



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KARBON NANOTÜP ESASLI YAPILARIN
MÜREKKEP PÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE
ESNEK ALTLIKLAR ÜZERİNE
YAZDIRILMASI

Sümeyye SARIKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim
Dalı

MART-2022
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON NANOTÜP ESASLI YAPILARIN MÜREKKEP PÜSKÜRTME YÖNTEMİ İLE ESNEK ALTLIKLAR ÜZERİNE YAZDIRILMASI

Sümeyye SARIKAYA

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

2022, 86 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

Dr. Öğr. Üyesi Hasan Hüseyin İPEKÇİ

Prof. Dr. Ünal ŞEN

Son yıllarda; birçok alanda kullanılan yenilikçi, yüksek performanslı, esnek ve bükülebilir elektrotların geliştirilmesi için yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Literatür taramalarında; yüksek performanslı, aktif ve yenilikçi esnek elektrotların geliştirilmesi için kullanılan yöntemler içerisinde en ucuz ve kolay olan mürekkep püskürtme yöntemidir.

Bal peteği dizilişine sahip birkaç grafinin üst üste konulup katlanmasıyla hegzagonal yapıya sahip karbon nanotüpler elde edilir. Karbon nanotüpler kimyasal stabilite, yüksek iletkenlik, yüksek sıcaklık direnci, geniş yüzey alanı, nanoboyutları, kimyasal ve fiziksel kararlılık göstermelerinden dolayı esnek elektrotların geliştirilmesinde kullanılan en önemli malzeme türleri arasında yer almaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar göstermiştir ki karbon nanotüplerin kullanılmasıyla hızlı sonuç veren, daha yüksek hassasiyete ve daha düşük tayin limitine sahip elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesi mümkündür.

Bu çalışmada; günlük hayatta yoğun bir şekilde karşılaştığımız insan sağlığını olumsuz etkileyen organik bileşen olan bisfenol A (BPA) tespiti için ucuz, tek kullanımlık, kolay hazırlanabilir, yüksek hassasiyete ve seçiciliğe sahip esnek elektrokimyasal bisfenol A (BPA) sensörleri geliştirilmiştir. Elektro katalitik özellik gösteren, modifiye edilmiş çok katmanlı karbon nanotüp (MWCNT) yapıları sentezlenmiştir. Modifiye işleminde ilk olarak bilyeli değirmen kullanılarak çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), azot (N) atomları ile katılanmış ve elektrokimyasal aktivitesi artırılmıştır. Modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp su içerisinde dağıtılıp mürekkep sıvısı hazırlanmış ve mürekkep karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Fiziksel ve kimyasal modifikasyona tabi tutulmuş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) yapılarının yüzeylerinde ek olarak sülfonatlama işlemi ile $-SO_3H$ grupları oluşturularak kararlılıklarının artırılması sağlanmıştır. Azot atomu katılanmış karbon nanotüp esaslı mürekkep karışımları hazırlanıp polietilen tereftalat (PET) esnek altlıklar üzerine ucuz ve kolay bir yöntem olan mürekkep püskürtme yöntemi ile yazdırılıp elektrokimyasal bisfenol A (BPA) tayininde sensör olarak kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bisfenol A, elektrokimyasal sensör, esnek elektrot, karbon nanotüp, mürekkep püskürtme

ABSTRACT

MS THESIS

PRINTING CARBON NANOTUBE BASED STRUCTURES ON FLEXIBLE PADS BY INK SPRAY

Sümeyye SARIKAYA

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN METALLURGY AND MATERIALS ENGINEERING**

Assoc. Prof. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

2022, 86 Pages

Jury

**Assoc. Prof. Dr. Aytekin UZUNOĞU
Assoc. Prof. Dr. Hasan Hüseyin İPEKÇİ
Prof. Dr. Ünal ŞEN**

In recent years; studies for the development of innovative, high performance, flexible and bendable electrodes used in many fields have gained importance. In literature review; among the methods used for the development of high performance, active and innovative flexible electrodes, it is the cheapest and easiest inkjet method.

Carbon nanotubes with a hexagonal structure are obtained by stacking and folding several graphenes with a honeycomb arrangement. Carbon nanotubes are among the most important material types used in the development of flexible electrodes due to their chemical stability, high conductivity, high temperature resistance, large surface area, nanosize, chemical and physical stability. In addition, the results obtained from the studies have shown that it is possible to develop electrochemical sensors with faster results, higher sensitivity and lower detection limit by using carbon nanotubes.

In this study; inexpensive, disposable, easily prepared, flexible electrochemical bisphenol A (BPA) sensors with high sensitivity and selectivity have been developed for the detection of bisphenol A (BPA), an organic component that negatively affects human health, which we encounter intensively in daily life. Modified multilayer carbon nanotube (MWCNT) structures with electrocatalytic properties were synthesized. In the modification process, first of all, multi walled carbon nanotube (MWCNT) was doped with nitrogen (N) atoms using a ball mill and its electrochemical activity was increased. Modified multi walled carbon nanotube was dispersed in water, ink liquid was prepared and ink characterizations were performed. The stability of the multi walled carbon nanotube (MWCNT) structures, which have been subjected to physical and chemical modifications, has been increased by forming $-SO_3H$ groups by additional sulfonation process on their surfaces. Carbon nanotube based ink mixtures doped with nitrogen atoms were prepared and printed on polyethylene terephthalate (PET) flexible substrates by inkjet method, which is an inexpensive and easy method, and used as a sensor for the determination of electrochemical bisphenol A (BPA).

Keywords: Bisphenol A, electrochemical sensor, flexible electrode, carbon nanotube, inkjet

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU danışmanlığında tamamlanarak, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım boyunca her zaman bilgi ve deneyimleriyle yolumu açan, yardımını esirgemeyen, her anlamda örnek aldığım değerli hocam Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU'na en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım. Yüksek lisans çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Hasan Hüseyin İPEKÇİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarı paylaştığım; fikirleri desteği ve güler yüzünü esirgemeyen birlikte çalışmaktan keyif aldığım arkadaşlarım Ebru CEYLAN, Seda Nur KAHRAMAN, Elif Seda KONAKÇI, Havva Nur GÜRBÜZ ve Elif Çetli'ye yürek dolusu teşekkür ederim. Hayatımın her anında yanımda olan ve beni motive eden değerli dostum Melike ESEN'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni sevgisiyle yetiştiren, her türlü maddi ve manevi desteklerini bir an olsun eksik etmeyen, her zaman motive ederek çalışmalarımı tamamlamamı sağlayan; hayatımın anlamları babam Bekir SARIKAYA, annem Nurdan SARIKAYA, canım kardeşlerim Mehmet Esat SARIKAYA ve Muhiddin SARIKAYA ile tüm aileme destekleriyle her zaman yanımda oldukları için en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Sümeyye SARIKAYA
KONYA-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. Karbon Nanotüp.....	7
2.1. Karbon Nanotüp Sentez Yöntemleri	9
2.2. Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....	11
2.3. Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları	12
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	14
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
4.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Maddeler	19
4.2. MWCNT Modifikasyonu.....	19
4.3. Mürekkep Karışımlarının Hazırlanması	21
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	22
5.1. MWCNT' ün Azot Atomları ile Modifikasyonu ve Karakterizasyonu	22
5.2. Ögütülmüş ve Azot Katkılanmış MWCNT' lerin Hazırlanması	23
5.3. N-MWCNT-BM Esaslı Mürekkep Karışımlarının Hazırlanması.....	28
5.4. Elektrokimyasal Ölçümler	67
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	78
6.1 Sonuçlar	78
6.2 Öneriler	80
7. KAYNAKLAR	81

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Santigrat
Ag	: Gümüş
C	: Karbon
Co	: Kobalt
COOH	: Karboksilik Asit
DA	: Dopamin
DI	: Deiyonize Su
dk	: Dakika
Fe	: Demir
g	: Gram
GO	: Grafen oksit
GPa	: Gigapaskal
KCl	: Potasyum klorür
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mPas	: Milipaskal saniye
N	: Azot
NaCl	: Sodyum Klorür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
Pt	: Platin
PTa	: Terapaskal
UA	: Ürik Asit

Kısaltmalar

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
BM	: Bilyeli Değirmen
BPA	: Bisfenol A
BPS	: Bisfenol S
CA	: Kronoamperometri
CNT	: Karbon Nanotüp
CV	: Döngüsel Voltametri
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DBD	: Dielektrik Bariyer D
DI	: Deiyonize Su
DLS	: Dinamik Işık Saçılım Spektroetresi
DMF	: Dimetil Formamid
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametrisi
EDX	: Elektron Dağılımlı X-ışını Spektrometresi
EIS	: Empedans Spektroskopisi
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
KNT	: Karbon Nanotüp
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NMP	: N-Metil-2-Pirolidin
PET	: Polietilen Tereftalat
SDS	: Sodyum Dedosil Sülfat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SO ₃ H	: Sülfonik Asit
SWCNT	: Single Walled Carbon Nanotube
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetri
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını Difraksiyon Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Bisfenol A (BPA, 2,2-BİS(4-hidroksifenil) propan), polikarbonat plastiklerin, epoksi reçinelerin, yangın söndürücü ve yangın geciktiricilerde kullanılan önemli bir organik bileşendir (Shim et al., 2018; Staples, Dome, Klecka, Oblock, & Harris, 1998). Bu plastiklerden ve epoksi reçinelerden yapılan ürünlerin günlük hayatta yoğun bir şekilde kullanılması ve bisfenol A (BPA)'nın insan sağlığına olumsuz etkileri olması, dikkatleri bu organik bileşime çevirmiştir. Polikarbonat plastikler gıda paketlenmesinde, içecek şişelerinde, biberonlarda, konserve kutularında ve medikal aletlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Xin, Sun, Li, Wang, & Jia, 2015). Buna ek olarak epoksi reçineler ise metal ürünlerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Yin, Cui, Ai, Fan, & Zhu, 2010). Bisfenol A'nın temasta olduğu gıdaya veya içeceğe geçmesi ve bu oranın sıcaklığın fonksiyonu olarak artış göstermesi önemli bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır (Wannapob et al., 2017). Tüm bunlar göz önüne alındığında normal bir bireyin günlük yaşantısında ciddi bir şekilde bisfenol A'ya maruz kaldığı hatta eser miktarda tüketildiği görülmektedir. Bisfenol A'nın son yıllarda önemli bir şekilde dikkatleri üzerine çekmesinin nedenlerinin başında hormon benzeri özelliklerinin ve östrojen aktivitesinin olması gelmektedir ve ayrıca bisfenol A çevresel endokrin bozucu olduğu bilinmektedir (Wannapob et al., 2017). Bundan dolayı kanser, doğurganlığın azalması, bağışıklık sisteminin fonksiyonun azalması, beyin ve kalp damar sisteminde meydana gelen bozulmalar gibi yan etkileri vardır (Mielke & Gundert-Remy, 2009). Bu zararlı etkilerinden dolayı; hassas, hızlı, ekonomik, duyarlı ve seçici bir şekilde bisfenol A (BPA) tayini büyük önem taşımaktadır. Şimdiye kadar sıvı kromatografisi, fulorimetre, gaz kromatografisi ve ELİSA gibi yöntemlerin kullanılmasının gerektiği, deney süresinin uzun olması, karmaşık numune hazırlama ve test süreçlerinin olması bisfenol A tayini için daha basit ve daha hızlı, ekonomik yöntemlerin geliştirilmesini gerektirmektedir (Cheng et al., 2016; Kim, Lee, Jun, Shin, & Jang, 2016; Kuklenyik, Ekong, Cutchins, Needham, & Calafat, 2003; Shim et al., 2018; Y. Wang et al., 2016). Bu bağlamda yukarıda bahsi geçen analitik yöntemlerin dezavantajlarını ortadan kaldıran elektrokimyasal bisfenol A sensörleri geliştirilmiştir. Ancak geliştirilen bu sensörlerin seçiciliğinin ve duyarlılığının artırılması gerekmektedir (Shim et al., 2018).

Karbon nanotüpler (CNT) sahip oldukları eşsiz mekanik, elektriksel, termal ve katalitik özelliklerden dolayı bilimsel ve endüstri alanlarında yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Wood, O'Hayre, & Pylypenko, 2014). Gösterdikleri üstün katalitik ve katalizör destek malzemesi özellikleri nedeni ile sensörlerden yenilenebilir enerjiye,

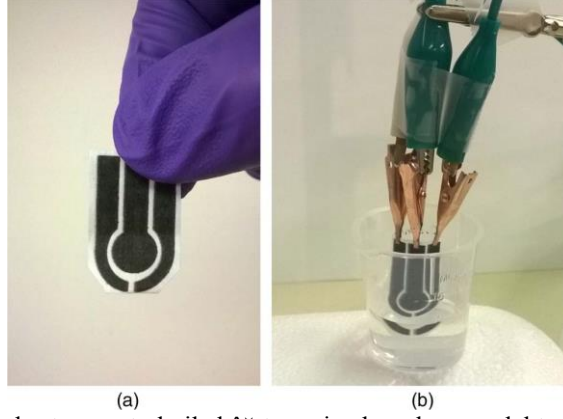
elektrokimyasal pillerden çevre teknolojilerine kadar geniş bir spektrumda değişen alanlarda kullanım alanı bulmaktadır (Baughman, Zakhidov, & De Heer, 2002). Karbon nanotüplerin kenarlarında ve kusurlu bölgelerinde bulunan doymamış karbon atomlarının varlığı, bu yapıların modifiye edilebilmesini ve sahip olduğu katalitik özelliklerin önemli derecede artırılabilmesini sağlamaktadır (Balasubramanian & Burghard, 2005). Karbon nanotüp yapısına oksijen, azot, sülfür ve bor gibi elementlerin atomlarının katkılanması, bu malzemelerin elektronik özelliklerin önemli bir şekilde değişmesine ve katalitik performansın iyileşmesine neden olmaktadır (Soares et al., 2015). Karbon nanotüplerin azot (N) atomları ile modifiye edilmesi, son yıllarda metal nanoparçacıkları içermeyen, yüksek katalitik özellik gösteren karbon esaslı nanoyapıların geliştirilmesinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun nedeni ise azot (N) atomu katkılanması ile karbon nanotüplerin elektronik ve katalitik özelliklerinin önemli derecede değişmesidir. Karbon ve azot atomlarının çaplarının birbirine yakın olması, azot atomlarının kolay bir şekilde karbon nanotüp yapısına yerleştirilebilmesini sağlamaktadır (Chen et al., 2013). Yapıya eklenen azot atomlarının fazladan elektron içermesi, N-CNT yapısının elektronca zengin olmasını ve böylece işlem görmemiş CNT'ye göre daha fazla iletkenliğe sahip olması sağlanmaktadır (Chen et al., 2013). Ayrıca yapıda bulunan azot atomları, reaksiyonların gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisinin azalmasını sağlamakta, yapıya sıkıca tutunmasından dolayı da sinterlemeye bağlı olarak katalitik aktivitede meydana gelen azalmaları engellemektedir (Ayala, Arenal, Rummeli, Rubio, & Pichler, 2010; Chen et al., 2013). Azot atomlarının CNT yapısına katkılanması, direk sentez sırasında veya sentez sonrası yapılan işlemler ile gerçekleştirilebilmektedir. Isıl işlemler, lazer ile aşılama, kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemler sentez sonrası aşılama işlemi için kullanılan yaklaşımlar arasında yer almaktadır (Rocha et al., 2017; Soares et al., 2015). Bahsi geçen bu yöntemlerin kullanımı ile azot atomlarının katkılanması başarılı bir şekilde gerçekleştirilirken, bu yöntemlerde yüksek enerji tüketiminin gerekmesi, çok basamaklı işlemler olması nedeniyle N-CNT yapılarının sentez maliyetlerini önemli ölçüde artırmakta ve pratik uygulamalarını kısıtlamaktadır (Soares et al., 2015). Karbon nanotüp yapısına N atomunun katkılanması için kimyasal buhar biriktirme yönteminin kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır ve bu çalışmalar sentez koşullarının nihai N-CNT özellikleri üzerine önemli derece etkisi olduğu göstermiştir (Ayala et al., 2010). Literatürde kullanılan ve yukarı da bahsi geçen yöntemlere nazaran bilyeli değirmen yöntemi ile ikinci atom katkılanmış CNT yapılarının hazırlanması dikkatleri üzerine

çekmiştir. Bu yöntem ile CNT'lerin boyları değişebilmekte, kapalı uçları açık hale getirilebilmekte, yüzey alanı artırılabilen, nanotüp yapısı eğilmiş nanotüplere dönüştürülebilmektedir (Rocha et al., 2017; Soares et al., 2015). Bilyeli değirmen ile karbon nanotüp yüzeyi modifiye edilemese bile yapısal özellikleri değiştirilebildiğinden katalitik aktivite artırılabilir. Kimyasal yöntemlere göre ıslak veya kuru şekilde kullanılabilmesi, operasyonun sürekli veya kesikli şekilde yapılabilmesi, işlem şartlarının ve koşullarının kolay ve ucuz olması, değişik atmosfer ortamlarında yapılabilmesi bilyeli değirmenin N-CNT sentezi için kullanımını ön plana çıkarmaktadır (Sheng et al., 2011).

Esnek, gerilebilir ve giyilebilir elektrotların geliştirilmesi; esnek ekranlar, antenler, elektrik devreleri, kimyasal sensörler ve elektrokimyasal kapasitör uygulamalarında önemli gelişmeler yaşanmasına neden olmuştur (Agarwala et al., 2018; Anastasova, Kassanos, & Yang, 2018). Günümüz teknolojisinde yukarıda bahsi geçen uygulamalarda yüksek performanslı, iletken ve esnek elektrotların geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Esnek elektrotların üretilmesi için yaygın olarak kullanılan fotolitografi yöntemi dağlama, elektrokaplama gibi birçok adım gerektirdiğinden dolayı karmaşık ve pahalıdır (Schumm et al., 2013; S. Wang et al., 2015). Fotolitografi yöntemine kıyasla, mürekkep püskürtme yöntemi kullanılarak daha hızlı, basit ve daha ucuz şekilde esnek elektrotların üretilmesi mümkündür (S. Wang et al., 2015). Ayrıca, mürekkep püskürtme yazıcılarına ulaşım kolaylığı, yazdırılacak şekillerin kolay kontrol edilebilirliği, elektrotun iletkenliğinin kontrol edilebilirliği bu yöntemde daha fazladır (Chiolerio et al., 2014; Choi, Heo, Choi, Hwangbo, & Hong, 2017). Literatürde mürekkep püskürtme yöntemi kullanılarak hazırlanan elektrotların birçok uygulama alanının olduğu görülmektedir. Bu uygulama alanlarının başında ince film transistörleri, ışık saçan cihazlar, güneş hücreleri ve sensörler gelmektedir (Eshkalak et al., 2017; S. Ma et al., 2015; Y. Wang et al., 2016). Altlık üzerine istenilen malzemenin yazdırılmasında şablon baskı, aerosol yazdırma, transfer yazdırma ve kontak baskı gibi yöntemler de kullanılmasına karşın, elektronik cihazların üretilmesi ve hazırlanmasında mürekkep püskürtme yöntemi diğerlerine göre daha avantajlıdır (Eshkalak et al., 2017; Tortorich & Choi, 2013). Bu yöntemde film kalınlığı ve genişliği rahatça kontrol edilirken kenar keskinliği korunabilmektedir (Eshkalak et al., 2017). Mürekkep püskürtme yönteminde altlık üzerine biriktirilen malzeme miktarı iki damlacık arasındaki mesafeye ve damlacık hacmine bağlı olarak değişmektedir (Seifert et al., 2015). Yöntemin kolay erişilebilirliği yani mürekkep püskürtmeli yazıcıların kişisel ve

ticari olarak ucuz bir şekilde elde edilebilir olması, kağıt dışında başka esnek altlıklar üzerine biriktirme işlemi yapılabilmesi avantajlar arasındadır. Örnek olarak Costa ve ark. (da Costa, Song, Tortorich, & Choi, 2015) kağıt üzerine mürekkep püskürtme yöntemi ile karbon nanotüp içeren mürekkep malzemesini biriktirmiş ve düşük maliyetli, tek kullanımlık demir iyonu ve dopamin sensörleri geliştirilmiştir (Şekil 1). Qin ve ark. (Qin, Alam, Howlader, Hu, & Deen, 2016) ise ağırlıkça yüksek oranda paladyum nanoparçacıkları içeren mürekkep formülasyonu geliştirilmiş ve mürekkep püskürtme yöntemi ile cam ve poliamid altlıkları üzerine biriktirmiştir. Yapılan çalışmalar, biriktirme işleminde kullanılan mürekkep bileşiminin yazdırılan elektrotların nihai performansı üzerinde yüksek bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Hazırlanan mürekkep bileşimin kararlı ve homojen, yazdırma işleminin tekrar sayısını azaltmak amacıyla da yoğun olması gerekmektedir (Secor, Prabhumirashi, Puntambekar, Geier, & Hersam, 2013; Tortorich & Choi, 2013). Başarılı bir yazdırma işleminde homojen damlacıkların oluşturulması için mürekkep sıvısının yüksek kesme kuvveti, uzama ve çekme gibi durumlardaki davranışını çalışmak ve anlamak gerekmektedir. Genel olarak mürekkep; katkı maddesi, çözücü (dağıtıcı faz), bağlayıcı ve diğer katkılar olmak üzere farklı bileşenlerden oluşmaktadır. Uygulama alanına bağlı olarak dolgu/katkı malzemesi olarak kullanılacak materyal değişim göstermektedir. Örneğin iletken bir elektrot elde edilmek istenildiğinde karbon esaslı yapılar, elektro katalitik özellik istenildiğinde ise metal nanoparçacıkları dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Bahsedildiği gibi mürekkep karışımında kullanılan bu malzemelerin homojen bir şekilde topaklanma olmadan dağıtıcı içerisinde kararlı bir şekilde bulunması elde edilecek olan elektrot performansında önemli rol oynamaktadır. Homojenlik ve kararlılığın yanı sıra, karışımın viskozitesi ve yüzey gerilimi de kontrol edilmesi gereken diğer önemli hususlardandır (Eshkalak et al., 2017). Viskozite ve yüzey gerilimin uygun değerlerde olmaması durumunda yazma işlemi sırasında oluşan damlacıklar kararsız olmakta, mürekkep altlık malzemesini iyi ıslatamamakta ve dolayısıyla homojen olmayan yazdırma tabakası oluşmaktadır. Başarılı bir yazdırma işlemi için mürekkebin yüzey gerilimi ile altlığın yüzey gerilimi benzer olmalı, viskozitesi ise 1-20 mPa.s arasında olmalıdır (Calvert, 2001; Jang, Ha, & Cho, 2007). Mürekkep solüsyonu hazırlamak için kullanılan sıvı fazın uçucu olması ve mürekkep bileşiminde büyük parçacıkların bulunması yazıcının baskı kafasının tıkanmasına neden olmakta ve yazdırma işleminin performansını önemli derecede düşürmektedir (Derby & Reis, 2003; He & Derby, 2017). İletken tabakaların elde edilmesi için gereken üst üste yazdırma işlemi sayısının

ve dolayısıyla yazdırma işlemi için gerekli zamanın kısaltılması için ise mürekkep karışımında bulunan dolgu malzeme yoğunluğunun fazla olması gerekmektedir (Huang, Huang, Liang, Wan, & Chen, 2011; Torrisi et al., 2012).



Şekil 1. Mürekkep püskürtme metodu ile kâğıt üzerine hazırlanmış elektrokimyasal sensörler (da Costa et al., 2015)

Karbon nanotüp esaslı mürekkep karışımlarının hazırlanmasında dikkate alınması gereken en önemli hususlardan biri CNT'lerin mürekkep sıvısı içerisinde dağıtılabilirliği, mürekkep sıvısının viskozitesi ve yüzey gerilimidir. Yapısından dolayı CNT'nin sıvı içerisindeki dağıtılabilirliği/çözünürlüğü azdır ve Van der Waals kuvvetlerinden dolayı topaklanma eğilimi göstermektedir (Tortorich & Choi, 2013). Topaklanan karbon nanotüp yapıların çöktüğü, topaklar oluşturduğu ve sonunda homojen olmayan mürekkep karışımlarının oluşumuna ve yazıcıda tıkanmalara sebep olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı CNT'lerin sıvı içerisinde homojen bir şekilde dağıtılabilirliğini artırmak için yan yüzeylerin fonksiyonelleştirilmesi, organik dağıtıcı sıvı faz kullanımı gibi yöntemlere başvurulmuştur (Tortorich & Choi, 2013). Yan yüzeylerin kimyasal modifikasyonunda karboksil grup ile modifikasyon sıklıkla kullanılmakta ve yan yüzeye kimyasal yöntemlerle bağlanan karboksil (-COOH) gruplarının CNT'lerin su severlik özelliğini artırmaktadır (Gracia-Espino et al., 2010). Ancak bu yöntemde kimyasal modifikasyon sırasında yapıda kusurların oluşmasına neden olmakta iletkenlik değeri bir miktar düşmektedir. Diğer bir yöntemde ise organik dağıtıcılar ve sıvı fazların kullanımı ile daha kararlı mürekkep formülasyonları hazırlanmıştır (da Costa et al., 2015; Shaffer, Fan, & Windle, 1998). Bu yöntemde yan yüzeylerin -COOH grupları ile modifikasyonuna gerek kalmamaktadır. Ancak organik solventlerin uçucu olması, bazılarının olumsuz çevre ve sağlık etkilerine sahip olması, bazı polimerik yapılar için çözücü olması bu yöntemin önemli dezavantajlarını oluşturmaktadır (Tortorich & Choi, 2013). Ayrıca, organik sıvı faz kullanılmasına

rağmen hazırlanan mürekkep konsantrasyon limiti 0,1 mg/mL karbon nanotüp olarak bulunmuştur (Hecht, Hu, & Irvin, 2011). Dağıtıcı faz olarak suyun kullanılması mürekkep hazırlamak için kullanılan yöntemlerden biridir. Ancak, su esaslı mürekkep karışımlarının hazırlanması CNT'lerin su severlik özelliklerinin düşük olmasından dolayı zordur. Bu sebepten CNT'lerin kimyasal fonksiyonel gruplar veya polimerik dağıtıcılarla modifiye edilmesi gerekmektedir.



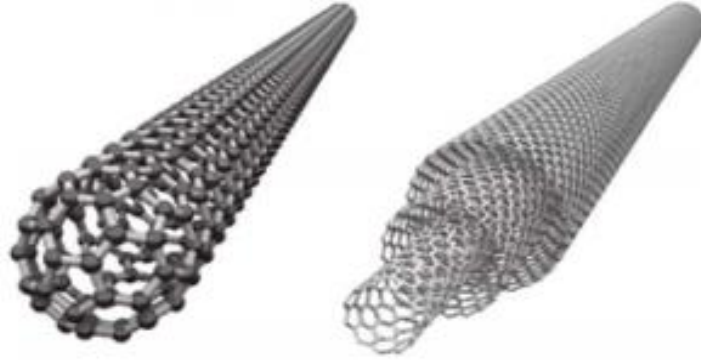
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Karbon Nanotüp

1985 yılında, Richard Smalley karbon atomlarının 60'lı takımlar halinde birbirlerine bağlanmasıyla oluşan küresel molekül kütesine birkaç kobalt veya nikel atom ilavesiyle kimyasal olarak kararlı ve duvar kalınlığı birkaç nanometre boyutundaki nanotübe dönüştüğünü açıklamıştır (Buckley & Edie, 1993). 1991 yılında Sumio Iijima tarafından ark boşalımı yöntemi ile fulleren üretimi sırasında katotta biriken yapının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmesi sırasında keşfedilmiştir (Iijima & Ichihashi, 1993).

Karbon nanotüpler, her iki ucunda halkalar içeren kapaklarla kapatılmış uzun, ince grafen silindirlerden oluşan fulleren benzeri yapılardır. Karbon nanotüpler boyutları, şekilleri ve dikkat çekici fiziksel özellikleri açısından benzersiz olan büyük makro moleküllerdir (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2000). İdeal bir nanotüp, kesintisiz bir silindir yapmak için sarılmış altıgen bir karbon atomu ağı olarak düşünülebilir. Metaller veya yarı iletkenler gibi davranabilirler, elektriği bakırdan daha iyi iletebilirler, ısıyı elmaştan daha iyi iletebilirler ve bilinen en güçlü malzemeler arasında yer alırlar (Derbyshire et al., 2001). Bu ilgi çekici yapılar son yıllarda büyük heyecan yaratmıştır. Dünyanın her yerindeki laboratuvarlarda CNT'lerin olağanüstü özelliklerinden dolayı araştırmaların odak noktası olup, karbon nanotüplerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılmasına adanmıştır.

Karbon nanotüpler duvar sayılarına göre ikiye ayrılır. Birincisi, tek katmanlı grafen silindirlerden oluşan tek duvarlı karbon nanotüplerdir (SWCNT). İkincisi, sabit bir ara katman ayrımı ile merkezi bir oyuk etrafında eş eksenli olarak düzenlenmiş birden fazla eşmerkezli silindirik grafen levha kabuğundan oluşan çok duvarlı karbon nanotüplerdir (MWCNT). SWCNT, MWCNT muadillerine göre bazı belirgin avantajlara sahiptir (Cividanes, Simonetti, Moraes, Fernandes, & Thim, 2014).



Şekil 2. Tek Duvarlı ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (Cividanes et al., 2014)

- **Tek Duvarlı Karbon Nanotüp**

Her biri tek bir grafit tabakasından yapılmış dikişsiz silindirler 1993’de ilk olarak tek duvarlı karbon nanotüp olarak rapor edilmiştir (Iijima & Ichihashi, 1993). Çapları 0.4 ila 2-3 nm arasında değişir ve uzunlukları genellikle mikrometre düzeyinde olan tek atomlu kalın bir grafit tabakasıdır. Tek duvarlı karbon nanotüpler, yüksek uzunluk/çap oranına sahiptir. Küçük çapları ve büyük en boy oranları nedeniyle, SWCNT’ler tek boyutlu (1D) silindirik karbon allotropları olarak kabul edilir (Bethune et al., 1993).

Bu tür silindirik karbon molekülleri, nanoteknoloji, elektronik, optik ve diğer malzeme bilimi alanlarındaki çok çeşitli uygulamalarda potansiyel olarak yararlı olmalarını sağlayan yeni özelliklere sahiptir (Ouyang, Huang, & Lieber, 2002).

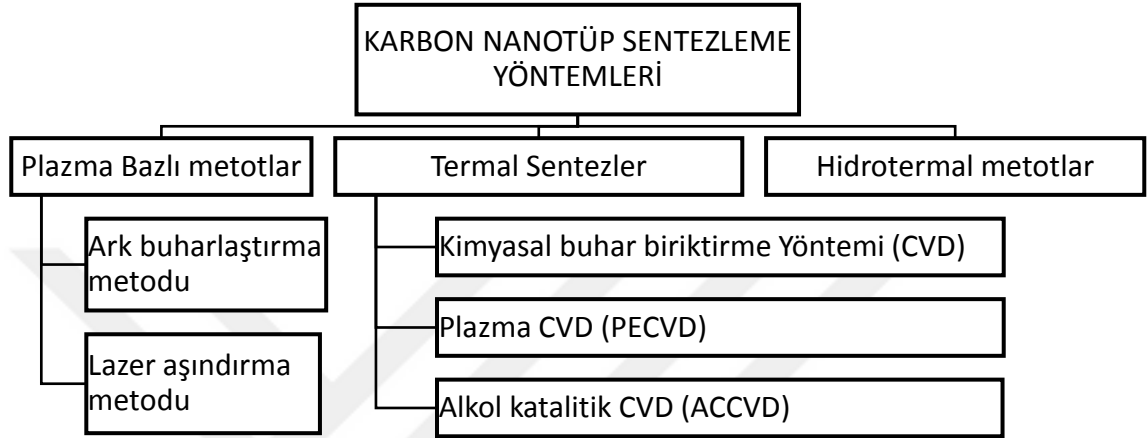
- **Çok Duvarlı Karbon Nanotüp**

Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), bir tüp şekli oluşturmak için kendi üzerlerine sarılmış çok sayıda grafit katmanından oluşur. MWCNT, içindeki tüp duvarları arasındaki çap yaklaşık olarak 0.34 nm’dir. Grafenin karbon atomları ya birbirine zıt yada komşu grafenden zıt karbon atomlarına yerleştirilir. Bunlar, karbon nanotüpün 3 boyutlu bir grafit yapısına sahip olmasını sağlar. MWCNT, 10 ila 50 nm arasında değişen çaplara ve 1-20 µm uzunluğunda olması nedeniyle işlenmesi daha kolaydır. MWCNT’ler metalik iletkenler olarak kabul edilebilir. (Abdallah, Elhissi, Ahmed, & Najlah, 2020).

Kusursuz, MWCNT’ler mükemmel bir gerilme mukavemetine sahiptir, termoplastik veya termoset bileşik gibi bir kompozite entegre edildiğinde mukavemetini önemli ölçüde artırabilir (O’connell, 2018).

2.1. Karbon Nanotüp Sentez Yöntemleri

Karbon nanotüp sentezinin çeşitli ortamlarda meydana geldiği bilinmektedir. Sentezi için gerekli olan ön koşullar aktif bir katalizör, bir karbon kaynağı ve yeterli bir enerji kaynağıdır. Karbon nanotüplerin ilk üretim yöntemleri ark buharlaştırma yöntemidir. Daha sonraki aşamalarda saf ekonomik ve kaliteli karbon nanotüp üretimi için birçok yöntem keşfedilmiştir (O'connell, 2018).



Tablo 1. Karbon Nanotüp Sentezleme Yöntemleri

- **Ark Buharlaştırma Metodu**

Ark buharlaştırma yöntemi ile karbon nanotüp üretimi ilk olarak Iijima tarafından kullanılmıştır. Nanotüp üretmek için en yaygın kullanılan bu sistem bir reaktör, içinde yüksek saflıkta iki adet grafit çubuk, anot içine yerleştirilmiş Fe, Ni, Co gibi geçiş metalleri ve bir güç kaynağından oluşmaktadır (Ebbesen & Ajayan, 1992). İşlem sırasında iki çubuk arasında oluşan yüksek sıcaklık karbonun süblimleşmesini sağlar (Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos, & Huffman, 1990).

Ark deşarj $> 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ler gibi çok yüksek sıcaklıklarda yapılan bir CNT sentez methodudur; diğer tekniklerle kıyaslandığında yapısal bozukluklar daha azdır. Karbon nanotüplerin ark deşarj depozisyonu ile sentezi, katalizörsüz veya farklı katalizör öncülleri kullanılarak yapılabilir. MWCNT'ler genellikle katalizörsüz ortamlarda elde edilirken, SWCNT'lerin sentezi katalizörlü ortamlarda yapılır (José-Yacamán, Miki-Yoshida, Rendon, & Santiesteban, 1993).

- **Lazer Aşındırma Metodu**

Karbon nanotüp üretmek için çok kullanışlı ve güçlü ikinci bir teknik olan lazer aşındırma yöntemi; bir parça grafit, inert bir atmosfer altında lazer ışınlaması ile buharlaştırılır. Gaz fazından fulleren kümeleri oluşturmak için kullanılan bir tekniktir (Kroto, Heath, O'Brien, Curl, & Smalley, 1985).

Karbon, odaklanmış bir darbeli lazer kullanılarak katı bir grafit diskinin yüzeyinden yüksek yoğunluklu bir helyum veya argon akışına buharlaştırılır. Sıcaklık kontrollü bir fırına monte edilmiş uzun bir kuvars borunun ortasına bir grafit hedef yerleştirilir (Guo et al., 1995). Tüp boşaltıldıktan sonra, fırın sıcaklığı 1200 °C'ye yükseltilir. Tüp daha sonra akan bir soy gazla doldurulur ve bir tarama lazer ışını dairesel bir mercek yoluyla grafit hedefine odaklanır. Lazer ışını, buharlaşma için pürüzsüz, tek tip bir yüz sağlamak için hedef yüzeyi tarar (Thess et al., 1996).

Saf grafit elektrotlar kullanıldığında çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT); Co, Ni ve Fe gibi katalizörler kullanıldığında tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) elde edilmektedir (Guo et al., 1995). Lazer aşındırma yöntemi sonuçları yüksek verimle ve daha iyi özelliklerde tek duvarlı karbon nanotüp sentezlediğini göstermiştir (Hamers, ST, & Veld, 2003).

Ark buharlaştırma ve lazer aşındırma, prensipte benzer metotlardır. %70-90 verimli olan bu yöntemin dezavantajı yüksek güç gereksinimi ve lazer kullanılmasından kaynaklı üretim maliyetinin yüksek olmasıdır. Üretilen karbon nanotüpler metal katalizör ve amorf karbon gibi safsızlıklar içermektedir. Her iki metot da SWCNT sentezi için metal alaşımlaştırılmış grafit hedef (anot) kullanılır. MWCNT ve fullerenlerin sentezinde anot saf grafitir. Ancak, lazer ablasyonla sentezlenen MWCNT'lerin uzunluğu ark buharlaştırma metoduyla elde edilenden daha kısadır; bu nedenle de MWCNT sentezinde lazer aşındırma tercih edilmez (Thess et al., 1996).

- **Kimyasal Buhar Biriktirme Metodu**

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, karbon nanotüp büyümesinin başlatılması için çekirdeklenme bölgeleri olarak görev alan metalik nanopartiküller tarafından katalize edilen gaz halindeki veya uçucu bir karbon bileşiğinin piroliz esaslı tepkimelerle ayrışmasını içerir (Dai, 2002; Kumar & Ando, 2003). Karbon, bir hidrokarbondan veya başka bir karbon taşıyan kaynaktan katalizör varlığında 1200°C'den düşük sıcaklıklarda biriktirilir. CNT yapısı, çapı ve uzunluğu CVD işlemi sırasında kontrol edilebilir. CVD yöntemi basit deney sistemi, düşük maliyet ve kontrol edilebilir olması nedeniyle kabul gören bir sentez yöntemidir. Son yıllarda, nanotüplerin

endüstriyel ölçekte hazırlanması için birçok yöntem geliştirilmiş olup birçoğu CVD yöntemine dayanmaktadır (Mubarak, Abdullah, Jayakumar, & Sahu, 2014).

Kimyasal buhar biriktirme sistemi kuvars bir reaktör ve ısıtıcıdan oluşmaktadır. Üzeri metal kaplanmış taban malzeme, kuvars reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Reaktör 1200°C'den düşük sıcaklığa (600-1200°C) ayarlanır. Karbon kaynağı gaz ve proses gaz sisteme gönderilir (Shah & Tali, 2016).

2.2.Karbon Nanotüplerin Özellikleri

- **Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri**

Karbon nanotüplerin üstün özellikleri, karbon-karbon sp^2 bağının bir sonucu olarak yüksek sertliğe ve eksenel dayanıma sahip olduğu söylenebilmektedir (P.-C. Ma, Siddiqui, Marom, & Kim, 2010). Karbon nanotüpler, sırasıyla çekme mukavemeti ve elastik modülü açısından bilinen en güçlü ve en sert malzemelerden biridir. Bu güç, tek tek karbon atomları arasında oluşan kovalent sp^2 bağlarından kaynaklanır. 2000 yılında, çok duvarlı bir karbon nanotüpün 63 GPa'lık bir gerilme mukavemetine sahip olduğu test edildi. Buna karşılık, yüksek karbonlu çeliğin gerilme mukavemeti yaklaşık 1.2 GPa'dır. CNT'ler, 1 TPa düzeyinde çok yüksek elastik modüllere sahiptir. SWCNT'lerin modülü çapına ve kristalitesine bağlıdır; ancak MWCNT'ler de yan duvardaki düzensizlik derecesinin miktarı modülü etkiler (Crawford, Esposito, Jain, & Pelletier, 2007).

Aşırı çekme gerilimi altında, tüpler plastik deformasyona uğrayacaktır, bu da deformasyonun kalıcı olduğu anlamına gelir. Bu deformasyon yaklaşık %5'lik gerinimlerde başlar ve gerinim enerjisini serbest bırakarak tüpün kırılmadan önce maruz kaldığı maksimum gerilimi artırabilir. CNT'ler sıkıştırma altında neredeyse o kadar güçlü değildir. İçi boş yapıları ve yüksek en/boy oranları nedeniyle, basınç, burulma veya eğilme stresi altında yerleştirildiklerinde burkulma eğilimi gösterirler (Iijima, Brabec, Maiti, & Bernholc, 1996).

- **Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri**

Karbon nanotüplerin yuvarlanma hareketi düzlemsel sistemin simetrisini bozar, altıgen kafese ve eksenel yöne göre farklı bir yön belirler. Tek bir grafit levhası yarı-metal olarak nitelendirilirken, grafen levhasının silindirik şeklinde yuvarlanarak oluşan karbon nanotüpler yarı-metal ve metal özellikler sergileyebilirler. Karbon nanotüplerin elektriksel iletkenlikleri çapa bağlı değişmektedir (McEuen, 2000).

2.3.Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları

Birçok araştırmacı karbon nanotüpler üzerinde çalışma yapmaktadır. Karbon nanotüpler geleneksel malzemelere kıyasla yüksek mukavemet, dayanıklılık, elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik ve hafiflik özellikleri gerektiren hemen hemen her uygulamaya için uygundur (Baughman et al., 2002). Karbon nanotüpler ticari olarak toz halinde oldukça karışık ve aglomere formdadır. Karbon nanotüplerin belirli özelliklerini ortaya çıkarabilmeleri için, çözümleri ve alt tabakada eşit olarak dağıtılmaları gerekir. Karbon nanotüpleri elektronik cihazlar, sensörler, ilaç dağıtımı, enerji depolama cihazları ve doku mühendisliği gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Portnoi, Kibis, & Da Costa, 2008).

CNT'ler ana uygulama sınıfı FET'ler gibi elektronik cihazlarda, entegre devreler ve esnek elektronikler oluşturmaktadır (Kazmierski, Zhou, Al-Hashimi, & Ashburn, 2009). Farklı uygulamalara değinilecek olunursa; lityum iyon pil için akım toplayıcı olarak bir CNT filminin kullanıldığı pillerde, dizüstü bilgisayarlar ve kameralar gibi düz panel ekranlarda kullanılabilen şeffaf iletken filmlerde, yakıt kaynağı olarak kullanılacak hidrojen depolama, ara bağlantılarda ve yarı saydam ince malzemeden oluşan ince film güneş pillerinde kullanılır (Dillon et al., 1997; Zhong, Hu, Wu, & Mei, 2015). Karbon nanotüplerden oluşan film N-tipi kristalli silikon substrat üzerinde oluşan fotojenerasyon bölgeleri iletkenliği arttırmak için kullanılır (Xu et al., 2016). Kimyasal transistörlerde; kanal akımı, geçit voltajı boyunca analite mağruz kalmadan önce ve sonra karşılaştırılır. Kanal akımı-geçit voltajı eğrisi birçok özellik sunar. Hassasiyeti tespit etmek için, CNT aktif kanalının metalik değil yarı iletken olması gerekir (Wind, Appenzeller, Martel, Derycke, & Avouris, 2002).

Eşsiz termal ve mekanik özellikleri nedeniyle, CNT'ler ayrıca CNT bazlı yağlama yağlarından, nano sıvılardan vb. yapılmış ısı iletken malzemelerde nano katkı maddeleri olarak uygulamalar bulmuştur. Bu katkı maddeleri, LED'ler gibi elektronik cihazlarda ısı dağılımı ve bilgisayar işlemcileri için kullanılabilir (Nguyen et al., 2016).CNT'lerin yüksek termal iletkenliği, elektrik motorları ve jeneratörler gibi cihazlarda potansiyel olarak metalik parçaların yerini alabilecek termal olarak iletken kompozitler olarak kullanımlarını da sağlar (Hone et al., 2002).

CNT'lerin ayrıca metallerdeki korozyon önleyici kaplamalarda (artırılmış mukavemet ve kaplama sertliği gösterir) ve esnek ekranlar gibi şeffaf elektroniklerde faydalı olduğu kanıtlanmıştır (Show, Nakashima, & Fukami, 2013).

- **Karbon Nanotüplerin Sensör Olarak Kullanımı**

Kimyasal ve biyolojik analitlerin tespit edilmesinde karbon nanotüplerin sentezi, saflaştırılması veya kimyasal modifikasyonu gibi işlemler olarak sağlamaktadır. Diğer yöntemlerden daha basit, hassas ve hızlı tepki verebilen karbon nanotüp esaslı sensörler, sinyal iletici bir tabaka olarak davranabilir ancak yeterli değildir. Özgül özelliklere sahip olan karbon nanotüp genellikle bileşen ile kompozit hale getirilerek kullanılır (C. Li & Shi, 2014). Karbon nanotüp esaslı sensörler kimyasal, fiziksel ve ışınım sensörleri olarak sınıflandırılabilir. KNT’de meydana gelen belirli bir özelliğin değişmesine dayanan uygulamalar için kimyasal karbon nanotüp esaslı sensörlere farklı görüşler kabul edilmektedir. Örneğin kimyasal direnç sensörleri KNT’nin elektriksel iletkenliğindeki değişime dayanarak, manyetik rezonans sensörler frekans değişimine ve optik sensörler ise kimyasal maddelerin adsorpsiyonunun neden olduğu bir ışık saçılmasına dayanarak algılama yapılabilir (Schroeder, Savagatrup, He, Lin, & Swager, 2018). Elektrokimyasal sensörlerde, numunedeki yük iletimi elektronik, iyonik veya her ikisinin birleşimi şeklinde olabilirken, dönüştürücüdeki iletim her zaman elektrondur. Grafen düzleminde C-C düzlemi etrafında muntazam bir dağılım gösteren elektronlar KNT’lerde grafen tabakasının silindirik bükümü nedeni ile KNT’nin iç ve dış tabakasında asimetrik bir dağılım gerçekleştirir. KNT’nin dışında güçlü bir elektron çekimi bulunmakta bunun sebebi ise buradaki düzensiz elektron gruplarının varlığıdır. Bu da, KNT’leri elektrokimyasal olarak aktif hale getirir. KNT’lerden elektron alarak/vererek elektron alıcı ve verici moleküller, KNT’leri yük taşıyıcı hale getirir. Böylece KNT’nin elektriksel iletkenliğinin artmasına ya da azalmasına neden olur. Sensör algılaması KNT’de meydana gelen iletkenlik değişimiyle sağlanır. Geliştirilen sensörler, kimyasal maddeler ile materyalin ısı ya da optik özelliklerinden faydalanılarak da geliştirilebilir. Optik sensörlerin mekanizması, algılama materyali ile kimyasal madde arasındaki ilişkinin, materyalin optik özelliklerinde meydana gelen değişime dayanır. Termal sensörler ise kimyasal madde bilgisinin kaynağı olarak belirli bir reaksiyon ile üretilen ısının algılanması prensibine dayanmaktadır. Algılama mekanizması, ısı probun üzerine seçici bir tabaka yerleştirilir, algılama elemanındaki sıcaklığın değişikliği ya da algılama elemanı aracılığı ile gerçekleşen ısı akışının ölçülmesi şeklindedir. Isıl duyarlı tabaka olarak, gazla maruz kaldığında karbon nanotüpde meydana gelen termoelektrik etkinin ölçülmesi için KNT’ler kullanılmıştır (Adu, Sumanasekera, Pradhan, Romero, & Eklund, 2001).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Li Y. ve arkadaşları (Hecht et al., 2011), Bisfenol A'nın tayini için camı karbon elektrot üzerine damlatılmış melamin ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) esaslı hassas elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin üstün elektrokatalitik özelliği ve protonlanmış melaminin elektrostatik çekim özelliği birleştirilmiştir. Bu üstün özellikler sonucunda bisfenol A'nın oksidasyon tepe akım önemli ölçüde artarken, oksidasyon aşırı potansiyel akım değerinin azaldığı ve tespit limitinin düştüğü (S/N' de 5.0 nM) kaydedilmiştir. Plastik numunelerde bisfenol A'nın belirlenmesinde, %96 ile %102 arasında değişen geri kazanım oranları sayesinde başarılı bir elektrokimyasal sensör üretimi desteklenmiştir. Üretilen sensörün önemli ölçüde kararlılık ve tekrarlanabilirlik özelliği gösterdiği ispatlanmıştır. Literatürdeki diğer elektrokimyasal sensörlerle kıyaslandığında, bu yeni sensörün daha yüksek hassasiyete ve daha hızlı tepkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır.

Baghayeri M. ve arkadaşlarının (Baghayeri, Amiri, Fayazi, Nodehi, & Esmaeelnia, 2021) yapmış oldukları çalışmada sitrat sol jel yöntemi ile hazırlanan MWCNT/CuFe₂O₄ nanokompozitine dayalı bisfenol A (BPA) tespiti için basit ve mükemmel bir elektrokimyasal sensör üretmişlerdir. Sentezlenen nanokompozitin, BPA'nın elektroanalitik sinyali üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu kaydedilmiştir. Üretilen sensör iyi bir hassasiyet ve seçiciliğe sahiptir. MWCNTs/CuFe₂O₄/GCE nanokompozitinin, gerçek plastik ve su numunelerinde BPA'nın belirlenmesinde elde edilen %95.8 - %103.1 arasında değişen geri kazanım oranları ile başarılı bir şekilde uygunluğu kanıtlanmıştır. Sensörden istenilen en önemli özellikler seçicilik, kararlılık ve tekrarlanabilirlik çalışmada sentezlenen sensörle elde edilmiştir.

Costa T. ve grubu (da Costa et al., 2015), mürekkep püskürtmeli yazdırma ile karbon nanotüp tabanlı elektrokimyasal sensörü kağıt üzerine başarıyla yazdırmışlardır. Yazdırılmış karbon nanotüpler üçlü elektrot sisteminde referans, çalışma ve karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Karbon nanotüp elektrotların tabaka direnci 20 yazdırma sonucunda 5 kΩ'dan daha azına ulaşmışlardır. Minimum 33 baskı sonucunda direnç 1 kΩ olarak ölçülmüştür. 10 µM kadar düşük konsantrasyonlarda demir (Fe²⁺) ve dopamin (DA) ölçmek için sensörün uygulanabilirliği gösterilmiştir. Mürekkep püskürtmeli yazdırma teknolojisi kullanılarak sensörün kolay üretimi, kağıt üzerinde karbon nanotüpler hızlı ve düşük maliyetle yazdırılması sağlanmıştır.

Mürekkep püskürtme yöntemi ile üretilen elektrotlar, içme suyunun hızlı ve düşük maliyetli analizi için uygun potansiyele sahiptir. Rahm C. ve arkadaşları (Rahm,

Torres-Canas, Gupta, Poulin, & Alvarez, 2020), içme suyunda kurşun tespiti için, son yılların en hızlı ve hassas biriktirme tekniği olan mürekkep püskürtmeli yazdırma yöntemini kullanmışlardır. Mürekkep karışımı, çok duvarlı karbon nanotüplerin sulu ortamda sofra tuzları ve etilen glikol ile dağıtılmasıyla hazırlanmıştır. Karbon nanotüp mürekkebi, çok duvarlı karbon nanotüp elektrot film oluşturacak şekilde mürekkep püskürtme yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen elektrot içme suyunda Pb^{2+} sıyırma analizi için kullanılmıştır. Çok duvarlı karbon nanotüpler, elektrot iletkenliğini artırmak için mürekkep püskürtmeli yazdırma gümüş işaret ile desteklenmiştir. Karbon nanotüpler yaklaşık 730 μm genişliğinde düz bir çizgi olarak yazdırılmış ve 2 mm uzunluğunda kullanılmıştır. Pb^{2+} için 1.0 ppb'lik hesaplanan saptama sınırı değeriyle, elektrot performansının yakın zamanda geliştirilen diğer civa içermeyen yöntemlere göre üstünlüğünü kanıtlamıştır. Girişim yapan iki metal Cu^{2+} ve Cd^{2+} varlığında Pb^{2+} 'nın tespiti ayrı ayrı incelenmiştir. İnceleme sonucunda Cu^{2+} 'nın Pb sıyırma zirvesi üzerinde önemli bir etkisi olmasına rağmen, sensör düşük ppb Pb^{2+} seviyelerini tespit edebilmiştir. Bu sistem literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında, LOD'nin yerinde film oluşumuna, destekleyici elektrolite veya pH ayarlamasına gerek kalmadan bir içme suyu örneğinde hesaplanabilmesi büyük bir avantaj sağlamıştır. Portatif bir potansiyostat ile birleştiğinde, içme suyunda Pb^{2+} analizi için hızlı ve hassas bir yerinde tespit sistemi olarak kullanım potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

TCO/metal/TCO çok katmanlı yapılar, şeffaf iletken oksitlerin (TCO'lar) özelliklerini geliştirmek için uzun süredir kullanılmaktadır. Ahmedi M. ve arkadaşları (Ahmadi, Anaghizi, Asemi, & Ghanaatshoar, 2021) yapmış oldukları çalışmada oda sıcaklığında radyo frekansı püskürtme ile biriktirilen iki $CuCrO_2$ (CCO) tabakası arasına sıkıştırılmış doğru akım püskürtmeli altının kuvars yüzeyler üzerindeki etkisini araştırmıştır. Araştırma sonucunda elde edilen yapının, uygun şeffaflığı korurken elektrik iletkenliğini önemli ölçüde artırma yeteneğine sahip olduğu belirtilmiştir. Polietilen tereftalat (PET) substratı üzerinde biriktirilmiş optimize edilen yapı, PET ile uyumsuzluk nedeniyle yüzeyde partiküllerin oluşmasına neden olmuştur. Oluşan yüzey kusurlarını değiştirmek ve daha yüksek kalitede homojen bir yüzey elde etmek için dielektrik bariyer deşarj (DBD) plazma işlemi uygulanmıştır. Çalışma sonucunda; PET substratlar üzerinde biriktirilen plazma ile muamele edilmiş CCO/Au/CCO katmanlı tabakanın güneş pillerinde ve diğer uygulamalarda esnek, şeffaf bir iletken elektrot olarak kullanımı umut verici bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Narakathu B. ve arkadaşları (Narakathu et al., 2013), altın nanoparçacıklardan C₄-tiyol ile işlevleştirilmiş elektron transferinin araştırılması için başarılı yeni bir elektrokimyasal sensör üretmişlerdir. Sensör, esnek polietilen tereftalat (PET) alt tabaka üzerine gümüş mürekkebi ile tamamen ekran baskısı olarak elde edilmiştir. Au₂₅ veya 4 nm-Au varlığında sensörün V²⁺-SH'ye karşı kare dalga voltametri tabanlı yanıtı, tepe potansiyelleri daha negatif değerlere (59mV) dayanan tek elektronlu transfer süreçleri göstermiştir. Yeni sensör, daha az numune hazırlama süresi ile 5-10 µL kadar küçük konsantrasyonlarda karmaşık sistemleri incelemek için kullanılabilir. Bu esnek baskılı sensör, elektrokimyasal algılama sisteminde pestisitlerin tespitinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Li P. ve arkadaşları (P. Li et al., 2018), grafen oksit (GO) konsantrasyonu ile dispersiyonunun viskozitesi ve yüzey gerilimi arasındaki ilişkiyi araştırmışlardır. GO konsantrasyonunun artması, dağılımının yüzey gerilimi üzerinde çok az etkiye sahipken, dağılımın viskozitesini büyütebilmektedir. SDS ve TX-100'ün eklenmesi, GO dispersiyonunun yüzey gerilimini etkili bir şekilde azaltabilirken, viskozite üzerindeki etkisi deneysel konsantrasyon aralığında göz ardı edilmiştir. Optimum GO konsantrasyonu 3,9 mg/mL'dir. GO/SDS, GO/TX-100 mürekkebi üretiminde SDS ve TX-100 eklenebilmesi için en iyi değerler sırasıyla 1 mg/mL ve 2.5 mg/mL olarak belirlenmiştir. Her iki mürekkep için de ev tipi mürekkep püskürtmeli yazıcı HP-1010 ile normal baskı kağıdına, esnek PI filme ve ince Al folyoya yazdırılabilirliği incelenmiştir. Çalışmada mürekkep püskürtmeli yazdırılabilir GO bazlı mürekkeplerin geliştirilmesi ile grafen elektrot/devre hazırlama maliyetini düşürdüğü kanıtlanmıştır.

Soares O. ve grubu (Soares et al., 2015) yapmış oldukları çalışmada bilyeli öğütme ile azot katkılı karbon nanotüp elde etmek için solventsiz basit bir yöntem geliştirmiştir. Melamin veya üre, bilyeli öğütme ile karbon nanotüplerin azot katkılama için nitrojen öncüsü olarak başarıyla kullanılmıştır. Ancak melamin katkılı numunelerde azot içeriğinin ürede ki azot içeriğine kıyasla, daha yüksek olduğu bilinmektedir.

Rocha R. ve arkadaşları (Rocha et al., 2017) yapmış oldukları çalışmada solvent kullanılmayan yeni bir yöntemle birkaç metal içermeyen azot katkılı karbon nanotüp katalizörü hazırladılar. Kullanımı kolay, solventsiz bir katkılama yöntemi kullanarak, azot gruplarını çok duvarlı karbon nanotüp sp² ağına (kuater nitrojen, pirolük ve piridinik gruplara) dahil edilmiştir. Karbon nanotüpler bilyeli değirmende azot ile karıştırılarak ardından termal işlemlerle veya alternatif olarak amonyak akışı altında işlenerek farklı yaklaşımlar test edilmiştir. Aktif ve kararlı azot türevlerinin

sentezlenmesine yönelik farklı nitrojen öncüleri (melamin, üre ve NH_3) değerlendirilmiştir. Sonuç olarak katı azot yüksek katkılanması, azot katkılama uzamasını iyileştirmemektedir. Tam tersine, özellikle melamin durumunda ortaya çıkan malzemenin dokusal özelliklerine zarar vermektedir. Hazırlanmış numuneler, azot içeriği miktarı ve işlevinin doğası gereği optimum sıcaklık $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Azot içeren yüzey gruplarının varlığı kirleticinin giderilmesinde rol oynarken, oksijen içeren yüzey grupları ters yönde etki göstermiştir.

Pang Y. ve arkadaşları (Pang, Huang, Wang, Shen, & Wang, 2020), bisfenol A ve bisfenol S'nin elektrokimyasal tespiti için COF, CTPa-2 ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot (GCE) oluşturulmuştur. CTPa-2/GCE'nin elektrokimyasal özellikleri, galvanostatik şarj-deşarj, döngüsel voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi kullanılarak karakterize edilmiştir. CTPa-2/GCE dikkate değer bir elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Bisfenol A ve bisfenol S için elektrokimyasal tepkilerin sırasıyla $0,1 - 50\text{ }\mu\text{M}$ konsantrasyon aralığında doğrusal olduğu bulunmuştur. Ayrıca, sensör %87 - %92,2 arasında geri kazanım ve %13.2 - %28 arasında migrasyon oranları ile şişe numunelerinde bisfenol A ve bisfenol S'yi belirlemek için kullanılmıştır.

Shi W. ve arkadaşlarının (Shi et al., 2020) yapmış oldukları çalışmada ürikaz tabanlı bir ürik asit biyosensörü ve insan tükürüğünde bulunan ürik asit tespitindeki uygulaması gerçekleştirilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüplerde ürikaz ile modifiye edilen elektrot, yüksek hassasiyet ve seçicilik, düşük tespit limiti ve geniş doğrusal aralık ile ürik asite karşı uygun elektrokatalitik yetenek sergilemiştir. Biyoanaliz laboratuvarlarında gereken taşınabilirlik, düşük maliyet, esneklik ve tek kullanımlık gibi çeşitli özelliklerine sahip biyosensörün üretimi için polietilen tereftalat (PET) substrat olarak kullanılmıştır. Çalışmanın en önemli sonuçlardan birisi de üretilen biyosensör ile hiperürisemi hastasında ön tetkik testleri uygulanmadan tükürük, ürik asit analizinde klinik testlere uygun sonuçlar ortaya koymasındır.

Gulati P. ve arkadaşları (Gulati, Mishra, Khanuja, Narang, & Islam, 2020) bir tümör biyobelirteç olan CEACAM5'i hedef alarak kolorektal kanser hücresinin etkin saptanması için esnek ve düşük maliyetli bir genosensör üretmişlerdir. Algılayıcı elektrot, teknolojik olarak gelişmiş bir sıcak pres tekniği ile esnek polietilen tereftalat (PET) substrat üzerinde dikey olarak hizalanmış çok duvarlı karbon nanotüplerin transferi ile üretilmiştir. Üretilen sensör cihazını gerilebilir, bükülebilir, şeffaf, tek kullanımlık ve ısıya dayanıklı bir hale getirilerek; transfer işleminden önce ve sonra elektrot malzemesinin karakterini kaybetmemesini sağlamıştır. Sensörlerin deneysel

kısmı, döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) ile karakterize edilmiştir. Sensör, 50-250 μM aralığında hedef DNA eklenerek kontrol edilmiş ve 0.92 μM 'lik bir algılama sınırı göstermiştir. Bağlanma aktivitesi yalnızca tamamlayıcı DNA ile gerçekleştiğinden, sensörün oldukça hassas, kararlı ve iyi bir özgüllüğe sahip olduğu ispatlanmıştır.

Lu Y. ve arkadaşları (Lu et al., 2017) tarafından yapılan çalışmada indirgenmiş grafen oksidin $-\text{SO}_3\text{H}$ grupları ile modifiye edilmesiyle su içindeki kararlılığının önemli derecede artırıldığı belirtilmiştir. Diğer yandan işlenmemiş grafen oksidin ise su içerisinde toplanıp çöktüğü görülmüştür.

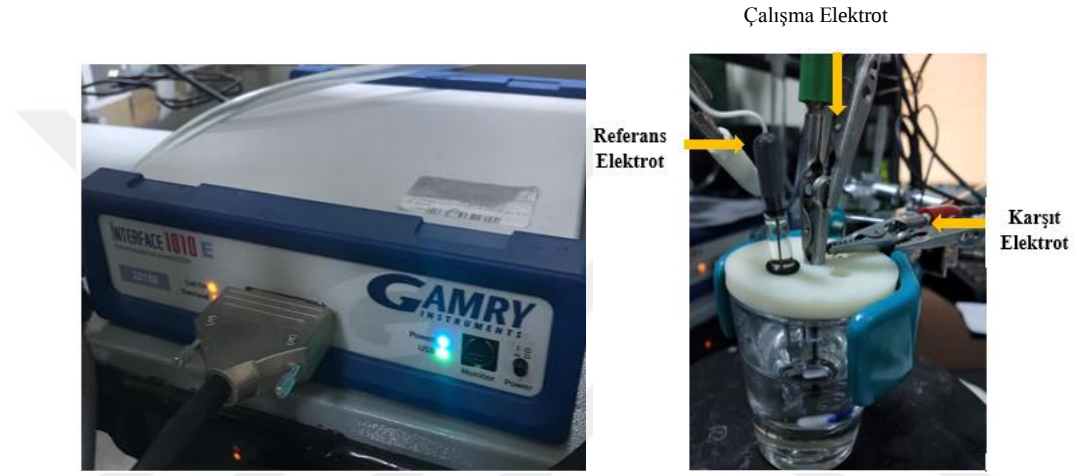
Wang S. ve arkadaşları (S. Wang et al., 2015) mürekkep püskürtmeli yazdırmanın mürekkep içeriğini, çok duvarlı karbon nanotüp ve gümüş nanoparçacıkları sodyum dodesilbenzen sülfonat yardımıyla suda çözerek hazırlamışlardır. Ag-MWCNT'lerin son derece iletken desenleri, bir HP Deskjet 1010 mürekkep püskürtmeli yazıcı kullanılarak kağıda yazdırılmıştır. Elde edilen desenler, bükme testinde iyi bir stabilite ve 50 kez basıldıktan sonra düşük bir tabaka direnci göstermiştir. Mürekkep çözeltisine sadece 60-90 nm çapında manganez dioksit (MnO_2) nanoparçacıkları eklenerek, filtrelenmiş çok duvarlı karbon nanotüp negatif elektrotlu asimetric süper kapasitörler (ASC'ler) için desenli pozitif elektrotlar hazırlanmıştır. Basit, düşük maliyetli, temassız bir biriktirme yöntemi olarak işlev gören mürekkep püskürtmeli baskı, mevcut basılı elektronik cihazlarda üretim süreciyle tamamen entegre edilebilir olduğu ve enerji depolamada potansiyel uygulamalara sahip olduğu ispatlanmıştır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Maddeler

Esnek elektrotların üretimi kısmında kullanılan PET altlıklar Canon E414 yazıcı kullanılarak yazdırma işlemi tamamlamıştır.

Elektrokimyasal ölçümler için Gamry Interface 1010E Potansiyostat cihazı ve üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT}$ esaslı esnek elektrotlar, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl), yardımcı/karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Şekilde 3’de kullanılan potansiyostat cihazı ve elektrokimyasal hücre görülmektedir.



Şekil 3. Gamry Interface 1010E ve elektrokimyasal hücre

4.2. MWCNT Modifikasyonu

Bilyeli değirmen kullanılarak karbon nanotüplerin modifikasyonu kontrollü atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde sertleştirilmiş paslanmaz çelik viyal ve sertleştirilmiş paslanmaz çelikten yapılmış bilyeler kullanılarak çok duvarlı karbon nanotüp yapılarının öğütülmesi ve boyutlarının küçültülmesi aynı zamanda da kusur miktarlarının artırılması planlanmıştır. Öğütme işleminin kontrollü atmosfer ortamında yapılması öğütme işlemi sırasında ortaya çıkan enerji ve ısıya bağlı olarak karbon yapısının oksitlenmesinin engellenmesi içindir. Öğütme işlemi öncesi viyal ve bilyeler saf su ve etanol ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Farklı numunelerin hazırlanması işleminden önce ise daha önce kullanılan viyal zımpara kağıdı kullanılarak iyice temizlenmiş ve böylece numuneler arasında kirlenme durumunun ortaya çıkması engellenmiştir. Temizlenmiş viyal, bilyeler ve kullanılacak olan çok duvarlı karbon nanotüp glove box içerisine yerleştirilmiş ve yükleme işlemi burada gerçekleştirilmiştir. Glove box atmosferi olarak yüksek saflıkta argon gazı kullanılmış, bu ortamda nem ve

oksijen gibi bileşenlerin değerleri minimum limitlerde tutulmuştur. Argon atmosferi altında 0,6 gram çok duvarlı karbon nanotüp tartılmış ve çelik viyal içerisine koyulmuştur. Daha sonra azot katkılama işlemi yapılacak numuneler için ise 0,4 gram melamin tartılmış ve viyal içerisine koyulmuştur. Daha sonra viyal içerisine çelik bilyeler koyulmuş, viyalin kapağı bu ortamda sıkı bir şekilde kapatılarak glove box dışına çıkarılmıştır. İçerisinde numune ve bilye karışımı olan viyal ilk önce kısa bir süre fiziki olarak karıştırılmış ve daha sonra yüksek enerjili bilyeli değirmen sistemine yerleştirilmiştir (Spex 8000M). Azot katkılama işlemi yapılmamış numuneler için melamin ilavesi yapılmamıştır. Öğütme işleminde karbon/bilye ağırlık oranı 1/100 olarak kullanılmış ve tüm öğütme işlemlerinde bu oran korunmuştur. Öğütme ortamına eklenen melamin ağırlığı bu orana dahil edilmemiştir. Öğütme işlemi tamamlanan çok duvarlı karbon nanotüp yapıları daha sonra azot katkılama işleminin tamamlanması amacıyla ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde; öğütülmüş numuneler atmosfer kontrollü tüp fırın içerisine alümina kayık kullanılarak yerleştirilmiş, N₂ gazı altında 600 °C’de bir saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bir saat sonunda fırın kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır. Isıtma hızı 10 °C/dk kullanılmıştır.

Zamana bağlı bilyeli öğütücüyle öğütülmüş N-MWCNT yapıların yüzeyleri –SO₃H fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiştir. Modifiye işleminde N-MWCNT’ler (ağırlıkça 1:1) deiyonize su ile karıştırılarak 10 mg/mL yoğunluğuna sahip süspansiyonlar hazırlanmıştır. 1 gram sülfonik asit (%99), %2 NaOH içeren çözelti içerisinde çözdürülmüştür. Daha sonra bu çözeltiye 0,4 gram sodyum nitrat eklenmiştir. Oluşan bu çözelti, buz sıcaklığında bulunan 10 ml ultra saf su içerisine yavaşça eklenerek 30 dk karıştırılmıştır. Bu süre sonunda çözelti daha önce hazırlanmış olan buz banyosu içerisindeki 30 ml karbon/su süspansiyonu üzerine yavaş bir şekilde eklenmiştir ve 5 saat daha buz banyosu içerisinde karıştırılmıştır. Bu işlem sonunda yüzeyi modifiye edilmiş nanoyapılar sıvı fazdan santrifüj yardımı ile ayrılmış, yıkanmış ve 50 °C’de vakumlu etüvde kurutulmuştur.

4.3. Mürekkep Karışımlarının Hazırlanması

Mürekkep karışımlarının hazırlanmasında dağıtıcı faz olarak deiyonize su (DI) kullanılmıştır. İlk olarak 1 mg/ml konsantrasyona sahip N-MWCNT/DI süspansiyonu hazırlanmış ve bu konsantrasyon başlangıç değeri olarak belirlenmiştir. Hazırlanan mürekkep karışımı 2 saat boyunca ultrasonik banyoda homojenleştirilmiş ve daha sonra ultrasonik prop yardımıyla (2 saat) homojenliğin ve kararlılığı daha da artırılması amaçlanmıştır. Tüm bu karıştırma işlemleri buzlu su banyosu içerisinde yapılarak mürekkebin sıcaklığının artışı önlenmiştir. Homojenleştirme işlemi sonrasında mürekkep karışımı 4000 rpm de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Böylelikle mürekkep içerisinde bulunabilecek ve tıkanmalara sebep olabilecek karbon topakların sistemden ayrılması sağlanmıştır.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

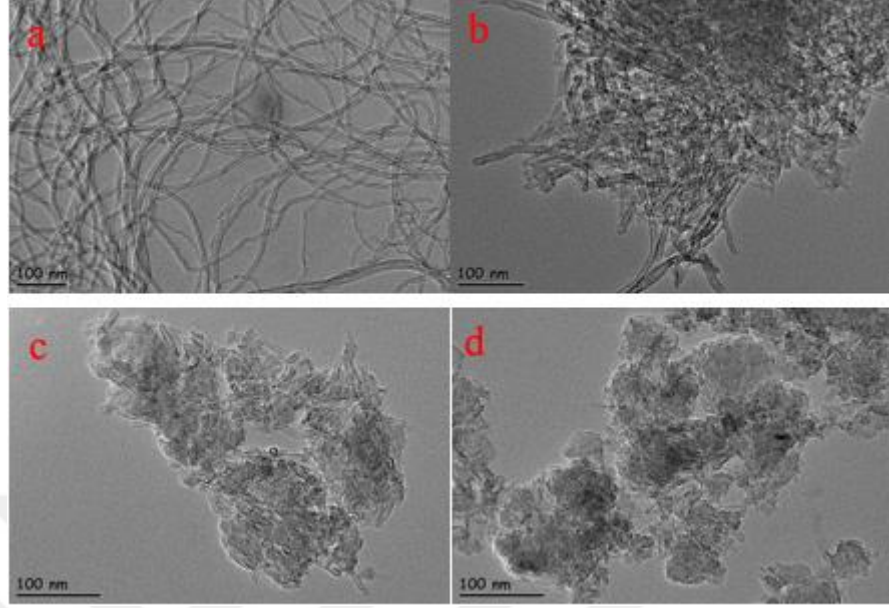
5.1. MWCNT' ün Azot Atomları ile Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

Çok duvarlı karbon nanotüp, NanoGrafı Inc. (Ankara, Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Elde edilen MWCNT özellikleri aşağıda listelenmiştir.

- > 90 % carbon basis
- D×L 110-170 nm × 5-9 µm
- Powder form – CVD
- Mp : 3652-3697 °C (lit.)
- Density : 1.7 g/mL @RT

Öğütme işlemi uygulanmamış çok duvarlı karbon nanotüplerin yapılarının azot atomları ile katkılanması için azot kaynağı olarak melamin kullanılmıştır. Bu işlemde ticari olarak elde edilen 0,6 gram çok duvarlı karbon nanotüp, 0,4 gram melamin ile kuru ortamda fiziksel karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sırasında herhangi bir gaz beslenmesi yapılmamıştır. Elde edilen fiziksel karışım daha sonra alümina kayık içerisine yerleştirilmiş ve atmosfer kontrollü tüp fırın içerisine koyulmuştur. Isıl işlem sırasında fırının sıcaklığı 10 °C/dk ısıtma hızı ile N₂ gazı ortamında (akış hızı 100 cm³/dk) 600 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Bir saatin sonunda fırın sıcaklığı ortam şartlarında soğumaya bırakılmış, fırın sıcaklığı 50 °C'nin altına düştüğünde numune fırından alınmıştır. Böylece çok duvarlı karbon nanotüp yapısına azot katkılama işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi için farklı öğütme süreleri kullanılmış ve öğütme süresinin çok duvarlı karbon nanotüp yapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu bağlamda öğütme işlemi ayrı ayrı 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dakika öğütme süreleri için yapılmıştır. Öğütme işlemi iki farklı yaklaşım ile gerçekleştirilmiştir. İlk önce melamin katkısı yapılmadan öğütme işlemi gerçekleştirilmiş ve böylece melaminin öğütme ortamında bulunmasının etkisi araştırılmıştır. Melamin ilave edilmeden öğütme işlemi uygulanmış MWCNT'lerin TEM sonuçları Şekil 4'de verilmektedir. Görüldüğü gibi bilyeli değirmende (BM) modifiye edilmiş MWCNT boyutunda öğütme zamanına bağlı olarak önemli değişimler gözlemlenmiştir. Öğütülmemiş çok duvarlı karbon nanotüp uzun nanotüp yapılarından oluşurken 15 dakikalık öğütme işleminde bile (süre kısa olmasına rağmen) tüp boyutlarının önemli derecede kısaldığı görülmektedir. İşlem süresinin daha da artırılması ile de düzensiz şekilli karbon nanoyapılarının oluştuğu, artık tüp yapısının

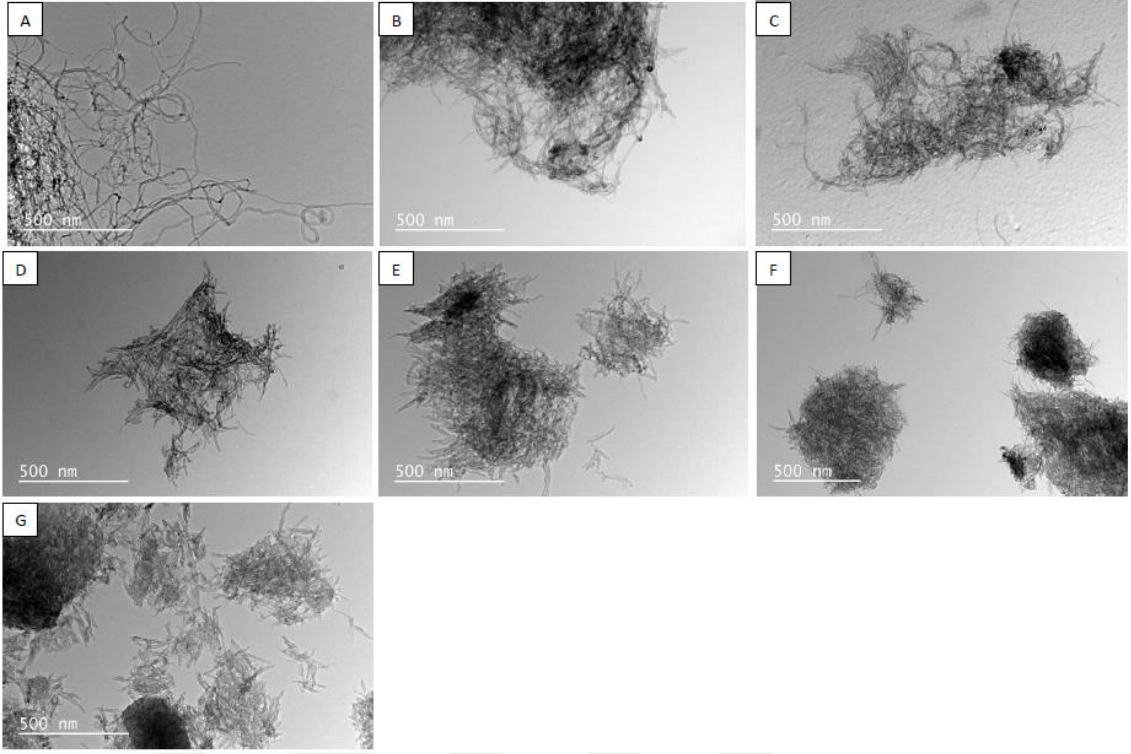
bozulduğu görülmüştür. Bu sonuçlar azot katkılama işlemi için öğütme süresinin kısa olması gerektiğini aksi taktirde karbon nanotüp yapısının bozulduğunu göstermiştir.



Şekil 4. Bilyeli değirmende modifiye edilmiş MWCNT'lerin TEM görüntüleri: a) MWCNT b) MWCNT-15 dk BM c) MWCNT-30 dk BM d) MWCNT-60 dk BM

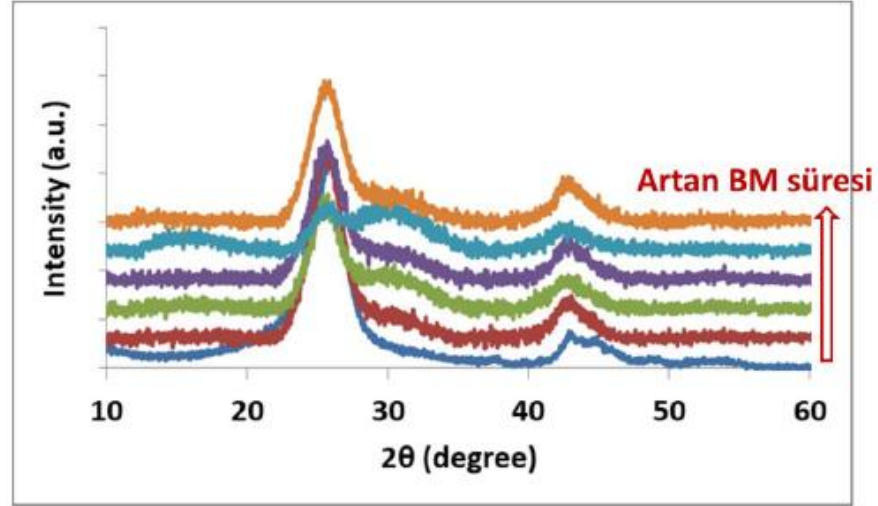
5.2. Öğütülmüş ve Azot Katkılanmış MWCNT'lerin Hazırlanması

Öğütme işlemi için kısa öğütme sürelerinin kullanılması gerektiği Şekil 4'de verilen TEM resimlerinde açıkça görülmüştür. Bu aşamadan sonra öğütme ortamında melamin eklenmiş ve farklı öğütme süreleri için MWCNT'nin yapısal modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada öğütme süresi olarak 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dakika süreleri kullanılmış ve bu süreler sonunda çok duvarlı karbon nanotüp yapısında oluşan değişimler TEM yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen TEM resimleri Şekil 5'de verilmektedir. Şekil 4 ve 5'de aynı parametrelerin kullanılmasına karşın öğütme ortamında melamin bulunmasının modifiye edilmiş karbon nanotüp yapısı üzerine önemli etkileri olduğu anlaşılmıştır. Artan öğütme sürelerine bağlı olarak daha kısa uzunluğa sahip çok duvarlı karbon nanotüp yapıları elde edilmiş ve öğütme işlemi yapısal modifikasyon için daha iyi kontrol edilebilir hale gelmiştir. Melamin olmadığı durumda 30 ve 60 dakika öğütme işlemleri sonucunda karbon nanotüp yapısının bozulmasına rağmen, melamin varlığında 60 dakika öğütme işlemi sonunda bile karbon nanotüp yapısının korunduğu ve sistematik olarak karbon nanotüp boylarının kısaltılabildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5. Bilyeli değirmende modifiye edilmiş MWCNT'lerin TEM görüntüleri: a) N-MWCNT b) N-MWCNT-5 dk BM c) N-MWCNT-10 dk BM d) N-MWCNT-15 dk BM e) N-MWCNT-30 dk BM f) MWCNT-45 dk BM ve g) N-MWCNT-60 dk BM.

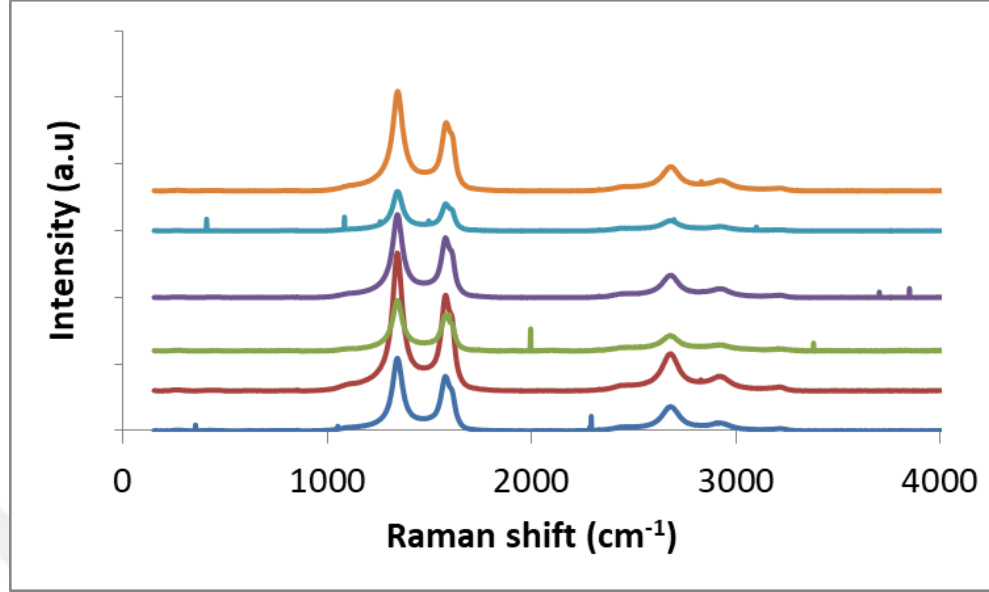
Öğütülmüş numunelerin XRD deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 6'da gösterilmiştir. XRD sonuçlarında iki önemli pik varlığı görülmektedir. Bunlardan ilki ve en şiddetli olan pik yaklaşık 25.8° 'de bulunmakta ve karbon (002) düzlemine karşılık gelmektedir. İkinci pik ise yaklaşık olarak 43.1° 'de yer almakta ve karbon (100) düzlemini temsil etmektedir. Elde edilen veriler irdelendiğinde öğütülmüş çok duvarlı karbon nanotüp nanoyapılarının öğütülmemiş çok duvarlı karbon nanotüp yapıları ile aynı XRD grafiklerini gösterdiklerini ve pik açıklarında belirgin bir kayma olmadığı gözlemlenmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak öğütme işleminin MWCNT'lerin boyutlarını değiştirirken düzlemler arası mesafeleri üzerinde etkisinin sınırlı olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 6. Artan öğütme süresine bağlı olarak elde edilen XRD sonuçları (aşağıdan yukarı sırasıyla N katkılanmış 0, 5, 10, 30, 45, 60 dk BM).

Öğütülmüş numunelerin bağ yapısını ve kusurları belirlemek amacıyla Raman Spektrometresi yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen Raman sonuçları Şekil 7’de gösterilmektedir. Raman sonuçlarında görülen keskin ve düşük şiddetli pikler deney düzeneğinden kaynaklanan sapmalar ve hatalardır. Tek katmanlı karbon nanotüp yapılarının grafenin Raman Spektrometresi sonuçlarına çok benzer pikler göstermesine rağmen çok duvarlı karbon nanotüp sisteminde bu durum biraz daha farklı bir hal almaktadır. Raman sonuçlarında 3 şiddetli pik varlığı göze çarpmaktadır. Bu pikler yaklaşık olarak 1350 , 1560 ve 2600 cm^{-1} dalga boylarında bulunmakta ve sırasıyla D, G ve G’ bantlarını temsil etmektedir (Costa, Borowiak-Palen, Kruszynska, Bachmatiuk, & Kalenczuk, 2008). D bandı yapıdaki düzensizlik ve kusurlardan kaynaklanmakta olup genellikle D pik şiddetinin G pik şiddetine oranı çok duvarlı karbon nanotüp yapısının kalitesini göstermek için kullanılmaktadır. Tez kapsamında çok duvarlı karbon nanotüp yapısı kullanılmasından dolayı grafen ve tek duvarlı karbon nanotüp yapılarında düşük dalga boylarında gözlemlenen RBM bandı sonuçlarda görülmemiştir ve bu beklenen bir durumdur (Costa & Borowiak-Palen, 2009). RBM bandının tüplerin genişleme ve daralmasından kaynaklanması, çok duvarlı karbon nanotüp yapısında dıştaki tüplerin içtekilerin daralmasını ve genişlemesini engellemesinden dolayı bu pik çok duvarlı karbon nanotüp yapısında görülmemektedir. Elde edilen sonuçlarda da görüldüğü gibi D bandının şiddeti G bandınıninkine göre daha yüksektir bu da çok katmanlı yapının daha yüksek düzensizlik göstermesinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlarda öğütme yapılmış ve yapılmamış numunelerden elde edilen Raman grafiklerinde herhangi bir

fark olmadığı, azot katkılanmasının da elde edilen Raman grafiklerinde literatür ile karşılaştırma yapıldığında bir fark yaratmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7. Artan öğütme süresine bağlı olarak elde edilen Raman sonuçları (aşağıdan yukarı sırasıyla 0, 5, 10, 30, 45, 60 dk BM).

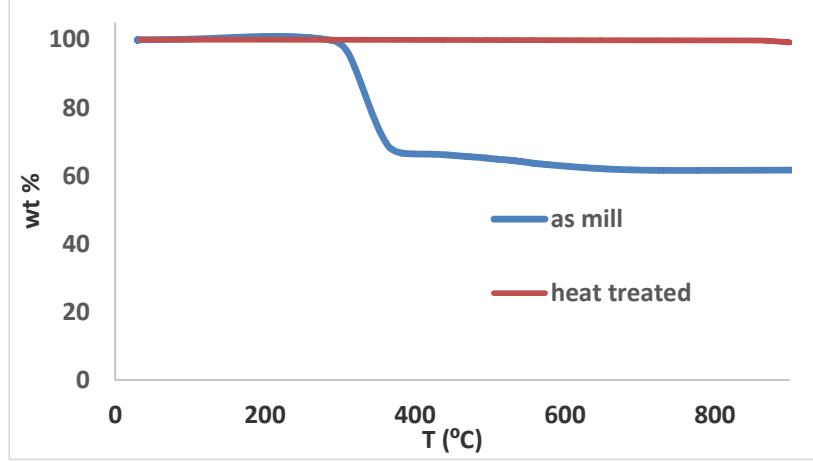
Tablo 2. N-MWCNT XPS sonuçları.

Numune Adı	C at. %	O at. %	N at. %
N-MWCNT-Odk BM	98,8	1,1	-
N-MWCNT-5dk BM	92,2	5,3	2,2
N-MWCNT-10dk BM	95,1	0,8	4,0
N-MWCNT-15dk BM	93,7	1,8	4,5
N-MWCNT-30dk BM	94,6	1,6	3,7
N-MWCNT-45dk BM	91,5	1,8	6,6
N-MWCNT-60dk BM	91,8	1,8	6,4
N-MWCNT-0dk-as mill	98,7	-	2,2
N-MWCNT-30dk-as mill	90,3	2,4	7,3
N-MWCNT-60dk-as mill	84,8	2,2	13,0

Çok duvarlı karbon nanotüp yapısına katkılanan azot atomlarının miktarının belirlenmesi amacıyla XPS analizi yapılmıştır (Tablo2). Hazırlanan numuneler için XPS genel taramaları yapılmış ve atomik azot oranı hesaplanmıştır. Tabloda verilen sonuçlar incelendiğinde melamin bulunan ortamda öğütme yapılmamış, melamin ile sadece karıştırılarak ısıtılma işlemine tabi tutulmuş N-MWCNT-0dk BM kodlu numunede karbon ve

oksijen elementleri varken azot varlığı saptanmamıştır. Bu durum ısıtma işlemi sırasında melaminin hepsinin bozunarak sistemden uzaklaştığı, azot katkılama işleminin yapılmadığını göstermektedir. Aynı şekilde ısıtma işlemi tabii tutulmuş diğer numunelerde ise melaminli ortamda öğütme işleminin etkisi belirgin bir şekilde görülmüştür. Genel bir davranış olarak öğütme süresindeki artış ile birlikte katkılanan azot atomlarının görülmediğini kanıtlar nitelikte olmuştur. Daha da anlaşılması açısından ısıtma işlemi yapılmadan önce alınan örnekler (as mill) XPS analize gönderilmiştir ve sonuçlar Tablo 2’de ayrıca verilmiştir. Öğütme yapılmamış numunelerden alınan sonuçlar karşılaştırıldığında ısıtma işlemi öncesi sistemde N atomlarının varlığı görülürken ısıtma işlemi sonucunda N atomlarının görülmemesi ısıtma işlemi sırasında melaminin bozunduğunu ancak N atomlarını MWCNT ile etkileşime girmedikçe göstermektedir. Ayrıca aynı karşılaştırma 30dk BM yapılmış numune için de yapıldığında ısıtma işlemi öncesi N atomlarının oranının 7.3 at.% olmasına rağmen ısıtma işlemi sonunda MWCNT sisteminde 3.7 at.% N olduğu yani katkılama işlemi için kullanılan melaminin tamamının verimli olarak N katkılama işleminde kullanılmadığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar birleştirildiğinde öğütme yapılmamış MWCNT’nin neden N atomları ile katkılanamadığı açıklığa kavuşmaktadır. Sonuç olarak öğütme işleminin N katkılanmasını daha verimli hale getirdiği görülmektedir. Bu da daha önce yapılan çalışmalarla uyumludur (Rocha et al., 2017; Soares et al., 2015).

Isıtma işlemi sonucunda sistemde bozunmadan kalan melamin olup olmadığını belirlemek amacıyla daha önceden belirlenmiş bazı numunelere TGA analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 8’de verilmiştir. Isıtma işlemi görmemiş melamin içeren öğütülmemiş numune 300-450 °C’de önemli bir bozunma gösterirken, ısıtma işlemi görmüş MWCNT’de 900 °C’ye kadar önemli bir değişim göstermemiştir. Isıtma işlemi görmemiş numunede görülen bu önemli ağırlık düşüşü melaminin bozulduğunu ve sistemden uzaklaştığını göstermektedir. Sonuç olarak ısıtma işlemi sonrası N-MWCNT sisteminde bozunmadan kalan melamin bulunmamakta ve ısıtma işlemi sırasında melaminin tamamı bozulmaktadır.



Şekil 8. N-MWCNT-0dk' ya ait ısıtıl işlem görmüş ve görmemiş örnekler için TGA profilleri.

5.3. N-MWCNT-BM Esaslı Mürekkep Karışımlarının Hazırlanması

Modifiye edilmiş N-MWCNT-BM esaslı numuneleri kullanılarak farklı konsantrasyonlara sahip mürekkep karışımları hazırlanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu olarak 1 mg/ml belirlenmiştir. Mürekkep karışımlarının hazırlanması için dağıtıcı faz olarak ultra saf su kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3'de verilmektedir.

Tablo 3. Öğütme işlemi uygulanmamış, 1 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarından elde edilen dijital fotoğraflar.

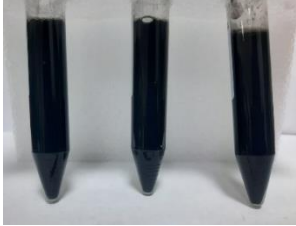
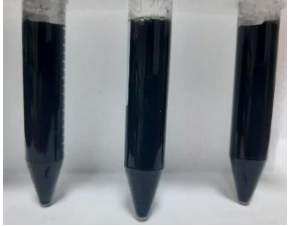
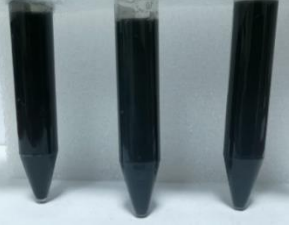
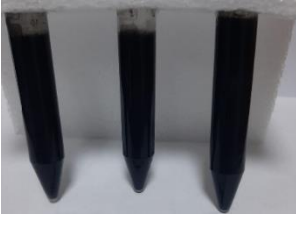
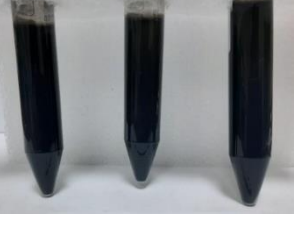
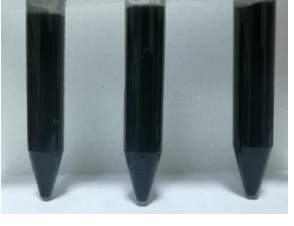
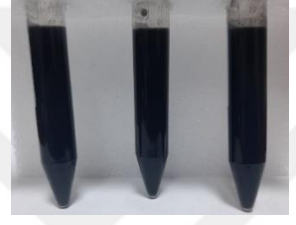
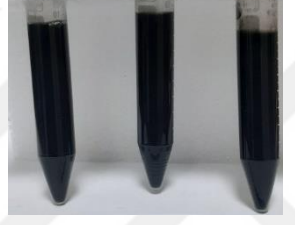
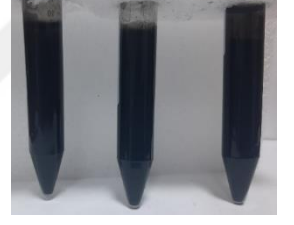
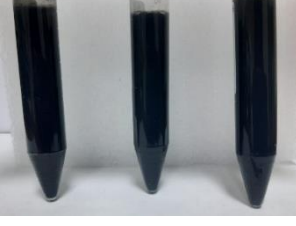
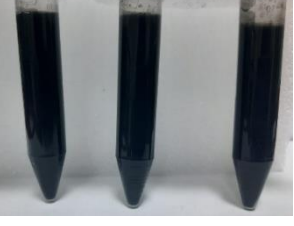
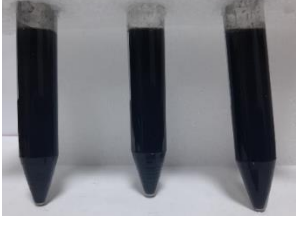
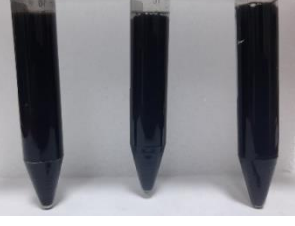
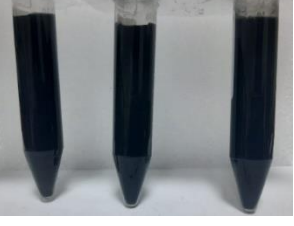
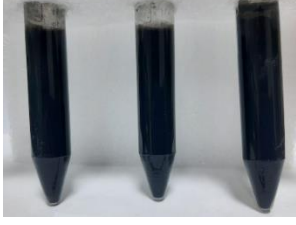
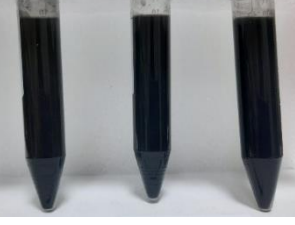
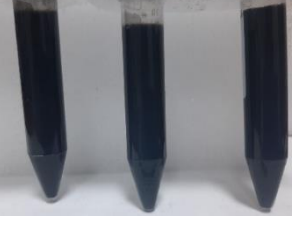
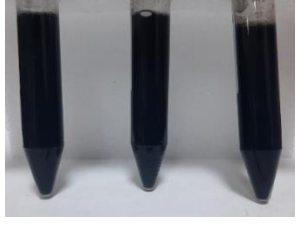
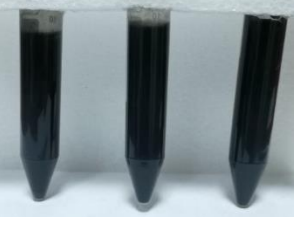
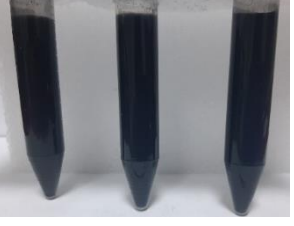
SÜRE	MWCNT 1 mg/ml	SO ₃ H- MWCNT 1 mg/ml	N-MWCNT 1 mg/ml	SO ₃ H-N- MWCNT 1mg/ml	SO ₃ H-N- MWCNT-0dk BM 1 mg/ml
0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra) , 5dk					

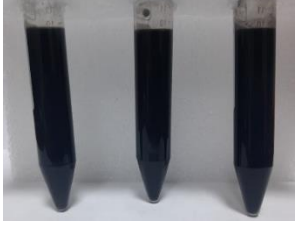
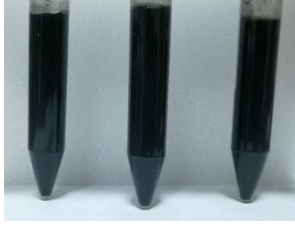
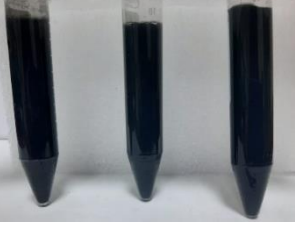
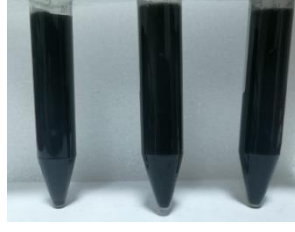
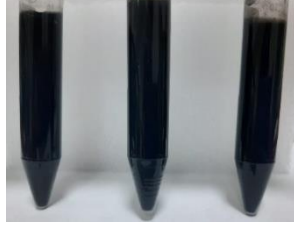
Tablo 4. Öğütme işlemi uygulanmış, 1 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarından elde edilen dijital fotoğraflar.

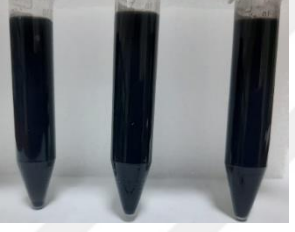
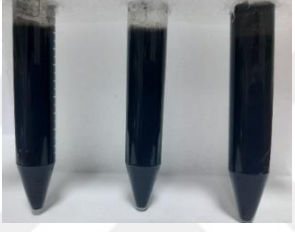
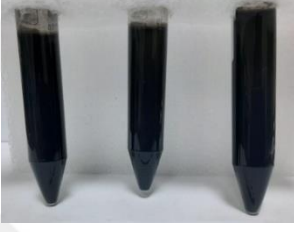
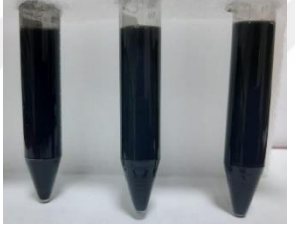
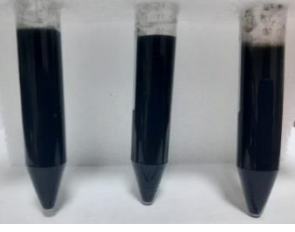
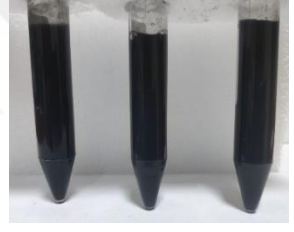
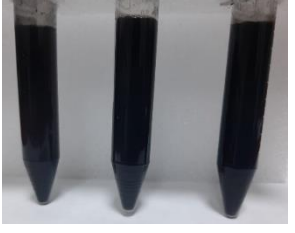
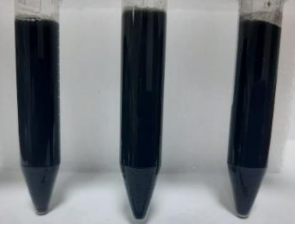
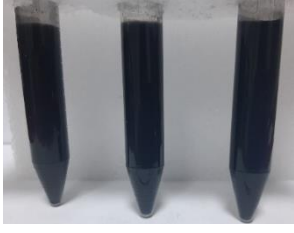
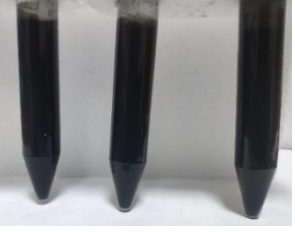
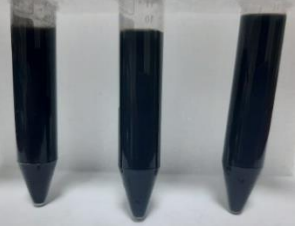
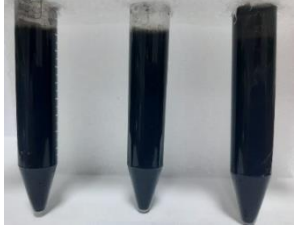
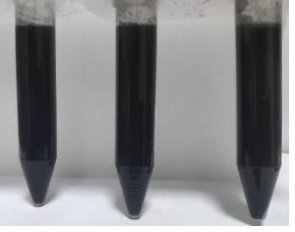
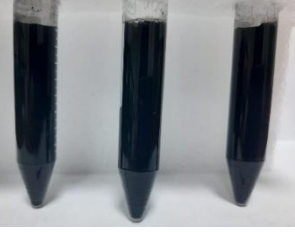
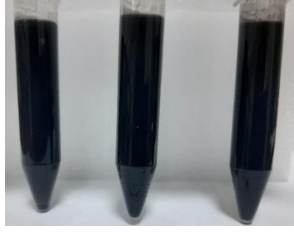
SÜRE	N-MWCNT-0dk BM 10 mg/ml	N-MWCNT-5dk BM 10 mg/ml	N-MWCNT-10dk BM 10 mg/ml
0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra) , 5dk			
SÜRE	N-MWCNT-15dk BM 10 mg/ml	N-MWCNT-45dk BM 10 mg/ml	N-MWCNT-60dk BM 10 mg/ml
0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra) , 5dk			

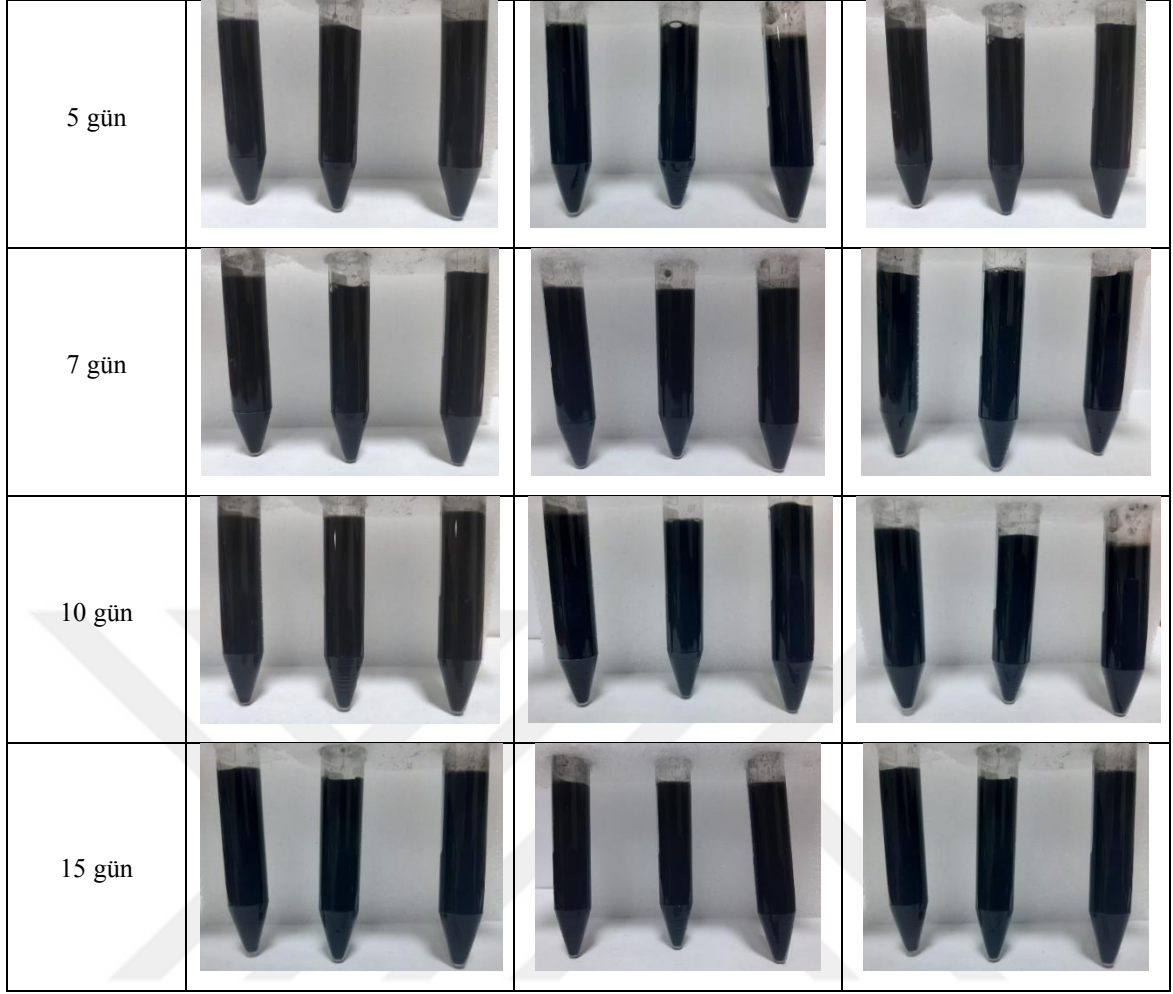
MWCNT yüzeyleri su sever özellik gösteren farklı yüzey grupları ile modifiye edilmiştir. Bu bağlamda MWCNT yüzeyleri $-SO_3H$ grupları ile modifiye edilmiştir. Numunelerin $-SO_3H$ ile modifikasyonu sonrasında farklı konsantrasyonlara sahip mürekkep karışımlarının kararlılıkları araştırılmıştır. $-SO_3H$ ile modifiye edilmiş numunelerin ultra saf su içerisinde modifiye edilmemiş numunelere göre üstün bir kararlılık sergilediği görülmüştür. SO_3H -MWCNT yapıların ultra saf su içerisinde dağıtılması ile 1, 2, 4 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımları hazırlanmış ve bu mürekkeplerin kararlılıkları 15 gün boyunca dijital resimleme yöntemi kullanarak belirlenmiştir. Mürekkep karışımlarından zamana bağlı olarak elde edilmiş dijital resimler Tablo 5’de verilmektedir. Öncelikle modifiye edilmemiş MWCNT, N-MWCNT ve SO_3H -N-MWCNT numuneleri içeren 1 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımları hazırlanmıştır. Bu numunelerin ortak özellikleri öğütme işlemine tabi tutulmamasıdır. Elde edilen kararlılık resimleri incelendiğinde bilyeli değirmen ile öğütme işlemi uygulanmamış numunelerden hazırlanan mürekkep karışımlarının hemen çökme eğilimi sergiledikleri gözlemlenmiştir. Öğütme işleminin mürekkep kararlılığı üzerine olan etkilerinin araştırılması amacıyla da öğütme işlemi uygulanmış ancak SO_3H modifikasyonu yapılmamış numunelerin kullanımı ile mürekkep karışımları hazırlanmıştır. Bu mürekkep karışımlarından elde edilen sonuçlar Tablo 4’de verilmektedir. Zamana bağlı olarak çekilen resimler incelendiğinde öğütme işlemi uygulanmış numunelerden hazırlanan mürekkep karışımlarının da zamanla hızlı bir şekilde çökme eğilimi sergiledikleri ve kararlı olmadıkları belirlenmiştir. Ancak Tablo 4’de verilen resimlerin 10 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarından oluştuğu vurgulanmalıdır. Bu mürekkeplerin 1 mg/ml konsantrasyona sahip eşdeğerlerinin kararlı olduğu ve bu sebeple daha yoğun mürekkep karışımlarının kullanımı ile bu tez çalışmasının yapıldığı hatırlatılmalıdır. Tablo 3 ve 4’ün kıyaslaması ile öğütme işleminin mürekkep kararlılığı üzerine SO_3H modifikasyonuna göre daha yüksek etki gösterdiği kullanılan mürekkep karışımlarının konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ile ortaya çıkmaktadır. Öğütme işlemi ve SO_3H modifikasyonunun aynı anda kullanılmasıyla daha yüksek konsantrasyona sahip karışımların hazırlanabileceği öngörülmüş ve bunun üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Tablo 5. 1, 2 ve 4 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarından elde edilen dijital fotoğraflar.

SÜRE	SO ₃ H-N-MWCNT-5dk BM 1, 2, ve 4 mg\ml	SO ₃ H-N-MWCNT-10 dk BM 1, 2, ve 4 mg\ml	SO ₃ H-N-MWCNT-15 dk BM 1, 2, ve 4 mg\ml
0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra)			
5 dakika			
1 saat			
24 saat			
3 gün			
5 gün			
7 gün			

10 gün			
15 gün			

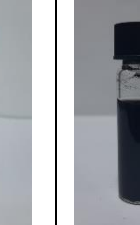
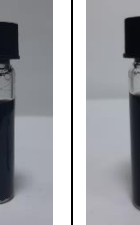
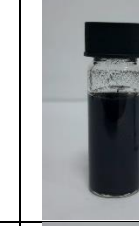
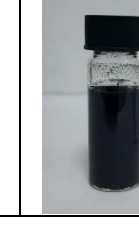
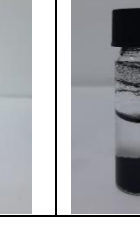
SÜRE	SO ₃ H-N-MWCNT-30 dk BM 1, 2, ve 4 mg/ml	SO ₃ H-N-MWCNT-45dk BM 1, 2 ve 4 mg/ml	SO ₃ H-N-MWCNT-60 dk BM 1, 2, ve 4 mg/ml
0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra)			
5 dk			
1 saat			
24 saat			
3 gün			

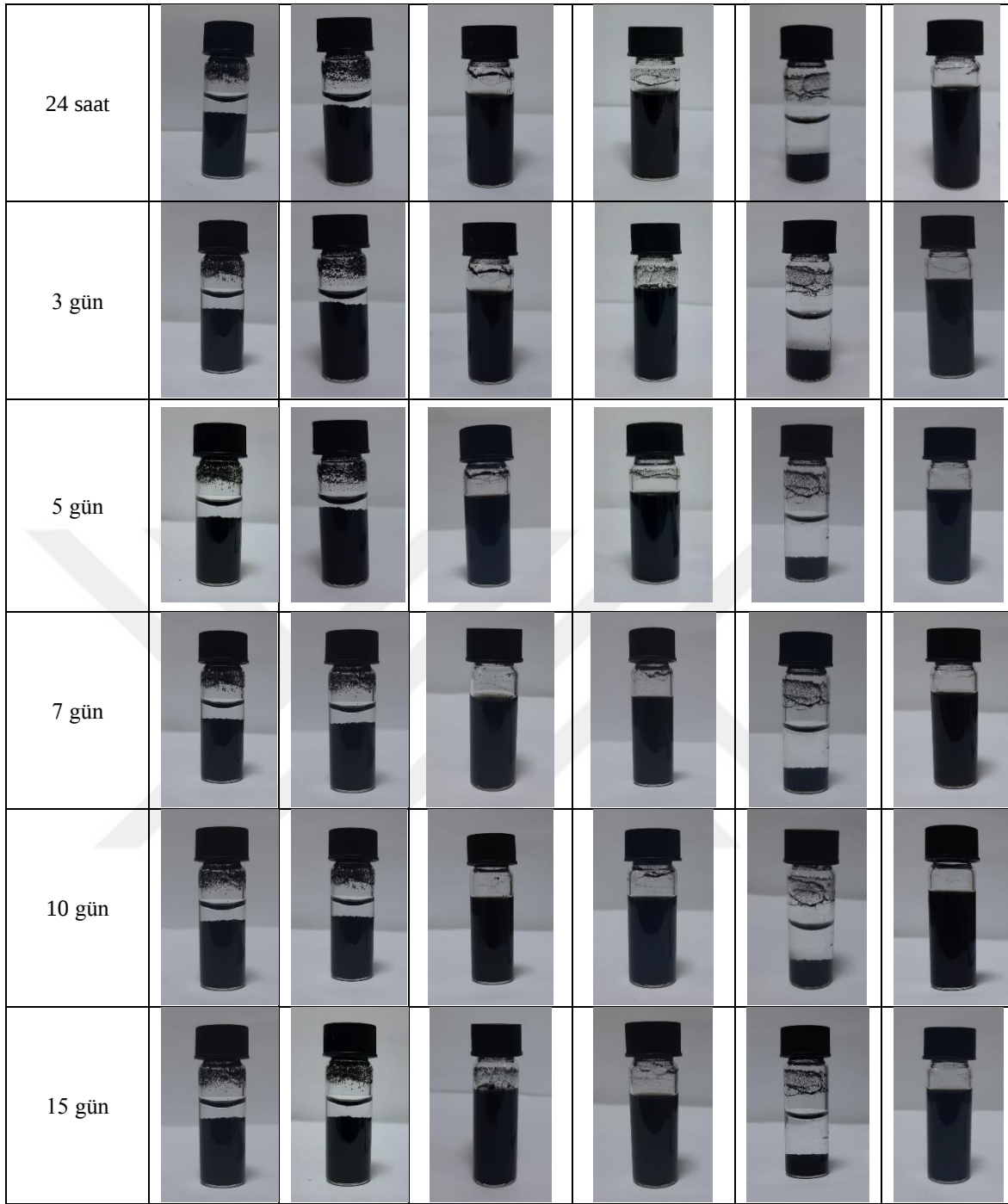


Yukarıda belirtildiği gibi öğütme işlemi ve $-SO_3H$ ile modifikasyon işlemleri ayrı ayrı mürekkep kararlılığı üzerinde belirli bir etkiye sebep olmuş ancak bu modifikasyonların ayrı ayrı uygulanmasıyla elde edilen numunelerin kullanılması ile hazırlanan mürekkep karışımları mürekkep püskürtme yöntemi için halen yeterli kararlılık durumlarını gösterememiştir. Bu iki modifikasyon yönteminin uygulanması ile elde edilen numunelerden (SO_3H -N-MWCNT-BM) hazırlanan mürekkep karışımlarının kararlılıkları da belirlenmiştir. Farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmuş ve $-SO_3H$ ile modifiye edilmiş numunelerden elde edilen mürekkep kararlılıkları farklı konsantrasyonlar için çalışılmış ve elde edilen resimler Tablo 5’de verilmiştir. Elde edilen resimler incelendiğinde $-SO_3H$ ve öğütme işlemi ile modifiye edilmiş tüm numunelerin 15 gün boyunca herhangi bir çökme eğilimi sergilemedikleri, bu süre zarfında kararlılıklarını korudukları belirlenmiştir. Modifikasyon işleminin kararlılık üzerine etkisinin belirlenmesinden sonra her bir numune çeşidi için mürekkep konsantrasyonunun mürekkep kararlılığı üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi bu tezin amacı daha yoğun ve kararlı mürekkep karışımlarının

geliştirilmesini içermesinden dolayı, mürekkep kararlılığının sağlandığı maksimum konsantrasyon belirlenmelidir. Bu amaçla öncelikle 2 ve 4 mg/ml konsantrasyonlara sahip mürekkep karışımları hazırlanmış ve kararlılık durumları incelenmiş, elde edilen sonuçlar Tablo 5’de verilmiştir. Hazırlanan tüm mürekkep formülasyonları için 1, 2 ve 4 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkeplerin kararlılıklarını korudukları belirlenmiştir. Daha yüksek konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarının hazırlanmasının iki önemli avantajı bulunmaktadır. Bunlardan ilki daha yoğun mürekkep karışımları, iletken elektrotların hazırlanması için gerekli yazdırma sayısının azalmasını sağlamaktadır. Yazdırma sayısının azalması hem zaman hem de vakit olarak elektrot üretim işlemini daha verimli hale getirmektedir. Literatürde yer alan mürekkep püskürtme yöntemi ile hazırlanmış elektrotların yazdırma sayısı incelendiğinde, istenilen veya optimum iletkenlik elde edilmesi için gerekli yazdırma tekrar sayısının yüzlerce defa tekrarlandığı görülmektedir. Bunun nedeni ise düşük konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarının kullanılmasıdır (da Costa et al., 2015; Tortorich & Choi, 2013; S. Wang et al., 2015). Literatüre göre daha kararlı mürekkep karışımlarının hazırlanması ve gerekli olan yazdırma tekrar sayısının azaltılması bu kapsamda önemli bir durumdur.

Tablo 6. 10 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarından elde edilen dijital fotoğraflar.

SÜRE	SO ₃ H-N-MWCNT-5dk BM 10mg/ml	SO ₃ H-N-MWCNT-10dk BM 10mg/ml	SO ₃ H-N-MWCNT-15dk BM 10mg/ml	SO ₃ H-N-MWCNT-30dk BM 10mg/ml	SO ₃ H-N-MWCNT-45dk BM 10mg/ml	SO ₃ H-N-MWCNT-60dk BM 10mg/ml
0 dakika (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra)						
5 dakika						
1 saat						



10 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarının kararlılık durumları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 6'da listelenmiştir. 4 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımları öğütme süresine bağlı olmaksızın 15 gün boyunca kararlılık göstermelerine rağmen, 10 mg/ml konsantrasyon için tüm mürekkep formülasyonları kararlı durum sergilememiştir. 15 ve 30 dakika öğütme işlemi uygulanmış numuneler 15 gün boyunca kararlılıklarını korumasına karşın, diğer mürekkep karışımlarının çökme eğilimi sergiledikleri belirlenmiştir. Kararlılık gösteren mürekkep karışımları

için 20 mg/ml konsantrasyon değerinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 7’de verilmektedir. 20 mg/ml konsantrasyon için 15 dakika öğütme işlemi uygulanmış numune ilk 24 saat kararlı durum gösterirken 24 saatten sonra çökme durumu gözlemlenmiştir. 30 dakika öğütme işlemi uygulanmış numune test süresince herhangi bir çökme eğilimi göstermemiştir. 20 mg/ml’den daha yüksek konsantrasyon çalışma kapsamında kullanılmamıştır. Bunun nedeni çok yüksek konsantrasyon değerlerinin yazıcıyı tıkama durumunu ortaya çıkarmasıdır. Bu durum yapılan öncül çalışmalarda da belirlenmiş ve 40 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarının yazıcıyı tıkararak yazdırma işleminin verimini düşürdüğü saptanmıştır.

Tablo 7. 20 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarından elde edilen dijital fotoğraflar.

SÜRE	SO ₃ H-N-MWCNT-5dk BM 20mg/ml	SO ₃ H-N-MWCNT-10dk BM 20mg/ml	SO ₃ H-N-MWCNT-15dk BM 20mg/ml	SO ₃ H-N-MWCNT-30dk BM 20mg/ml	SO ₃ H-N-MWCNT-45dk BM 20mg/ml
0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra)					
5 dakika					
1 saat					
24 saat					



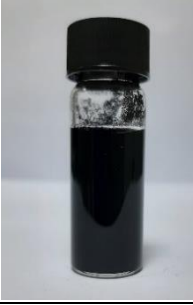
Karbon esaslı nanoyapıların esnek altlıklar üzerine biriktirilmesi ile yüksek performansa sahip esnek elektrotlar geliştirilmektedir. Bu amaçla ucuz ve kolay üretim yöntemlerinden birisi mürekkep püskürtme yöntemi ile aktif ve yüksek performanslı elektrotlar elde etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemlerin homojenliği kontrol altına alınmalı, topaklanma sorunu giderilmeli ve yazdırılacak nanomalzeme

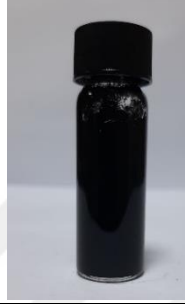
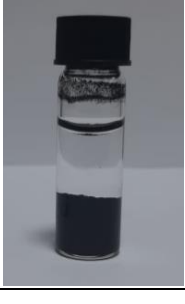
boyutu ile yazıcının nozul boyutu arasında uyum olmalıdır. Verimli bir yazdırma işleminin gerçekleştirilebilmesi için mürekkep karışımlarının yüzey gerilim ve altlık malzemesinin yüzey enerjisi değerlerinin birbirine yakın olması gerekmekte ve böylece mürekkep sıvısının altlık üzerinde homojen dağılımının sağlanması gerekmektedir. Bu amaçla altlık malzemesinin yüzey enerjisinin ve mürekkep karışımının yüzey gerilim değerlerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Mürekkeplerin yüzey gerilimlerinin düşürülmesi için mürekkep içerisine düşük miktarlarda sodyum dedosil sülfat (SDS, 1-2 mg/ml) ilavesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca PET yüzeyinin plazma temizleme işlemi ile yüzey enerjisi modifiye edilmiştir. Öncelikle SDS eklenmemiş mürekkep karışımlarının kararlılıkları araştırılmış ve elde edilen veriler Tablo 8’de gösterilmiştir. SDS eklenen mürekkep kararlılığında belirgin bir artış elde edildiği vurgulanmalıdır. SDS katkısının mürekkep kararlılığını artırıcı etkisinin yanı sıra kullanılmasının asıl nedeni mürekkeplerin yüzey geriliminin düşürülmesi ve daha homojen yazdırma tabakasının elde edilmesidir. Başka bir ifadeyle mürekkeplerin SDS ile modifikasyonu daha homojen yazdırma tabakalarının elde edilmesi için mürekkep kararlılığı üzerinde olumlu etkilerinin olduğu da tespit edilmiştir.

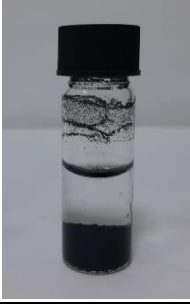
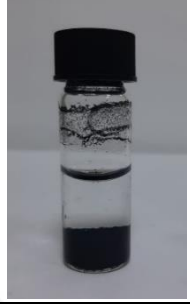
Tablo 8. 10 mg/ml konsantrasyona sahip 0.1 ve 0.2 mg/ml SDS ‘li mürekkep karışımlarından elde edilen dijital fotoğraflar.

SÜRE	SO ₃ H-N-MWCNT-5dk BM 10mg\ml – 0,1 mg\ml SDS	SO ₃ H-N-MWCNT-5 dk BM 10mg\ml - 0,2 mg\ml SDS	SO ₃ H-N-MWCNT-10 dk BM 10mg\ml - 0,1 mg\ml SDS	SO ₃ H-N-MWCNT-10 dk BM 10mg\ml - 0,2 mg\ml SDS
0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra)				
5dk				

1 saat				
24 saat				
5 gün				
10 gün				
15 gün				
SÜRE	SO ₃ H-N-MWCNT-15dk BM 20mg/ml – 0,1 mg/ml SDS	SO ₃ H-N-MWCNT-15dk BM 20mg/ml – 0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H-N-MWCNT-30dk BM 20mg/ml – 0,1 mg/ml SDS	SO ₃ H-N-MWCNT-30dk BM 20mg/ml – 0,2 mg/ml SDS

0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra)				
5dk				
1 saat				
24 saat				
5 gün				
10 gün				

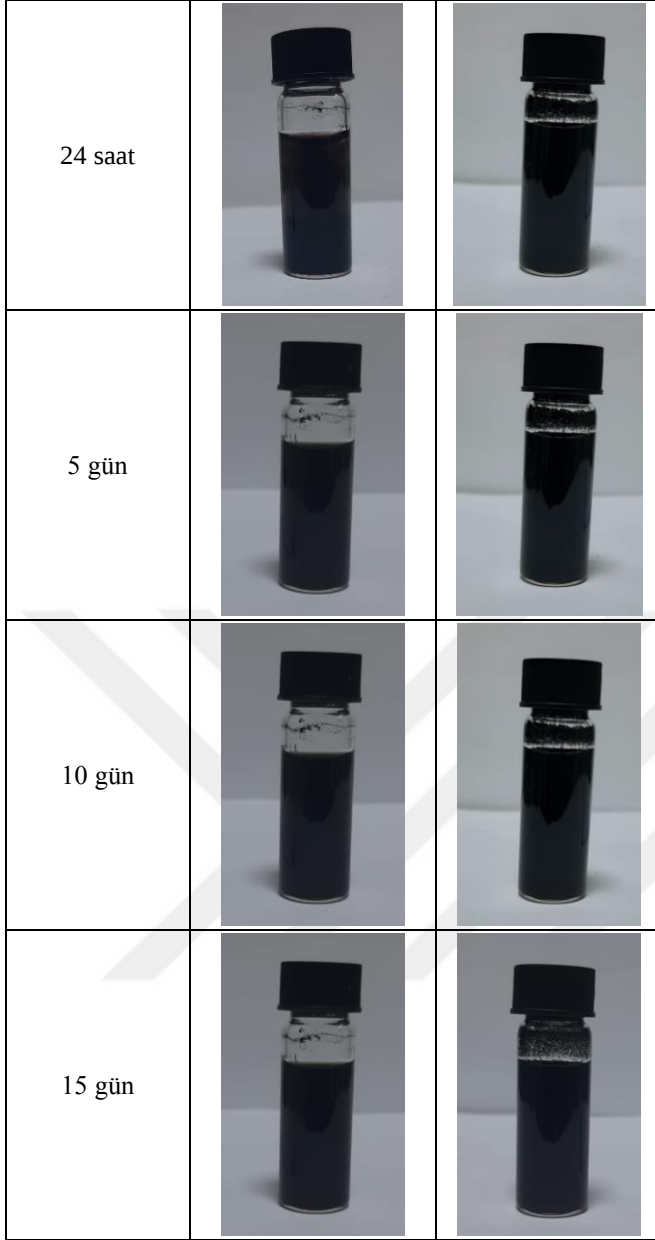
15 gün				
SÜRE	SO ₃ H-N-MWCNT-45dk BM 10mg/ml – 0,1 mg/ml SDS	SO ₃ H-N-MWCNT- 45dk BM 10mg/ml – 0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H-N-MWCNT-60dk BM 10mg/ml – 0,1 mg/ml SDS	SO ₃ H-N-MWCNT-60dk BM 10mg/ml – 0,2 mg/ml SDS
0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra)				
5dk				
1 saat				
24 saat				

5 gün				
10 gün				
15 gün				
SÜRE	SO ₃ H-N-MWCNT- 0dk BM 20mg/ml – 0,1 mg/ml SDS	SO ₃ H-N- MWCNT- 0dk BM 20mg/ml – 0,2 mg/ml SDS	MWCNT 10mg/ml – 0,1 mg/ml SDS	MWCNT- 10mg/ml – 0,2 mg/ml SDS
0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra)				
5dk				

1 saat				
24 saat				
5 gün				
10 gün				
15 gün				

SÜRE	SO ₃ H-MWCNT 10mg/ml – 0,1 mg/ml SDS	SO ₃ H-MWCNT- 10mg/ml – 0,2 mg/ml SDS	N-MWCNT 10mg/ml – 0,1 mg/ml SDS	N-MWCNT- 10mg/ml – 0,2 mg/ml SDS
0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra)				
5dk				
1 saat				
24 saat				
5 gün				

10 gün				
15 gün				
SÜRE	SO ₃ H-N-MWCNT 10mg/ml – 0,1 mg/ml SDS		SO ₃ H-N-MWCNT- 10mg/ml – 0,2 mg/ml SDS	
0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra)				
5dk				
1 saat				



Hazırlanan mürekkep karışımlarının kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla dijital resimleme yönteminin yanı sıra ayrıca tane boyutu değerleri ve zeta potansiyel değerleri belirlenmiştir. Bunun için sizer/DLS cihazı kullanılmıştır. Mürekkep içerisinde bulunan tanelerin veya katı yapıların boyutlarının topaklanma sonucunda onlarca mikron seviyesine ulaşması yazdırma işlemi sırasında kartuşların sıklıkla tıkanmasına ve dolayısıyla yazdırma işleminin verimli bir şekilde gerçekleştirilememesine neden olmaktadır. Elde edilen zeta potansiyel değerleri Tablo 9'da verilmektedir. Zeta potansiyel değerleri 0, 1 ve 4 saat bekletilen mürekkepler için yapılmış ve zamana bağlı kararlılıkta herhangi bir değişimin meydana gelip gelmediği araştırılmıştır. Elde edilen veriler tüm mürekkep karışımlarının kararlı potansiyel

aralığında göstermesine rağmen bazı mürekkep karışımlarından elde edilen dijital resimler ile karşılaştırıldığında bu eğilimin doğru olmadığı göstermiştir. Özellikle öğütme işlemi uygulanmamış numuneler için bu durum ortaya çıkmaktadır. Zeta potansiyel değerlerinin ve dijital resimleme yönteminde elde edilen sonuçların birbiri ile tutarlı olduğu gözlemlenmiştir. Hazırlanan mürekkep karışımlarının tane boyutu değerleri Tablo 10'da verilmektedir. Tüm mürekkep türleri için partikül boyutunun birkaç yüz nanometre seviyesinde olduğu ve yazdırma işlemi için uygun aralıkta olduğu belirlenmiştir. Bu da mürekkep karışımlarının homojen ve önemli bir topaklanma durumuna sahip olmadığını göstermektedir.



Tablo 9.Yazdırılabilirlik özelliğine bağlı 1mg/ml, 10mg/ml ve 20 mg/ml konsantrasyonuna 0.2 mg/ml SDS ‘e sahip mürekkep karışımlarından elde edilen zeta potansiyel değerleri (mV).

Zaman	MWCNT- 1mg/ml-0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- MWCNT- 1mg/ml-0,2 mg/ml SDS	N- MWCNT- 1mg/ml-0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- N- MWCNT- 1mg/ml-0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- N- MWCNT- 0dk BM 1mg/ml-0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- N- MWCNT- 5dk BM 10mg/ml-0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- N- MWCNT- 10dk BM 10mg/ml-0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- N- MWCNT- 15dk BM 20mg/ml-0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- N- MWCNT- 30dk BM 20mg/ml-0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- N- MWCNT- 45dk BM 20mg/ml-0,2 mg/ml SDS
0 saat	-42.14 mV	-37.94 mV	-24.57 mV	-27.53 mV	-47.41 mV	-33.74 mV	-37.49 mV	-32.06 mV	-40.23 mV	-32.55 mV
1 saat	-32.11 mV	-32.84 mV	-41.94 mV	-31.44 mV	-36.88 mV	-36.33 mV	-31.42 mV	-31,31 mV	-31.99 mV	-16.31 mV
4 saat	-44,83 mV	-31.86 mV	-34.27 mV	-39.43 mV	-34.98 mV	-35.81 mV	-37.93 mV	-26.48 mV	-41.05 mV	-32.48 mV

Tablo 10.Yazdırılabilirlik özelliğine bağlı 1mg/ml, 10mg/ml ve 20 mg/ml konsantrasyonuna 0.2 mg/ml SDS ‘e sahip mürekkep karışımlarından elde edilen tane boyutu değerleri (nm).

Mürekkep	SO ₃ H- N- MWCNT-0dk BM 1mg/ml-0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- N-MWCNT- 5dk BM 10mg/ml- 0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- N-MWCNT- 10dk BM 10mg/ml- 0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- N-MWCNT- 15dk BM 20mg/ml- 0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- N-MWCNT- 30dk BM 20mg/ml- 0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H- N-MWCNT- 45dk BM 20mg/ml- 0,2 mg/ml SDS
Tane boyutu	191.7nm	745.9 nm	396 nm	467.6 nm	338.1 nm	552.5 nm

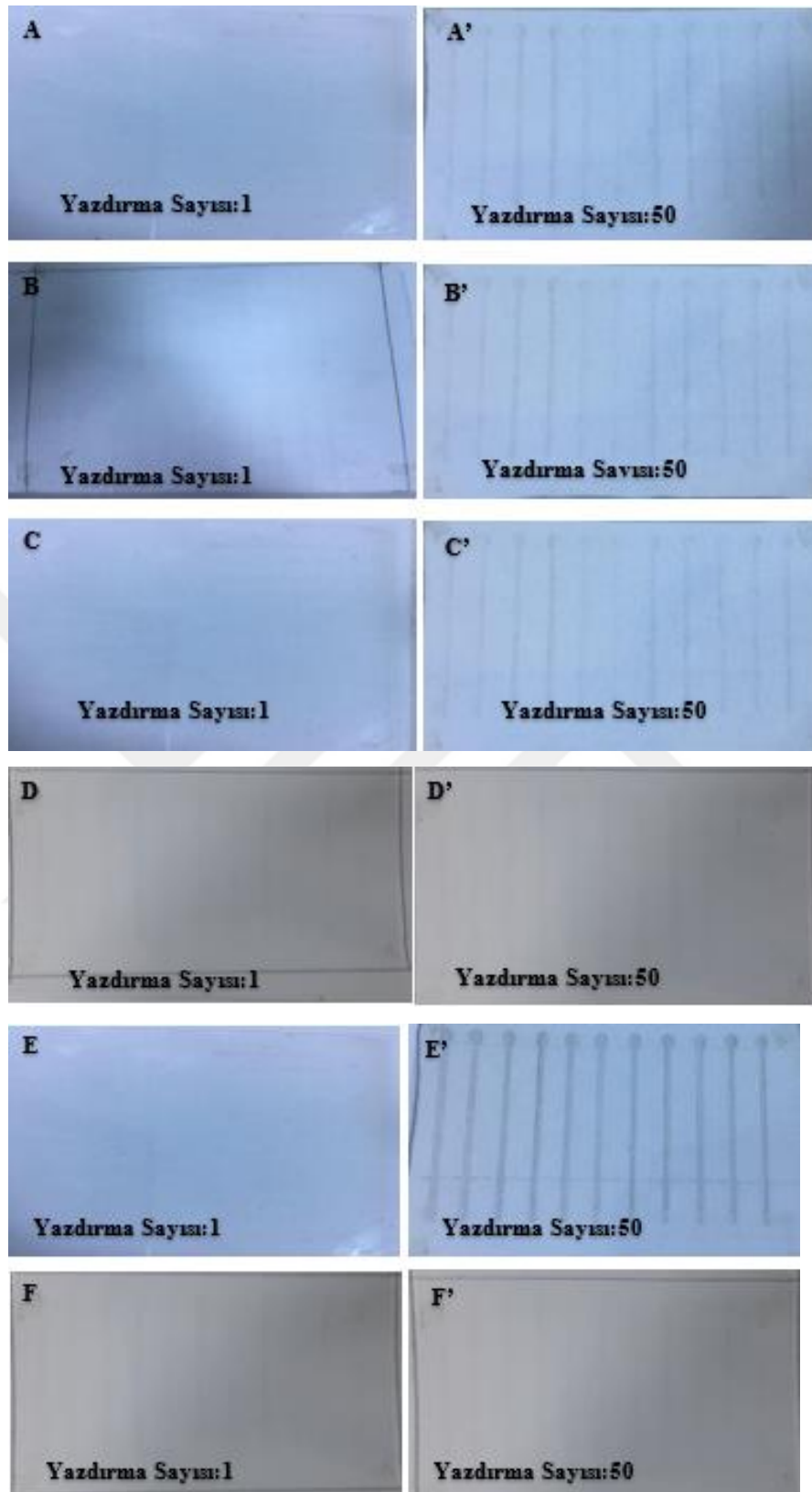
Tablo 11. 40 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarından elde edilen dijital fotoğraflar.

SÜRE	SO ₃ H-N-MWCNT-15dk BM 40mg/ml-0,2 mg/ml SDS	SO ₃ H-N-MWCNT-30dk BM 40mg/ml- 0,2 mg/ml SDS
0 dk (mürekkep hazırlandıktan hemen sonra)		
5 dakika		
1 saat		
24 saat		
15 gün		

Daha yüksek konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarının kartuşların tıkanmasına neden olacağı dikkate alındığında 10 mg/ml ve 20 mg/ml konsantrasyon

değerlerinin yazdırma işlemi için kullanılmaya aday olarak belirlenmiştir. Ancak kararlılık çalışmaları 40 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımları için de yapılmış ve elde edilen dijital fotoğraflar Tablo 11’de verilmektedir. 40 mg/ml konsantrasyon değerinin homojen ve kararlı bir mürekkep formülasyonu hazırlamak için uygun olmadığı mürekkeplerin çökme eğilimi sergilemesinden anlaşılmaktadır. Ancak daha önce de bahsedildiği gibi yüksek konsantrasyon değerinin ayrıca yazıcıyı tıkama sorunları ortaya çıkaracağı da unutulmamalı.

Yazdırma işlemi 10 mg/ml ve 20 mg/ml konsantrasyonlarına sahip mürekkep karışımlarının kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan mürekkeplere, homojenleştirme işlemi 2 saat boyunca buzlu su içerisinde sonikatör kullanılarak yapılmış ve mürekkep içerisinde var olabilecek topakların minimuma indirilmesi sağlanmıştır. Sonikatör ile homojenleştirme işleminde uzun süre uygulamaları mürekkep içerisinde bulunan karbon yapılarının zarar görmemesi için kaçınılmıştır. Homojenleştirme işleminden sonra mürekkep karışımı 1 dakika 100 rpm de santrifüj edilip mürekkep karışımında bulunabilecek ve giderilememiş topaklar mürekkep sıvısından ayrıştırılmıştır. Yazdırma işlemi öncesinde mürekkep püskürtmeli yazıcının (Canon E414) kartuşu açılmış, mürekkep boşaltılmış ve kartuş ultra saf su kullanılarak mürekkep kalıntısı kalmayacak şekilde yıkanmıştır. Elde edilen mürekkep karışımları bu kartuşlar içerisine enjekte edilmiş ve mürekkep püskürtme işlemi için hazır hale getirilmiştir. Yazdırma işlemi 11 adet elektrotun aynı anda yazılabileceği şekilde tasarlanmış olan şablon kullanılarak yapılmıştır. 11 adet elektrotu içeren dizaynı kullanılan ekipmanların boyutlarına (plazma temizleme cihazının hazne boyutu) göre belirlenmiştir. Yazdırma işlemi için PET esnek altlık malzemesi kullanılmış olup öncelikle SDS içermeyen mürekkep karışımlarının yazdırılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yazdırma işlemi öncesinde PET yüzeyi ultra saf su/etanol karışımı içeren petri kabına konulmuş ve 10 dakika ultrasonik karıştırıcıda yüzeyi temizlenmiş, kurumaya bırakılmıştır. Temizlenmiş yüzeyde herhangi bir kirlenme olmaması için numuneler kapalı desikatör kullanılarak transfer edilmiştir. Şekil 9’da yazdırma işlemi sonucu elde edilen PET yüzeylerinin görüntüleri verilmektedir. Hazırlanan tüm mürekkep karışımları için 50. defa yazdırma sonrasında bile yüzeyde belirgin bir elektrot tabakasının oluşturulamadığı görülmüştür. Bu durum altlık ile mürekkep karışımlarının yüzey enerji ve yüzey gerilim değerlerinin birbiri ile uyumlu olmaması veya mürekkep karışımının yazdırılabilirliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

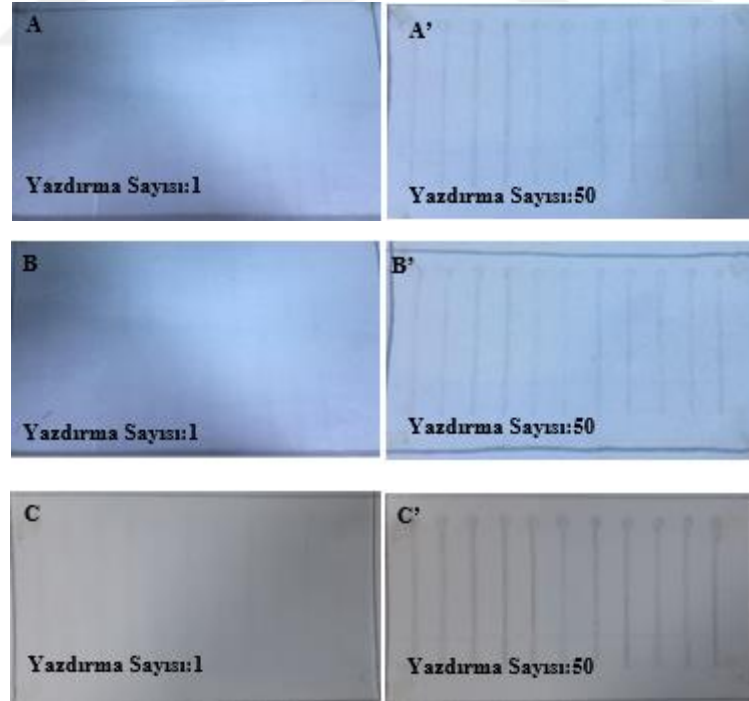


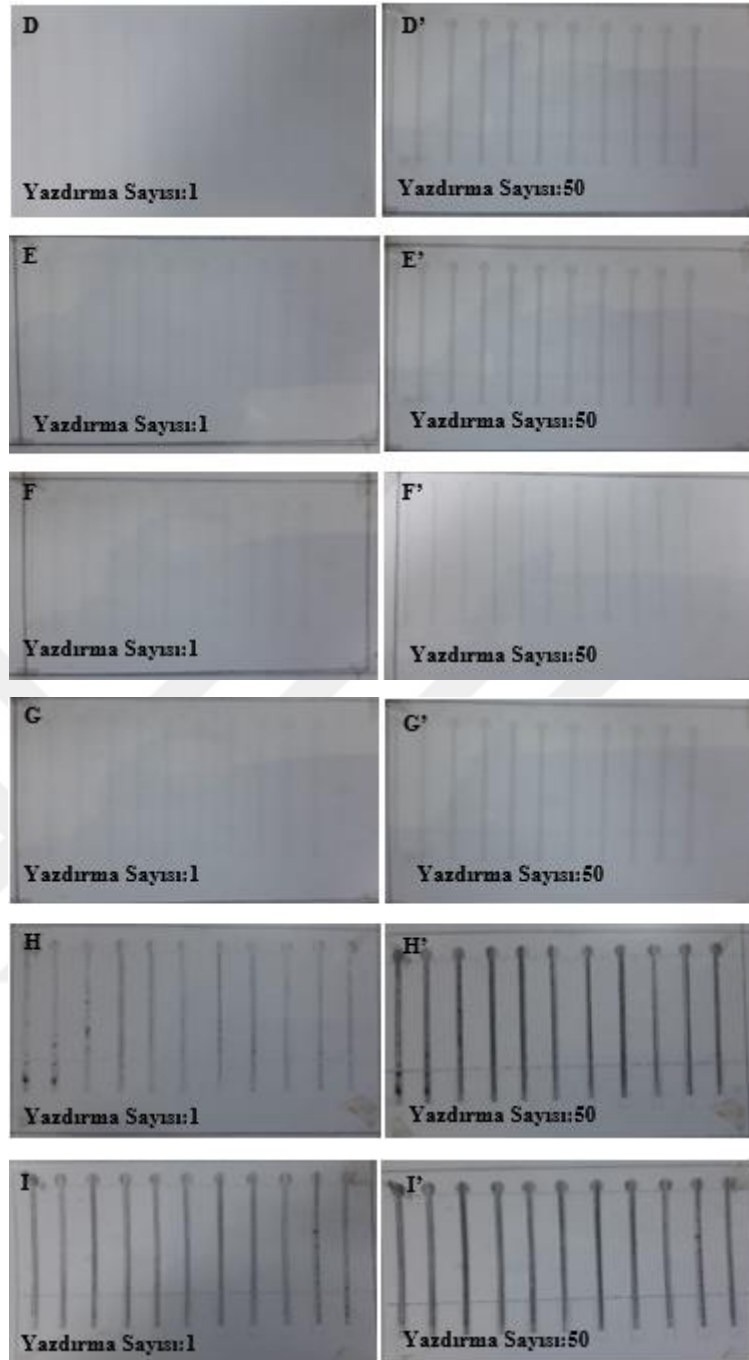


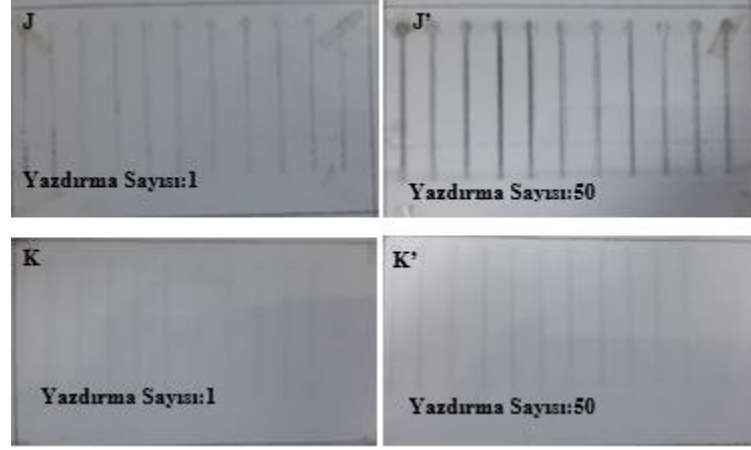
Şekil 9. 4 mg/ml ; 10 mg/ml ; 20 mg/ml konsantrasyonlarına sahip SDS içermeyen A-E: MWCNT, SO₃H-MWCNT , N-MWCNT , SO₃H-N-MWCNT , SO₃H-N-MWCNT-0 dk BM ; F-G-H-I : SO₃H-N-MWCNT-5 dk BM , SO₃H-N-MWCNT-10 dk BM , SO₃H-N-MWCNT-45 dk BM , SO₃H-N-MWCNT-60 dk BM ; J-K: SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM , SO₃H-N-MWCNT-30 dk BM mürekkeplerin PET altlıklar üzerine yazdırılması sonrası elde edilen dijital resimler .

Elde edilen sonuçlara göre öncelikle PET altlık malzemesinin yüzeyi; yüzey enerjisinin yazdırma işlemine uygun hale gelmesi için plazma temizleme yöntemi kullanılarak temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde esnek altlık plazma temizleme cihazı içerisine yerleştirilmiş ve malzeme yüzeyine plazma uygulanarak yüzeyde bulunan kirlilikler giderilmiş, PET'in yüzey enerjisi dolayısıyla ıslatma açısı

optimize edilmiştir. Plazma temizleme işleminde kullanılacak olan optimum parametreler belirlenmiş ve bu işlemin etkisi ıslatma/temas açısı belirlenerek gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise yüksek plazma üretme güçlerinin kullanılması PET altlıkların ısınmasına ve bunun sonucunda PET yapısının ve şeklinin bozulmasına neden olmaktadır. Kullanılacak olan düşük güç değerlerinin çok uzun süre uygulanması da aynı etkiye sahip olmaktadır. Bu durumu araştırmak için 100 ve 500 W olmak üzere iki farklı güç değeri kullanılmıştır. Yüksek plazma gücünün altlık malzemesinde ısınmaya neden olup PET yapısında bozulma saptanmıştır. Bu nedenle temizleme işlemi 100 W plazma gücünde ve kısa süreler için gerçekleştirilmiştir. Plazma uygulanmış PET yüzeyine 10 mg/ml ve 20 mg/ml konsantrasyonlara sahip (SDS içermeyen) mürekkeplerin yazdırılması sonucu elde edilen görüntüler Şekil 10'da verilmektedir. Plazma yapılmamış yüzeylere göre çok daha iyi yazdırma gerçekleştirilmesine rağmen bu elektrotlarda da 50 kat yazdırma sonrası dahi yüzeyde yeteri kadar karbon tabakasının biriktirilemediği saptanmıştır. Ayrıca hazırlanan bu elektrotların multimetre yardımıyla iletkenlik değerleri ölçüldüğünde elektrotların iletkenlik sergilemediği yani bu elektrotlardan elde edilen direnç değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum yazdırma işlemi için daha fazla optimizasyon yapılması gerektiğini göstermiştir.



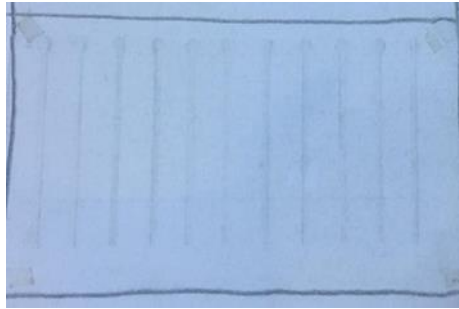
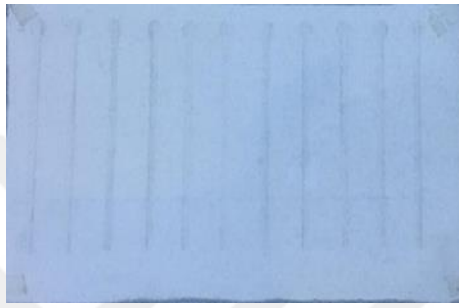
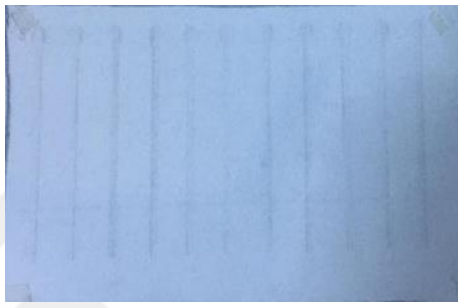
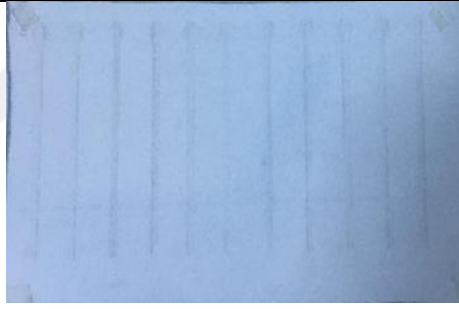
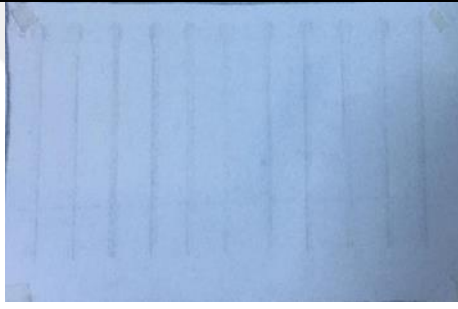
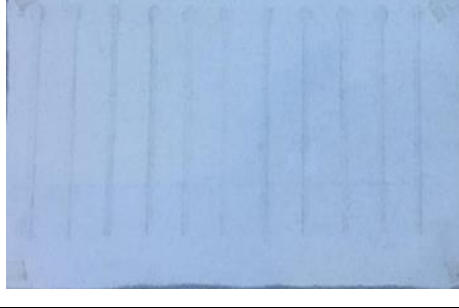
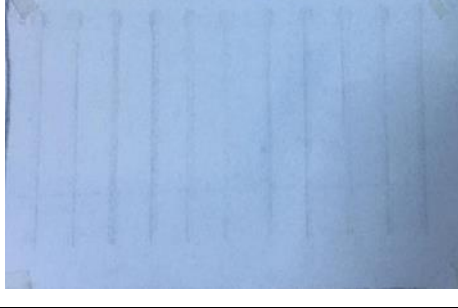
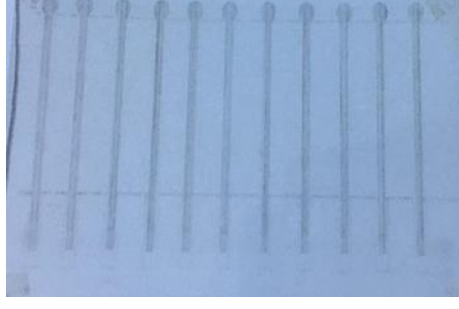
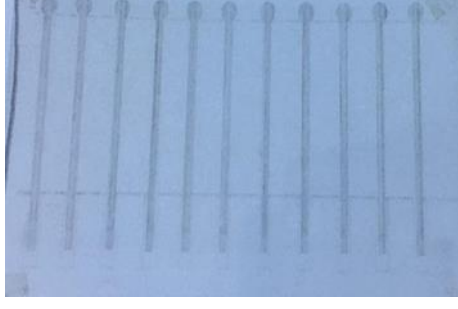


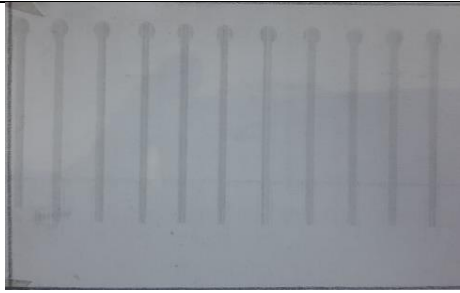
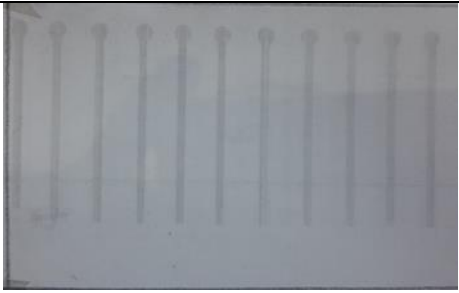
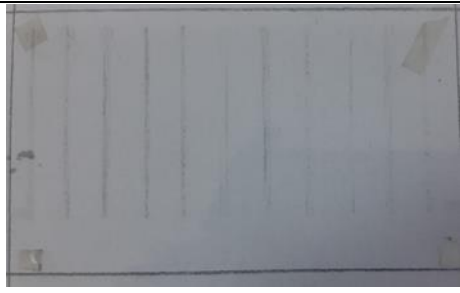
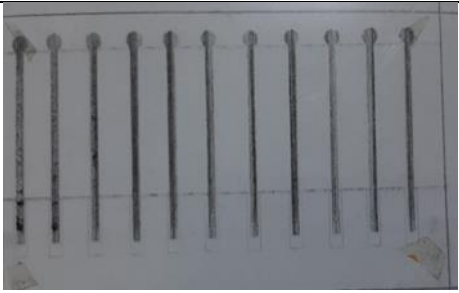
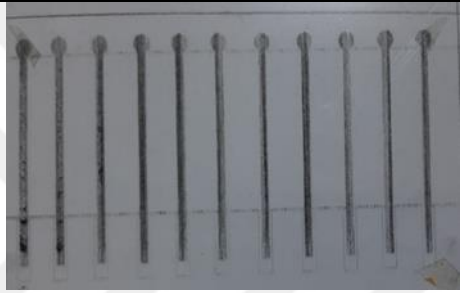
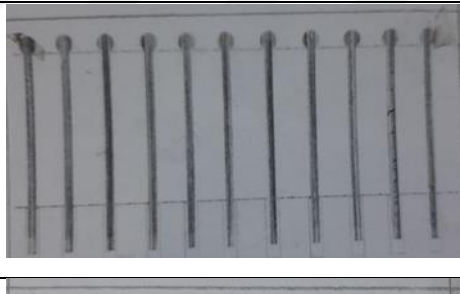
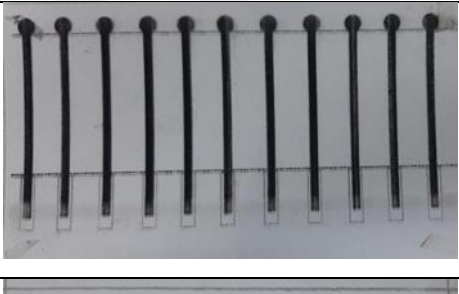
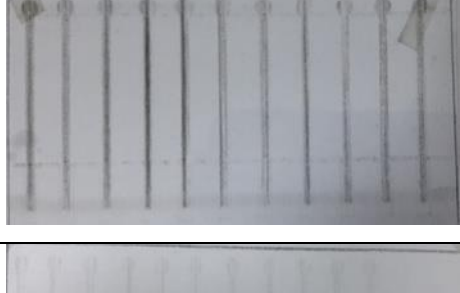
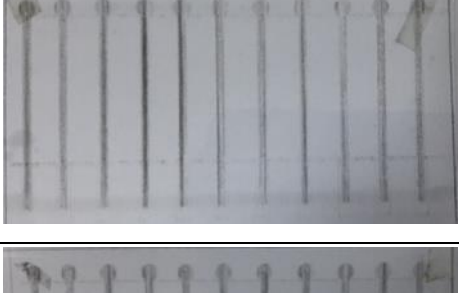
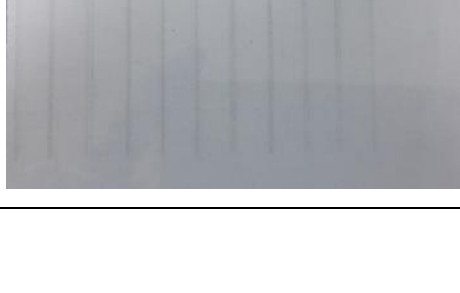
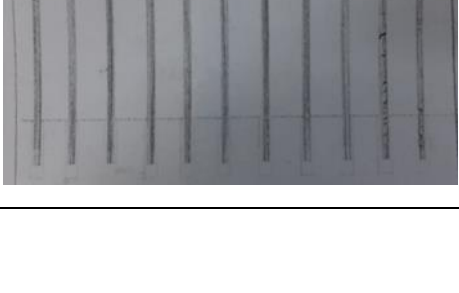


Şekil 10. 4 mg/ml ; 10 mg/ml ; 20 mg/ml konsantrasyonlarına sahip SDS içermeyen mürekkeplerin plazma ile temizlenmiş PET altlıklar üzerine yazdırılması sonrası elde edilen dijital resimler
 A-E: MWCNT, SO₃H-MWCNT , N-MWCNT , SO₃H-N-MWCNT , SO₃H-N-MWCNT-0 dk BM ;
 F-G-J-K : SO₃H-N-MWCNT-5 dk BM , SO₃H-N-MWCNT-10 dk BM , SO₃H-N-MWCNT-45 dk BM ,
 SO₃H-N-MWCNT-60 dk BM ;H-I: SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM , SO₃H-N-MWCNT-30 dk BM .

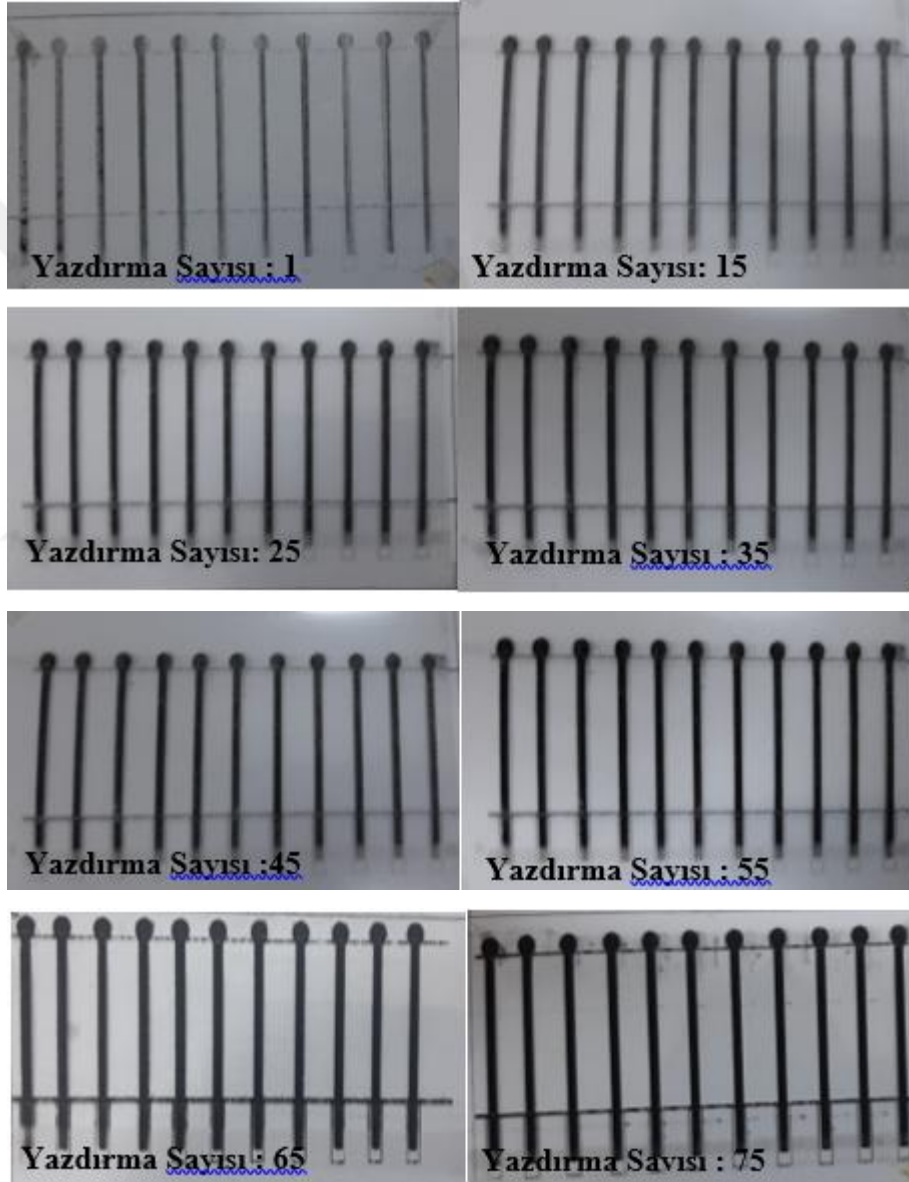
Plazma ile temizlenmiş yüzeylerin de yeterli yazdırılabilirlik özelliğini sağlayamadığından mürekkep karışımının yüzey gerilim özelliklerinin optimize edilmesi yoluna gidilmiştir. Daha önceden de bahsedildiği gibi altlık malzemesinin yüzey enerjisinin yanı sıra mürekkep karışımının yüzey gerilim değerlerinin de kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla mürekkep karışımlarının içerisine az miktarda SDS katılması, mürekkep karışımının yüzey gerilim değerini, altlık malzemesinin yüzey enerjisi değerine yaklaştıracak ve böylece daha verimli yazdırma işlemlerinin yapılabileceği düşünülmüştür. Mürekkep karışımlarına 0.1 ve 0.2 mg/ml oranlarında SDS katkısı yapılarak mürekkepler tekrar homojenize edilmiştir. SDS ile modifikasyon işleminde düşük SDS miktarları yüzey gerilimini modifiye etmek için yeterli olmayacağı, ancak yüksek SDS miktarlarının kullanımının da elektrotların iletkenlik değerini olumsuz yönde etkileyeceği bilinmektedir. Bu işlem sonunda plazma ile temizlenmiş PET yüzeylerine yazdırma işlemi yapılmıştır. Farklı SDS miktarları içeren 4 mg/ml; 10 mg/ml; 20 m/ml konsantrasyonuna sahip mürekkeplerin yazdırılması sonucu elde edilen elektrot tabakalarının resimleri Tablo12’de verilmektedir. Resimler incelendiğinde 0.1 mg/ml SDS miktarının mürekkep yüzey gerilimini modifiye etmek için yeterli olmadığı, ancak mürekkep karışımına 0.2 mg/ml SDS eklendiğinde yazdırma işleminin gözle görülür bir şekilde iyileştiği saptanmıştır. Beklenildiği gibi bu mürekkep karışımında SDS etkisi, özellikle düşük katkı oranlarında yazdırma işlemi üzerinde daha belirgin bir iyileşme göstermiştir ve 0.2 mg/ml SDS katkısı iyi bir yazdırma işleminin elde edilmesini sağlamıştır.

Tablo 12. Farklı oranlarda SDS içeren mürekkeplerin plazma ile temizlenmiş PET altlıklar üzerine 50 kat yazdırılması sonucu elde edilen dijital resimler.

Mürekkep	0.1 mg/ml SDS	0.2 mg/ml SDS
MWCNT- 4 mg/ml		
SO ₃ H-MWCNT - 4 mg/ml		
N-MWCNT - 4 mg/ml		
SO ₃ H-N-MWCNT- 4mg/ml		
SO ₃ H-N-MWCNT-0 dk BM - 4 mg/ml		

SO ₃ H-N- MWCNT-5 dk BM -10mg/ml		
SO ₃ H-N- MWCNT-10 dk BM - 10mg/ml		
SO ₃ H-N- MWCNT-15 dk BM - 20 mg/ml		
SO ₃ H-N- MWCNT-30 dk BM - 10 mg/ml		
SO ₃ H-N- MWCNT-45 dk BM - 10 mg/ml		
SO ₃ H-N- MWCNT-60 dk BM - 10 mg/ml		

Optimum koşulların belirlenmesinden sonra elektrotların yazdırılmasına başlanmış ve iletkenlik ölçümleri alınmıştır. İki farklı mürekkep karışımının yazdırılması ile elde edilen esnek elektrot resimleri Şekil 11 ve 12’de verilmektedir. Yazdırma işlem sayısına bağlı olarak elektrot görüntülerinde meydana gelen kalınlık değişimi (elektrot kalınlıkları ayrıca AFM ve optik profilometre yöntemleri ile sayısal olarak belirlenmiştir) yazdırma işleminin verimli bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Yazdırma sayısına bağlı olarak elektrotların direnç değerleri ölçülmüş ve direnç değerindeki azalma stabil olana kadar yazdırma işlemine devam edilmiştir.



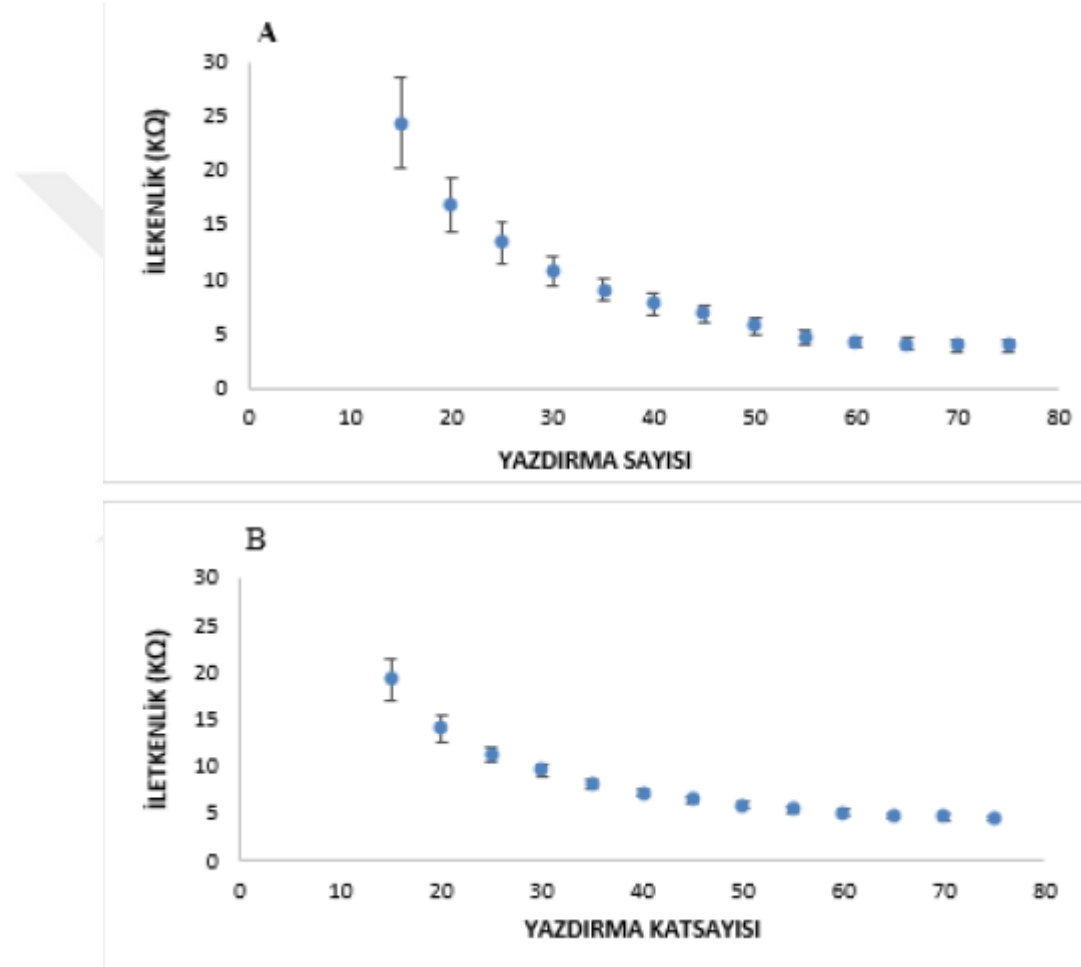
Şekil 11. 20 mg/ml $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT}$ -15dk BM konsantrasyonuna sahip 0.2 mg/ml SDS içeren mürekkep karışımının plazma ile temizlenmiş PET altlıklar üzerine 75 kat yazdırılması sonucu elde edilen dijital resimler.



Şekil 12. 20 mg/ml $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT}$ -30 dk BM konsantrasyonuna sahip 0.2 mg/ml SDS içeren mürekkep karışımının plazma ile temizlenmiş PET altlıklar üzerine 75 kat yazdırılması sonucu elde edilen dijital resimler.

Yazdırma sayısının elektrotların direnç değerleri üzerine olan etkilerini gösteren grafikler Şekil 13 A-B’de verilmektedir. Direnç ölçümleri, yazdırılmış elektrotların üzerinde görülen paralel çizgiler arasında alınarak mesafenin direnç üzerindeki etkisi yok edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT}$ -15 dk BM esaslı mürekkep karışımlarının yazdırılması işleminde ilk iletkenlik değeri 15. Katmandan sonra elde edilmiştir ve direnç değeri 60 katmandan sonra stabil hale gelmeye başlamıştır. Bu mürekkep karışımlarında yazdırma sayısı 75 kata kadar tekrarlanmış ve bu değer elektrot üretimi için standart olarak alınmıştır. Ölçümler yazdırılan 11 elektrotun dirençlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Ayrıca farklı zamanlarda yazdırılan elektrotların direnç değerleri de ölçülmüş ve bu elektrotların da direnç değerlerinin

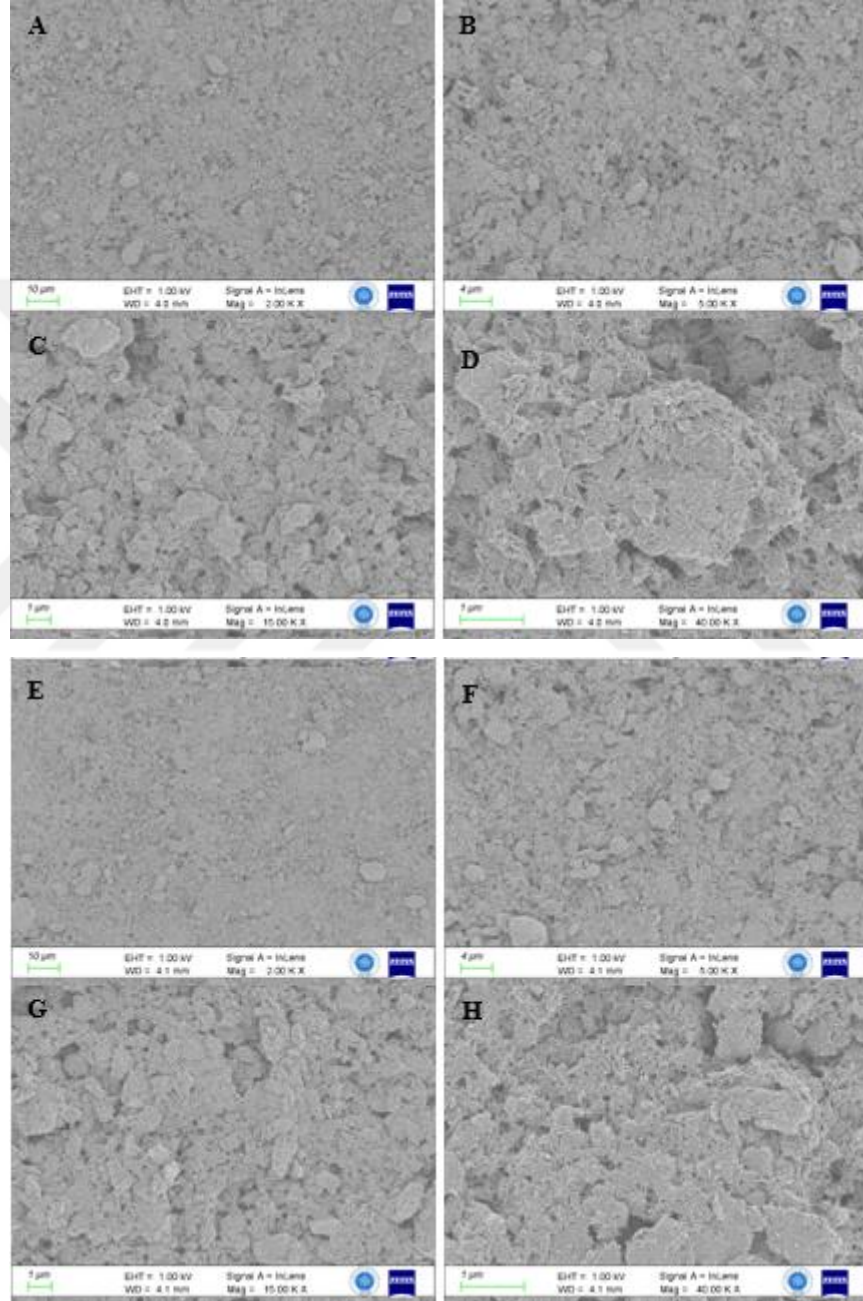
tutarlı oldukları belirlenmiştir. $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT}$ -30 dk BM esaslı mürekkep karışımlarında da ilk iletkenlik değeri 15 kat yazdırma sonrası elde edilmiştir ve direnç değeri 65 katmandan sonra kararlı hale gelmeye başlamıştır. Bu mürekkep karışımlarında yazdırma sayısı 75 kata kadar tekrarlanmış ve bu değer elektrot üretimi için standart olarak alınmıştır. Ölçümler yazdırılan 11 elektrotun dirençlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Ayrıca farklı zamanlarda yazdırılan elektrotların direnç değerleri de ölçülmüş ve bu elektrotların da direnç değerlerinin tutarlı oldukları belirlenmiştir.



Şekil 13. Yazdırma sayısına bağlı olarak dirençte meydana gelen değişim: A) $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT}$ -15 dk BM , B) $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT}$ - 30 dk BM.

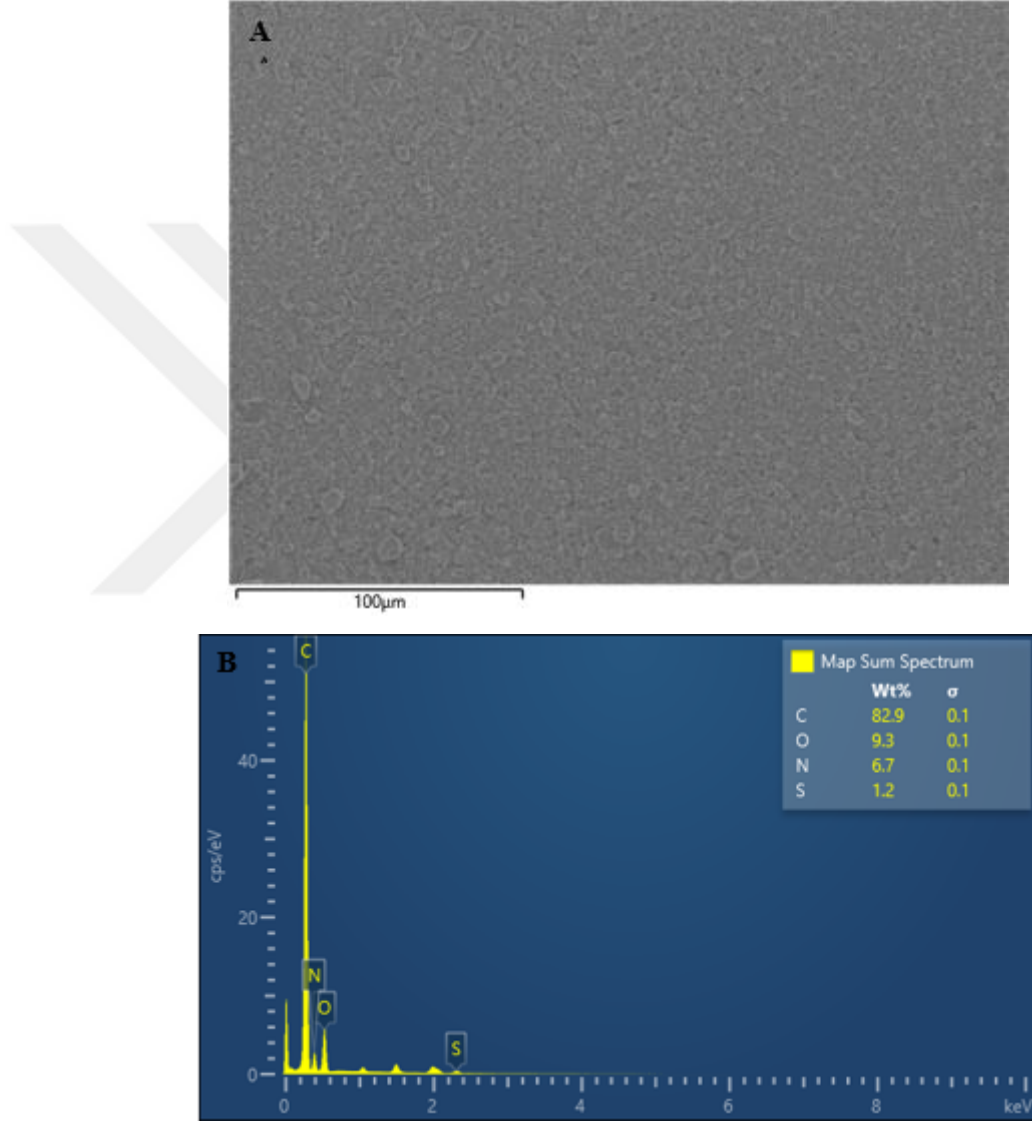
Elektrotların yüzey görüntüleri, alan emisyonlu SEM cihazı ile incelenmiş, kimyasal analiz ise bu cihaza entegre EDS modülü kullanılarak belirlenmiştir. SEM deneyleri öncesinde yüksek çözünürlük elde edilmesi amacıyla elektrot yüzeyi Au ile kaplanmıştır. SEM analizi sonucu elde edilen görüntüler Şekil 14’de gösterilmektedir. SEM görüntüleri, incelendiğinde mürekkep püskürtme işlemi sonucunda hazırlanan elektrotların yüzeylerinde nanoyapıların homojen bir şekilde dağıldıkları görülmektedir.

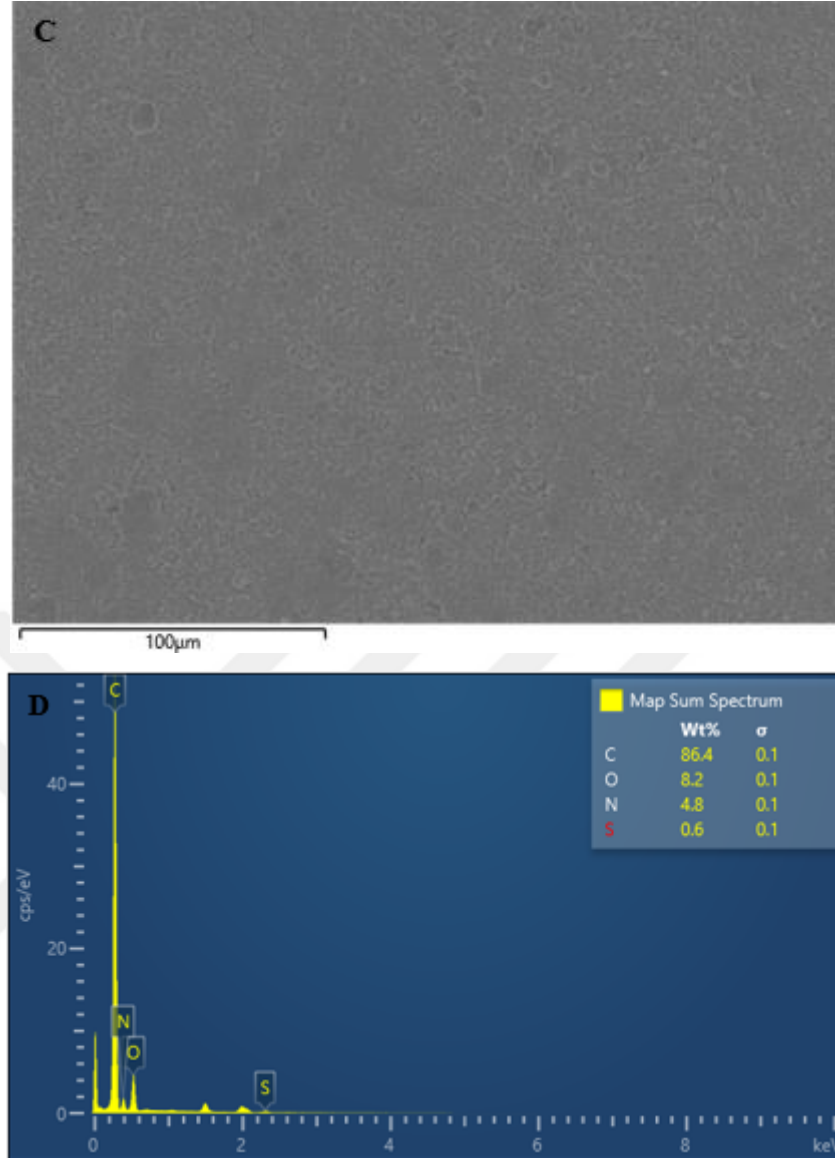
Yüksek büyütmelelerde çekilen resimlerde ise elektrot yüzeylerinin pürüzlü 3 boyutlu yapılara sahip oldukları görülmektedir. Elde edilen 3 boyutlu yüzey özellikleri yüksek elektrokimyasal performans elde edilmesi için istenilen bir durumdur. Elektrokimyasal reaksiyona giren ve reaksiyon sonucu ortaya çıkan ürünlerin elektrot yüzeyindeki difüzyonu kolaylaştırmakta ve daha geniş elektrokimyasal aktif bölgelerin oluşmasını sağlamaktadır.



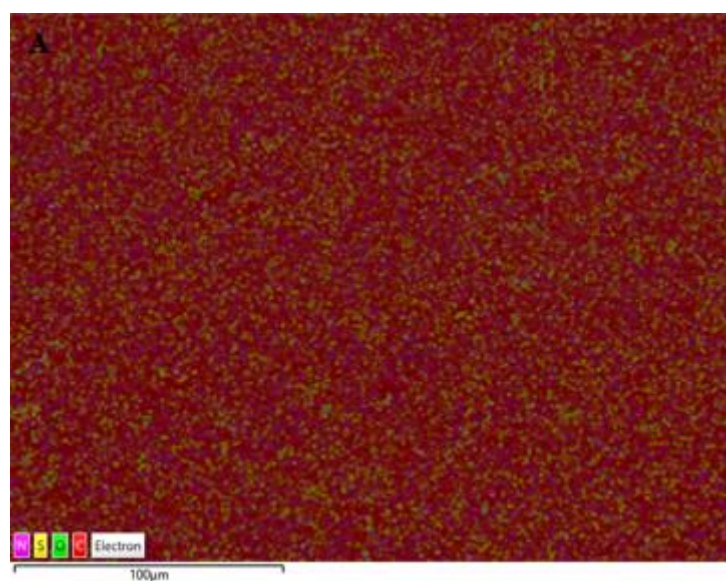
Şekil 14. Esnek elektrotlardan farklı büyütmelelerde çekilmiş SEM resimleri: A-D) $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT-15}$ dk BM , E-H) $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT-30}$ dk BM

Elektrot yüzeylerinden elde edilen kimyasal analiz sonuçları Şekil 15’de verilmektedir. Şekil 15a ve c sırasıyla $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT-15 dk BM}$ ve $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT-30 dk BM}$ esaslı elektrotların EDS analizi için kullanılan alanlarını, Şekil 15 b ve d sırasıyla bu kesitlerden elde edilen EDS piklerini göstermektedir. Şekil 16’da ise verilen yüzeylerin EDS haritalama yöntemi analiz edilmesini ve sonuçlarını içermektedir. Elde edilen sonuçlar yüzey kimyasal özelliklerin homojen bir şekilde tüm yüzeyde aynı olduğunu göstermiştir.

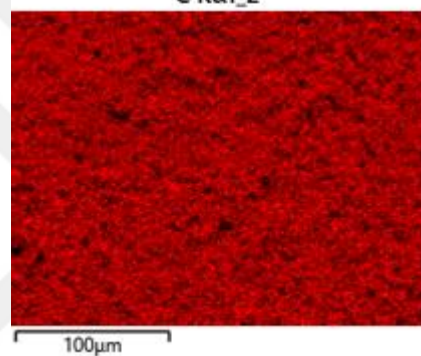




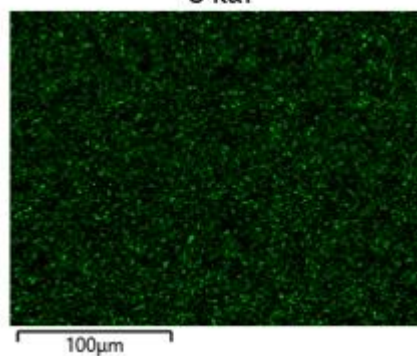
Şekil 15. Esnek elektrotlardan elde edilmiş kimyasal analiz sonuçları: A-B) $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT}$ -15 dk BM , D-E) $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT}$ -30 dk BM EDS haritalama yöntemi sonucu elde edilen veriler Şekil 8a-b ‘ de verilmektedir.



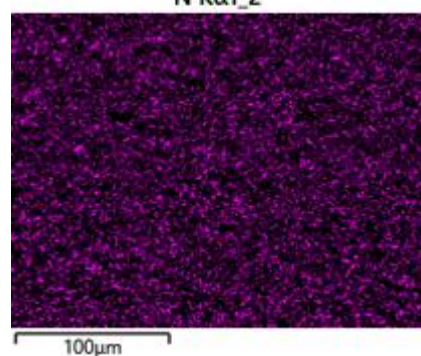
C K α 1_2



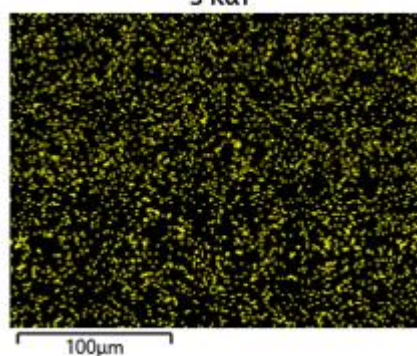
O K α 1

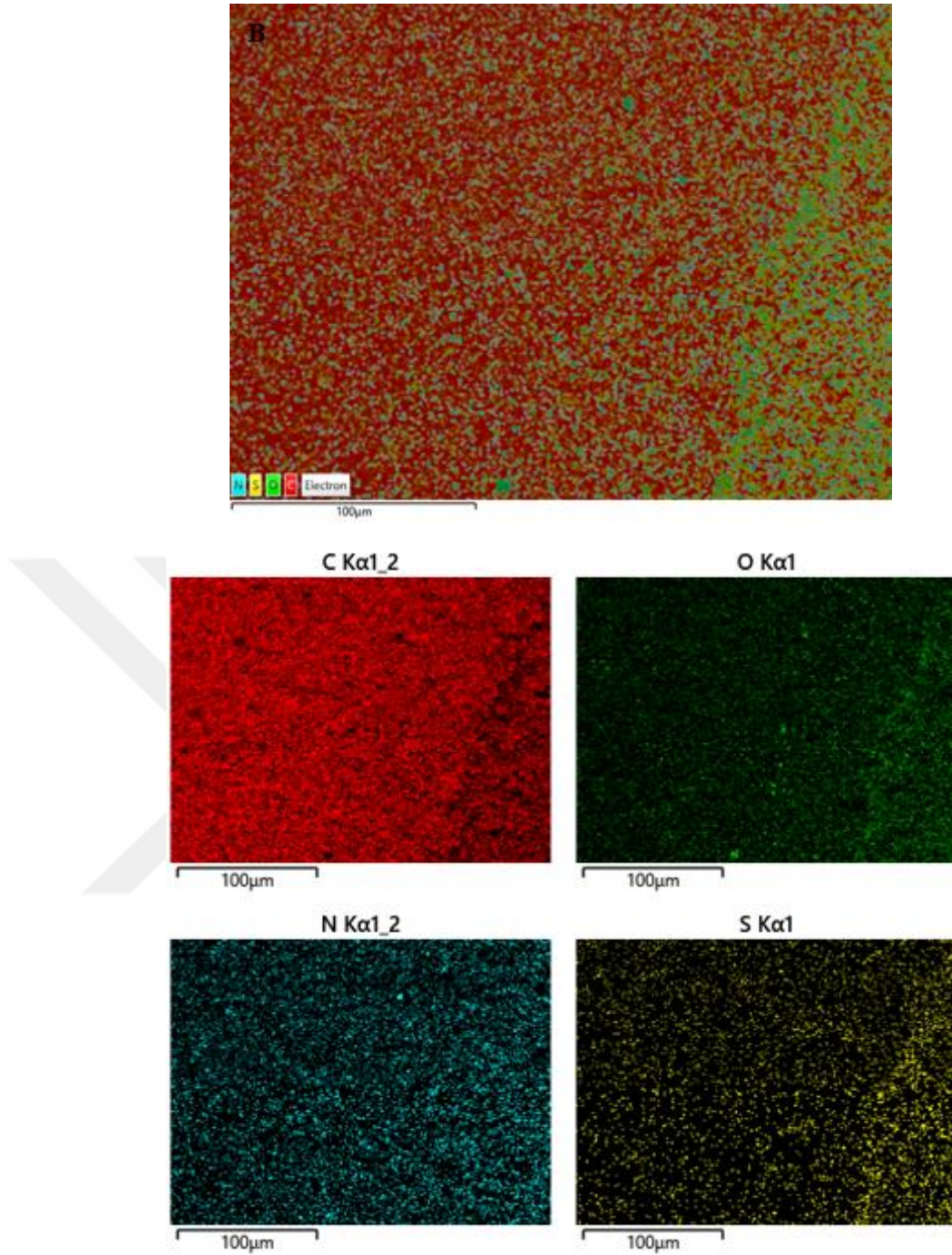


N K α 1_2



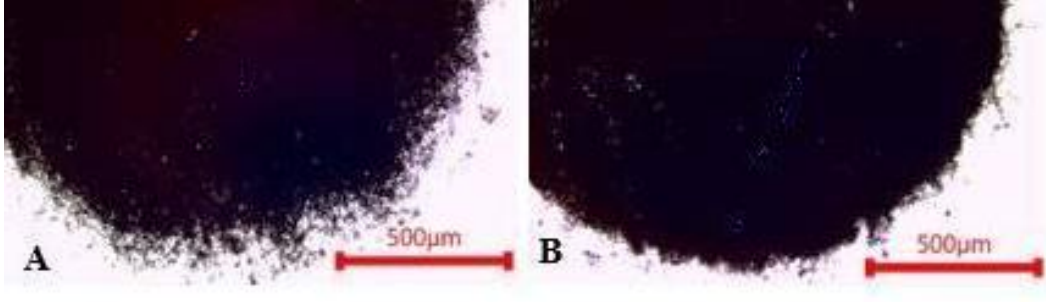
S K α 1





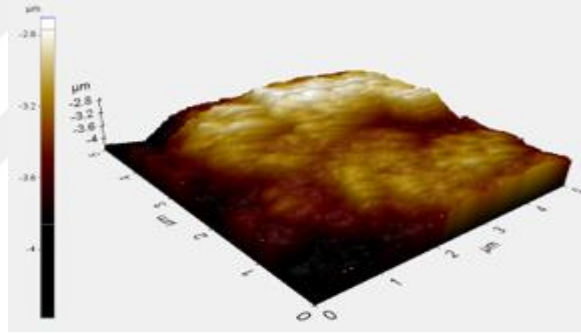
Şekil 16. Elektrotlardan elde edilmiş EDS haritalama analiz sonuçları: A) $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT-15 dk BM}$,
B) $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT-30 dk BM}$

Elektrotların homojenlik durumu ve yazdırma işlemi sonucu elde edilen yüzey özellikleri ayrıca optik mikroskobu yöntemiyle de irdelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 17’de verilmiştir. Optik mikroskobu resimleri SEM resimleri ile de uyumlu olarak yüzeylerin makro boyutta homojen olduğunu göstermektedir.



Şekil 17. Yazdırılan esnek elektrotların 4X büyütmede çekilmiş optik mikroskop resimleri A) SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM , B) SO₃H-N-MWCNT-30 dk BM.

Hazırlanan elektrotların kalınlık değerleri AFM analizi kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca elektrot yüzeylerinin karakterizasyonu için optik profilometresi de kullanılarak elektrot kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar mürekkep püskürtme yöntemi ile hazırlanan yüzeylerin 3 boyutlu olduğunu Şekil 18’de göstermiş ve yazdırma tabakasının kalınlığının birkaç mikron seviyesinde olduğunu göstermiştir.



Şekil 18. Yazdırılan SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM esaslı esnek elektrotların AFM resmi.

Esnek elektrotların eğilme durumlarındaki iletkenliklerinde meydana gelen değişimin belirlenmesi amacıyla 0°, 90°, 180° ve 360° eğme resimleri ve eğme durumlarındaki direnç değerleri Tablo13 ve Tablo14’de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde eğme durumunda esnek elektrotların iletkenlik değerlerinde önemli bir değişme gözlemlenmezken, eğme durumundan sonra iletkenlik değerlerinin eski haline döndüğü yani eğme işleminin elektrotun iletkenliği üzerine kalıcı etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

Tablo 13. 20 mg/ml SO₃H-N-MWCNT esnek elektrotların eğme durumları

	0°	90°	180°	360°
Eğme Durumları				

Tablo 14. A. 20 mg/ml SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM esnek elektrot **B.** 20 mg/ml SO₃H-N-MWCNT- 30dk BM esnek elektrotların eğme durumunda meydana gelen direnç değişimleri

A	E1(kΩ)	E1-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E2	E2-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E3(kΩ)	E3-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E4	E4-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E5(kΩ)	E5-1-100 katlama sonrası(kΩ)
0°	14,01	13,67	0°	11,01	13,01	0°	12,01	13,01	0°	14,01	13,01	0°	10,01	10,28
90°	15,01	14,09	90°	12,38	13,25	90°	13,03	13,75	90°	14,07	13,04	90°	10,03	10,37
180°	15,03	15,01	180°	12,44	13,05	180°	14,01	14,01	180°	14,14	14,02	180°	10,33	10,47
360°	15,12	15,13	360°	14,02	14,01	360°	14,75	14,08	360°	14,07	14,04	360°	11,01	11,01
	E6	E6-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E7(kΩ)	E7-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E8	E8-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E9(kΩ)	E9-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E10	E10-1-100 katlama sonrası(kΩ)
0°	9,01	10,01	0°	12,01	12,84	0°	12,01	14,01	0°	11,01	13,01	0°	11,01	11,02
90°	9,37	10,31	90°	12,05	13,01	90°	12,05	14,02	90°	12,15	13,05	90°	11,03	11,01
180°	10,05	10,08	180°	13,01	13,03	180°	13,01	14,05	180°	13,12	13,07	180°	11,14	11,04
360°	10,27	11,01	360°	14,06	13,04	360°	13,14	15,01	360°	14,13	14,01	360°	11,08	11,09
B	E1(kΩ)	E1-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E2	E2-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E3(kΩ)	E3-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E4(kΩ)	E4-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E5(kΩ)	E5-1-100 katlama sonrası(kΩ)
0°	12,55	12,6	0°	14,24	14,03	0°	10,08	11,01	0°	15,13	15,02	0°	13,04	13,45
90°	12,01	12,02	90°	14,01	14,02	90°	10,12	10,02	90°	15,15	15,25	90°	13,08	13,82
180°	13,01	13,01	180°	14,01	14,03	180°	10,15	10,33	180°	15,04	15,04	180°	13,85	13,87
360°	13,02	13,03	360°	14,02	14,02	360°	10,02	10,34	360°	15,42	15,45	360°	14,02	14,02
	E6	E6-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E7(kΩ)	E7-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E8	E8-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E9(kΩ)	E9-1-100 katlama sonrası(kΩ)		E10	E10-1-100 katlama sonrası(kΩ)
0°	14,02	14,22	0°	13,52	13,06	0°	16,3	16,15	0°	16,03	16,33	0°	15,46	15,04
90°	14,02	14,08	90°	13,15	13,26	90°	16,01	16,02	90°	16,01	16,02	90°	15,44	15,04
180°	14,01	14,09	180°	13,05	13,55	180°	16,07	16,66	180°	16,07	16,65	180°	15,55	15,06
360°	14,14	14,15	360°	13,22	13,22	360°	16,06	16,01	360°	16,06	16,55	360°	15,05	15,01

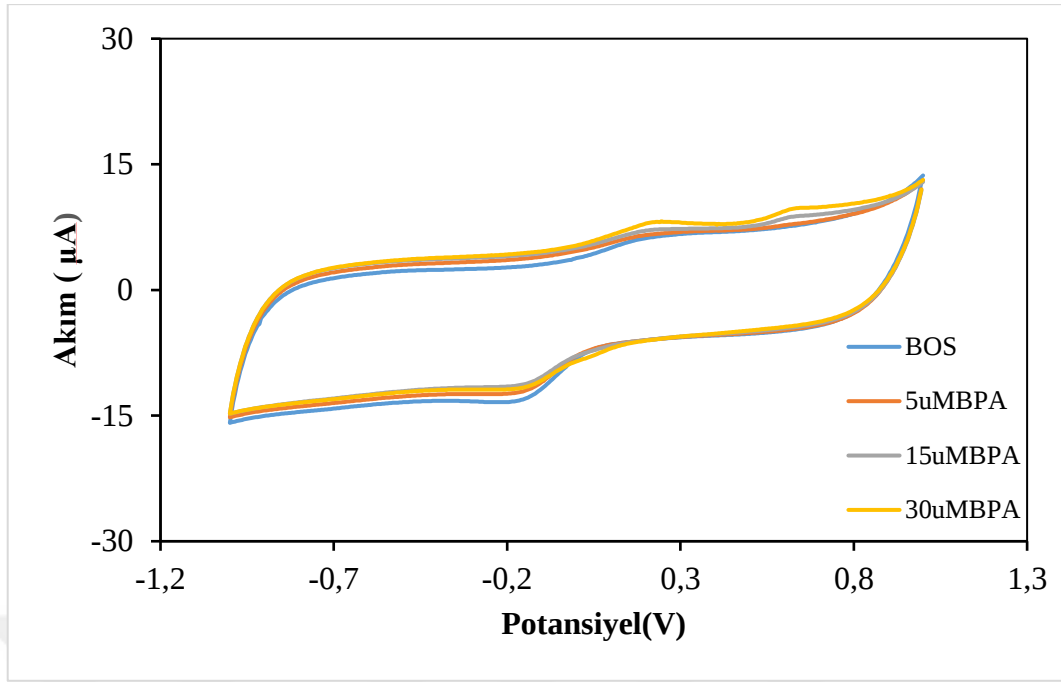
5.4. Elektrokimyasal Ölçümler

Yazdırılmış esnek elektrotların elektrokimyasal davranışı incelemek amacıyla 0.01 M PBS içeren çözeltisi içerisinde döngüsel voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılmıştır. Ölçümler Gamry Interface 1010E potansiyostatında 3 elektrotlu hücre sisteminde gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak PET altlık üzerine yazdırılmış esnek elektrotlar, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak platin (Pt) tel kullanılmıştır. Esnek elektrotların bağlantı noktaları gümüş pasta ile boyanmıştır. Esnek elektrotların iki çizgi arasında kalan kısmı, yüzeylerinde hidrofobik tabaka oluşturmak için şeffaf oje ile kaplanmıştır.



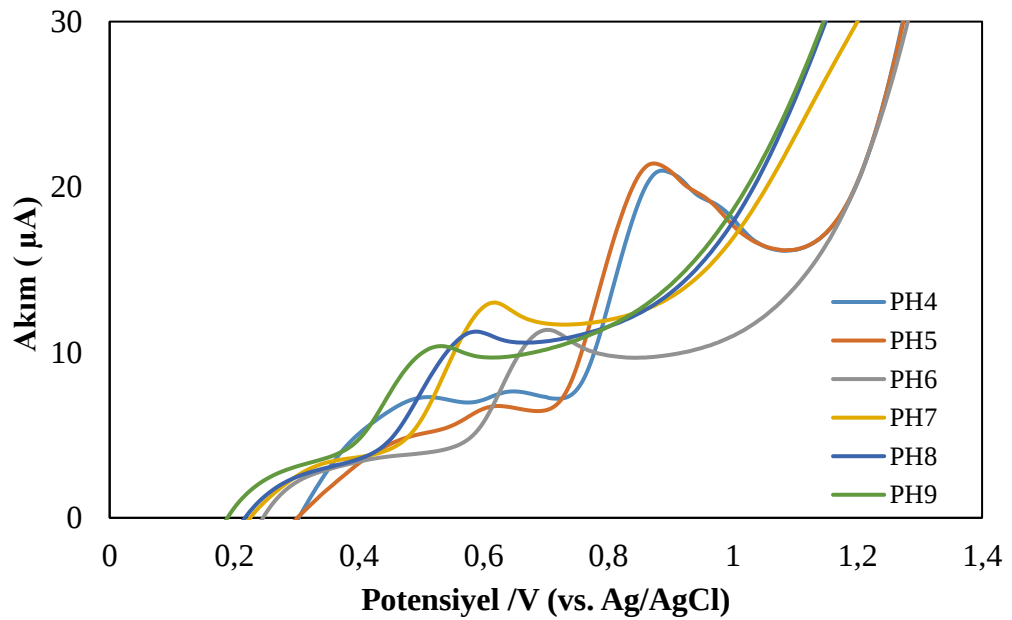
Şekil 19. Esnek elektrot

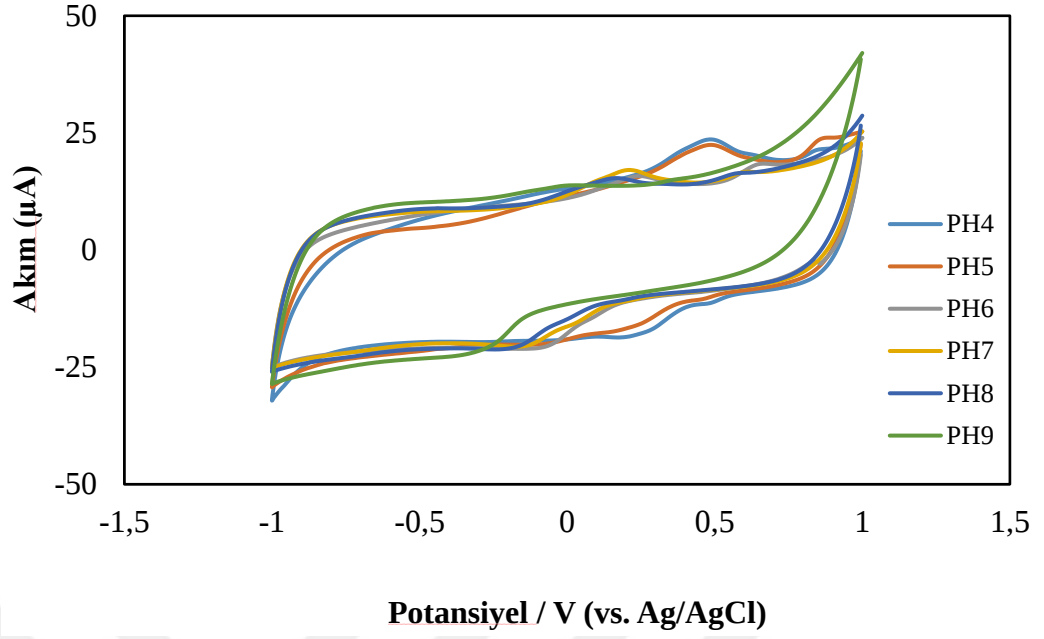
0.01 M PBS çözeltisi içerisinde döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak, BPA varlığında ve yokluğunda 10 mV/s tarama hızında ölçümler gerçekleştirilmiştir. PBS içerisine BPA eklendiğinde oksidasyon ve indirgenme piklerinde artış olmuş ve bu durum da hazırlanan elektrotun BPA'ya karşı bir elektrokimyasal aktivite sergilediğini göstermiştir. PBS içerisine eklenen BPA miktarında kademeli olarak (5-15-30 μ M) artırıldığında özellikle oksitlenme pik akımlarında gözle görülür bir artış eğilimi gözlemlenmiştir (Şekil20). Bu sonuç, tez kapsamında hazırlanan esnek elektrotların BPA'ya duyarlılık gösterdiğini kanıtlamıştır. Elektrokimyasal sensör çalışmalarında SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM tabanlı esnek elektrotlar kullanılmıştır. Bunun sebebi ise en yüksek iletkenlik değerinin bu elektrottan elde edilmiş olmasıdır.



Şekil 20. 0.01 M PBS ve Ph 5’de BPA’nın varlığında SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM tabanlı sensörlerin döngüsel voltametri tekniği ile elektrokimyasal davranışı

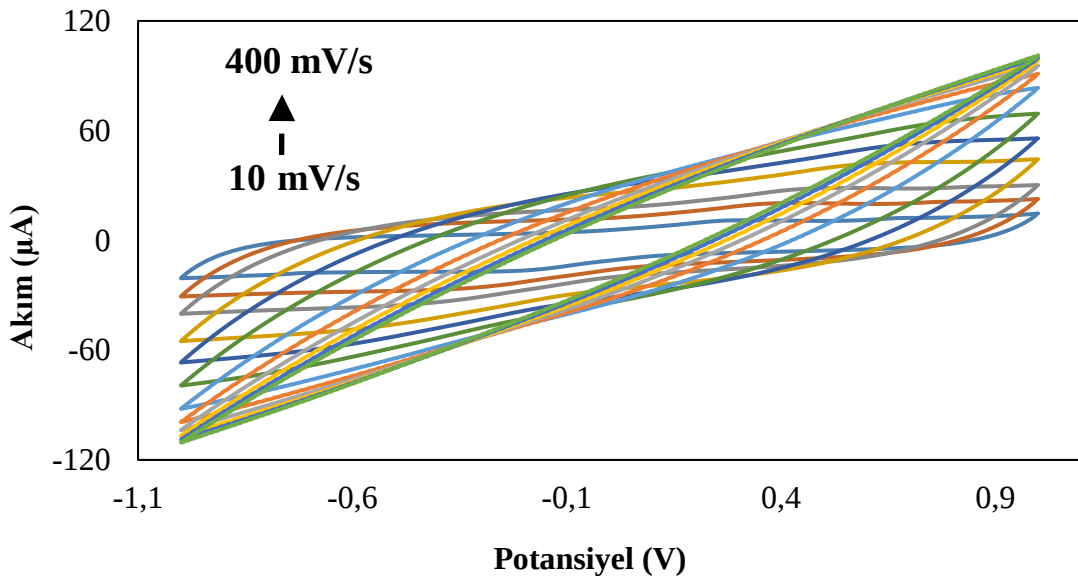
Sensörlerin performansı, en yüksek hassasiyet için 4 ile 9 arasında değişen pH değerlerine sahip PBS solüsyonunda taranmıştır. Şekil 21’de verilen sonuçlar, en yüksek performansın pH 5’de elde edildiğini ortaya koymuştur.



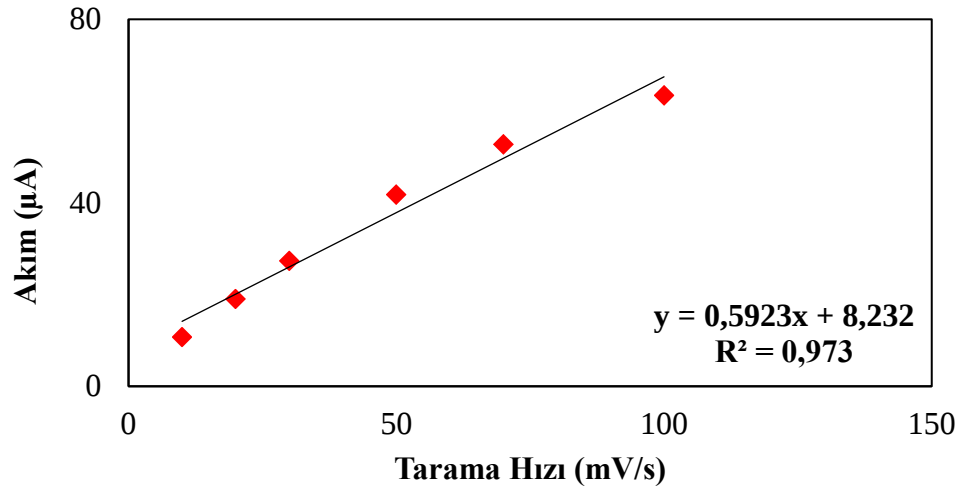
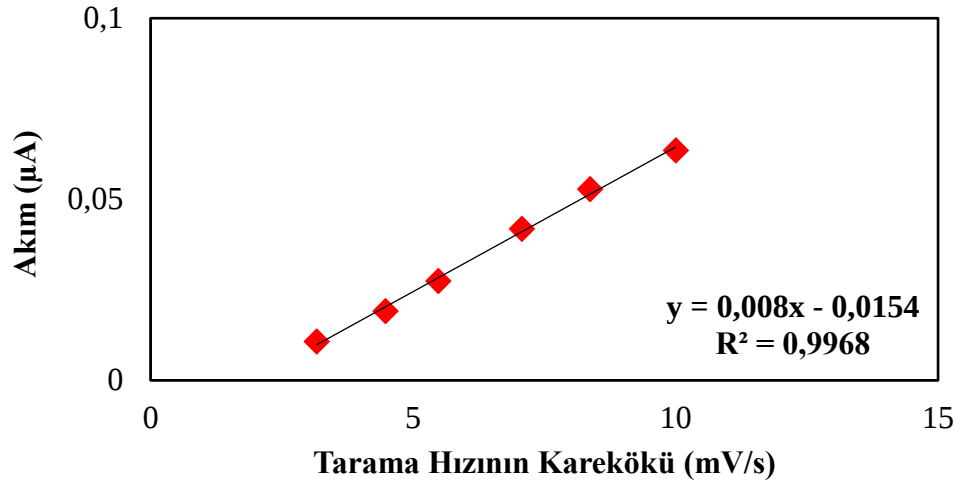


Şekil 21. $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT-15}$ dk BM sensörlerine çeşitli pH değerlerinde BPA eklenmesi sonucu diferansiyel puls voltamogramı ve CV yöntemlerine verdiği tepkiler

CV deneylerinde kullanılan tarama hızının pik akımı üzerine etkisi yani hazırlanan elektrotların elektrokimyasal davranışları farklı tarama hızlarında CV deneylerinin yapılması ve elde edilen pik akımının tarama hızı ile bağlantısı belirlenerek çalışılmıştır. $30 \mu\text{M}$ BPA varlığında $10\text{-}100 \text{ mV/s}$ tarama hızında yapılmış CV sonuçları Şekil 22’de verilmiştir. Elde edilen veriler oksitlenme pik akımının artan tarama hızının karekökü ile doğrusal bir değişime sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum, elektrot prosesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 23).

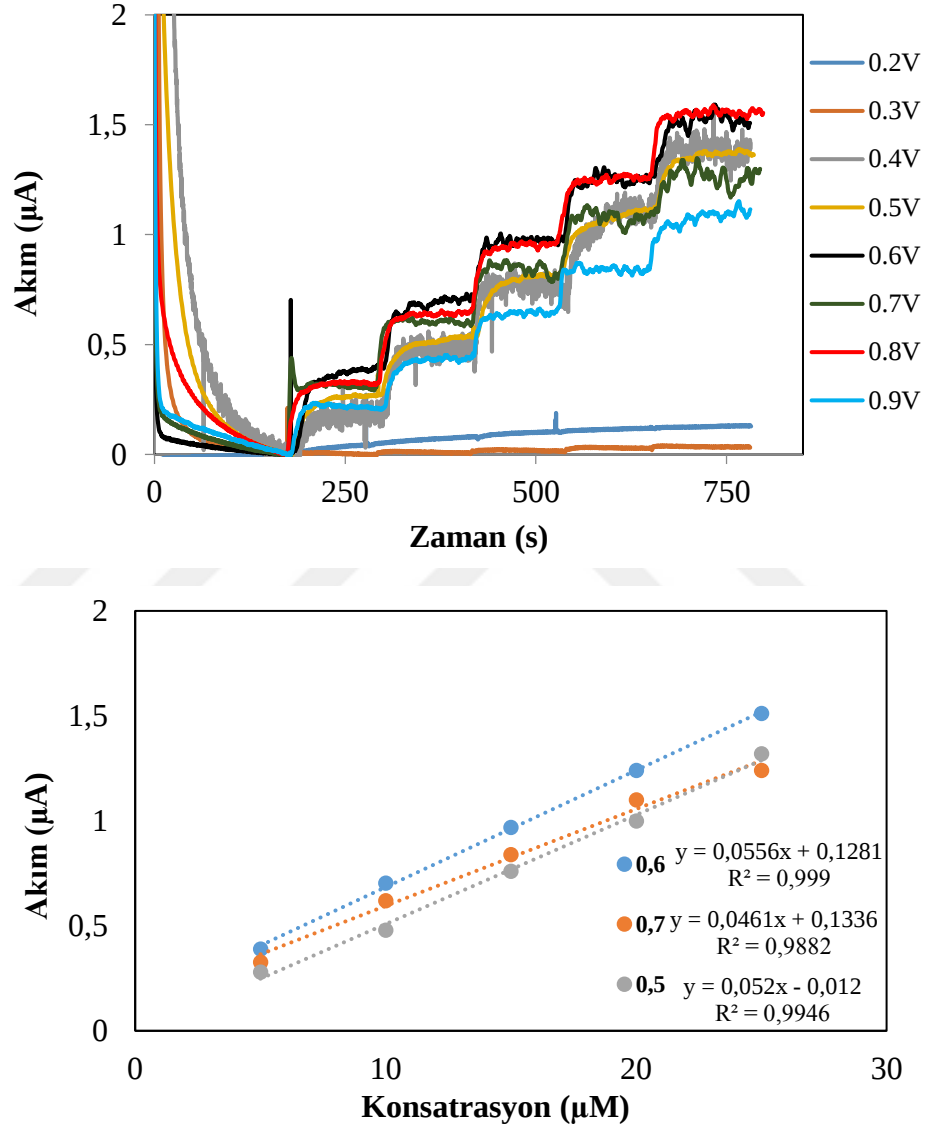


Şekil 22. $0,01 \text{ M PBS}$ ve $\text{Ph } 5'$ de BPA' nın varlığında $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT-15}$ dk BM tabanlı sensörlerin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları



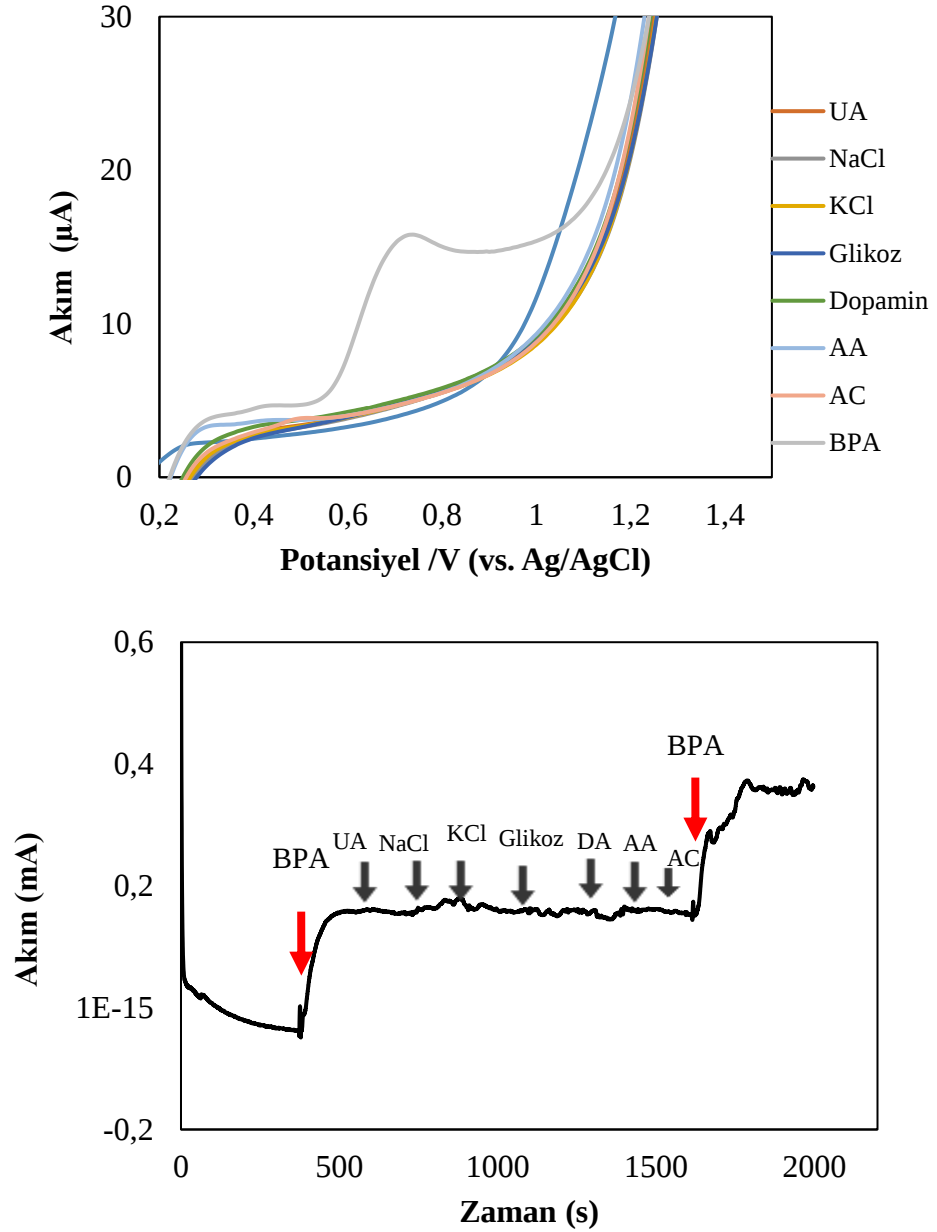
Şekil 23. 0.01 M PBS ve Ph 5’ de BPA’ nın varlığında $\text{SO}_3\text{H-N-MWCNT-15}$ dk BM tabanlı sensörlerin pik akımına tarama hızının etkisi

BPA sensörlerinin performansı kronoamperometri (CA) yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. 0.01 M pH'ı 5 olan PBS tamponu kullanarak farklı potansiyellerde çalışma potansiyelinin sensör performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu bağlamda sensörler 0.2 ve 0.9 V arasında uygulanan farklı potansiyellere maruz bırakılmış ve kaydedilen sonuçlar Şekil 24'de verilmiştir. Kronoamperometri deneyleri için optimum çalışma potansiyeli olarak 0.6 V seçilmiştir.



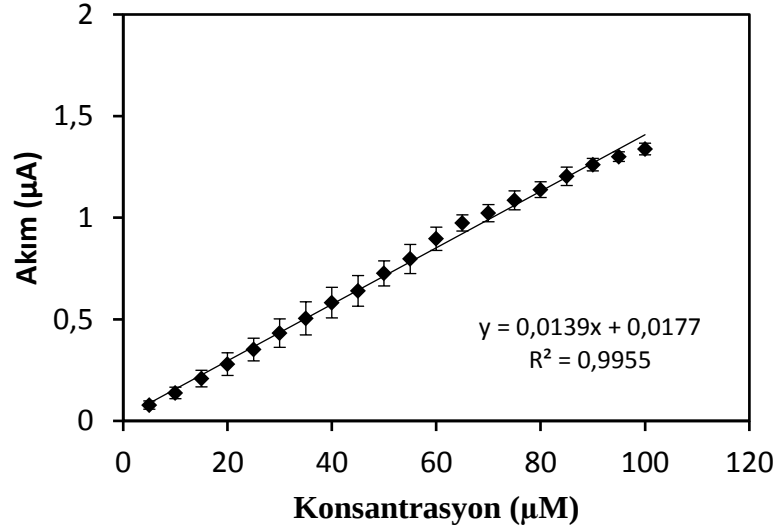
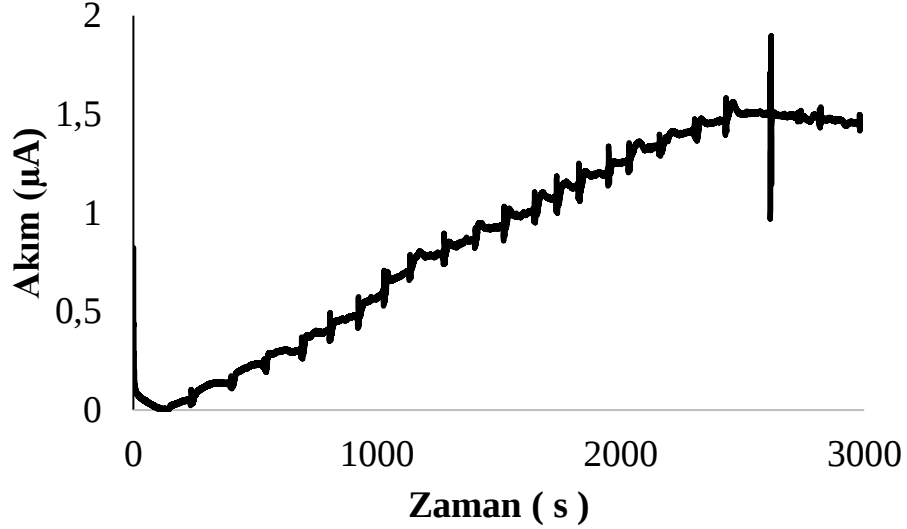
Şekil 24. SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM sensörlerine çeşitli potansiyellerde art arda 5µM BPA eklenmesine tepkisi

SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM esaslı elektrokimyasal sensörün, pH'ı 5 olan 0.01 M fosfat tampon çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin içerisine BPA haricinde 7 farklı bileşen eklenerek seçicilik performansı analiz edilmiştir. Sensör yüzeyinin ürik asit (UA), sodyum klorür (NaCl), potasyum klorür (KCl), glikoz, dopamin (DA), askorbik asit (AA), asetaminofen (AC), BPA gibi interferantlara maruz bırakılmış ve sensörün tepkisi Şekil 25'de verilmiştir. SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM esaslı sensörün hedef BPA analitine karşı yüksek tepkisine rağmen PBS'e eklenen interferantlara karşı aktivite göstermemeleri hazırlanan elektrotların yüksek seçiciliğe sahip olduklarını göstermiştir.



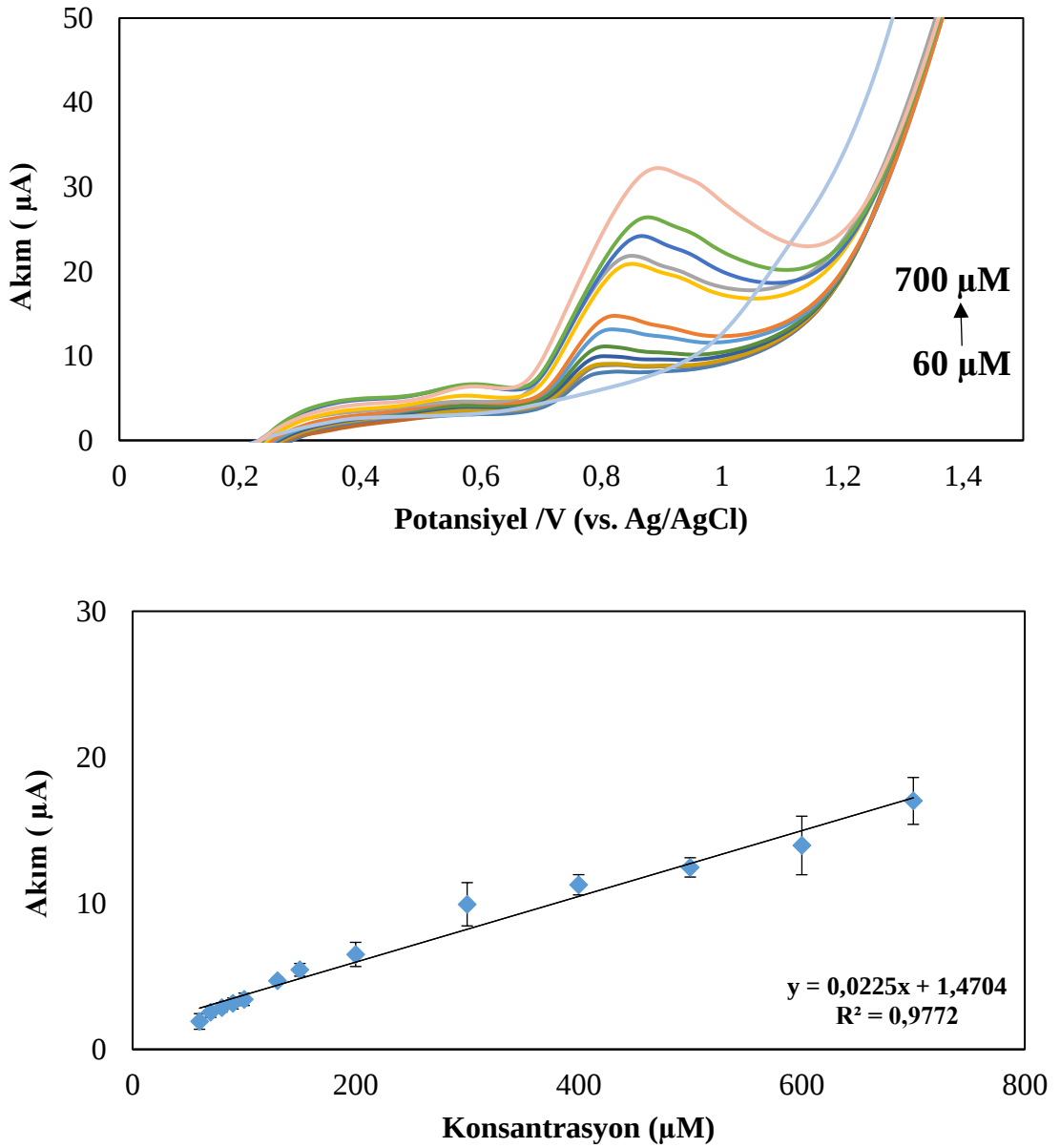
Şekil 25. SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM sensörlerinin diferansiyel puls voltamogramı ve kunoamperometri yöntemleriyle çeşitli infererantlara tepkisi

SO₃H-N-MWCNT-15dk BM esaslı elektrokimyasal sensörün doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi amacıyla 0.6 V çalışma potansiyelinde, pH'ı 5 olan 0.01 M fosfat tampon çözeltisi kullanılarak oluşturulan ölçüm ortamına ardışık olarak eklenen BPA'nın konsantrasyonuna karşılık elektrokimyasal sensörün akım cevaplarındaki değişim incelenmiştir. Şekil 26'da belirli konsantrasyon aralığında, BPA ve konsantrasyonunun artırılmasına karşılık SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM elektrokimyasal sensörün davranış tepkisinin de doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir.



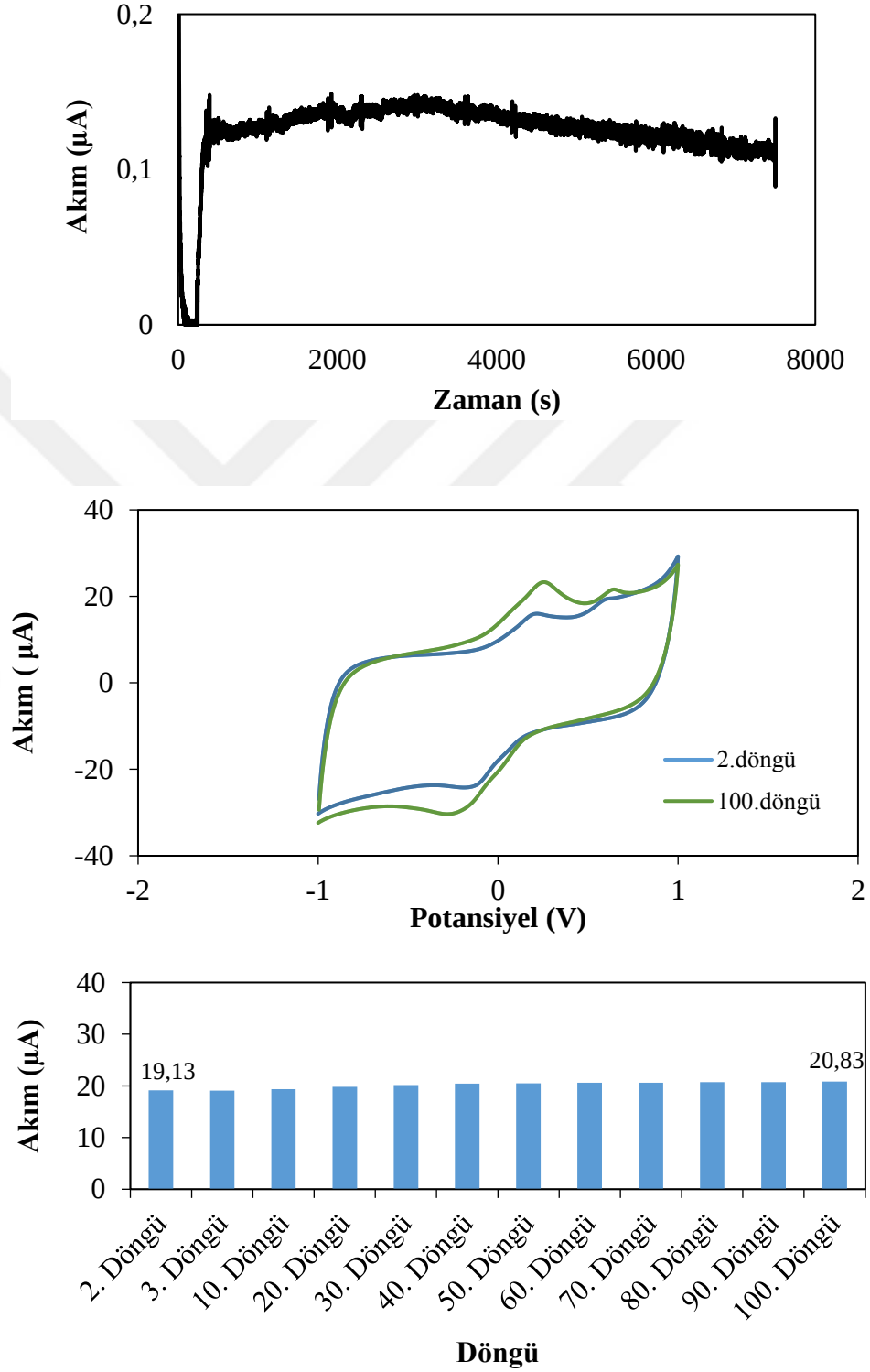
Şekil 26. BPA'nın ardışık olarak ilave edilmesi sonucunda SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM elektrokimyasal davranışı

SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM esaslı esnek elektrot yüzeyinde BPA saptanması diferansiyel puls voltametri kullanılarak gerçekleştirildi. 0.01 M pH 5 PBS’de SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM esaslı esnek elektrot yüzeyinde BPA’nın farklı konsantrasyonlarının diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM esnek elektrot üzerindeki BPA’nın artan derişimiyle pik akımında artış olduğu görülüyor. Artan konsantrasyonlara karşı okunan pik akımıyla çizilen Şekil 27’deki grafik elde edilmiştir.



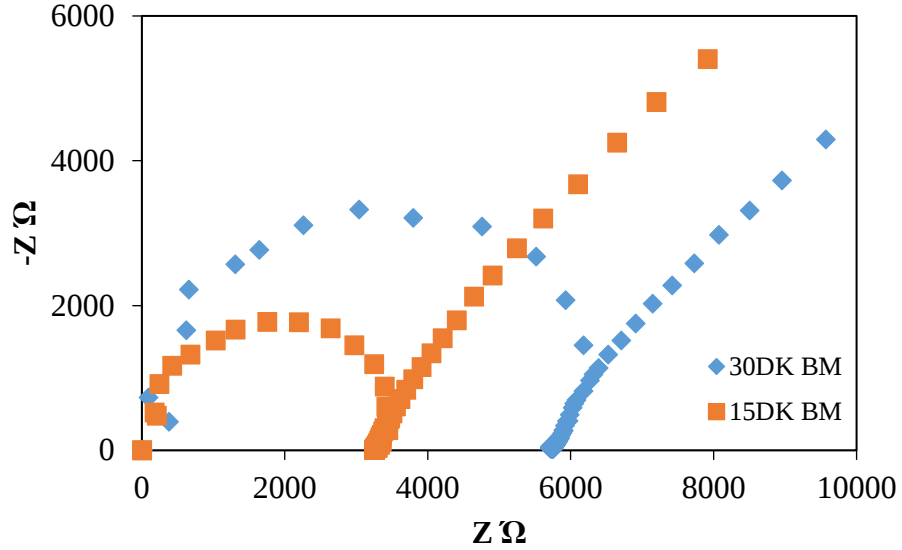
Şekil 27. A) Farklı konsantrasyonlarda BPA tespiti için diferansiyel puls voltametri B) 5 farklı elektrot için, farklı konsantrasyonlarda BPA’nın diferansiyel puls voltametri

SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM esaslı elektrokimyasal sensörün belirli süre doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi amacıyla 600 mV uygulama potansiyelinde, pH 5 ve 0.01 M fosfat tampon çözeltisi kullanılarak oluşturulan ölçüm 5 μ M BPA eklenilerek 7480 saniye boyunca devam eden doğrusal cevabı Şekil 28’de gösterilmiştir.



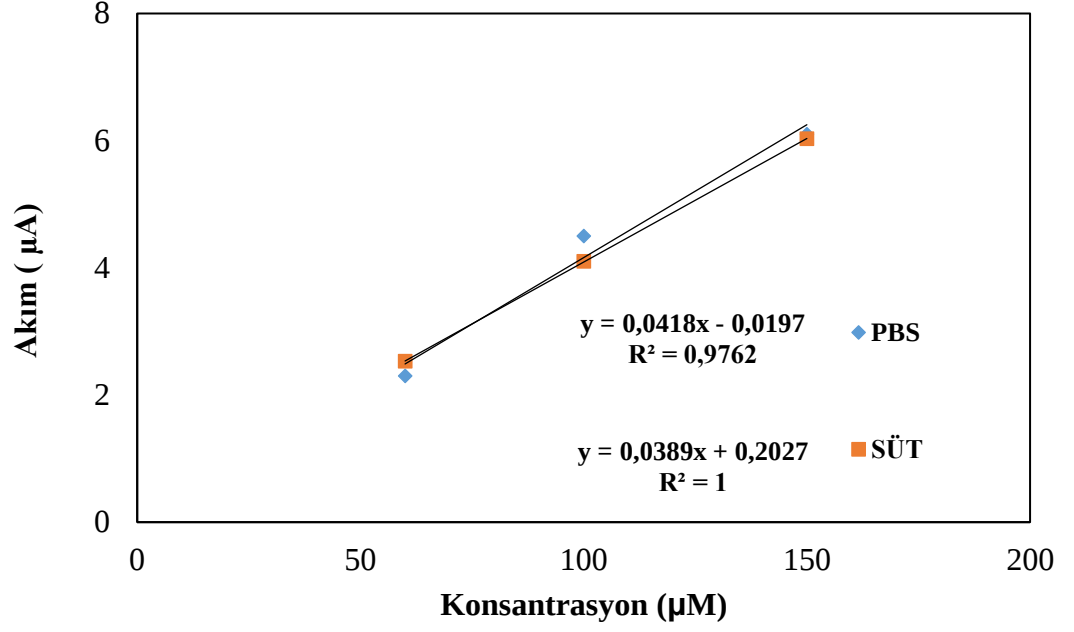
Şekil 28. SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM sensörlerinin BPA varlığında 7480 saniyeye ve 100 döngüye karşı tepkisi

SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM ve SO₃H-N-MWCNT-30 dk BM esaslı elektrokimyasal sensörlerin empedans sonuçları Şekil 29’da verilmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde öğütme süresi arttırıldığında direnç değerinin artış gösterdiği bulunmuştur.



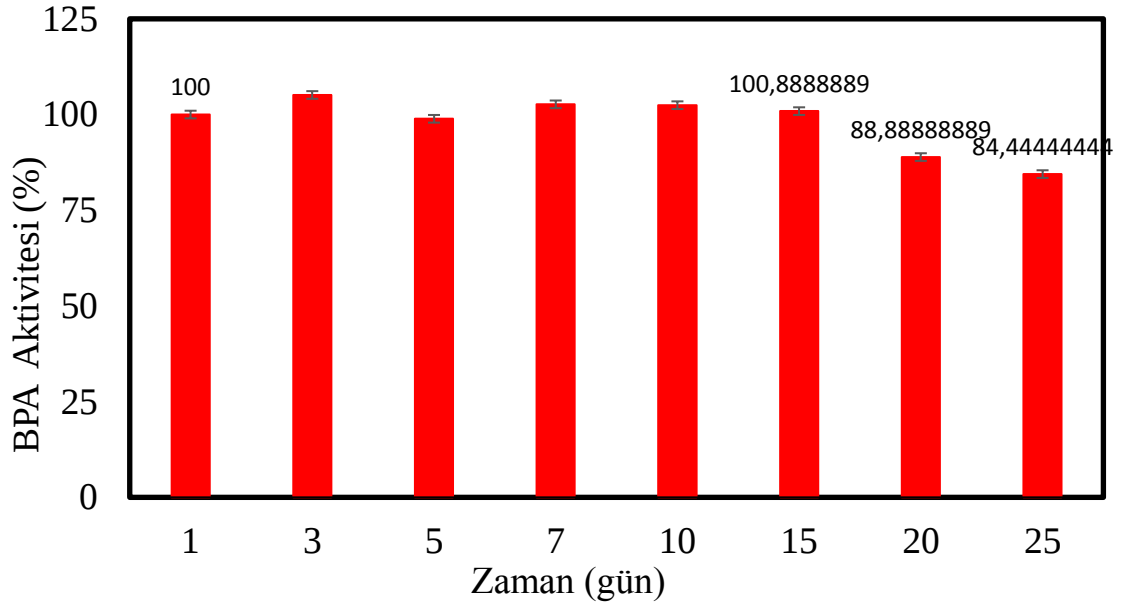
Şekil 29 . SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM ve SO₃H-N-MWCNT-30 dk BM sensörlerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Sensörlerin hem güvenilirliği hem de gerçek numunelerde uygulanabilirliğini doğrulamak için gerçek örneklerde BPA tespit edilmiştir. Mağazadan satın alınan 5mL süt numunesi, 10 mL etanol ile karıştırıldı ve 25 mL’ye seyreltilip BPA tayin edildi. SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM esaslı esnek elektrot yüzeyinde BPA saptanması diferansiyel puls voltametri kullanılarak gerçekleştirildi. 0.01 M pH 5 PBS’de ve hazırlanmış süt tampon çözeltisinde SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM esaslı esnek elektrot yüzeyinde 60 µM, 100 µM, 150 µM BPA konsantrasyonlarının diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM esnek elektrot üzerindeki artan konsantrasyonlara karşı okunan pik akımıyla çizilen Şekil 30’daki grafik elde edilmiştir.



Şekil 30. SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM sensörünün, süt ve PBS tampon çözeltilerindeki BPA varlığında elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkisi

Hazırlanan sensörlerin kararlılıkları ise sensör performansının 15 gün boyunca ölçülmesi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında 15 gün sonunda sensör performansında belirgin bir değişim olmaması yüksek sensör kararlılığını Şekil 31’de göstermektedir.



Şekil 31. SO₃H-N-MWCNT-15 dk BM sensörlerinin BPA varlığında 15 gün boyunca elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkisi

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Proje kapsamında yüksek yoğunluğa ve kararlılığa sahip karbon esaslı mürekkep karışımlarının hazırlanması, esnek altlık üzerine mürekkep püskürtme yöntemi kullanılarak yazdırılan esnek sensörlerinin geliştirilmesi ve elektrokimyasal bisfenol A (BPA) tayininde kullanılması amaçlanmıştır. Bu bağlamda genel hatlarıyla proje 3 ana bölümden oluşmaktadır. Birinci kısmı yüksek kararlılık ve yazdırma özelliğine sahip mürekkep karışımlarının geliştirilmesi ve karakterizasyon çalışmalarının yapılmasıdır. Mürekkep karışımları karbon esaslı nanoyapıların kullanımı ile hazırlanmıştır. Bu bağlamda çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) modifiye edilerek kararlı mürekkep karışımları hazırlanmıştır. MWCNT, yüksek enerjili bilyeli değirmen yardımıyla öğütme işlemine tabi tutulmuş ve boyutunun azalması sağlanmıştır. Farklı sürelerde öğütme işlemi uygulanmış MWCNT'lerin TEM resimleri öğütme işlemine bağlı olarak MWCNT uzunluğunun sistematik olarak azaldığı ancak 60 dakika öğütme işlemi sonunda bile tüp yapısının bozulmadığını göstermiştir. Tüp yapısının bozulmamasının sebebi olarak öğütme ortamında N katkılama işlemi için eklenen melamin varlığı olarak saptanmıştır. Melamin varlığında öğütme işlemi uygulanmış MWCNT yapıları daha sonra kontrollü atmosfer ortamında ısıtılma işlemine tabi tutulmuş ve melamin bozularak N kaynağı haline gelmesi ve MWCNT yapılarının böylece N katkılanması sağlanmıştır. Modifiye edilmiş MWCNT yapıları XRD, XPS, ve Raman Spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD sonuçları, öğütme işleminin MWCNT faz analizinde belirgin bir değişime neden olmadığını göstermiştir. XPS analizi ile yapıya katkılanan N miktarı belirlenmiş ve ısıtılma işlemi sonunda yüksek oranda N katkılama işleminin başarılı bir şekilde yapıldığını göstermiştir. Modifiye edilmiş CNT yapılarının kullanımı ile mürekkep karışımları hazırlanmış ve kararlılık araştırmaları yapılmıştır. Bu bağlamda öncelikle 1 mg/ml konsantrasyona sahip mürekkep karışımları ultra saf su içerisinde dağıtılmış ve zamana bağlı dijital fotoğraf çekimi ile kararlılıkları araştırılmıştır. Proje kapsamında modifiye edilen tüm numuneler için mürekkep karışımları hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde N-MWCNT-BM kodlu numunelerin uzun süre kararlılıklarını sürdüremedikleri belirlenmiştir. Bu tezin ana hedefinin yüksek konsantrasyon ve kararlılık sergileyen mürekkep karışımlarının ucuz ve hızlı bir şekilde hazırlanması olduğu düşünüldüğünde N-MWCNT-BM yüzeyleri farklı su sever gruplar ile modifiye edilmiştir. Bu bağlamda yüzeye $-SO_3H$ grupları bağlanmış ve mürekkep kararlılığı üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Yüzeye eklenen

bu su sever grupların mürekkep kararlılığı üzerine bir miktar etkisi gözlemlenmesine rağmen yüksek oranda bir etki gözlemlenmemiştir. Ancak hem öğütme hem de $-SO_3H$ modifikasyonları aynı anda yapıldığında yüksek yoğunluğa ve kararlılığa sahip mürekkep karışımlarının hazırlanabildiği gözlemlenmiştir. 20 mg/ml yoğunluğa sahip mürekkep karışımlarının yüksek kararlılık sergiledikleri belirlenmiş ve yazdırma işlemi için bu konsantrasyon kullanılmıştır.

Yüksek yoğunluğa sahip kararlı mürekkep karışımlarının homojenliği sağlanılarak, mürekkep püskürtmeli yazıcı ile yazdırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Esnek altlık olarak kullanılan PET malzemesinin yüzeyi, yazdırma işlemine uygun olarak plazma temizleme yöntemi (100 W, 60 saniye) ile yüzey enerjisi ve ıslatma açısı optimize edilmiştir. Altlık malzemesinin yüzey gerilim değerine, mürekkep karışımlarını yaklaştırmak amacıyla optimum SDS (0.2 mg/ml) ilavesi yapılmıştır. CAD programında tasarımı yapılmış elektrotların optimum iletkenlik değeri sağlanıncaya kadar yazdırma işlemi tekrarlanmıştır. $SO_3H-N-MWCNT-15$ dk BM ve $SO_3H-N-MWCNT-30$ dk BM esaslı mürekkep karışımlarının 75 kat yazdırılmasıyla esnek elektrot üretimi sağlanmıştır. Hazırlanan esnek elektrotların yüzey görüntüleri SEM cihazı ile kimyasal analizi ise EDS modülü kullanılarak homojen dağılım ve beklenen elementler görülmüştür. Esnek elektrotların eğme durumundaki (0° , 90° , 180° , 360°) iletkenliğinde kayda değer bir fark belirlenememiştir.

BPA tayini için üretilen esnek elektrotlar; 0.01 M pH 5 PBS içerisinde döngüsel voltametri(CV), kronoamperometri(CA), diferansiyel puls voltametrisi(DPV) metodları kullanılarak elektrokimyasal sensörün performansının (seçicilik, doğrusal çalışma aralığı, duyarlılık, tekrarlanılabilirlik, kararlılık) kullanılabilirliği belirlenmiştir. Sensör yüzeyinde meydana gelen BPA reaksiyonun tarama hızının pik akım değerleri sonucunda difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Üretilen sensörlerin 15 gün boyunca güvenli bir şekilde kullanılabilirliği belirlenmiştir.

6.2 Öneriler

Tez kapsamında çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) fiziksel ve kimyasal metotlar ile modifikasyonu yapılarak, kararlı ve yüksek konsantrasyona sahip mürekkep karışımlarının hazırlanması, bu mürekkep karışımlarının kararlılık çalışmaları, yazdırılabilirlik özelliklerinin araştırılması üzerine yoğun çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Mürekkeplerin hazırlanması ve yazdırılması aşamasında, mürekkep formülasyonlarının, yüzey gerilim değerlerinin optimize edilmesi gerektiği görülmüştür. Ayrıca yazdırma işlemi yapılacak olan alttaş malzemesinin yüzey enerjisinin de optimize edilerek homojen bir yazdırma tabakasının elde edilmesi gerekmektedir.



7. KAYNAKLAR

- Abdallah, B., Elhissi, A. M., Ahmed, W., & Najlah, M. (2020). Carbon nanotubes drug delivery system for cancer treatment. In *Advances in Medical and Surgical Engineering* (pp. 313-332): Elsevier.
- Adu, C. K., Sumanasekera, G. U., Pradhan, B. K., Romero, H. E., & Eklund, P. C. (2001). Carbon nanotubes: a thermoelectric nano-nose. *Chemical Physics Letters*, 337(1-3), 31-35.
- Agarwala, S., Lee, J. M., Ng, W. L., Layani, M., Yeong, W. Y., & Magdassi, S. (2018). A novel 3D bioprinted flexible and biocompatible hydrogel bioelectronic platform. *Biosensors and Bioelectronics*, 102, 365-371.
- Ahmadi, M., Anaghizi, S. J., Asemi, M., & Ghanaatshoar, M. (2021). Plasma-treated room temperature synthesized CuCrO₂/Au/CuCrO₂ on Polyethylene terephthalate: Towards a high-performance flexible p-type transparent conductor. *Thin Solid Films*, 723, 138582.
- Anastasova, S., Kassanos, P., & Yang, G.-Z. (2018). Multi-parametric rigid and flexible, low-cost, disposable sensing platforms for biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 102, 668-675.
- Ayala, P., Arenal, R., Rummeli, M., Rubio, A., & Pichler, T. (2010). The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*, 48(3), 575-586.
- Baghayeri, M., Amiri, A., Fayazi, M., Nodehi, M., & Esmaeelnia, A. (2021). Electrochemical detection of bisphenol a on a MWCNTs/CuFe₂O₄ nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Materials Chemistry and Physics*, 261, 124247.
- Balasubramanian, K., & Burghard, M. (2005). Chemically functionalized carbon nanotubes. *small*, 1(2), 180-192.
- Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., & De Heer, W. A. (2002). Carbon nanotubes--the route toward applications. *science*, 297(5582), 787-792.
- Bethune, D., Kiang, C. H., De Vries, M., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., & Beyers, R. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *nature*, 363(6430), 605-607.
- Breuer, O., & Sundararaj, U. (2004). *Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites*. (25). (6)
- Buckley, J. D., & Edie, D. D. (1993). *Carbon-carbon materials and composites*: William Andrew.
- Calvert, P. (2001). Inkjet printing for materials and devices. *Chemistry of materials*, 13(10), 3299-3305.
- Chen, C., Zhang, J., Zhang, B., Yu, C., Peng, F., & Su, D. (2013). Revealing the enhanced catalytic activity of nitrogen-doped carbon nanotubes for oxidative dehydrogenation of propane. *Chemical Communications*, 49(74), 8151-8153.
- Cheng, C., Wang, S., Wu, J., Yu, Y., Li, R., Eda, S., . . . Hu, A. (2016). Bisphenol a sensors on polyimide fabricated by laser direct writing for onsite river water monitoring at attomolar concentration. *ACS applied materials & interfaces*, 8(28), 17784-17792.
- Chiolerio, A., Rivolo, P., Porro, S., Stassi, S., Ricciardi, S., Mandracci, P., . . . Pirri, C. F. (2014). Inkjet-printed PEDOT: PSS electrodes on plasma-modified PDMS nanocomposites: Quantifying plasma treatment hardness. *Rsc Advances*, 4(93), 51477-51485.

- Choi, M., Heo, J., Choi, D., Hwangbo, S., & Hong, J. (2017). Inkjet Printing Based Layer-by-Layer Assembly Capable of Composite Patterning of Multilayered Nanofilms. *Macromolecular Materials and Engineering*, 302(12), 1700332.
- Cividanes, L. S., Simonetti, E. A., Moraes, M. B., Fernandes, F. W., & Thim, G. P. (2014). Influence of carbon nanotubes on epoxy resin cure reaction using different techniques: a comprehensive review. *Polymer Engineering & Science*, 54(11), 2461-2469.
- Costa, S., & Borowiak-Palen, E. (2009). Raman study on doped multiwalled carbon nanotubes. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 116(1), 32.
- Costa, S., Borowiak-Palen, E., Kruszynska, M., Bachmatiuk, A., & Kalenczuk, R. (2008). Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Materials Science-Poland*, 26(2), 433-441.
- Crawford, B., Esposito, D., Jain, V., & Pelletier, D. (2007). Flexible carbon nanotube based temperature sensor for ultra-small-site applications.
- da Costa, T. H., Song, E., Tortorich, R. P., & Choi, J.-W. (2015). A paper-based electrochemical sensor using inkjet-printed carbon nanotube electrodes. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(10), S3044.
- Dai, H. (2002). (500). Carbon nanotubes: opportunities and challenges (2002), *Surface Science*, 1-3.
- Derby, B., & Reis, N. (2003). Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions. *MRS bulletin*, 28(11), 815-818.
- Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon, I., & Grulke, E. A. (2001). Carbon materials in environmental applications. *Chemistry and physics of carbon*, 1-66.
- Dillon, A. C., Jones, K., Bekkedahl, T., Kiang, C., Bethune, D., & Heben, M. (1997). Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *nature*, 386(6623), 377-379.
- Ebbesen, T., & Ajayan, P. (1992). Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *nature*, 358(6383), 220-222.
- Eshkalak, S. K., Chinnappan, A., Jayathilaka, W., Khatibzadeh, M., Kowsari, E., & Ramakrishna, S. (2017). A review on inkjet printing of CNT composites for smart applications. *Applied Materials Today*, 9, 372-386.
- Gracia-Espino, E., Sala, G., Pino, F., Halonen, N., Luomahaara, J., Mäklin, J., . . . Terrones, M. (2010). Electrical transport and field-effect transistors using inkjet-printed SWCNT films having different functional side groups. *ACS nano*, 4(6), 3318-3324.
- Gulati, P., Mishra, P., Khanuja, M., Narang, J., & Islam, S. (2020). Nano-moles detection of tumor specific biomarker DNA for colorectal cancer detection using vertically aligned multi-wall carbon nanotubes based flexible electrodes. *Process Biochemistry*, 90, 184-192.
- Guo, T., Nikolaev, P., Rinzler, A. G., Tomanek, D., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1995). Self-assembly of tubular fullerenes. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(27), 10694-10697.
- Hamers, B., ST, P. J., & Veld, M. (2003). The Wondrous World of Carbon Nanotubes. *Eindhoven University of Technology: Eindhoven, The Netherlands*.
- He, P., & Derby, B. (2017). Inkjet printing ultra-large graphene oxide flakes. *2D Materials*, 4(2), 021021.
- Hecht, D. S., Hu, L., & Irvin, G. (2011). Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. *Advanced materials*, 23(13), 1482-1513.

- Hone, J., Llaguno, M., Biercuk, M., Johnson, A., Batlogg, B., Benes, Z., & Fischer, J. (2002). Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Applied physics A*, 74(3), 339-343.
- Huang, L., Huang, Y., Liang, J., Wan, X., & Chen, Y. (2011). Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors. *Nano Research*, 4(7), 675-684.
- Iijima, S., Brabec, C., Maiti, A., & Bernholc, J. (1996). *Structural flexibility of carbon nanotubes*. (104). (5)
- Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *nature*, 363(6430), 603-605.
- Jang, J., Ha, J., & Cho, J. (2007). Fabrication of water-dispersible polyaniline-poly (4-styrenesulfonate) nanoparticles for inkjet-printed chemical-sensor applications. *Advanced materials*, 19(13), 1772-1775.
- José-Yacamán, M., Miki-Yoshida, M., Rendon, L., & Santiesteban, J. (1993). Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied physics letters*, 62(6), 657-659.
- Kazmierski, T. J., Zhou, D., Al-Hashimi, B. M., & Ashburn, P. (2009). Numerically efficient modeling of CNT transistors with ballistic and nonballistic effects for circuit simulation. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 9(1), 99-107.
- Kim, S. G., Lee, J. S., Jun, J., Shin, D. H., & Jang, J. (2016). Ultrasensitive bisphenol a field-effect transistor sensor using an aptamer-modified multichannel carbon nanofiber transducer. *ACS applied materials & interfaces*, 8(10), 6602-6610.
- Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., & Huffman, D. R. (1990). Solid C 60: a new form of carbon. *nature*, 347(6291), 354-358.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C 60: buckminsterfullerene. *nature*, 318(6042), 162-163.
- Kuklenyik, Z., Ekong, J., Cutchins, C. D., Needham, L. L., & Calafat, A. M. (2003). Simultaneous measurement of urinary bisphenol A and alkylphenols by automated solid-phase extractive derivatization gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 75(24), 6820-6825.
- Kumar, M., & Ando, Y. (2003). Camphor—a botanical precursor producing garden of carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 12(3-7), 998-1002.
- Li, C., & Shi, G. (2014). Carbon nanotube-based fluorescence sensors. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 19, 20-34.
- Li, P., Tao, C.-A., Wang, B., Huang, J., Li, T., & Wang, J. (2018). Preparation of graphene oxide-based ink for inkjet printing. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 18(1), 713-718.
- Lu, Y., Gu, S., Guo, J., Rui, K., Chen, C., Zhang, S., . . . Wen, Z. (2017). Sulfonic groups originated dual-functional interlayer for high performance lithium-sulfur battery. *ACS applied materials & interfaces*, 9(17), 14878-14888.
- Ma, P.-C., Siddiqui, N. A., Marom, G., & Kim, J.-K. (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1345-1367.
- Ma, S., Ribeiro, F., Powell, K., Lutian, J., Møller, C., Large, T., & Holbery, J. (2015). Fabrication of novel transparent touch sensing device via drop-on-demand inkjet printing technique. *ACS applied materials & interfaces*, 7(39), 21628-21633.
- Marsh, H., & Rodriguez-Reinoso, F. (2000). Sciences of carbon materials.
- McEuen, P. L. (2000). *Single-wall carbon nanotubes*. (13). (6)

- Mielke, H., & Gundert-Remy, U. (2009). Bisphenol A levels in blood depend on age and exposure. *Toxicology letters*, 190(1), 32-40.
- Mubarak, N., Abdullah, E., Jayakumar, N., & Sahu, J. (2014). An overview on methods for the production of carbon nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1186-1197.
- Narakathu, B. B., Devadas, M. S., Reddy, A. S. G., Eshkeiti, A., Moorthi, A., Fernando, I. R., . . . Joyce, M. (2013). Novel fully screen printed flexible electrochemical sensor for the investigation of electron transfer between thiol functionalized viologen and gold clusters. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 768-774.
- Nguyen, M. H., Bui, H. T., Phan, N. H., Nguyen, T. H., Le, D. Q., Phan, H. K., & Phan, N. M. (2016). Thermo-mechanical properties of carbon nanotubes and applications in thermal management. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(2), 025017.
- O'connell, M. J. (2018). *Carbon nanotubes: properties and applications*: CRC press.
- Ouyang, M., Huang, J.-L., & Lieber, C. M. (2002). Fundamental electronic properties and applications of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, 35(12), 1018-1025.
- Pang, Y.-H., Huang, Y.-Y., Wang, L., Shen, X.-F., & Wang, Y.-Y. (2020). Determination of bisphenol A and bisphenol S by a covalent organic framework electrochemical sensor. *Environmental Pollution*, 263, 114616.
- Portnoi, M., Kibis, O., & Da Costa, M. R. (2008). Terahertz applications of carbon nanotubes. *Superlattices and Microstructures*, 43(5-6), 399-407.
- Qin, Y., Alam, A. U., Howlader, M. M., Hu, N. X., & Deen, M. J. (2016). Inkjet printing of a highly loaded palladium ink for integrated, low-cost pH sensors. *Advanced Functional Materials*, 26(27), 4923-4933.
- Rahm, C. E., Torres-Canas, F., Gupta, P., Poulin, P., & Alvarez, N. T. (2020). Inkjet Printed Multi-walled Carbon Nanotube Sensor for the Detection of Lead in Drinking Water. *Electroanalysis*, 32(7), 1533-1545.
- Rocha, R. P., Soares, O. S. G., Gonçalves, A. G., Órfão, J. J., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. (2017). Different methodologies for synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes and their use in catalytic wet air oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 548, 62-70.
- Schroeder, V., Savagatrup, S., He, M., Lin, S., & Swager, T. M. (2018). Carbon nanotube chemical sensors. *Chemical reviews*, 119(1), 599-663.
- Schumm, B., Wisser, F. M., Mondin, G., Hippauf, F., Fritsch, J., Grothe, J., & Kaskel, S. (2013). Semi-transparent silver electrodes for flexible electronic devices prepared by nanoimprint lithography. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(4), 638-645.
- Secor, E. B., Prabhumirashi, P. L., Puntambekar, K., Geier, M. L., & Hersam, M. C. (2013). Inkjet printing of high conductivity, flexible graphene patterns. *The journal of physical chemistry letters*, 4(8), 1347-1351.
- Seifert, T., Sowade, E., Roscher, F., Wiemer, M., Gessner, T., & Baumann, R. R. (2015). Additive manufacturing technologies compared: morphology of deposits of silver ink using inkjet and aerosol jet printing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(2), 769-779.
- Shaffer, M. S., Fan, X., & Windle, A. (1998). Dispersion and packing of carbon nanotubes. *Carbon*, 36(11), 1603-1612.
- Shah, K. A., & Tali, B. A. (2016). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 67-82.

- Sheng, Z.-H., Shao, L., Chen, J.-J., Bao, W.-J., Wang, F.-B., & Xia, X.-H. (2011). Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis. *ACS nano*, 5(6), 4350-4358.
- Shi, W., Li, J., Wu, J., Wei, Q., Chen, C., Bao, N., . . . Gu, H. (2020). An electrochemical biosensor based on multi-wall carbon nanotube-modified screen-printed electrode immobilized by uricase for the detection of salivary uric acid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 412(26), 7275-7283.
- Shim, K., Kim, J., Shahabuddin, M., Yamauchi, Y., Hossain, M. S. A., & Kim, J. H. (2018). Efficient wide range electrochemical bisphenol-A sensor by self-supported dendritic platinum nanoparticles on screen-printed carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 2800-2808.
- Show, Y., Nakashima, T., & Fukami, Y. (2013). Anticorrosion coating of carbon nanotube/polytetrafluoroethylene composite film on the stainless steel bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Nanomaterials*, 2013.
- Soares, O., Rocha, R., Gonçalves, A., Figueiredo, J., Órfão, J., & Pereira, M. (2015). Easy method to prepare N-doped carbon nanotubes by ball milling. *Carbon*, 91, 114-121.
- Staples, C. A., Dome, P. B., Klecka, G. M., Oblock, S. T., & Harris, L. R. (1998). A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*, 36(10), 2149-2173.
- Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., . . . Rinzler, A. G. (1996). Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *science*, 273(5274), 483-487.
- Torrise, F., Hasan, T., Wu, W., Sun, Z., Lombardo, A., Kulmala, T. S., . . . Paul, P. J. (2012). Inkjet-printed graphene electronics. *ACS nano*, 6(4), 2992-3006.
- Tortorich, R. P., & Choi, J.-W. (2013). Inkjet printing of carbon nanotubes. *Nanomaterials*, 3(3), 453-468.
- Wang, S., Liu, N., Tao, J., Yang, C., Liu, W., Shi, Y., . . . Gao, Y. (2015). Inkjet printing of conductive patterns and supercapacitors using a multi-walled carbon nanotube/Ag nanoparticle based ink. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(5), 2407-2413.
- Wang, Y., Guo, H., Chen, J.-j., Sowade, E., Wang, Y., Liang, K., . . . Feng, Z.-s. (2016). Based inkjet-printed flexible electronic circuits. *ACS applied materials & interfaces*, 8(39), 26112-26118.
- Wannapob, R., Thavarungkul, P., Dawan, S., Numnuam, A., Limbut, W., & Kanatharana, P. (2017). A Simple and Highly Stable Porous Gold-based Electrochemical Sensor for Bisphenol A Detection. *Electroanalysis*, 29(2), 472-480.
- Wind, S., Appenzeller, J., Martel, R., Derycke, V., & Avouris, P. (2002). Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes. *Applied physics letters*, 80(20), 3817-3819.
- Wood, K. N., O'Hayre, R., & Pylypenko, S. (2014). Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications. *Energy & Environmental Science*, 7(4), 1212-1249.
- Xin, X., Sun, S., Li, H., Wang, M., & Jia, R. (2015). Electrochemical bisphenol A sensor based on core-shell multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide nanoribbons. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209, 275-280.
- Xu, W., Wu, S., Li, X., Zou, M., Yang, L., Zhang, Z., . . . Cao, A. (2016). High-efficiency large-area carbon nanotube-silicon solar cells. *Advanced Energy Materials*, 6(12), 1600095.

- Yin, H., Cui, L., Ai, S., Fan, H., & Zhu, L. (2010). Electrochemical determination of bisphenol A at Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 55(3), 603-610.
- Zhong, S.-w., Hu, J.-w., Wu, Z.-p., & Mei, W.-j. (2015). Performance of lithium ion batteries using a carbon nanotube film as a cathode current collector. *Carbon*, 81, 852.

