., Gatesd, T.S.** (2003). *The stress–strain behavior of polymer–nanotube composites from molecular dynamics simulation*, Volume 63, Issue 11, August, Pages 1655-1661.
- [51] **Kazanç, S.,** (2004). *Bakır Bazlı Alasımlarda Termoelastik Dönüşümlerin Moleküler Dinamik Benzetimi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [52] **Meller, J.** (2001). “Molecular Dynamics”, *Encyclopedia of Life Sciences*, page 1-8.
- [53] **Brenner, DW., Shenderova, OA., Harrison, JA., Stuart, SJ., Ni, B., Sinnott SB.** (2002). A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *J Phys: Condens Matter*;14(4):783–802.
- [54] **Brenner, D.W., Robertson, D.H., Elert, M.L., White, C.T.** (1993). Detonations at nanometer resolution using molecular dynamics. *Phys Rev Lett*;70:2174–7.
- [55] **Thomas, S., Kalarikkal, N., Stephan, A. M., & Raneesh, B.** (2014). *Advanced nanomaterials: Synthesis, properties, and applications*, CRC Press.
- [56] **Terrones, M., Banhart, F., Grobert, N., Charlier, J.C., Terrones, H. and Ajayan, P. M.** (2002). Molecular Junctions by Joining Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, Vol. 89, no.7.

- [57] **Fan, B. Z., Yan, J., Zhi, L., Zhang, Q., Wei, T., Feng, J...Wei, F.** (2010). "A Three-Dimensional Carbon Nanotube/Graphene Sandwich and Its Application as Electrode in Supercapacitors," *Advance Material*, 22, 3723–3728.
- [58] **Lee, J., Hana S. and Hyeon, T.** (2004). "Synthesis Of New Nanoporous Carbon Materials Using Nanostructured Silica Materials As Templates," *J. Mater. Chem.*, 14, 478-486.
- [59] **Xiong, Y., Xie, Y., Li, X. and Li, Z.** (2004). "Production Of Novel Amorphous Carbon Nanostructures From Ferrocene In Low-Temperature Solution," *Carbon* 42, 1447–1453.
- [60] **Zhou, Y., Bao, Q. L., Tang, L. A. L., Zhong, Y. L., Loh, K. P.** (2009). "Hydrothermal Dehydration for the "Green" Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties", *Chem. Mater. B*, 21, 2950.
- [61] **Berger, C., Song, Z., Li, M. T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R., Dai, Z. T., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., De Heer, W. A.** (2004). "Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics", *J. Phys. Chem.*, 108, 19912.
- [62] **Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C., Zettl, A.** (1999). "Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, 59, R2514–R2516.
- [63] **Guo, C.X., Yang, H.B., Sheng, Z.M., Lu, Z.S., Song, Q.L., Li, C.M.** (2010). Layered graphene/quantum dots for photovoltaic devices. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 3014–3017.
- [64] **Wei, J., Jia, Y., Shu, Q., Gu, Z., Wang, K., Zhuang, D., Zhang, G., Wang, Z., Luo, J., Cao, A., Wu, D.** (2007). "Double-walled carbon nanotube solar cells," *Nano Lett.*, 7, 2317–2321.
- [65] **Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M., Dai, H.** (2003). "Ballistic carbon nanotube field-effect Transistors," *Nature*, 424, 654–657.
- [66] **Wang, X., Ouyang, Y., Li, X., Wang, H., Guo, J., Dai, H.** (2008). "Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors". *Phys. Rev. Lett.*, 100, 206803.
- [67] **Li, W., Liang, C., Zhou, W., Qiu, J., Zhou, Z., Sun, G., Xin, Q.** (2003). "Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells," *J. Phys. Chem. B*, 107, 6292–6299.
- [68] **Seger, B., Kamat, P.V.** (2009). "Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites. Role of 2-D carbon support in PEM fuel cells," *J. Phys. Chem. C*, 113, 7990–7995.
- [69] **Yin, Z., Wu, S., Zhou, X., Huang, X., Zhang, Q., Boey, F., Zhang, H.** (2010). "Electrochemical Deposition of ZnO Nanorods on Transparent Reduced Graphene Oxide Electrodes for Hybrid Solar Cells" *Small* 6, 307–312.

- [70] **Zhu, J., Chen, M., Qu, H., Luo, Z., Wu, S., Colorado, H. A., ... Guo, Z.** (2012). "Magnetic field induced capacitance enhancement in graphene and magnetic graphene nanocomposites," *Energy Environ. Sci*, 6, 194–204.
- [71] **He, Q., Sudibya, H.G., Yin, Z., Wu, S., Li, H., Boey, F., ... Zhang, H.** (2010). "Centimeter-Long and Large-Scale Micropatterns of Reduced Graphene Oxide Films: Fabrication and Sensing Applications" *ACS Nano* 4, 3201–3208.
- [72] **Han, T.H., Huang, Y.K., Tan, A.T., Dravid, V.P., Huang, J.** (2011). "Steam Etched Porous Graphene Oxide Network for Chemical Sensing", *J. Am. Chem. Soc.* 133, 15264–15267.
- [73] **Zhao, X., Hayner, C.M., Kung, M.C., Kung, H.H.** (2011). "Flexible holey graphene paper electrodes with enhanced rate capability for energy storage Applications" *ACS Nano* 5, 8739–8749.
- [74] **Liu, S., Zeng, T.H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J., Chen, Y.** (2011). "Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress" *ACS Nano* 5, 6971–6980.
- [75] **Zhu, J., Wei, S., Gu, H., Rapole, S.B., Wang, Q., Luo, Z., Haldolaarachchige, N., Young, D.P., Guo, Z.** (2011). "One-pot synthesis of magnetic graphene nanocomposites decorated with core@double-shell nanoparticles for fast chromium removal," *Environ. Sci. Technol.*, 46, 977–985.
- [76] **Zhu, J., Sadu, R., Wei, S., Chen, D.H., Haldolaarachchige, N., Luo, Z., Gomes, J.A., Young, D.P., Guo, Z.** (2012). "Magnetic graphene nanoplatelet composites toward arsenic removal," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 1, M1–M5.
- [77] **Berber, S., Kwon, Y.K., Tománek, D.** (2000). Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84, 4613–4616.
- [78] **Jishi, R., Dresselhaus, M., Dresselhaus, G.** (1993). "Electron-phonon coupling and the electrical conductivity of fullerene nanotubules," *Phys. Rev. B*, 48, 11385–11389.
- [79] **Ebbesen, T.W., Lezec, H.J., Hiura, H., Bennett, J.W., Ghaemi, H.F., Thio, T.** (1996). "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes," *Nature*, 382, 54–56.
- [80] **Mikhalchan, A., Fan, Z., Tran, T. Q., Liu, P., Tan, V.B.C., Tay, T.E. and Duong, H. M.** (2016). Continuous and scalable fabrication and multifunctional properties of carbon nanotube aerogels from the floating catalyst method, *Carbon*, 102, 409–418.
- [81] **Soldano, C., Mahmood, A., Dujardin, E.** (2010). "Production, properties and potential of graphene" *Carbon* 48, 2127–2150.
- [82] **Weerasinghe, A., Ramasubramaniam A. and Maroudas, D.** (2017). "Thermal conductivity of electron-irradiated graphene", *Applied Physics Letters* 111, 163101.
- [83] **Ghosh, S., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Pokatilov, E. P., Nika, D. L., Balandin, ... Lau, C. N.** (2008). "Extremely high thermal conductivity

of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits”, *Applied Physics Letters* 92, 151911.

- [84] **Hu L. and Maroudas, D.** (2014). “Thermal transport properties of graphene nanomeshes”, *Journal of Applied Physics* 116, 184304.
- [85] **Tritt, T. M.** (2004). *Thermal Conductivity; Theory, Properties, and Applications*, Clemson University, Clemson, South Carolina, ISBN 0-306-48327-0.
- [86] **Si, C., Wang, X. D., Fan, Z., Feng, Z. H., Cao, B. Y.** (2017). “Impacts of potential models on calculating the thermal conductivity of graphene using non-equilibrium molecular dynamics simulations”, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 107, 450–460.
- [87] **Si, C., Lu, G., Cao, B. Y., Wang, X. D., Fan, Z., Feng, Z. H.** (2017). “Effects of torsion on the thermal conductivity of multi-layer graphene” *Journal of Applied Physics* 121, 205102.
- [88] **Si, C., Li, L., Lu, G., Cao, B. Y., Wang, X. D., Fan, Z., Feng, Z. H.** (2018). “A comprehensive analysis about thermal conductivity of multi-layer graphene with N-doping, -CH₃ group, and single vacancy”, *Journal of Applied Physics* 123, 135101.
- [89] **Shaikh, S., Lafdi, K., Silverman, E.** (2007). “The effect of a CNT interface on the thermal resistance of contacting surfaces”, *Carbon* 45, 695–703.
- [90] **Yi, W., Lu, L., Dian-lin, Z., Pan Z. W. and Xie, S. S.** (1998). “Linear specific heat of carbon nanotubes”, *Physical Review B*, 59-14.
- [91] **Yu, C., Shi, L., Yao, Z, Li, D. and Majumdar, A.** (2005). “Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube”, *Nano Letters*, Vol. 5, No. 9 1842-1846.
- [92] **Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C. and Zettl, A.** (1999). “Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Physical Review B* 59- 4, 2514-2516.
- [93] **Che, J., Çağın T. and Goddard, W. A.** (2000). “Thermal conductivity of carbon Nanotubes” *Nanotechnology* 11, 65–69.
- [94] **Maruyama, S.** (2002). “A molecular dynamics simulation of heat conduction in finite length SWNTs”, *Physica B* 323, 193–195.
- [95] **Kim, P., Shi, L., Majumdar, A. and McEuen, P. L.** (2001). “Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* 87.215502.
- [96] **Lukes, J. R., Zhong, H.** (2007). “Thermal Conductivity of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes”, *Journal of Heat Transfer*, 209, 705-716.
- [97] **Feng, T., Ruan, X.** (2016). “Ultra-low thermal conductivity in graphene nanomesh”, *Carbon* 101, 107-113.
- [98] **Chen, J., Gui, X., Wang, Z. Li, Z., Xiang, R., Wang, K., ...Chen, L.** (2012). “Superlow Thermal Conductivity 3D Carbon Nanotube Network for Thermoelectric Applications”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 81–86.

- [99] **Yarifar, M., Davoodi, J., Rafii-Taba, H.** (2016). “In-plane thermal conductivity of graphene nanomesh: A molecular dynamics study”, *Computational Materials Science* 111, 247–251.
- [100] **Shi, J., Dong, Y., Fisher, T. and Ruan, X.** (2015). “Thermal transport across carbon nanotube-graphene covalent and van der Waals junctions”, *Journal of Applied Physics* 118, 044302.
- [101] **Shahil, K. M. F., Balandin, A. A.** (2012). “Thermal properties of graphene and multi-layer graphene: Applications in thermal interface materials”, *Solid State Communications* 152, 1331–1340.
- [102] **Zhang, J., Xu, F., Hong, Y., Xiong, Q. and Pan, J.** (2015). “A comprehensive review on the molecular dynamics simulation of the novel thermal properties of graphene”, *RSC Adv.*, 5, 89415–89426.
- [103] **Pop, E. Varshney, V., and Roy, A. K.** (2012). “Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications”, *Materials Research Society* 37, 1273–1281.
- [104] **Zhang, L. L. and Zhao, X. S.** (2009). “Carbon-based materials as supercapacitor electrodes”, pp. 2520–2531.
- [105] **Cheng, Q., Tang, J., Ma, J., Zhang, H., Shinya, N., Qin, L.C.** (2011). “Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 17615–17624.
- [106] **Fan, Z., Yan, J., Zhi, L., Zhang, Q., Wei, T., Feng, J., ... Wei, F.** (2010). “A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors”. *Adv. Mater.*, 22, 3723–3728.
- [107] **Yang, S.Y., Chang, K.H., Tien, H.W., Lee, Y.F., Li, S.M., Wang, Y.S., ... Hu, C.C.** (2011). “Design and tailoring of a hierarchical graphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors”. *J. Mater. Chem.*, 21, 2374–2380.
- [108] **Liu, F., Liu, X., Hu, N., Ning, H., Atobe, S., Yan, C., ... Mu, X.** (2017). “Investigation of thermal energy transport interface of hybrid graphene-carbon nanotube/ polyethylene nanocomposites” *Scientific Reports* .7, 147100.
- [109] **Xu, L., Wei, N., Zheng, Y., Fan, Z., Wang, H.Q. and Zheng, J. C.** (2012). “Graphene-nanotube 3D networks: intriguing thermal and mechanical properties”, *J. Mater. Chem.*, 22, 1435-1444.
- [110] **Terrones, M., Banhart, F., Grobert, N., Charlier, J.C., Terrones, H. and Ajayan, P. M.** (2002). “Molecular Junctions by Joining Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Physical Review Letters* 89-7, 075505-4.
- [111] **Fan, B. Z., Yan, J., Zhi, L., Zhang, Q., Wei, T., Feng, J., ... Wei, F.** (2010). “A Three-Dimensional Carbon Nanotube/Graphene Sandwich and Its Application as Electrode in Supercapacitors”, *Adv. Mater.*, 22, 3723–3728.

- [112] **Li, K., Gao, X.L., Roy, A.K.** (2003). Micromechanics model for three-dimensional open-cell foams using a tetrakaidekahedral unit cell and Castigliano's second theorem. *Compos. Sci. Tech.*, 63, 1769-1781.
- [113] **Kirca, M.** (2006). "Statistical And Computational Modelling of Micro Cellular Carbon Foams" Department of Mechanical Engineering, MS. Thesis, Istanbul Technical University, Istanbul.
- [114] **Chakravarty, D., Tiwary, C. S., Woellner, C. F., Radhakrishnan, S., Vinod, S., Ozden, S., ... Ajayan, P. M.** (2016). "3D Porous Graphene by Low-Temperature Plasma Welding for Bone Implants", *Advanced Materials*, 28, 8959–8967.
- [115] **Vinod, S., Tiwary, C. S., Autreto, P. A. S., Tijerina, J. T., Ozden, S., Chipara, A. C., Vajtai, R., ... Ajayan, P. M.** (2014). "Low-density three-dimensional foam using self-reinforced hybrid two-dimensional atomic layers", *Nature Communications* | DOI: 10, 1038.
- [116] **Fendler, J. H.** (1996). "Self-assembled nanostructured materials," *Chem. Mater.* 8, 1616–1624.
- [117] **Jones, M. R. and Mirkin, C. A.** (2012). "Materials science: self-assembly gets new direction," *Nature* 491, 42–43.
- [118] **Xu, Y., Sheng, K., Li, C. and Shi, G.** (2010). "Self-assembled graphene hydrogel via a onestep hydrothermal process," *ACS Nano* 4, 4324–4330.
- [119] **Sudeep, P.M. et al.** (2013). "Covalently interconnected three-dimensional graphene oxide solids," *ACS Nano* 7, 7034–7040.
- [120] **Sun, H. Y., Xu, Z., Gao, C.** (2013). "Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels," *Adv. Mater.*, 25, 2554.
- [121] **Kim, K. H., Oh, Y., Islam, M. F.** (2012). "Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue," *Nat. Nanotechnol.*, 7, 562.
- [122] **Niu, Z., Chen, J., Hng, H. H., Ma, J., Chen, X.** (2012). "A leavening strategy to prepare reduced graphene oxide foams," *Adv. Mater.*, 24, 4144.
- [123] **Hermann, J., DiStasio R. A. and Tkatchenko, A.** (2017). "First-Principles Models for van der Waals Interactions in Molecules and Materials: Concepts, Theory, and Applications," *Chem. Rev.*, 117, 4714–4758.
- [124] **Leonard, A. D., Hudson, J. L., Fan, H., Booker, R., Simpson, L. J., O'Neill, K. J., Parila, P. A., Heben, M. J., Pasquillo, M., Kittrell, C., Tour, J. M.** (2009). "Nanoengineered Carbon Scaffolds for Hydrogen Storage" *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 723.
- [125] **Brieland-Shoultz, A., Tawflick, S., Park, S. J., Bedewy, M., Maschmann, M. R., Baur, J. W., Hart, A. J.** (2014). "Scaling the Stiffness, Strength, and Toughness of Ceramic-Coated Nanotube Foams into the Structural Regime," *Adv. Funct. Mater.*, 24, 5728.
- [126] **Ding, M. N., Sorescu, D. C., Kotchey, G. P., Star, A.** (2012). "Welding of Gold Nanoparticles on Graphitic Templates for Chemical Sensing," *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 3472.

- [127] **Cao, J., Zhang, Y., Men, C., Sun, Y., Wang, Z., Zhang, X., Li, Q.** (2014). “Programmable Writing of Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide Fibers for Sensible Networks with in Situ Welded Junctions” *ACS Nano*, 8(5), 4325.
- [128] **Dekker, C.** (1999). “Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires”, *Phys. Today*, 52, 22–28.
- [129] **Baughman, R. H., Zakhidov A. A. and Heer, W. A.** (2002). “Carbon nanotubes - The route toward applications”, *Science*, 297, 787–79.
- [130] **McCreery, R. L.** (2008). “Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry”, *Chem. Rev.*, 108, 2646–2687.
- [131] **Dumitrescu, I., Unwin P. R. and Macpherson, J. V.** (2009). “Electrochemistry at carbon nanotubes: perspective and issues”, *Chem. Commun.*, 6886–6901.
- [132] **Gay, T., Kaufman J. and McGuigan, M.** (2005). “Stronger than Steel: Carbon Nanotubes”, Power Point Slides given at Boston University, December 15.
- [133] **Nasibulin, A. G., Anisimov, A. S., Pikhitsa, P. V., Jiang, H., Brown, D. P., Choi, M., Kauppinen, E. I.** (2007). “Investigations of NanoBud formation” *Chemical Physics Letters* 446, 109–114.
- [134] **Yang, X., Wang, L., Huang, Y., To, A. C., Cao, B.** (2015). “Effects of nanobuds and heat welded nanobuds chains on mechanical behavior of carbon nanotubes” *Computational Materials Science* 109, 49–55.
- [135] **Cox, B. B. J., Thamwattana N. and Hill, J. M.** (2007). “Mechanics of atoms and fullerenes in single-walled carbon nanotubes. II. Oscillatory behavior” *Proc. R. Soc. A*, 463, 477–494.
- [136] **Koh, W., Choi, J. I., Jeong, E., Lee, S. G., Jang, S. S.** (2014). “Li adsorption on a Fullerene Single wall carbon nanotube hybrid system: Density functional theory approach” *Current Applied Physics* 14, 1748–1754.
- [137] **Kleshch, V. I., Sus, T., Nasibulin, A. G., Obratsova, E. D., Obratsov, A. N. and Kauppinen, E. I.** (2010). “A comparative study of field emission from NanoBuds, nanographite and pure or N-doped single-wall carbon nanotubes” *Phys. Status Solid B* 247, Nos. 11–12, 3051–3054.
- [138] **Gay, T., Kaufman J. and McGuigan, M.** (2005). “Stronger than Steel: Carbon Nanotubes”, Power Point Slides given at Boston University, December 15.
- [139] **Barzegar, H. R., Gracia-Espino, E., Yan, A., Ojeda-Aristizabal, C., Dunn, G., Wagberg, T. and Zettl, A.** (2015). “C60/Collapsed Carbon Nanotube Hybrids: A Variant of Peapods” *Nano Lett.*, 15, 829–834.
- [140] **Nasibulin, A.G., Pikhitsa, P.V., Jiang, H., Brown, D.P., Krasheninnikov, A.V., Anisimov, A.S.** (2007). “A novel hybrid carbon material”. *Nat Nanotechnol*, 2, 156–61.
- [141] **Yang, X., Wang, L., Huang, Y., Han, Z., To, AC.** (2014). “Carbon nanotube fullerene hybrid nanostructures by C60 bombardment:

formation and mechanical behavior”. *Phys Chem Chem Phys*, 16, 21615.

- [142] **Dimitrakakis, G.K., Tylianakis, E., Froudakis, G.E.** (2008). “Pillared graphene: a new 3D network nanostructure for enhanced hydrogen storage”. *Nano Lett.*, 8(10), 3166-70.
- [143] **Lee, D.H., Kim, J.E., Han, T.M., Hwang, J.W., Jeon, S., Choi, S.Y. et al.** (2010). “Versatile carbon hybrid films composed of vertical carbon nanotubes grown on mechanically compliant graphene films”. *Adv Mater*, 22, 1247-52.
- [144] **Niu, J., Li, M., Choi, W., Dai, L. and Xia, Z.** (2013). “Growth of junctions in 3D carbon A quantum mechanical molecular dynamic study,” *Carbon N. Y.*, vol. 67, pp. 627–634.
- [145] **Pettes, M. T., Ji, H., Ruoff R. S. and Shi, L.** (2012). “Thermal Transport in Three-Dimensional Foam Architectures of Few- Layer Graphene and Ultrathin Graphite”, *Nano Lett.*, 12, 2959–2964.
- [146] **Fan, Z., Tng, D. Z. Y., Lima, C. X. T., Liua, P., Nguyen, S. T., Xiao, P., Marconnet, A., Lima, C.Y.H., Duong, H. M.** (2014). “Thermal and electrical properties of graphene/carbon nanotube aerogels”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 445, 48– 53.
- [147] **Yu, D., Park, K., Durstock, M., Dai, L.** (2011). “Fullerene-grafted graphene for efficient bulk heterojunction polymer photovoltaic devices”. *J Phys Chem Lett*, 1, 1113-8.
- [148] **Umeyama, T., Baek, J., Tezuka, N., Morita, K., Imahori. H.** (2013). “Incorporation of graphene to fullerene clusters and fullerene-nanotube composites and their photoelectrochemical properties”. *J. Solid State Sci Technol*, 2, 10.
- [149] **Ma, J., Guo, Q., Gao, HL., Qin. X.** (2014). “Synthesis of C60/Graphene composite as electrode in supercapacitors, fullerenes”. *Nanotube Carbon Nanostructures*, 23, 477-82.
- [150] **Kirca. M.** (2015). “Design and Analysis of Sandwiched Fullerene-Graphene Composites Using Molecular Dynamics Simulations”, *Composites Part B*, 79, 513-520.
- [151] **Ozturk, Z., Baykasoglu, C. and Kirca. M.** (2016). “ScienceDirect Sandwiched graphene-fullerene composite : A novel 3-D nanostructured material for hydrogen storage,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 15, pp. 6403–6411.
- [152] **Pu, J., Mo, Y., Wan S. and Wang, L.** (2014). “Fabrication of novel graphene–fullerene hybrid lubricating films based on self-assembly for MEMS applications”, *Chem. Commun.*, 50, 469-471.
- [153] **Ghavanloo, E., Fazelzadeh, S. A.** (2017). “Oscillations of spherical fullerenes interacting with graphene sheet” *Physica B* 504, 47–51.
- [154] **Ding, Y. and Zhang, Z.** (2013). *Nanoporous Metals*. Springer Handbook of Nanomaterials, pp.779-818.

- [155] **Zuber, A., Klantsataya, E. and Bachhuka, A.** (2019). Biosensing. *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, pp.105-126.
- [156] **Lu, G. and Zhao, X.** (2004). *Nanoporous Materials: Science and Engineering. Series on Chemical Engineering.*
- [157] **Rani, A., Reddy, R., Sharma, U., Mukherjee, P., Mishra, P., Kuila, A., Sim, L. and Saravanan, P.** (2018). A review on the progress of nanostructure materials for energy harnessing and environmental remediation. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8(3), pp.255-291.
- [158] **Jibowu, T.** (2016). A Review on Nanoporous Metals. *Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology*, 2(4).
- [159] **Notario, B., Pinto, J. and Rodriguez-Perez, M.** (2019). Nanoporous polymeric materials: A new class of materials with enhanced properties.
- [160] **Miller, D., Kumar, V.** (2011). Microcellular and nanocellular solid-state polyetherimide (PEI) foams using sub-critical carbon dioxide II. Tensile and impact properties *Polymer*, 52, pp. 2910-2919.
- [161] **Notario, B., Pinto, J., Solorzano, E., Saja, J.A.d., Dumon, M., Rodriguez-Perez M.A.** (2015). Experimental validation of the Knudsen effect in nanocellular polymeric foams, *Polymer*, 56, pp. 57-67.
- [162] **Hsu, P., Song, A., Catrysse, P., Liu, C., Peng, Y., Xie, J., Fan, S. and Cui, Y.** (2016). Radiative human body cooling by nanoporous polyethylene textile. *Science*, 353(6303), pp.1019-1023.
- [163] **Kim, S., Ko, S., Kang, K. and Han, J.** (2010). Direct seawater desalination by ion concentration polarization. *Nature Nanotechnology*, 5(4), pp.297-301.
- [164] **Sharudin, R.W.B., Ohshima M.** (2011). CO₂-induced mechanical reinforcement of polyolefin-based nanocellular foams, *Macromol Mater Eng*, 296, pp. 1046-1054.
- [165] **Notario, B., Pinto, J., Rodriguez-Perez M.A.** (2015). Towards a new generation of polymeric foams: PMMA nanocellular foams with enhanced physical properties *Polymer*, 63 (2015), pp. 116-126.
- [166] **Azonano** (2009). <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1147>.
- [167] **PAS 71** (2011), *Nanoparticles. Vocabulary*. London, United Kingdom: British Standards Institution.
- [168] **Cammarata R.** (2006). *Introduction to Nano Scale Science and Technology*, Springer Publishers, USA
- [169] **Zhang, Y., Zhuang, X., Muthu, J., Mabrouki, T., Fontaine, M., Gong, Y., Rabczuk, T.** (2014). Load transfer of graphene/carbon nanotube/polyethylene hybrid nanocomposite by molecular dynamics simulation, *Composites: Part B* 63, 27–33.
- [170] **Qian D., Dickey E.C., Andrews R., Rantell T.** (2000). Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Appl Phys Lett* 76:2868–2870.

- [171] **Thostenson, E.T. and Chou T.W.** (2002). Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization. *J Phys D Appl Phys* 35:L77.
- [172] **Atif, R. and Inam, F.** (2016). Modeling and Simulation of Graphene Based Polymer Nanocomposites: Advances in the Last Decade. *Graphene*, 5, 96-142. <http://dx.doi.org/10.4236/graphene.52011>.
- [173] **Nayebi, P., Zaminpayma E.** (2016). A molecular dynamic simulation study of mechanical properties of graphene–polythiophene composite with Reax force field, *Physics Letters A*, 380, 628–633.
- [174] **Li, Y., Wang, S., Wang, Q.** (2017). A molecular dynamics simulation study on enhancement of mechanical and tribological properties of polymer composites by introduction of graphene, *Carbon*, 111, 538-545.
- [175] **Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J.** (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321, 385–388.
- [176] **Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T.** (2006). Ruoff, R.S. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442, 282–286.
- [177] **Bhattacharya, M.** (2016). Polymer Nanocomposites—A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers. *Materials*, 9(4), p.262.
- [178] **Chatterjee, S., Nüesch, F. and Chu, B.** (2011). Comparing carbon nanotubes and graphene nanoplatelets as reinforcements in polyamide 12 composites. *Nanotechnology*, 22(27), p.275714.
- [179] **Cao. G.** (2004). *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College Press, London.
- [180] **Rogers, B., Pennathu S., Adams, J.** (1977). *Nanotechnology: Understanding Small Systems*, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [181] **Yousaf, A. A. & Ali, S.** (2008). Why nanoscience and technology? What is there for us? *J. Fac. Eng. &Tech.*, 11-20.
- [182] **Köseoğlu, R. & Köksal F.** (2014). *Nanobilim ve Nanoteknoloji*, Nobel Akademik Yayıncılık.
- [183] **Url-2** <<http://www.enteknomaterials.com/nano-malzemeler>>, erişim tarihi 29.08.2019
- [184] **Roco, M. C., Williams, R. S., & Alivisatos, A. P.** (2000). *Nanotechnology research directions*. Boston: Kluwer Academic Publishers.
- [185] **Rao, C. N. R. & Cheetham, A. K.** (2001). Science and technology of nanomaterials. *J. Mater. Chem.*, 11, 2887-2892.
- [186] **Seigel, R. W., Hu, H., & Roco, M.C.** (1999). *Nanostructures science and technology*. Boston: Kluwer Academic Publishers.
- [187] **Binns, C.** (2010). *Introduction to nanoscience and nanotechnology*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

- [188] **O’Connell, A.J.** (2006). *Carbon nanotubes properties and applications*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [189] **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part:C**, (2015). *Tasarım Ve Teknoloji* GU J Sci Part:C 3(2):483-499.
- [190] **Tanaka, K., Yamabe, T., & Fukui, K.** (1999). *The science and technology of carbon nanotubes* (1st ed.). Oxford: Elsevier Ltd.
- [191] **Hornyak, G. L., Dutta, J., Tibbals, H. H., & Rao, A. K.** (2008). *Introduction to nanoscience*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [192] **Pokripivny, V., Lohmus, R., Hussainova, I., Pokropivny, A., & Vlassov, S.** (2007). *Introduction to nanomaterials and nanotechnology*. Tartu: Tartu University Press.
- [193] **Rao, C. N. R., Muller, A., & Cheetham, A. K.** (2004). *Chemistry of nanomaterials*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [194] **Fukami, K., Harraz, F.A., Yamauchi, T., Sakka, T., Ogata, Y.H.** (2008). *Electrochem. Com-mun.* 10, 56.
- [195] **Iijima, S., & Ichihashi, T.** (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363, 603-605.
- [196] **Lu G.Q. and Zhao X.S.** (2004). *Nanoporous Materials: Science and Engineering*, T. K. Wei (Eds.), *Nanoporous Materials - An Overview (Vol 4, pp. 4-5)*, London: Imperial College Press.
- [197] **Iijima, S.** (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.
- [198] **Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J., and Zboril, R.** (2015). Broad family of carbon nano allotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nano diamonds, and combined superstructures. *Chem. Rev.* 115, 4744–4822. doi: 10.1021/cr500304f.
- [199] **Kroto, H.W. Heath, J.R. O’Brien, S.C. Curl, R.F. Smalley, R.E.** (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162–163.
- [200] **Krättschmer, W. Lamb, L.D. Fostiropoulos, K. Huffman, D.R.** (1990). Solid C60: A new form of carbon. *Nature*, 347, 354–358.
- [201] **Diederich, F. Thilgen, C.** (1996). Covalent fullerene chemistry. *Science*, 271, 317–324.
- [202] **Thess, A. Lee, R. Nikolaev, P. Dai, H. Petit, P. Robert, J. Xu, C. Lee, Y.H. Kim, S.G. Rinzler, A.G. et al.** (1996). Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273, 483–487.
- [203] **Ebbesen, T.W. Ajayan, P.M.** (1992). Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358, 220–222.
- [204] **Wei, B.Q. Vajtai, R. Jung, Y. Ward, J. Zhang, R. Ramanath, G. Ajayan, P.M.** (2002). Microfabrication technology: Organized assembly of carbon nanotubes. *Nature*, 416, 495–496.
- [205] **Yan, Y. Chan-Park, M.B. Zhang, Q.** (2007). Advances in carbon-nanotube assembly. *Small*, 3, 24–42.

- [206] **Novoselov, K.S. Geim, A.K.; Morozov, S.V. Jiang, D.; Zhang, Y. Dubonos, S.V. Grigorieva, I.V. Firsov, A.A.** (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666–669.
- [207] **Geim, A.K. Novoselov, K.S. (2007)**, The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 6, 183–191.
- [208] **Sutter, P.** (2009). Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene. *Nat. Mater.*, 8, 171–172.
- [209] **Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Katsnelson, M.I.; Grigorieva, I.V.; Dubonos, S.V.; Firsov, A.A.** (2005). Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438, 197–200.
- [210] **Pletikosić, I. Kralj, M. Pervan, P. Brako, R. Coraux, J. N'Diaye, A. Busse, C. Michely, T.** (2009). Dirac cones and minigaps for Graphene on Ir (111). *Phys. Rev. Lett.*, 102, 056808.
- [211] **Dresselhaus M., Dresselhaus G., Eklund, P. C.** (1996). Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, Pages 60-79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-221820-0.X5000-X>.
- [212] **Mauter M.S, Elimelech M.** (2008). Environmental applications of carbon-based nanomaterials, *Environ Sci Technol.*, Aug 15;42(16):5843-59.
- [213] **Calaminici, P. Carmona-Espindola, J. Geudtner, G. Köster, A. M.** (2012). *Int. J. Quantum Chem.*, 112, 3252– 3255. DOI: 10.1002/qua.24176.
- [214] **Vajtai, R.,** (2013). *Springer Handbook of Nanomaterials*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [215] **Yury, Gogotsi** (1982). *Design Recommendations For Cyclic Loaded Welded Structures*. *Welding in the World*, 20(7/8), pp. 153-165 70.
- [216] **Kırca, M.** (2013). *Mechanics of Nanomaterials Consisted of Random Networks*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, İSTANBUL.
- [217] **Ramesh, K. T.,** (2010). *Nanomaterials: mechanics and mechanism*. New York, Springer, 2010.
- [218] **Harry, M., Edward Heintz A., and Francisco, R. R.,** (1997). *Introduction to carbon technologies*, University of Alicante.
- [219] **Harry, M., Edward Heintz A., and Francisco, R. R.,** (2000). *Science of carbon materials*. University of Alicante.
- [220] **Vijay, K. Varadan,** (2010). *Nanoscience and Nanotechnology in Engineering*, University of Arkansas, USA.
- [221] **Andreas, H., and Michael, B.,** (2005). *Fullerenes: chemistry and reactions*. Weinheim, Great Britain.
- [222] **Yahya N.** (2010). *Carbon and Oxide Nanostructures Synthesis, Characterisation and Applications*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York page 2-21.
- [223]. **Bernholc, J., Roland, C., Yakobson, B.I.** (1997). Nanotubes, Modelling and simulation of solids. 706–715.

- [224] **Srivastava SK, Vankar VD, Kumar V** (2008). Excellent field emission properties of short conical carbon nanotubes prepared by microwave plasma enhanced CVD process, *Nanoscale Res Lett* 3:25–30.
- [225] **Popov VN** (2004). Carbon nanotubes: properties and application, *Mater Sci Eng R* 43:61–102.
- [226] **Xie S, Li W, Pan Z, Chang B, Sun L** (2000). Mechanical and physical properties on carbon nanotube, *J Phys Chem Solids* 61:1153–1158.
- [227] **Qiao, Y.J., Cao, M., Zhang, L.** (2006). In: Proceedings of the 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, pp. 1331–1334.
- [228] **Kalamkarov A.L., Georgiagidaes A.V., Rokkam, S.K., Veedu, V.P. and Ghasemi-Nejhad, M.N.** (2006). Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties, *International Journal of Solids and Structures* 43, 6832–6854.
- [229] **Zhu, X., Gupta, M.G., Lu, G.Q.** (2006). In: Proceedings of the 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, pp. 450–454.
- [230] **Bethune, D. S., Klang, C. H., Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., & Beyers, R.** (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single atomic-layer walls. *Nature*, 363, 605-607.
- [231] **Tîlmaciu C-M and Morris M C** (2015). Carbon nanotube biosensors. *Front. Chem.* 3:59. doi: 10.3389/fchem.2015.00059.
- [232] **Mann M, Zhang Y, Teo KBK, Wells T, El Gomati MM, Milne WI** (2010). Controlling the growth of carbon nanotubes for electronic devices, *Microelectron Eng* 87:1491–1493.
- [233] **Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS** (2000). Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science* 287(5453): 637–640.
- [234] **Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA** (2002). Carbon nanotubes--the route toward applications, *Science* 297:787–792.
- [235] **Berber S, Kwon YK, Tomanek D** (2000). Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, *Phys Rev Lett* 84(20):4613–4616.
- [236] **Gong Q, Li Z, Li D, Bai X, Liang J** (2004). *Solid State Commun* 131:399–404.
- [237] **Schodek, D. L., Ferreira, P., & Ashby, M. F.** (2009). *Nanomaterials, nanotechnologies and design: An introduction for engineers and architects*. Oxford: Elsevier Ltd.
- [238] **Singh, S. C., Zeng, H. B., Guo, C., & Cai, W.** (2012). *Nanomaterials*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [239] **Jackson, M. J.** (2006). *Microfabrication and nanomanufacturing*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [240] **Kohler AR, Som C, Helland A, Gottschalk F** (2008). Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle, *J Cleaner Prod* 16:927–937.

- [241] **Byrne, M. T., Gun'ko, Y. K.** (2010). Recent advances in research on carbon nanotube–polymer composites, *Adv. Mater.*, 22, 1672–1688.
- [242] **Sangoi, R. N.** (2003). *Nanocomposites based on carbon nanotubes and poly (3-alkylthiophenes) for sensor and charge storage applications*, Theses, Rochester Institute of Technology.
- [243] **Maden J.D.W.** (2009). Stiffer than steel, *Science* 323(5921):1571.
- [244] **Chen G.Z, Shaffer M.S.P., Dixon D.C.G., Zhou W., Fray D.J., Windle A.H.** (2002). Carbon nanotube and polypyrrole composites: coating and doping, *Adv Mater* 12(7):522–526.
- [245] **Wong, M., Paramsothy, M., Xu, X.J., Ren, Y., Li, S., Liao, K.** (2003). Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface. *Polymer*, 44, 7757-7764.
- [246] **Url-3** <<https://www.ceyrekmuhendis.com/karbon-nanotup-nedir>> erişim tarihi 03.09.2019.
- [247] **Kingston C.T. ve Simard B.** (2003). Fabrication of Carbon Nanotubes, *Analytical Letters*, Vol. 36, No. 15, pp. 3119-3145.
- [248] **Andrews R.** (2001). Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*; 26(3): 145-249
- [249] **Bahr J. L. & Tour J.M.** (2002). Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes, *J. Amer. Chem. Soc.* 123, 6536.
- [250] **Kauffmanab, D. R. and Star, A.** (2010). Graphene versus carbon nanotubes for chemical sensor and fuel cell applications, *Analyst*, 135, 2790-2797.
- [251] **Ratinac, K.R., Yang, W., Gooding, J.J., Thordarson, P. Braeta, F.** (2011). Graphene and Related Materials in Electrochemical Sensing, *Electroanalysis*, 23, No. 4, 803 – 826.
- [252] **Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA** (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306: 666-669.
- [253] **Geim, A. K. & Novoselov, K. S.** (2007). The rise of graphene, *Nature Materials* volume 6, pages 183–191.
- [254] **Allen, C. D., Macalady, A.K., Chenchouni, H., Bachelet, D., Mcdowell, N.** (2010). A global over view of drought and heat-induced tree mortality reveals emerging climate change risks for forests. *Forest Ecology and Management, Elsevier*, 259(4), p.660-p.684.
- [255] **Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F.** (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Let*, 8:902–7.
- [256] **Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J.** (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*; 321:385–8.
- [257] **Williams JR, DiCarlo L, Marcus CM.** (2007). Quantum hall effect in a gate-controlled pn junction of graphene. *Science*; 317:638–41.

- [258] **Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J** (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321:385.
- [259] **Geim, A. K.** (2009). Graphene: Status and Prospects, *Science*, 19, vol. 324, Issue 5934, pp. 1530-1534. DOI: 10.1126/science.1158877.
- [260] **Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV,..., Firsov AA** (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438: 197.
- [261] **Geim AK, Novoselov KS** (2007). The rise of graphene, *Nat Mater* 6:183.
- [262] **Ponomarenko LA, Schedin F, Katsnelson MI, Yang R, Hill EW, Novoselov KS, Geim AK** (2008). Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots, *Science*, 320:356.
- [263] **Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich VV, Morozov SV, Geim AK** (2005). Two-dimensional atomic crystals, *PNAS*, 102 (30) 10451-10453; <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- [264] **Zhang Y, Tang T, Girit C, Hao Z, Martin MC, Zettl A, Crommie MF, Shen YR, Wang F** (2009). Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene, *Nature*, vol: 459, pages 820–823.
- [265] **Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H** (2008). Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors, *Science* 319:1229.
- [266] **Peralta-Inga Z, Murray JS, Grice ME, Boyd S, O'Connor CJ, Politzer P** (2001). Computational characterization of surfaces of model graphene systems, *J Mol Struct (Theochem)* 549:147.
- [267] **Sharma R, Nair N, Strano MS** (2009). Structure– reactivity relationships for graphene nanoribbons, *J Phys Chem C* 113:14771.
- [268] **Sharma R, Baik JH, Perera CJ, Strano MS** (2010). Anomalously large reactivity of single graphene layers and edges toward electron transfer chemistries, *Nano Lett* 10:398.
- [269] **Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA**, (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*;442:282–6.
- [270] **Mortazavi B, Ahzi S.** (2012). Molecular dynamics study on the thermal conductivity and mechanical properties of boron doped graphene. *Solid State Commun*;152:1503–7.
- [271] **Mortazavi B, Benzerara O, Meyer H, Bardon J, Ahzi S.** (2013). Combined molecular dynamics-finite element multiscale modeling of thermal conduction in graphene epoxy nanocomposites. *Carbon*;60:356–65.
- [272] **Url-4** <<https://www.graphene-info.com/graphene-applications>>, erişim tarihi 09.09.2019.
- [273] **Mortazavi B. and Ahzi S.** (2013). Thermal conductivity and tensile response of defective graphene: A molecular dynamics study. *Carbon*, 6:3460-470.
- [274] **Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M.** (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324-3334. doi: 10.1039/c0jm02126a.

- [275] **Heath, D. E., and Cooper, S.L.** (2013). *Polymers, in Biomaterials Science* (Third Edition).
- [276] **Young, R. J., Lovell, P. A.** (2017). *Introduction to Polymers*, Third Edition, Taylor & Francis Group, ISBN 1138459577, 9781138459571.
- [277] **Callister W. D. & Rethwisch D. G.,** (2013). *Materials Science and Engineering* 8th editon,(C. Bindal, K. Genel, M. Demirkol, R. Artır, M. Bakkal ve S. A. Parasız Çev.), Nobel Akademik yayın, Ankara.
- [278] **Harper, C A. (Editor)** (2002). *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 4th edition, McGraw-Hill, New York.
- [279] **Rodriguez, F., Cohen, C., Ober, C. K. and Archer L.** (2003). *Principles of Polmer Systems*, 5th edition, Taylor & Francis, New York.
- [280] **Knuuttila, H., Lehtinen, A., Nummala-Pakarinen, A.** (2004). Advanced Polyethylene Technologies-Controlled Material Properties, *Adv Polym Sci*, 169:13–27.
- [281] **Url-5** <<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic>> erişim tarihi 06.09.2019.
- [282] **Url-6** <<https://3dinsider.com/polyethylene/>>, erişim tarihi 06.09.2019.
- [283] **Ercolessi, F.** (1997). *A Molecular Dynamics Primer*, Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste.
- [284] **Allen, M.P.** (2004). Introduction to molecular dynamics simulation, *Computational Soft Matter*, 23, 1-28.
- [285] **Pyrzynska, K.,** (2011). Carbon nanotubes as sorbents in the analysis of pesticides, *Chemosphere*, 83, 1407–1413
- [286] **Frankel, D., Smit. B.** (1996). *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, California.
- [287] **Martinez-Limia A, Zhao J, Balbuena PB.** (2007). Molecular dynamics study of the initial stages of catalyzed single-wall carbon nanotubes growth: force field development. *J Mol Model*, 13(5):595–600
- [288] **Irle S, Ohta Y, Okamoto Y, Page AJ, Wang Y, Morokuma K.** (2009). Milestones in molecular dynamics simulations of single walled carbon nanotube formation: a brief critical review. *Nano Res*, 2:755–67.
- [289] **Kazanç, S.** (2004). *Bakır Bazlı Alaşımlarda Termoelastik Dönüşümlerin Moleküler Dinamik Benzetimi*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [290] **Meller, J.** (2001). “Molecular Dynamics”, *Encyclopedia of Life Sciences*, page 1-8.
- [291] **Weiner, S. J., Kollman, P. A., Case, D. A., Singh, U. C., Ghio, C., Alagona, G., Weiner, P.** (1984). A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 765-784.
- [292] **Brenner DW, Shenderova OA, Harrison JA, Stuart SJ, Ni B, Sinnott SB.** (2002). A second-generation reactive empirical bond order (REBO)

potential energy expression for hydrocarbons. *J Phys: Condens Matter*, 14(4):783–802.

- [293] **Brenner DW, Robertson DH, Elert ML, White CT.** (1993). Detonations at nanometer resolution using molecular dynamics. *Phys Rev Lett*, 70:2174–7.
- [294] **Mavrantzas, V. G.** (2006). *Molecular Simulations, Chemical Engineering and Chemical Process Technology*, Vol. 1.
- [295] **Kart, H. H.** (2004). *Molecular Dynamics Study of Random and Ordered Metals and Metal Alloys*, Doktora Tezi, Ankara.
- [296] **Stone, A. J.** (1996). *The theory of intermolecular forces*. Oxford: Clarendon Press.
- [297] **Li, C., Chou, T.W.,** (2003). Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces, *Composite Science and Technology*, 63, 1517–1524.
- [298] **Lennard–Jones, J.E.** (1924). The determination of molecular fields: from the variation of the viscosity of a gas with temperature, *Proc Roy Soc* 106A-441.
- [299] **R. Naeem, (????).** The Regents of the University of California.
- [300] **Erkoç, Ş.** (1997). Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties, *Phys Rep.* 278, 79-105.
- [301] **Verlet, L.** (1967). Computer experiments on classical fluids thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, 159, 98-103.
- [302] **Lu, X., Hu, Z.** (2012). Mechanical property evaluation of single-walled carbon nanotubes by finite element modeling, *Composites: Part B*, 43, 1902-13.
- [303] **Tserpes, K.I. and Papanikos, P.** (2005). Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes, *Composites Part B*, 36, 468–477.
- [304] **Odegard, G.M., Gates, T.S., Nicholson, L.M., Wise, K.E.** (2002). Equivalent-continuum modeling of nano-structured materials, *Compos Sci Technol*, 60, 1869–1880.
- [305] **Xiao, J.R., Gama, B.A., Gillespie, J.W.** (2005). An analytical molecular structural mechanics model for the mechanical properties of carbon nanotubes, *Int. J. Solids Struct.*, 42, 3075–3092.
- [306] **Rossi, M., Meo, M.** (2009). On the estimation of mechanical properties of single-walled carbon nanotubes by using a molecular-mechanics based FE approach, *Composite Science and Technology*, 69, 1394-98.
- [307] **Meo, M., Rossi, M.** (2006). Tensile failure prediction of single wall carbon nanotube, *Eng. Fract. Mech.*, 73, 2589–2599.

- [308] **Meo, M., Rossi, M.** (2007). A molecular-mechanics based finite element model for strength prediction of single wall carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering A*, 454 -455, 170-177.
- [309] **Tserpes, K.I., Papanikos, P., Tsirkas, S.A.** (2006). A progressive fracture model for carbon nanotubes, *Composites: Part B*, 37, 662–669.
- [310] **Belytschko, T., Xiao, S.P., Schatz, G.C., and Ruoff, R.S.** (2002). Atomistic simulations of nanotube fracture, *Physical Review B*, **65**, 235430.
- [311] **Tersoff, J.** (1988). New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical review B*, 37, 6991-7000.
- [312] **Tersoff, J.** (1989). Empirical interatomic potential for Carbon, with applications to Amorphous Carbon, *Physical Review Letters*, 61, 2879-2882.
- [313] **Brenner, D.W.** (1990). Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor-deposition of diamond films, *Phys.Rev. B*, 42, 9458–9471.
- [314] **Brenner, D. W., Shenderova, O. A., Harrison, J. A., Stuart, S. J., Ni, B., Sinnott S.B.** (2002). A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 783–802.
- [315] **Meng, F.Y, Shi, S.Q., Xu, D.S, Yang, R.** (2004). Multiterminal junctions formed by heating ultrathin single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, 70, 125418.
- [316] **Meng, F.Y, Shi, S.Q., Xu, D.S, Chan, C.T.** (2006). Mechanical properties of ultrathin carbon nanotube junctions, *Modelling Simul Mater Sci Eng*, 14, 1–8.
- [317] **Meng, F.Y, Shi, S.Q., Xu, D.S, Yang, R.** (2006). Size effect of X-shaped carbon nanotube junctions, *Carbon*, 44, 1263–1266.
- [318] **Meng, F.Y, Shi, S.Q., Xu, D.S, Chan, C.T.,** (2006). Surface reconstructions and stability of X-shaped carbon nanotube junction, *J. Chem. Phys.* 124, 024711.
- [319] **Meng, F.Y., Liu, W.C., Shi, S.Q. (2009).** Tensile deformation behavior of carbon nanotube junctions, *NSTI-Nanotech 3 Nano Science and Technology Institute*, 450–453.
- [320] **Baykasoglu C,** (2012). Prediction of mechanical behavior of carbon- based nano structures. *PhD Thesis*, ITU, Istanbul, Turkey.
- [321] **Stuart, S. J., Tutein, A. B., & Harrison, J. A.** (2000). A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 112, 6472-6486.
- [322] **Gürbulak D.** (2009). *Moleküler Dinamik (MD) Simülasyonla n-heptan+n-eicosan Karışımlarının Bazı Termofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Ege Üniversitesi, yüksek lisans tezi, İZMİR.

- [323] **Haile, J. M.** (1992). *Molecular Dynamics Simulation*, Wiley & Sons Publication, Canada.
- [324] **Allen, M. P and Tildesley, D. J.** (1987). *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, New York. 57
- [325] **Frenkel D. and Smit, B.** (1996). *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego.
- [326] **Mavrantzas, V. G.** (2006). Molecular Simulations, *Chemical Engineering and Chemical Process Technology*, Vol. 1.
- [327] **Çakmaktepe, Ş.** (2001). *Moleküler Dinamik Simülasyon Metodu ile Nin klastırlarının yapısal özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Isparta.
- [328] **Dumitrica, T., James Richard, D.** (2007). Objective Molecular Dynamics, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55, 2206-2236.
- [329] **Çoruh, A.** (2003). *Molecular-Dynamics Investigation of the Dynamic Properties of Pd and Al Metals, and Their alloys*, Doktora Tezi.
- [330] **Hansen, J. P. and McDonald, I. R.** (1986), *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London.
- [331] **Heermann, D. W.** (1990). *Computer Simulation Methods*, Springer- Verlag 99.
- [332] **Plimpton, S.** (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics. *J. Comput. Phys.*, 117, 1-19.
- [333] **Url-7** <https://lammps.sandia.gov/doc/Intro_overview.html>, erişim tarihi 11.09.2019.
- [334] **Humphrey, W., Dalke A. and Schulten, K.** (1996). “Visual Molecular Dynamics” *Journal of Molecular Graphics*, 14, 33-38.
- [335] **Kirca, M., Yang, X. and To, A. C.** (2013). “A stochastic algorithm for modeling heat welded random carbon nanotube network,” *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* vol. 259, pp. 1–9.
- [336] **Huang, Z. X., Tang, Z. A.** (2006). “Evaluation of momentum conservation influence in non-equilibrium molecular dynamics methods to compute thermal conductivity”, *Physica B* 373, 291–296.
- [337] **Lukes, J. R., Li, D. Y., Liang, X.G., Tien, C.L.** (2000). “Molecular Dynamics Study of Solid Thin-Film Thermal Conductivity”, *Journal of Heat Transfer* 122, 536-543.
- [338] **Schelling, P. K., Phillpot, S. R. and Keblinski, P.** (2002). “Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity”, *Physical Review B*, 65, 144306-12.
- [339] **Khadem, M. H., Wemhoff, A. P.** (2013). “Comparison of Green–Kubo and NEMD heat flux formulations for thermal conductivity prediction using the Tersoff potential”, *Computational Materials Science* 69, 428–434.

- [340] **Müller-Plathe, F.** (1997). “A simple non-equilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity”, *J. Chem. Phys.* 106 (14).
- [341] **Sharma¹, S., Kumar, P. and Chandra, R.** (2017). “Mechanical and thermal properties of graphene–carbon nanotube-reinforced metal matrix composites: A molecular dynamics study”, *Journal of Composite Materials*, Vol. 51(23) 3299–3313.
- [342] **Saiz-Bretín, M., Malyshev, A.V., Domínguez-Adame, F., Quigley, D., and Römer, R. A.,** (2018). Lattice thermal conductivity of graphene nanostructures. *Carbon*, 127, 64-69.
- [343] **Kaiser, J., Feng, T., Maassen, J., Wang, X., Ruan, X. & Lundstrom, M.** (2017). Thermal transport at the nanoscale: A Fourier's law vs. phonon Boltzmann equation study. *Journal of Applied Physics*, 121(4), 044302.
- [344] **Rai, B.** (2012). “*Molecular Modeling for the Design of Novel Performance Chemicals and Materials*”, Taylor & Francis Group, LLC.
- [345] **Song, Z., Hou, X., Zhang, L., Wu, S.** (2011). “Enhancing crystallinity and orientation by hot stretching to improve the mechanical properties of electrospun partially aligned polyacrylonitrile (PAN) nanocomposites”, *Materials*, 4:621–32.
- [346] **Alaghemandi, M., Algaer, E., Böhm M. C. and Müller-Plathe, F.** (2009). “The thermal conductivity and thermal rectification of carbon nanotubes studied using reverse non-equilibrium molecular dynamics simulations”, *Nanotechnology* 20, 115704.
- [347] **Bazrafshan, S., & Rajabpour, A.** (2017). “Thermal transport engineering in amorphous graphene: Non-equilibrium molecular dynamics study”, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 112, 379–386.
- [348] **Zhang, M., Lussetti, E., Souza, L.E.S. and Müller-Plathe, F.** (2005). “Thermal Conductivities of Molecular Liquids by Reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics”, *J. Phys. Chem. B*, 109, 15060-15067.
- [349] **Khan, A. I., Navid, I. A., Hossain, F. F., Noshin, M., Subrina, S.** (2016). “A Molecular Dynamics Study on Thermal Conductivity of Armchair Graphene Nanoribbon”, IEEE Region 10 Conference (TENCON) — Proceedings of the International Conference, 2775-2778.
- [350] **Guo, Z., Zhang, D. and Gong, X.G.** (2009). “Thermal conductivity of graphene nanoribbons” *Applied Physics Letters* 95, 163103.
- [351] **Majee A. K. and Aksamija, Z.** (2016). “Length divergence of the lattice thermal conductivity in suspended graphene nanoribbons”, *Physical Review B* 93, 235423.

- [352] **Li X. and Zhang, G.** (2013). “Enhancing the extremely high thermal conduction of graphene nanoribbons”, *Frontiers in Physics Condensed Matter Physics*, Vol:1,19.
- [353] **Degirmenci, U., Kirca, M.** (2018). “Design and Mechanical Characterization of a Novel Carbon-based Hybrid Foam: A Molecular Dynamics Study”, *Computational Materials Science* 154, 122–131.
- [354] **Zhong, Y., Zhou, M. Huang, F. Lin, T. Wan, D.** (2013). “Effect of graphene aerogel on thermal behavior of phase change materials for thermal management”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 113, 195–200.
- [355] **Chen, H., Chen, M., Di, J., Xu, G., Li H. and Li, Q.** (2012). “Architecting Three-Dimensional Networks in Carbon Nanotube Buckypapers for Thermal Interface Materials”, *J. Phys. Chem. C*, 116, 3903–3909.
- [356] **lv, P., Tan, X. W., Yu, K. H., Zheng, R. L., Zheng, J. J., Wei, W.** (2016). “Super-elastic graphene/carbon nanotube aerogel: A novel thermal interface material with highly thermal transport properties”, *Carbon* 99, 222-228.
- [357] **Yang, X., Qiao, F., Zhu, X., Zhang, P., Chen, D., To A. C.** (2013), “Coalescence of parallel finite length single-walled carbon nanotubes by heat treatment”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74, 436–440.
- [358] **Höhnerbach, M. and Bientinesi, P.** (2019). “Accelerating AIREBO: Navigating the Journey from Legacy to High-Performance Code.” *Journal of Computational Chemistry*, 40, 1471–1482.
- [359] **Thompson AP, Plimpton SJ, Mattson W.** (2009). “General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions.” *J Chem Phys*;131, 154107.
- [360] **Burger, N., Laachachi, A., Ferriol, M., Lutz, M., Toniazzo, V., Ruch, D.** (2016). “Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory”, *Progress in Polymer Science* 61, 1–28.
- [361] **Notario, B., Pinto, J., Rodriguez-Perez, M.A.** (2016). Nanoporous polymeric materials: A new class of materials with enhanced properties, *Progress in Materials Science* 78-79, 93–139.
- [362] **Hentze. H.P., Antonietti, M.** (2002). Porous polymers and resins for biotechnological and biomedical applications. *Rev Mol Biotechnol*, 90, 27–53.
- [363] **Aram, E. and Mehdipour-Ataei, S.** (2016). A review on the micro- and nanoporous polymeric foams: Preparation and properties, *International journal of polymeric materials and polymeric biomaterials*, vol. 65, no. 7, 358–375.
- [364] **Hentze, H. P, Antonietti, M.** (2001). Template synthesis of porous organic polymers. *Curr Opin Solid State Mater Sci.*, 5, 343–53.

- [365] **Lazzari, M., López-Quintela, M. A.** (2003). Block copolymers as a tool for nanomaterial fabrication. *Adv Mater*, 15, 1583–94.
- [366] **Cheong, S. H., Rachkov, A.E., Park, J.K., Yano, K., Karube, I.** (1998). Synthesis and binding properties of a noncovalent molecularly imprinted testosterone-specific polymer. *J Polym. Sci. Part A Polym. Chem*, 36, 1725–32.
- [367] **du Fresne von Hohenesche, C., Schmidt, D.F., Schädler, V.** (2008). Nanoporous melamine-formaldehyde gels by microemulsion templating. *Chem Mater*, 20, 6124–9.
- [368] **Li, L., Shen, X., Hong, S.W., Hayward, R.C., Russell, T. P.** (2012). Fabrication of co-continuous nanostructured and porous polymer membranes: spinodal decomposition of homopolymer and random copolymer blends. *Angew Chem Int Ed Engl.*, 51, 4089–94.
- [369] **Nam, Y. S., Park, T. G.** (1999). Biodegradable polymeric microcellular foams by modified thermally induced phase separation method. *Biomaterials*, 20, 1783–90.
- [370] **Schugens, C., Maquet, V., Grandfils, C., Jerome, R., Teyssie, P.** (1996). Biodegradable and macroporous polylactide implants for cell transplantation. Preparation of macroporous polylactide supports by solid–liquid phase separation. *Polymer*, 37, 1027–38.
- [371] **Kumar, V., Suh, N. P.** (1990). A process for making microcellular thermoplastic parts. *Polym Eng Sci.*, 30, 1323–9.
- [372] **Reglero Ruiz, J. A., Viot, P., Dumon, M.** (2010). Microcellular foaming of polymethylmethacrylate in a batch supercritical CO₂ process: effect of microstructure on compression behavior. *J Appl. Polym Sci.*, 118, 320–31.
- [373] **Pitet, L. M., Amendt, M. A. and Hillmye, M. A.** (2010). Nanoporous Linear Polyethylene from a Block Polymer Precursor, *J. Am. Chem. Soc*, 132, 8230–82.
- [374] **Lu, C., Weerasinghe, A., Maroudas D. & Ramasubramaniam, A.** (2016). “A Comparison of the Elastic Properties of Graphene- and Fullerene-Reinforced Polymer Composites: The Role of Filler Morphology and Size”, *Scientific Reports* 6:31735.
- [375] **Yildiz Y. O. and Kirca, M.** (2017). “Atomistic simulation of Voronoi-based coated nanoporous metals”, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 25, 025008 (21pp).
- [376] **Mayo, S.L., Olafson, B.D., Goddard, W.A.** (1990). “DREIDING: a generic force field for molecular simulations”, *J. Phys. Chem.*, 94, 26, 8897–8909.
- [377] **Zhao, J.H., Guo, W.L., Zhang, Z.L., Rabczuk, T.** (2011). “Size-dependent elastic properties of crystalline polymers via a molecular mechanics model.”, *Appl Phys Lett*:99, 241902.

- [378] **Hossain, D., Tschopp, M.A., Ward, D.K., Bouvard, J.L., Wang, P., Horstemeyer, M.F.** (2010). “Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous Polyethylene”, *Polymer* 51, 6071-6083.
- [379] **Capaldi, F.M., Boyce, M.C., Rutledge, G.C.** (2002). “Enhanced mobility accompanies the active deformation of a glassy amorphous polymer.” *Phys Rev Lett.*; 89 (17):175505.
- [380] **Capaldi, F.M., Boyce, M.C., Rutledge, G.C.** (2004). “Molecular response of a glassy polymer to active deformation.” *Polymer*; 45(4):1391-1399.
- [381] **Singh, A. & Kumar, D.** (2018). “Effect of temperature on elastic properties of CNT-polyethylene nanocomposite and its interface using MD simulations”, *Journal of Molecular Modeling*, 24: 178.
- [382] **Brenner, D.W., Shenderova1, O.A., Harrison, J.A., Stuart, S.J., Ni. B. Boris, Sinnott, S.B.** (2002). “A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons”, *J Phys: Condens Matter*, (14):783802.
- [383] **Zhang, Y., Zhao, J., Wei, N., Jiang, J., Gong, Y., Rabczuk, T.** (2013). “Effects of the dispersion of polymer wrapped two neighbouring single walled carbon nanotubes (SWNTs) on nanoengineering load transfer”, *Composites: Part B* 45, 1714–1721.
- [384] **Shepherd, J.E., McDowell D.L. and Jacob, K.I.** (2006). “Modeling morphology evolution and mechanical behavior during thermo-mechanical processing of semi-crystalline polymers”, *J. Mech. Phys. Solid*, 54 467–8.
- [385] **Shepherd, J.E.** (2006). “*Multiscale modeling of the deformation of semi-crystalline polymers*”, Ph.D. thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA.
- [386] **Brandrup, J. & Immergut, E.H.** (1989). “*Polymer handbook*”, 3rd ed. New York: Wiley-Interscience.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Ünal DEĞİRMENCİ
Doğum Tarihi ve Yeri : 05.09.1988, MALATYA
E-posta : unaldegirmenci44@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Konya Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Endüstri Mühendisliği
2010, Konya Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Katı Cisimlerin Mekaniği.

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2010-2012, Bingöl Üniversitesi, Araştırma Görevlisi.
- 2012- 2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Araştırma Görevlisi.
- 2017-2018, Bingöl Üniversitesi, Araştırma Görevlisi.
- 2018- Devam, İstanbul Teknik Üniversitesi, Araştırma Görevlisi.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Degirmenci, U.** and Kirca, M. “Mechanical and Thermal Properties of Carbon-based Hybrid Nano Lattice Structures”, Journal of Molecular Modeling, under review.
- **Degirmenci, U.** and Kirca, M. 2020. “Reverse non-equilibrium molecular dynamics simulations on the thermal conductivity of three-dimensional graphene nano-ribbon foams”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 136, January, 109130.

- **Degirmenci, U.** and Kirca, M. 2018 “Design and Mechanical Characterization of a Novel Carbon-based Hybrid Foam: A Molecular Dynamics Study”, *Computational Materials Science* 154, 122–131.
- **Degirmenci, U.** and Kirca, M. 2018. “Strain Rate Effect on The Tensile Behavior of Hybrid Fullerene/Graphene Nanoribbon Nanostructures”, *PCFM’18, International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials*, Elazığ, Turkey, June 19-21.
- **Degirmenci, U.** and Kirca, M. 2017. “Tensile Behavior Of Al-Nanowires Reinforced Multiple Carbon Nanotubes”, *ICCE-25, 25th Annual International Conference on Composites and Nano Engineering*, Roma, Italy, July 16-22.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Degirmenci U.,** Guzel E. and Bulgan E. 2013. “Energy transfer through coupled micro/nano-scale structures,” *9th National Conference on Nanoscience and Nanotechnology NanoTR-9*.
- Akgobek O., Kaya S., **Degirmenci U.,** Engin O., 2011. “Parallel Greedy Metaheuristic Algorithm for Solving Open Shop Scheduling Problem”, *e -Journal of New World Sciences Academy Engineering Sciences*, ISSN: 1308 -7231, 6 (1),p:421-427.