

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**ORGANİK MOLEKÜLLERLE MODİFİYE EDİLEN KARBON NANO
TÜPLERİN TASARIMI, ELDESİ, KARAKTERİZASYONU VE
ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Aybek YİĞİT
I. DANIŞMAN: Doç.Dr. Nurettin MENGEŞ
II. DANIŞMAN: Prof.Dr. Mehmet Hakkı ALMA

VAN-2021

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**ORGANİK MOLEKÜLLERLE MODİFİYE EDİLEN KARBON NANO
TÜPLERİN TASARIMI, ELDESİ, KARAKTERİZASYONU VE
ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Aybek YİĞİT

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2019-7816
No'lu proje olarak desteklenmiştir
VAN-2021

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç.Dr. Nurettin MENGEŞ danışmanlığında, Aybek YİĞİT tarafından sunulan “**ORGANİK MOLEKÜLLERLE MODİFİYE EDİLEN KARBON NANO TÜPLERİN TASARIMI, ELDESİ, KARAKTERİZASYONU VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince **13/04/2021** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç.Dr.Nurettin MENGEŞ

İmza:

Üye: Prof.Dr. Muhammet Kasım
ŞENER

İmza:

Üye: Prof. Dr. Abdulkadir
LEVENT

İmza:

Üye: Doç.Dr. Ayşegül Gümüş

İmza:

Üye: Dr.Öğr.Üyesi Meltem Tan
Uygun

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.../.../..... tarih vesayılı kararı ile onaylanmıştır

İmza
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

2021

Aybek YİĞİT

ÖZET

ORGANİK MOLEKÜLLERLE MODİFİYE EDİLEN KARBON NANO TÜPLERİN TASARIMI, ELDESİ, KARAKTERİZASYONU VE ANTİMİKROBİYAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YİĞİT, Aybek

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nurettin MENGEŞ,
Tez Danışmanı II: Prof. Dr. M. Hakkı ALMA
Mayıs 2021, 190 sayfa

Son yılların popüler konularından olan nanotüpler, ilaç veya molekül taşıma, tümör tedavisi, doku mühendisliğinde nano boyutta iskeletler oluşturma ve biyosensörler gibi daha birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada, yüzeyinde karboksilik asit ucu bulunan karbon nanotüp molekülünde uygun kimyasal dönüşümler sayesinde karboksilik asit ucu önce açıl klorüre dönüştürülerek sonraki reaksiyonlarda farklı fonksiyonel gruplar haline getirilmiştir. Etilen diamin, dietilen triamin, trietilen tetraamin, gibi nükleofilik yapıların karbon nanotüp yüzeyine bağlanması sağlanmıştır. Daha sonra amin gruplarına sahip karbon nanotüp malzemesinin, borik asit ve siyanür klorürle etkileştirilmesi sağlandıktan sonra üzerinde borik asit ve siyanür klorür yapıları taşıyan karbon nanotüp molekülleri sentezlenmiştir. Elde edilen nano malzemelerin karakterizasyon ve yüzey şekillerinin bilgisi için, FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD kullanıldı. Nano malzemelerdeki sıcaklığa karşı kararlılığının tespiti için ise TGA kullanıldı. Elde edilen nano malzemelerin *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa* ve *Klebsiella pneumoniae* mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktiviteleri hem disk difüzyon yöntemi ile aktivite zonu ölçümü ile hem de MİK (Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu) uygulanarak araştırıldı.

Anahtar kelimeler: Borik asit, disk difüzyon yöntemi, karbon nano tüp,
primer amin



ABSTRACT

DESIGN, OBTAINING, CHARACTERIZATION AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF CARBON NANO TUBES MODIFIED WITH ORGANIC MOLECULES

YİĞİT, Aybek

Ph.D. Thesis, Chemistry Department

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Nurettin MENGEŞ,

Co-Supervisor.Prof.Dr. M.Hakkı ALMA

May 2021, 190 pages

Carbon nanotubes which are the popular nanoparticles of recent years have started to be used in drug or molecule transport, tumor treatment, nano-size skeletons in tissue engineering and in biosensors. Herewith the study, the appropriate chemical transformations in the carbon nanotube molecule with the carboxylic acid tip on the surface were first converted to acyl chloride and then converted to a more reactive group for subsequent reactions. Then, nucleophiles such as diethylenetriamine, triethylenetetramine, ethylene diamine were allowed to bind onto the carbon nanotube. Subsequently, carbon nanotubes such as diethylenetriamine, triethylenetetraamine, ethylene diaamine, carbon nanotube materials having amine groups were activated using boric acid and cyanide chloride. Finally, boric acid and cyanide chloride containing carbon nanotubes were synthesized. Along with the study, FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD were used for the characterization and surface shapes of the obtained nanomaterials. TGA was used for determination of temperature stability in nano materials. Moreover, the nano materials produced were tested for their antimicrobial activities against *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa* and *Klebsiella pneumoniae* using both disc diffusion method and minimum inhibition concentration.

Keywords: Boric acid, disc diffusion method, carbon nanotube, primary amine



ÖN SÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli ve danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren Doç.Dr. Nurettin MENGEŞ'e teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum. Yine çalışmamda her zaman tecrübe ve bilgi birikimiyle kendisinden çok şey öğrendiğim ve akademik kariyerime başladığım günden beri yardımlarını esirgemeyen tezimin son aşamasına gelene kadar bana yol gösteren, yoğun iş temposunda, çok değerli vakitlerini ayırarak bana destek olan kıymetli ikinci danışmanım Prof.Dr. Mehmet Hakkı ALMA' hocama da sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bunun yanısıra tezimin SEM, TEM analizlerinin yorumlanmasında benden bilgi ve yorumlarını esirgemeyen Dr.Öğr.Üyesi Yüksel AKINAY hocama, elektrokimyasal analizlerin yürütülmesi ve yorumlanmasında emeği geçen Doç.Dr.Pınar TALAY hocama çok ama çok teşekkür ederim. Son olarak tezimin mikrobiyal çalışmalarını tek başına üstlenen Uzman Hava KURT hocamada yine teşekkür ederim. Olumlu ve yapıcı eleştirileriyle beni yönlendiren jüri üyesi değerli hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca TİK (Tez İzleme Komitesi) üyeleri Doç.Dr.Ayşegül GÜMÜŞ ve Dr.Öğr.Üyesi Meltem TAN UYGUN hocalarıma yapıcı yorumlarıyla tezime kattıklarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca en büyük desteği ve sevgiyi vererek, her zaman yanımda olan ANNEM ve BABAM 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

2021

Aybek YİĞİT



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Karbon Nano Tüp'ün (KNT) Tarihsel Gelişimi	1
1.2. KNT'nin Yapısı	2
1.3. KNT Elde Yöntemleri.....	4
1.3.1. Ark Boşaltım Yöntemi.....	4
1.3.2. Lazer Ablasyon Yöntemi	4
1.3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)	5
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	7
2.1. KNT'lerin Modifikasyonları.....	7
2.2. Karbon Bazlı Nanopartiküllerin Antimikrobiyal Aktiviteleri	25
2.3. KNT'lerin Antimikrobiyal Aktiviteleri	29
3. MATERYAL VE METOT	38
3.1. Materyal	38
3.2. Metot	38
3.2.1. KNT-COOH yüzeyinin tiyonil klorür ile modifikasyonu	38
3.2.1.1. FT-IR	40
3.3. Amin Gruplarının KNT-COCl ile Etkileştirilmesi	41
3.3.1. 35'Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon.....	41
3.3.1.1. 36'Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon	42
3.3.2. 37'Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon.....	44
3.3.2.1. 38'Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon	45
3.3.3. 39'Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon.....	46

	Sayfa
3.3.3.1. 40’Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon	47
3.3.4. 43’nolu molekülün eldesine ait modifikasyon.....	49
3.3.5. 46’Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon.....	53
3.3.6. 49’Nolu molekülünün eldesine ait modifikasyon.....	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
4.1.Fonsiyonlaştırılmış Karbon Nano Tüplerin TGA-DTA Analizlerinin Yorumlanması	59
4.1.1.TGA (Termogravimetrik Analiz)	59
4.1.2. 36’Nolu molekül için TGA-DTA analizi	59
4.1.3. 38’ Nolu molekül için TGA-DTA analizi.....	63
4.1.4. 40’Nolu molekül için TGA-DTA analizi	66
4.1.5. 43’Nolu molekül için TGA-DTA analizi	68
4.1.6. 46’Nolu molekül için TGA-DTA analizi	70
4.1.7. 49’Nolu moleküller için TGA-DTA analizi	72
4.2. Yüzeyi Modifiye Edilmiş Karbon Nano Tüplerin XPS Analizlerinin Yorumlanması.....	74
4.2.1. 36’Nolu molekül İçin XPS analizi.....	74
4.2.1.1.C1s Bölgesinde yapılan XPS taraması.....	74
4.2.1.2.N1s Bölgesinde yapılan XPS taraması.....	77
4.2.1.3.O1s Bölgesinde yapılan XPS taraması.....	79
4.2.1.4.B1s bölgesinde yapılan XPS taraması	80
4.2.2. 38’Nolu molekül için XPS analizi	82
4.2.2.1.C1s bölgesinde yapılan XPS taraması	82
4.2.2.2.N1s bölgesinde yapılan XPS taraması	84
4.2.2.3.O1s bölgesinde yapılan XPS taraması	85
4.2.2.4.B1s Bölgesinde yapılan XPS taraması.....	86
4.2.3. 40’Nolu molekül için XPS analizi.....	87
4.2.3.1.C1s Bölgesinde yapılan XPS taraması.....	87
4.2.3.2.N1s bölgesinde yapılan XPS taraması	89
4.2.3.3.O1s bölgesinde yapılan XPS taraması	90

4.2.3.4.B1s bölgesinde yapılan XPS taraması	91
4.2.4. 43’Nolu molekül için XPS analizi	92
4.2.4.1.C1s bölgesinde yapılan XPS taraması	92
4.2.4.2.N1s bölgesinde yapılan XPS taraması	94
4.2.4.3.O1s bölgesinde yapılan XPS taraması	95
4.2.4.4.B1s bölgesinde yapılan XPS taraması	96
4.2.5. 46’Nolu molekül için XPS analizi	97
4.2.5.1.C1s bölgesinde yapılan XPS taraması	97
4.2.5.2.N1s bölgesinde yapılan XPS taraması	100
4.2.5.3.O1s bölgesinde yapılan XPS taraması	101
4.2.5.4.B1s bölgesinde yapılan XPS taraması	101
4.2.6. 49’Nolu molekül için XPS analizi	102
4.2.6.1.C1s bölgesinde yapılan XPS taraması	102
4.2.6.2.N1s bölgesinde yapılan XPS taraması	104
4.2.6.3.O1s bölgesinde yapılan XPS taraması	105
4.2.6.4.B1s bölgesinde yapılan XPS taraması	106
4.3. Amin-Borik Asit İle Modifiye Edilmiş Karbon Nano Tüplerin Sem Analizlerinin Yorumlanması.....	107
4.3.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	107
4.3.1.1. 35, 36, 43’e moleküle ait SEM yorumları.....	107
4.3.1.2. 37, 38, 46’nolu moleküllerine ait SEM yorumları	109
4.3.1.3. 39, 40, 49’nolu moleküle ait SEM yorumları	111
4.4. Amin-Borik Asit İle Modifiye Edilmiş Karbon Nano Tüplerin Tem Analizlerinin Yorumlanması.....	114
4.4.1. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu).....	114
4.4.1.1. KNT-COOH, KNT-COCl’ye ait TEM yorumları.....	114
4.4.1.2. 35, 36, 43’Nolu moleküllere ait TEM yorumları	117
4.4.1.3. 37, 38, 46’Nolu molekülüne ait TEM yorumları	119
4.4.1.4. 39, 40, 49’Nolu molekülüne ait TEM yorumları	120
4.5. XRD (X-Işını Difraktometresi).....	122

4.5.1. KNT-COCl, 36, 38, 40’Nolu moleküllerine ait XRD yorumları.....	122
4.5.2. 43, 46, 49’nolu moleküllerine ait XRD yorumları	126
4.6. Biyolojik Aktivite Çalışmaları.....	128
4.6.1. Antimikrobiyal aktivite.....	128
4.6.2. Antimikrobiyal aktivite belirleme yöntemi	129
4.6.3. Disk difüzyon yöntemi	129
4.6.4. Materyal ve metot	130
4.6.4.1. Mikroorganizmalar.....	130
4.6.4.2. Çalışma kültürleri ve besiyerleri	130
4.6.4.3. Disk difüzyon yöntemi ile antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesi	131
4.6.4.4. Antimikrobiyal aktivite analizi	132
4.6.5. Amin ve Borik asit modifiye edilmiş karbon nano tüplerin Antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi	132
4.6.5.1. Kontrol gruplarının antimikrobiyal aktiviteleri.....	132
4.6.5.2. Standart antibiyotik diskler	133
4.6.5.3. 36’Nolu molekül için antimikrobiyal aktivite analizi	133
4.6.5.4. 40’Nolu molekül için antimikrobiyal aktivite analizi	135
4.6.5.5. 43’Nolu molekül için antimikrobiyal aktivite analizi	136
4.6.5.6. 46 Molekül için Antimikrobiyal Aktivite Analizi.....	138
4.7. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ve Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Karakterizasyon.....	140
4.7.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	140
4.7.2. Dönüşümlü voltametri (CV)	140
4.7.3. Materyal ve Metot.....	141
4.7.4. Elektrotun modifiye edilmesi	141
4.7.5. Modifiye edilen elektrotun elektrokimyasal karakterizasyonu.....	142
4.7.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları	144
4.7.7. 40/GC elektrotun dopamine karşı elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi	146
4.7.7.1. Dopamin.....	146

	Sayfa
5. SONUÇ.....	154
KAYNAKLAR.....	161
ÖZGEÇMİŞ.....	191





ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Karbon nanotüpler üzerine yayınlanmış çalışmalar (2013-2018) (Kasem ve ark.,2019).	36
Çizelge 4.1. Antibiyotik disklerin Gr pozitif ve Gr negatif mikroorganizmalarına karşı gösterdiği antimikrobiyal aktivitesine ait zon alanlarının boyutları	133
Çizelge 4.2. 36'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktivitelere ait zonların çapı.	134
Çizelge 4.3 40'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktivitelere ait zonların çapları.	136
Çizelge 4.4. 43'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktivitelere ait zonların çapları.	137
Çizelge 4.5. 46'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktivitelere ait zonların çapları.	138
Çizelge 4.6. İdrarda dopamin için gerçek örnek çalışma. İyileşme ve bağımlılık sonuçları.	153
Çizelge 5.1.43'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktivitelere ait zonların çapları.	160



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Farklı geometriden meydana gelmiş üç katmandan oluşan çok duvarlı KNT yapısı (Burghard ve Balasubramanian, 2005).	2
Şekil 1.2. Dönme açılarına bağlı KNT çeşitleri. (A) Kiral vektörün açı ve birim vektörleri, (B) Koltuk, (C) zikzak ve (D) kiral KNT (Hirsch ve Vostrowsky, 2007).	3
Şekil 1.3. KNT üretimi için kullanılan ark boşaltım odaları (Dinç, 2019).	4
Şekil 1.4. KNT üretiminde kullanılan lazer ablasyon yöntemine ait bir şema gösterimi (Dinç, 2019).	5
Şekil 1.5. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile KNT üretme sistemi (Dinç, 2019).	6
Şekil 2.1. Nanotüplerin termal oksidasyon yoluyla kimyasal modifikasyonu ve ardından karboksil gruplarının önce amitleştirilmesi daha sonra esterleştirilmesinin şematize gösterimi (Katz ve Willner, 2004).	10
Şekil 2.2. Tek duvarlı KNT'nin yan yüzeylerine yapılan alkilleme (Liang ve ark., 2004).	11
Şekil 2.3. KNT'nin doğrudan basit yolla florlanması şematik gösterimi (Khabashesku ve Pulikkathara, 2006).	13
Şekil 2.4. Organik açıl peroksitlerle modifiye edilen KNT'nin şematik gösterimi (Peng ve ark., 2003).	14
Şekil 2.5. Diaminlerle reaksiyona giren KNT'nin modifikasyonun şematik gösterimi (Khabashesku ve ark., 2002).	15
Şekil 2.6. Floro nano tüplerin amino alkol ve tiyoller ile reaksiyonun şematik gösterimi.	16
Şekil 2.7. Tek duvarlı KNT'nin açık uçlarında karboksilik asit grubunun bir amino grubuna dönüşümü için reaksiyon yolları: A) Hofmann karboksilik asit amidin yeniden düzenlenmesiyle; B) Karboksilik asit klorürün sodyum azit ile Curtius reaksiyonu yoluyla (Grom)	17
Şekil 2.8. Saf çok duvarlı KNT'nin asit ve amin grubu ile fonksiyonlaştırılması (Zhao ve ark., 2013).	20
Şekil 2.9. PA-g-PAG'nin çok duvarlı KNT yüzeyine modifiyesine ait şematik gösterimi (Liu ve ark., 2006).	21
Şekil 2.10. KNT'nin asit ve DDA, 3-APTES ile fonksiyonlaştırılması (Ngo ve ark., 2013).	22
Şekil 2.11. Modifiye edilmiş karboksilat içeren çok duvarlı KNT'lerin sentez yöntemi (Azizian ve ark., 2010).	23
Şekil 2.12. KNT'nin Burkholderia Cepacia Lipaz, demir, tiyonül klörür ile modifikasyon gösterimi (Fan ve ark., 2017).	24

Şekil	Sayfa
Şekil 2.13. Çok duvarlı KNT yüzeyinin Ag ve Cu ile modifikasyonuna ait şematik gösterimi (Mohan ve ark., 2011).....	28
Şekil 2.14. KNT'lerin antimikrobiyal aktivitesine ait bir mekanizma (Dong ve ark., 2012).....	30
Şekil 2.15. Bu basit ve etkili mekanizma, primer amin grupları içeren moleküller ile KNT fonksiyonlaştırılmasının şematize edilmiş hali (Amiri ve ark., 2012).	32
Şekil 2.16. Çok duvarlı KNT'nin Argine ve Lizin aminoasitlerle modifiye şeması (Zardini ve ark., 2012).	34
Şekil 2.17. KNT ortamında pirolün gümüş nitrat ile oksidatif polimerizasyonu (Salam ve ark., 2017a, 2017b).	35
Şekil 3.1. Karboksilik asit ucu içeren çok duvarlı KNT'nin yüzeyinin açıl klorürlenmesine ait şematik gösterimi.	40
Şekil 3.2. Karboksilik asit ucu bulunduran KNT'ye ait FT-IR spektrumuna ait görüntü.	41
Şekil 3.3.KNT-COCl ₂ 'ye ait FT-IR spektrumuna ait görüntüsü.	41
Şekil 3.4. Açillenmiş çok duvarlı KNT'nin ucunun Dietilen Triamin gruplarıyla fonksiyonlanmasına ait şematik gösterimi.	42
Şekil 3.5. Dietilen Triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna borik asit fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.	43
Şekil 3.6. Dietilen Triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna borik asit fonksiyonlanmasına ait FT-IR spektrum görüntüsü.	43
Şekil 3.7. Açillenmiş çok duvarlı KNT'nin ucunun Trietilen Tetraamin gruplarıyla fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.	45
Şekil 3.8. Trietilen Tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna borik asit fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.	45
Şekil 3.9. Trietilen Tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna borik asit fonksiyonlanmasına ait FT-IR spektrum görüntüsü.	46
Şekil 3.10. Açillenmiş çok duvarlı KNT'nin ucunun Etilen Diamin gruplarıyla fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.	47
Şekil 3.11. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna borik asit fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.	48
Şekil 3.12. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna borik asit fonksiyonlanmasına ait FT-IR spektrum görüntüsü.	48
Şekil 3.13. Dietilen Triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.	50

Şekil**Sayfa**

Şekil 3.14. Dietilen Triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.....	50
Şekil 3.15. Dietilen Triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.	51
Şekil 3.16. Dietilen Triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait FT-IR spektrum görüntüsü.	52
Şekil 3.17. Trietilen Tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.	54
Şekil 3.18. Trietilen Tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.	54
Şekil 3.19. Trietilen Tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.	55
Şekil 3.20. Trietilen Tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait FT-IR spektrum görüntüsü.	55
Şekil 3.21. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna Siyanurik klorürfonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.....	57
Şekil 3.22. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.	58
Şekil 3.23. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.	58
Şekil 3.24. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait FT-IR spektrum görüntüsü.	59
Şekil 4.1. Dietilen triamin fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT'nin yüzeyine yapılan borik asit modifiyesine ait TGA-DTA eğrileri.	63
Şekil 4.2. Trietilen tetraamin fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT'nin yüzeyine yapılan borik asit modifiyesine ait TGA-DTA eğrileri.	65
Şekil 4.3. Etilen diamin fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT'nin yüzeyine yapılan borik asit modifiyesine ait TGA-DTA eğrileri.	67

Şekil 4.4. Dietilen triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait TGA-DTA eğrileri.	69
Şekil 4.5. Trietilen tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait TGA-DTA eğrileri.	71
Şekil 4.6. Etilen diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait TGA-DTA eğrileri.	73
Şekil 4.7. Dietilen triamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada yapılan XPS genel tarama görüntüsü.	76
Şekil 4.8. Dietilen triamin ve daha sonra borik asit ile yapılan modifiyelere ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D, E, F noktalarında elde edilen bağlanma enerjilerinin uygun bağlarla eşleştirilmesine ait görüntüler.	77
Şekil 4.9. Dietilen Triamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada N1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.	78
Şekil 4.10. Dietilen Triamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada O1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.	80
Şekil 4.11. Dietilen triamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada B1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.	81
Şekil 4.12. Trietilen tetraamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada C1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.	83
Şekil 4.13. Trietilen tetraamin ve daha sonra borik asit ile KNT yüzeyine yapılan modifiyelere ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D, E noktalarında elde edilen bağlanma enerjilerinin uygun bağlarla eşleştirilmesine ait görüntüler.	84
Şekil 4.14. Trietilen tetraamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada N1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.	83
Şekil 4.15. Trietilen tetraamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada O1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.	86

Şekil	Sayfa
Şekil 4.16. Trietilen tetraamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada B1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.....	87
Şekil 4.17. Etilen diamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada C1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.	88
Şekil 4.18. Etilen diamin ve daha sonra borik asit ile KNT yüzeyine yapılan modifiyelere ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D, E, F noktalarında elde edilen bağlanma enerjilerinin uygun bağlarla eşleştirilmesine ait görüntüler.....	89
Şekil 4.19. Etilen diamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada N1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.	90
Şekil 4.20. Etilen diamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada O1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.	91
Şekil 4.21. Etilen diamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada B1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.	92
Şekil 4.22. Dietilen triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spectrum taraması.	93
Şekil 4.23. Dietilen triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D noktalarında elde edilen bağlanma enerjileri.....	94
Şekil 4.24. Dietilen triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada N1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.	95
Şekil 4.25. Dietilen triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada O1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.	96
Şekil 4.26. Dietilen triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada B1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.	97

Şekil 4.27. Trietilen tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spektrumu taraması.....	98
Şekil 4.28. Trietilen tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spektrumu taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D noktalarında elde edilen bağlanma enerjisi.....	99
Şekil 4.29. Trietilen tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada N1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.....	100
Şekil 4.30. Trietilen tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada O1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.....	101
Şekil 4.31. Trietilen tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada B1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.....	102
Şekil 4.32. Etilen diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spektrum taraması.....	103
Şekil 4.33. Etilen diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D noktalarında elde edilen bağlanma enerjilerinin.....	104
Şekil 4.34. Etilen diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada N1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.....	105
Şekil 4.35. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada O1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.....	106
Şekil 4.36. Etilen diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada B1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.....	107
Şekil 4.37. 35, 36, 43'nolu moleküllerine ait SEM görüntüleri.....	109
Şekil 4.38. 37, 38, 46'nolu moleküllerine ait SEM görüntüleri.....	107

Şekil	Sayfa
Şekil 4.39. 39, 40, 49'nolu moleküllerine ait SEM görüntüleri.	114
Şekil 4.40. Saf ve el değmemiş KNT-COOH (a) ve modifiye edilen KNT-COCl (b)'ye ait TEM görüntüleri verilmiştir.....	116
Şekil 4.41. 35, 36 ve 43'nolu molekülüne ait TEM görüntüleri.....	118
Şekil 4.42. 37 ve 38, 46'nolu molekülüne ait TEM görüntüleri verilmiştir.	120
Şekil 4.43. AN3 ve AN3.1, AN3.4'te ait TEM görüntüleri verilmiştir.	122
Şekil 4.44. KNT-COCl, AN1.1(36), AN2.1(38), AN3.1(40) moleküllerine ait XRD spektrumları.	126
Şekil 4.45. KNT-Cl, AN1.1 (36), AN2.1(38), AN3.1(40) moleküllerine ait XRD spektrumları.	128
Şekil 4.46. Sentetik maddelerin emdirilmiş diskler ve oyuklara yerleştirilmiş bakteri ekimi yapılmış besiyerlerine yerleştirilmesi.....	131
Şekil 4.47. Gentamisin, Eritromisin, Amikasin, Ampicillin ve Cloxacillin pozitif kontrol gruplarına ait Staphylococcus aureus (B20), Listeria monocytogenes (LM) karşı gösterilen antimikrobiyal aktivite zon görüntüleri.....	133
Şekil 4.48. 36'nolu molekülünün Escherichia coli mikroorganizmasına karşı verdiği antimikrobiyal aktiviteye ait zonların petri kabında gösterimi. ...	135
Şekil 4.49. 43'nolu molekülünün Escherichia coli mikroorganizmasına karşı verdiği antimikrobiyal aktiviteye ait zonların petri kabının kapağı kapalı iken ve açık iken gösterimi. Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Şekil 4.50. 100 mV s ⁻¹ tarama hızında, 5 mM hekzasiyanoferrat ([Fe (CN)6]3 ⁻ /4 ⁻) varlığında ve 0.2 M KCl'de GC (cam elektrota) elektrota ait voltammogram.....	143
Şekil 4.51. 100 mV s ⁻¹ tarama hızında, 5 mM hekzasiyanoferrat ([Fe (CN)6]3 ⁻ /4 ⁻) varlığında ve 0.2 M KCl'de 39 /GC elektrota ait voltammogram.....	143
Şekil 4.52. 100 mV s ⁻¹ tarama hızında, 5 mM hekzasiyanoferrat ([Fe (CN)6]3 ⁻ /4 ⁻) varlığında ve 0.2 M KCl'de 40 /GC elektrota ait voltammogram.....	144
Şekil 4.53. 100 mV s ⁻¹ tarama hızında, 5 mM hekzasiyanoferrat ([Fe (CN)6]3 ⁻ /4 ⁻) varlığında ve 0.2 M KCl'de GC, 39/GC ve 40/GC elektrotlarının CV eğrisi gösterilmekte; (a) GC, (b) 39/GC, (c) 40/GC.	144
Şekil 4.54. El değmemiş GC'nin EIS (mavi), 39 / GC' nin EIS (koyu yeşil) ve 40/GC' nin EIS (açık yeşil) ile eşleştirilmiştir (5 mM K3[Fe(CN)6]/ K4[Fe(CN)6] varlığında 0.2 M KCl içerisinde). 0.25V potansiyelde EIS' nin çalışma frekans aralığı 100000 ile 0.1Hz a.	145

Şekil	Sayfa
Şekil 4.55. Dopamin molekülünün şematik gösterimi.	146
Şekil 4.56. 40'nolu molekülünün sentezlenmesine ait şematik gösterimi.....	147
Şekil 4.57. A-20 µg mL ⁻¹ dopaminin CV'si 0.1M fosfat tamponunda (pH 7.4); GC elektrot(siyah), 39/GC elektrot(kırmızı), 40/GC (mavi) ile eşleştirildi ve tarama hızı 100 mV s ⁻¹ , B-0.5 µg mL ⁻¹ dopaminin Kare Dalga Voltametrisesi 0.1M fosfat tamponunda (pH 7.4).	148
Şekil 4.58.Farklı tarama hızlarında fosfat tamponu pH 7,4 içinde 2,0 µg mL ⁻¹ DA CV'ler. Elektrot, 40/GC elektrodu. Tarama hızlarının logaritmasına karşı tepe akımı logaritmasının grafiğini gösterir.....	149
Şekil 4.59. A- Farklı pH değerlerinde 0.1 M Britton-Robinson tampon solüsyonunda 0.5 µgmL ⁻¹ DA için kare dalga voltamogramlar B- 0.1M Britton-Robinson ve fosfat tamponunda 0.5 µgmL ⁻¹ DA için kare dalga voltamogramlar farklı pH değerlerinde çözeltiler.	150
Şekil 4.60. 40/ GC elektrotunda DA'nın önerilen oksidasyon mekanizması	151
Şekil 4.61. Farklı DA konsantrasyonlarında 40/GC elektrodu kullanılarak elde edilen 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki (pH 7.4) Kare Dalga voltamogramları: 1.05×10^{-7} - 1.60×10^{-6} M.....	152
Şekil 4.62. pH 7.4'te fosfat tampon çözeltisi içinde dopamin ve ürik asidin Kare Dalga Voltomogramı.	153
Şekil 5.1. Çalışma kapsamında sentezlenen 36, 38, 40, 43, 46 ve 49 nolu moleküllere ait şematik gösterim.....	158
Şekil 5.2. Etilen diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna etilen diamin ve borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spektrum taraması.	158
Şekil 5.3. KNT'nin ucuna yapılan modifikasyonlarla elde edilen KNT-COCl, 39, 40 moleküllerine ait TGA-DTA eğrisi.	159
Şekil 5.4. Antibiyotik disklerin Gr pozitif ve Gr negatif mikroorganizmalarına karşı gösterdiği antimikrobiyal aktivitesine ait zon alanlarının boyutlarının grafiksel gösterimi.....	161
Şekil 5.5.43'nolu molekülünün K.Peumoniae mikroorganizmasına karşı verdiği antimikrobiyal aktiviteye ait zonların grafiksel gösterimi.	161
Şekil 5.6. 43'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktiviteye ait zonların grafiksel gösterimi.....	162

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
mL	Mililitre
mg	Miligram
gr	Gram
nm	Nanometre
OH	Hidroksit
mm	Milimetre
eV	Elektron volt
COOH	Karboksilik asit
SOCl₂	Tiyonül Klorür
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetil formamit
THF	Tetrahidrofuran

Kısaltmalar	Açıklama
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
KNT	Karbon Nano Tüp
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
NT	Nano Tüp
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

Kısaltmalar	Açıklama
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektrometresi
XRD	X-Işını Difraktometresi

Kısaltmalar	Açıklama
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi
UV	UltraViyole
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
AN1	KNT-Dietilen Triamin(35)
AN1.1	KNT-Dietilen Triamin-Borik Asit(36)
AN1.4	KNT-Dietilen Triamin-SiyanurikKlörür-Etilen Diamin-Borik Asit(43)
AN2	KNT- Trietilen Tetraamin(37)
AN2.1	KNT- Trietilen Tetraamin-Borik Asit(38)
AN2.4	KNT-TrietilenTetraamin-SiyanurikKlörür-EtilenDiamin-Borik Asit(46)
AN3	KNT- Etilen Diamin(39)
AN3.1	KNT- Etilen Diamin-Borik Asit(40)
AN3.4	KNT- Etilen Diamin-Siyanurik Klörür-Etilen Diamin-Borik Asit(49)
DDM	Disk Difüzyon Metodu
MİK	Minumum İnhibisyon Konsantrasyon

1. GİRİŞ

1.1. Karbon Nano Tüp'ün (KNT) Tarihsel Gelişimi

Periyodik tablonun en ilginç elementlerinden biri olan karbon, 4.grubun ilk üyesidir. Eski zamanlardan bugüne kadar karbonun; elmas, grafit, amorf karbon ve fulleren gibi allatropları bilinmektedir. Ayrıca nano elmas, cam benzeri allatroplar da keşfedilen diğer karbon allatroplarındandır (Dalila ve ark., 2014).

Karbon allatroplarının fulleren ailesinden olan; karbon nano tüp (KNT), nano tomurcuk ve nano çiçek gibi üyeleri yapay yolla sentezlenebilmekte ve birçok araştırmada kullanılmaktadırlar. Bunun yanında, 2004 yılında keşfedilen grafenin tek katmanlı petek yapısı, onu tüm karbon bazlı sistemlerin “annesini” yapar. Yapılan tüm bu keşifler, bilim dünyasını karbon ailesinin tamamlandığına inandırmıştır (Dalila ve ark., 2014).

Karbon ailesine bağılı materyaller bugün bilim ve teknolojiye önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin; amorf karbon, hidrojen amorf karbon ve elmas gibi karbonlar koruyucu tabaka giysiler (tribolojik aletler, öğütme, kesme), pas önleyici kaplama (manyetik sabit disk, güneş gözlüğü), yansıma önleyici tabaka (IR camları) ve biomedikal kaplama (stent) gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca grafit ve KNT'ler, alan emisyon göstergesinde, süper kapasitörlerde, iletken kompozitlerde kullanılmaktadır (Dalila ve ark., 2014).

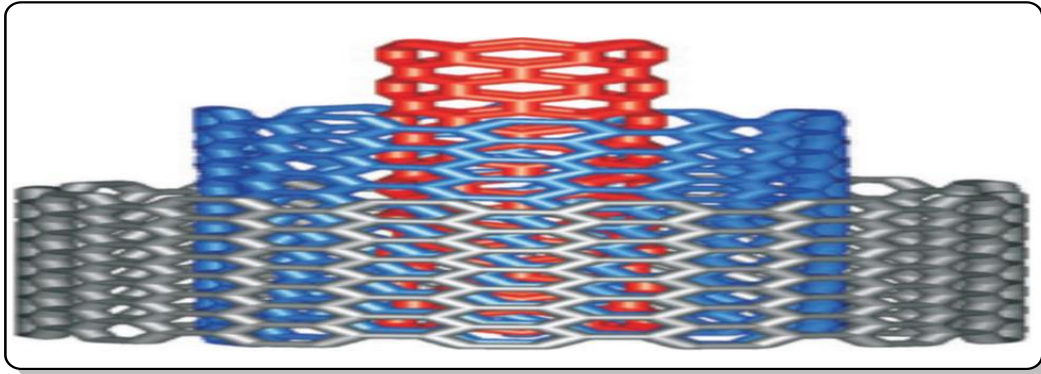
KNT, 1991 yılında Lijima tarafından rapor edilmesinden bugüne kadar nanoteknolojiye ön sıralarda yer almaktadır (Yang ve ark., 2008). KNT, grafen olarak bilinen bir atom kalınlığında grafit tabakasının bir silindir içerisine yuvarlanıp dizilmesiyle oluştuğı kabul edilir (Zhang ve ark., 2008). KNT'ler iki sınıfta gruplandırılır: tek duvarlı KNT; tek grafit tabakasının bir silindir içerisine yuvarlanmasıyla, çok duvarlı KNT; birden fazla yoğunlaştırılmış grafit tabakasının silindir içerisine yuvarlanmasıyla oluşturulmuştur (Yu ve ark., 2008).

KNT'nin tarihi Radushkevich ve Lukyanovich tarafından 56 yıl önce 1952 yılında 50 nm çapında bir tüpü keşfetmesiyle başlamıştır. Daha sonra Union Carbide Corporation şirketinde Roger Bacon 1950'nin sonlarında onları takip ederek yeni tuhaf karbondan oluşan bir kablo buldu: düz ve içi boş karbon tüpler. 1970 yılında Morinobu Endo ve çalışma arkadaşları buhar boşaltma tekniğı ile tek duvarlı KNT üretimini

gerçekleştirmişlerdir (Endo ve ark., 1997). Bu arada 1979 yılında John Abrahamson karbon-anot kullanarak ark boşaltım yöntemiyle karbon kablolarının net bir şekilde üretimini gerçekleştirmiştir. Daha sonra, 1981 yılında Sovyet bilim insanlarından bir grup çok duvarlı KNT'yi CO₂ termokatalitik parçalamayla başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. 1990 yılında Kroto ve çalışma arkadaşlarının fullereni keşfinden sonra (Kroto ve ark., 1985) Sumio Iijima tarafından ark boşaltım yöntemiyle sentezlenen fullerene benzeyen iğne şekilli materyal gözlemlenmiştir. Bu iğne şekilli materyal Iijima tarafından NEC tüpleri, Iijima tüpleri veya mikro tüpler, karbon nano tüp isimleri ile adlandırılmıştır (Iijima, 1991). Dokuz yıl sonra, Tang Zhang ve Wang Ning dünyanın en dar ve insan saçından 75.000 kat daha ince 0,4 nm çapında ark boşaltım yöntemiyle bir tek duvarlı KNT üretmeyi başarmışlardır (Wang ve ark., 2000). Bugün KNT üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir (Yang ve ark., 2008; Sugime ve ark., 2009; Duesberg ve ark., 1999; Guo ve ark., 1995; Mondal ve ark., 2008; Xiao ve ark., 2007; Qin ve ark., 2000; Park ve ark., 2002; Yabe ve ark., 2004).

1.2. KNT'nin Yapısı

KNT'ler birkaç nanometre çapında silindirik şekilli olup istendiğinde boyu 20 cm'ye kadar uzatılabilen makro moleküllerdir (Zhu ve ark., 2002). Tüpün duvarları grafitin atomik düzlemelerine benzeyen bir altıgen karbon atomu kafesinden oluşur. Ayrıca tüplerin kapalı uçları fulleren benzeri bir molekülün yarısı kadardır. Genel olarak KNT'ler düzenlenmiş birden fazla yoğunlaştırılmış silindirden meydana gelmiştir (Şekil 1.1).



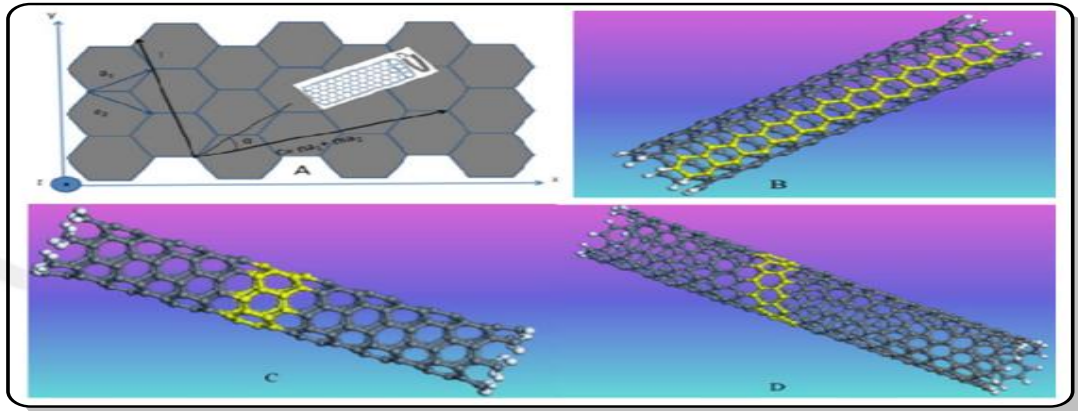
Şekil 1.1. Farklı geometriden meydana gelmiş üç katmandan oluşan çok duvarlı KNT yapısı (Burghard ve Balasubramanian, 2005).

Resimde gösterilen bazı çok duvarlı KNT'lerin çapı 100 nm'ye ulaşabilmektedir. Çok duvarlı KNT'ler; çift duvarlı ve iki tane yoğunlaştırılmış silindirden meydana gelmişken, tek duvarlı KNT'ler ise en basit geometriye sahip olup çapları 0.4 nm den 3 nm ye kadar ulaşabilmektedir. Tek duvarlı KNT'ler bir grafen tabakasının yuvarlanmasıyla oluşturulmuştur (Burghard ve Balasubramanian, 2005). Karbon örgüsünün tüp-boru yapısı oluşurken, farklı dönme açılarına sahip olmalarıyla koltuk, zikzak ve kiral yapıları KNT'ler elde edilebilir (Şekil 1.2). Kiral vektör, $C \rightarrow$, dönme açısındaki değişimleri anlatmak için kullanılır ve latis örgünün sarmal yapısını gösterir. T latis vektörü, a_1 ve a_2 kiral vektörün birim vektörleri, α dönme açısı ve kiral vektör

$C \rightarrow = na_1 + ma_2$ olmak üzere; m ve α sıfır ise koltuk yapıda, n ve m birbirine eşit ve $=30^\circ$ ise koltuk ve $0 < |\alpha| < 30^\circ$ ise kiral yapıdadır. Ayrıca “n ve m” sayıları KNT'lerin yapısal özelliklerini ifade ederken denklem " Eş.1" kullanılarak, bu tam sayılardan KNT'lerin yarıçapları hesaplanabilmektedir.

$$d_t = a_{cc} \sqrt{3} \frac{\sqrt{m^2 + m.n + n^2}}{\pi} \quad (1)$$

“ a_{cc} ” karbon-karbon arasındaki bağın uzunluğunu ifade eder ve bu değer 0,142 nm olarak bilinir. n-m farkı 3'e tam bölünüyorsa iletken KNT, tam bölünmüyorsa yarı iletken KNT yapıyı ifade etmektedir (Hirsch ve Vostrowsky, 2007).

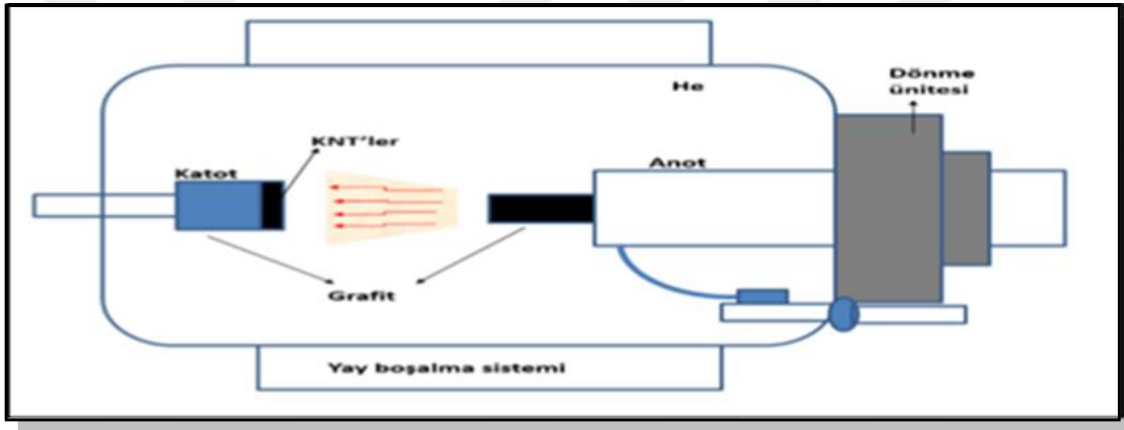


Şekil 1.2. Dönme açılarına bağlı KNT çeşitleri. (A) Kiral vektörün açı ve birim vektörleri, (B) Koltuk, (C) zikzak ve (D) kiral KNT (Hirsch ve Vostrowsky, 2007).

1.3. KNT Elde Yöntemleri

1.3.1. Ark Boşaltım Yöntemi

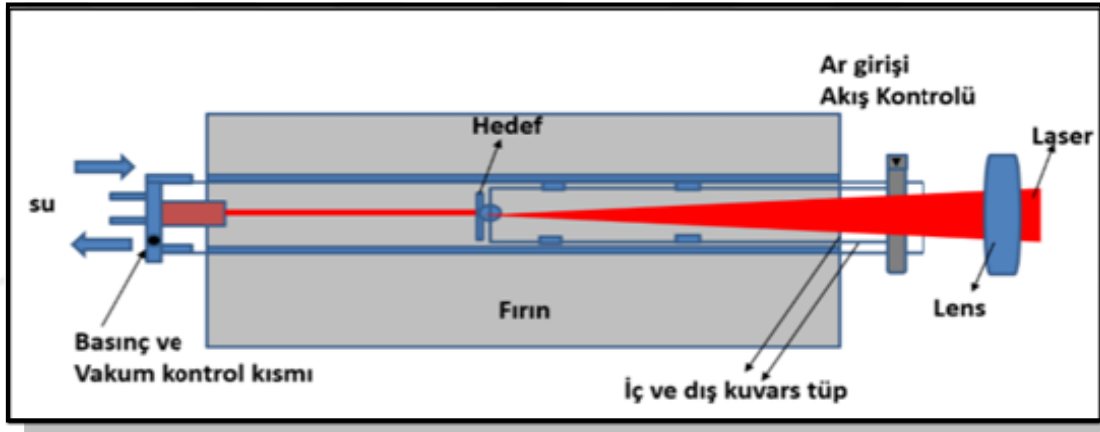
Ark boşaltım yöntemi, KNT üretiminde bilinen en eski yöntemdir (Feller ve ark., 2002). Lijima tarafından 1991 yılında NEC Temel Araştırma Laboratuvarlarında yeni tür karbon yapısını içeren iğne benzeri tüpler sentezlenmiştir. Bu yöntemle fullerene benzer sentezi de gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen iğnelerin çapı 4 nm den 30 nm ye kadar değişir ve uzunluğu da 1 mm uzunluğuna ulaşabilmektedir (Lijima, 1991) (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. KNT üretimi için kullanılan ark boşaltım odaları (Dinç, 2019).

1.3.2. Lazer Ablasyon Yöntemi

Lazer ablasyon yönteminde helyum gibi inert bir gazın bulunduğu yüksek ısıklı reaktör içerisinde darbeli bir lazer grafit hedefine çarparak grafiti buharlaştırır. Böylelikle buharlaştırılmış karbon yoğunlaştıkça nanotüpler reaktörün daha soğuk yüzeylerinde büyüyüp gelişirler. Su soğutmalı yüzey dahası çok pratik şekilde nano tüp toplayan bir sisteme de sahiptir (Nasri,2015; Chrzanowska ve ark.,2015; Guo,1995) (Şekil 1.4).

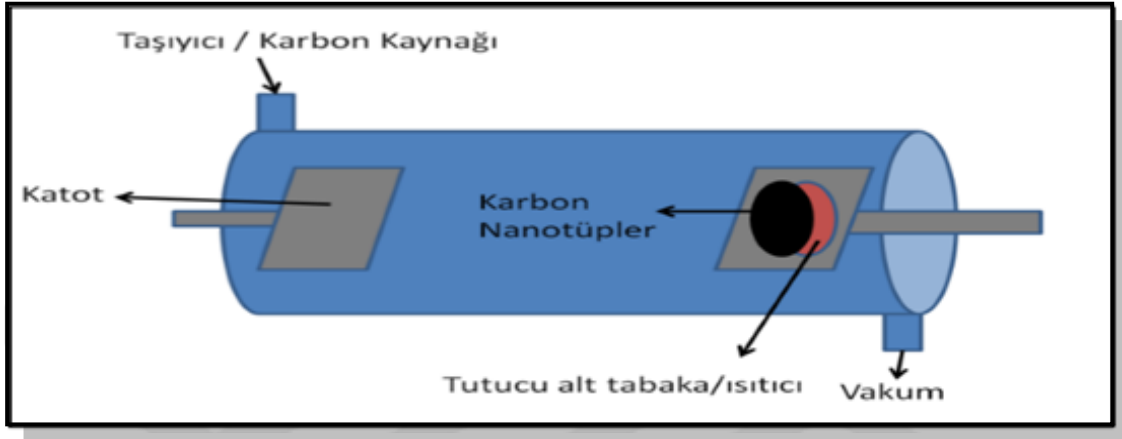


Şekil 1.4. KNT üretiminde kullanılan lazer ablasyon yöntemine ait bir şema gösterimi (Dinç, 2019).

Bu yöntemde elde edilen tüplerin çapı 10 -20 nm ve uzunluğu da 100 mikron veya daha fazla olan mat formundadır. Sıcaklık değişkeni, katalizör bileşimi ve diğer işlem parametreleri ile KNT'nin ortalama çapı ve uzunluğu değişebilir (Nasri,2015).

1.3.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, 1996 yılında ortaya çıkmış geniş ölçekte KNT üretimine olanak sağlamıştır. Bu yöntemde üretilen tüpün substrat yüzeyinde büyüme yönü ve geniş çapta karakteristik özellikleri kontrol edilebilmektedir. Genellikle substrat silikon olmakta ancak bazen cam veya alüminyum da olabilmektedir (Sharma ve ark., 2015; Kouklin, 2004) (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile KNT üretme sistemi (Dinç, 2019).

2.KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1.KNT'lerin Modifikasyonlari

KNT'ler; yüksek sertlik, çekmeye karşı dayanımı ve esneklik gibi benzersiz mekanik özelliklere sahip olmasının yanı sıra çaplarına, sarmallıklarına bağlı olarak metalik, yarı metalik veya yalıtkan özellik kazanabilmektedirler. Bu olağanüstü özelliklerin bileşimi süper polimer kompozitlerin, liflerin, nano elektronik cihazların ve sensörlerin tasarımı gibi sayısız uygulama için nano tüpleri ilgi çekici adaylar haline getirmektedir (Endo ve ark., 1993; Dresselhaus ve ark., 1996). Ayrıca çok büyük bir ilgi de nano tüplerin medikal ve biyolojik uygulamalarına gösterilmiştir (Pantarotto ve ark., 2003; Khabashesku ve ark., 2005). Bu ilgi nano tüpün silindirik yüzey morfolojisi ile açıklanmaktadır. Ayrıca, silindirik yüzey morfolojisine bağlı olarak canlı ortamlarda kafes açıklığıyla KNT'ye kararlılık kazandırmaktadır.

KNT'ler kendi başına bir toplanma eğilimine girebilmektedir. Bu toplanma eğiliminde yüzlerce nano tüp Van der waals çekim güçleriyle bir arada tutulmaktadır. Birçok uygulama alanı için bu toplanma eğilimi sonucu oluşan demetlerden bireysel nano tüplerin ayrılması gerekmektedir. Bu problemi aşmak için nano tüplere kovalent (Khabashesku, 2002; 2004; 2005; Bahr ve ark., 2002) veya kovalent olmayan (Vigolo ve ark., 2000; Chen ve ark., 2001; O'Connell ve ark., 2001; Star ve ark., 2001) modifikasyonlar uygulanmaktadır. Kovalent olmayan modifikasyonlar nano tüp yüzeyinde molekülün ve polimerin fiziksel adsorpsiyonuna bağlıdır. Kovalent modifikasyonlar ise nano tüpün yan duvarlarına veya tüpün bitimine çeşitli fonksiyonel grupların kovalent bağlarla bağlanmasıdır. Çözünürlüğünü ve ulaşılabilirliğinin artırmanın yanında kovalent modifikasyonlar buna ek olarak yapısal, elektronik özelliklerinin değiştirilmesini ve yeni tür nano materyale bağlı yararlı özelliklerin eldesini de sağlar. Bunun yanında nanotüp uçlarının kimyasal işlevleştirilmeleri nanotüp elektronik yapısında sadece lokalize bir dönüşümü sağlar ama bu malzemelerin kümeleşme, yığın, toplanma gibi özelliklerini değiştirmez.

Tek duvarlı nano tüplerde grafenin sahip olduğu poli-aromatik yapının yüksek kararlılığı ve nanotüp duvarlarının daha reaktif olan fullerenlerden çok daha düşük bükülmeye sahip olması (Dresselhaus ve ark., 1996) ve tübüler çerçevede grafen duvarlarına bağlı fonksiyonel grupların sayısı ve büyüklüğü kimyacıların karşılaştıkları

problemlerdendir. Dahası, boru şeklindeki yapıyı korumak için fonksiyonel grupların grafen duvarlarına zarar vermeden bağlanma zorunluluğu ile birlikte karşılaşılan zorluk miktarı da artmaktadır. Bu yüzden, uygun reaktif seçimleri ve deney koşulları belirleyici hale gelmektedir.

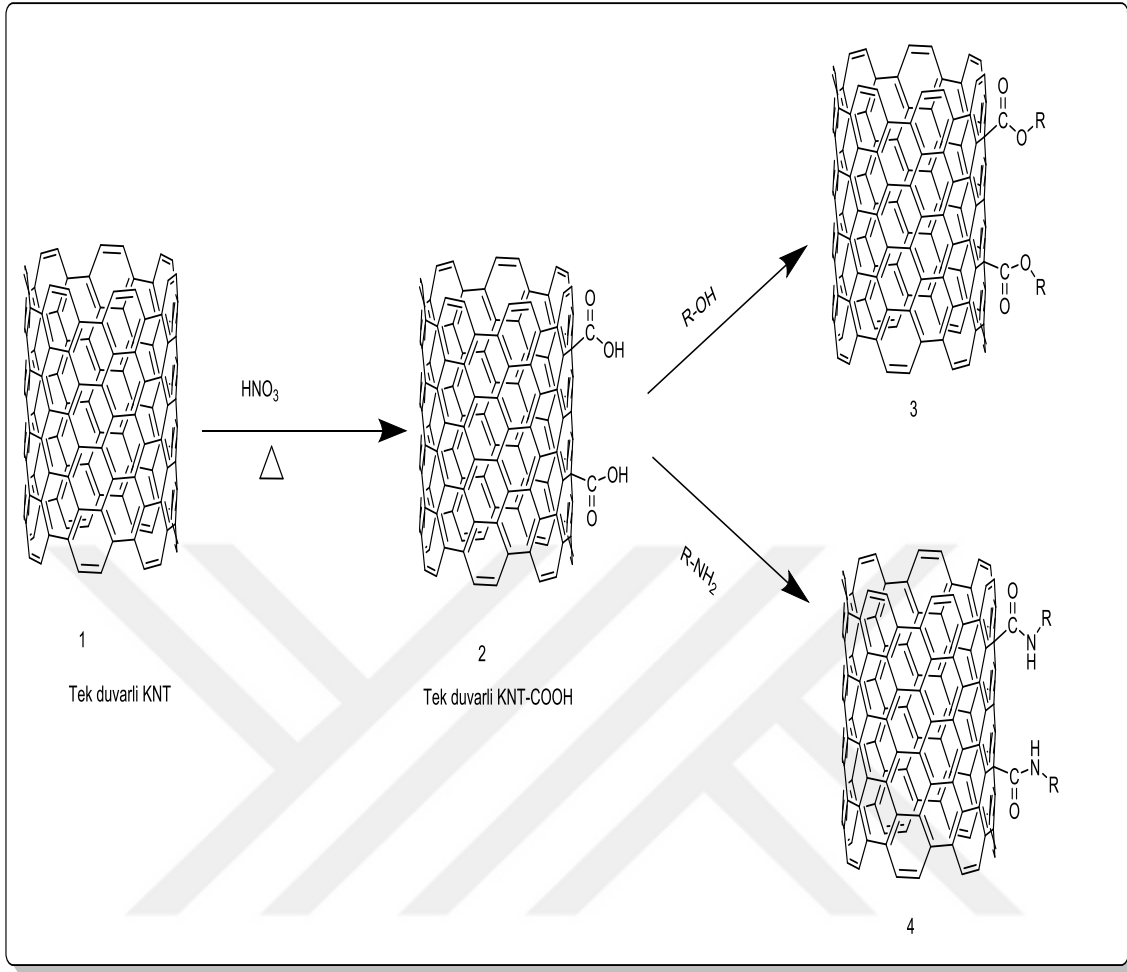
Bütün karbon atomlarına bağlı sp^2 'ler KNT'nin pürüzsüz iskeletine inşa edilir. Bunun sonucu olarak da önemli katılma reaksiyonları daha da kolaylaşır. Karbon atomlarının geniş bir bölümü hibritleşme reaksiyonlarıyla sp^3 hibritine dönüşür ve nano tüp özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelirken ayrıca yan yüzey modifikasyonu ile yüzey girintili çıkıntılı bir hal alır.

Saflaştırma uygulamaları oksidasyon işlemlerini kapsayan uygulamalardır; bu yüzden, KNT'lerin farklı oksidanlara karşı kararlılığı ve reaktivitesi hakkında detaylı çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda; oksijen, hava ve karbondioksit ile 700°C ' de yapılan oksidasyon işlemlerinde çok duvarlı KNT'nin kapağı açılır. Havada ya da oksijende meydana gelen oksidasyon da tüp kapaklarının etrafa dağılması ve tüplerin inceltilmesi, kapak bölgelerinden başlayarak dış katmanların katman katman soyulması yoluyla tüplerin inceltilmesine neden olur. Karbondioksit burada, sınırlı silindirik tabakalarını açığa çıkaran tüpün kapağını aşındıran hafif bir ajan olarak reaksiyona girer (Tsang ve ark., 1993). Diğer taraftan, Pb_3O_4 ile çok duvarlı KNT'lerin inert bir atmosferde ısıtılması kapakların daha düşük bir sıcaklıkta ($\sim 400^\circ\text{C}$) açılmasına neden olur (Ajayan ve ark., 1993).

Tek duvarlı KNT'lerin HNO_3 ya da H_2SO_4/HNO_3 ve H_2SO_4/H_2O_2 karışımları (Liu ve ark., 1998; Rinzler ve ark., 1998) içerisinde ultrasonlama yoluyla yapılan oksitleme işlemleri sayesinde uzunlukları 100 nm den 1 micronsa kadar uzatılabilir ya da kısaltılabilir. Bunun yanı sıra IR ve ^{13}C NMR (Chen ve ark., 2001) çalışmalarına göre, ağırlıklı olarak nanotüp açık uçlarında karboksil grupları ve diğer okso-fonksiyonların üretilbileceği belirtilmiştir. Yapılan çalışma ayrıca kısa KNT'lerin oksitlenmesinin uzun KNT'lerin oksitlenmesinden daha hızlı olduğunu göstermiştir (Zhou ve ark., 2001; Rao ve ark., 2001). Bununla birlikte ozon ile yapılan oksidasyon çalışmalarında daha küçük çaptaki nano tüplerin reaksiyon aktivitesinin arttığı gözlemlenmiştir (Mawhinney ve ark., 2000). Tek duvarlı nano tüplerin açık uçlarında oluşturulan karboksilik asit grupları ($-\text{COOH}$), tiyonil klorür (SOCl_2) kullanılarak karşılık gelen açıl klorüre dönüştürülerek daha başka kimyasal modifikasyonlarda kullanılabilmesine olanak

sağlamıştır. Tiyonil klorür ile yapılan muameleyle elde edilen tek duvarlı KNT'ler daha sonra elde edilen KNT-COCl'nin $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ ile yapılan işlemler sonucunda nano tüp ucunun alkanetiyole bir amid bağı vermesine neden olmuştur. Serbest tiyol ucunun oluşumu, daha sonra ki çalışmada nano tüpün ucunun 10 nm çapındaki koloidal altın parçacıklarına bağlanması AFM (atomik kuvvet mikroskobu) (Liu ve ark., 1998) görüntülenmesiyle doğrulanmıştır. Türevlenmiş veya türevlenebilir tek duvarlı KNT-Tiol benzerleri üzerine normal bir şekilde yerleştirilmiş altın substratlar yüzey emisyon cihazları gibi cihaz uygulamalarında yarar sağlamıştır (Liu ve ark., 2000).

Oksidatif olarak eklenen (-COOH) karboksil grupları, amid ve ester bağlarının oluşmasıyla moleküllerin kovalent bağlanmasına olanak sağladıklarından, başka modifikasyonlar için faydalı bölgelerin oluşmasına olanak sağlamışlardır (Şekil 2.1). Bu yöntemle nano tüpler ayrıca, çok amaçlı fonksiyonel grupların (örneğin diaminler) daha çok bağlayıcı olarak kullanıldığı çeşitli fonksiyonel kısımların oluşmasına olanak sağlayabilmektedir (Katz ve Willner, 2004).



Şekil 2.1. Nanotüplerin termal oksidasyon yoluyla kimyasal modifikasyonu ve ardından karboksil gruplarının önce amitleştirilmesi daha sonra esterleştirilmesinin şematize gösterimi (Katz ve Willner, 2004).

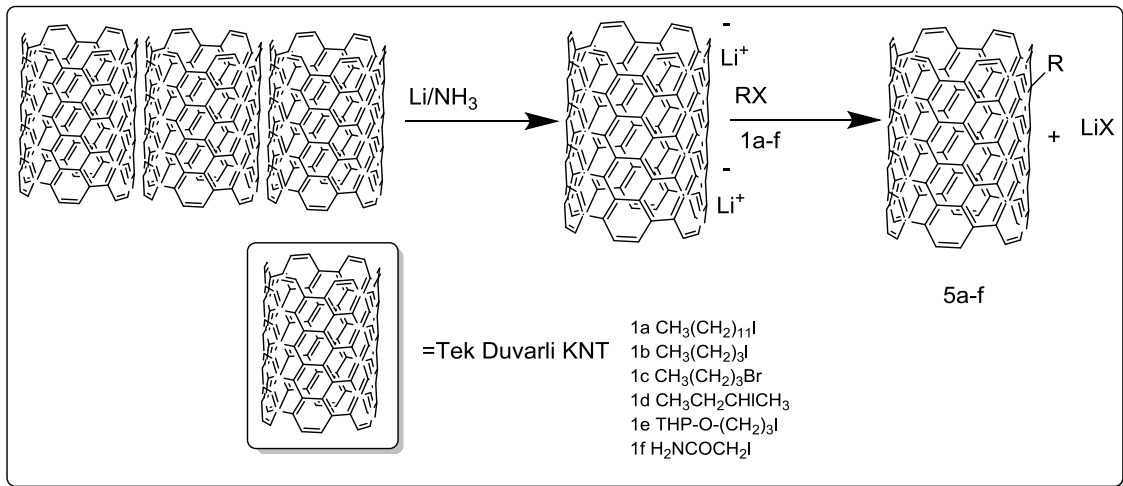
Karboksil gruplarının başka bir ilginç uygulamasıda, nano tüpün uçlarında nanotüp halkalarının ulaşılabilir olduğu bir anhidrid oluşumudur (Sano ve ark., 2001).

Diğer bir modifikasyon çalışmasında da hidrojenlenmiş KNT'ler (H-KNT'ler); saflaştırılmış KNT'lerin, sıvı amonyakta Li (Lityum) ve metanol kullanılarak bir indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır (Pekker ve ark., 2001). Çok duvarlı KNT'ler ve lazer ablasyon yöntemiyle grafitlerden (L-Tek duvarlı KNT'ler) üretilen tek duvarlı KNT'ler (Mawhinney ve ark., 2000; Zhou ve ark., 2001) yüksek sıcaklıkta uygun C_{11}H bileşimi ile hidrojenlenmiş ve bu yapılan modifikasyonlar TG-MS (Termogravimetrik Kütle Spektroskopisi) cihazıyla görüntülenmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen H-KNT'ler (Hidrojenli Nano tüpler) 400°C 'ye kadar ısıtıldığında termal olarak kararlı

olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda az miktarda metan gazı ve değişmiş H oluşumu gözlemlenmiş ve 500°C’de ise verim en üst seviyeye çıkmış ayrıca hidrojenlemiş örneklerde bulunan C-H arasındaki kovalent bağda bu durumu kesin olarak kanıtlanmıştır. Bu deneysel verilere dayanarak ayrıca, H-NT’lerde C-H bağlarının alifatik ve aromatik hidrokarbonlardakinden daha zayıf olduğu, ancak hidroaromatik bileşiklerdeki C-H bağlarının termal kararlılığı ile karşılaştırılabileceği öne sürülmüştür. DFT (Yoğunlaştırılmış Fonksiyonel Teori) ile yapılan teorik hesaplamada tek duvarlı KNT’lerdeki C-H arasındaki bağ enerjisinin metan gazınıninkinden oldukça düşük olduğu ve bunun yanı sıra H depolama kapasitesinin maksimum ağırlığa (%14) ulaşabileceği ve KNT’nin bu seviyeye ulaştığı belirtilmiştir (Lee ve Lee, 2000).

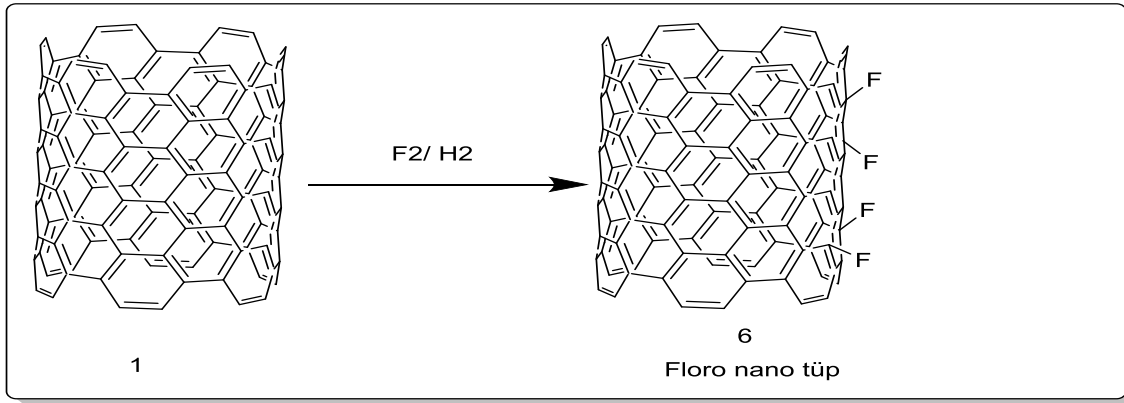
Diğer bir modifikasyon işleminde ise tek duvarlı KNT’lerin sıvı amonyak ortamında, lityum ve alkil halojenürler kullanılarak indirgenme alkilasyonunda, ortak organik çözücülerde çözünebilen yan duvarları fonksiyonelleştirilmiş nanotüpler elde edilebilmesidir.

Liang ve ark. (2004), çeşitli organik çözücülerde yan duvarları alkil halojenürlerle işlevleştirmiş ve bu sayede çözünürlüğü daha artırılmış tek duvarlı KNT’ler elde etmişlerdir. Yapılan fonksiyonlaştırma işlemi AFM (Atomik kuvvet mikroskobu), TEM ve daha sonra ise GC-MS cihazları ile görüntülenmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Tek duvarlı KNT’nin yan yüzeylerine yapılan alkilleme (Liang ve ark., 2004).

Tek duvarlı KNT'lerin basit bir yöntemle flor atomlarıyla doğrudan florlanmasıyla yeni nano ölçekli floro karbon materyal ailesini temsil eden yan duvarları florlanmış KNT'lerin (floronanotüpler) (Şekil 2.3) ortaya çıkması sağlanmıştır. Tek duvarlı nano tüplerin (Thess ve ark., 1996; Rinzler ve ark., 1998) yüksek basınçlı CO (HiPco-Tek duvarlı KNT'ler) parçalaması yöntemiyle elde edilmesinden sonra bu tüplerin florlanmasıyla yan duvarları florlanmış (floro-nano) tüpler sentezlenmiştir (Guo ve ark., 1995; Bronikowski ve ark., 2001). Tüp yapısı bozulmadan reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon zamanı, HF katalizörünün üretimi için eklenen H₂ gibi en uygun optimum koşullarda doygunluk sitokiyometresi (neredeyse C₂F) için geniş çapta çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Mickelson ve ark., 1998). Florlanma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılan HF'nin reaksiyon ortamına katılmasıyla L-Tek duvarlı KNT doyma C/F oranı yaklaşık 2 olunca doygunluğa ulaştığı rapor edilmiştir (Khabashesku ve Pulikkathara, 2006). HF ile ilgili yapılan belirgin bir gözlemde floronano tüpün ATR-FT-IR spektrumunda görüntülenmesinde C-F'nin gerilme frekansındaki gözle görülebilir artış C-F arasındakinden daha fazla ve daha güçlü kovelant bağıyla açıklanmaktadır. Ayrıca florlaşma reaksiyonlarında sıcaklık artışı IR spektrumunda C-F bandının oldukça yoğun bir şekilde yükselmesini sağlamıştır. Tek duvarlı KNT'ler floro-grafit oluşturmak üzere florlaşma reaksiyonlarında sıcaklık 400°C'ye çıkınca tamamen yok olmuşlardır. Tek duvarlı KNT'lerin flor ile yan duvarlarının fonksiyonlaşmasının sonucu olarak oluşan floronanotüplerin elektriksel özellikleri işlem görmeyen tek duvarlı KNT'lerin özelliklerinden önemli ölçüde değişkenlik göstermiştir. 250°C'de ve üzerindeki sıcaklıklarda florlaşma reaksiyonlarıyla elde edilmiş florotüpler yalıtkan (numune uzunluğu bir uçtan bir uca iki noktalı dirence sahip > 20 MΩ) ancak saf yani işlem görmeyen nano tüpler ise iyi iletkenlik göstermiştir (iki noktalı dirençlerde 10–15 Ω) (Khabashesku ve Pulikkathara, 2006).

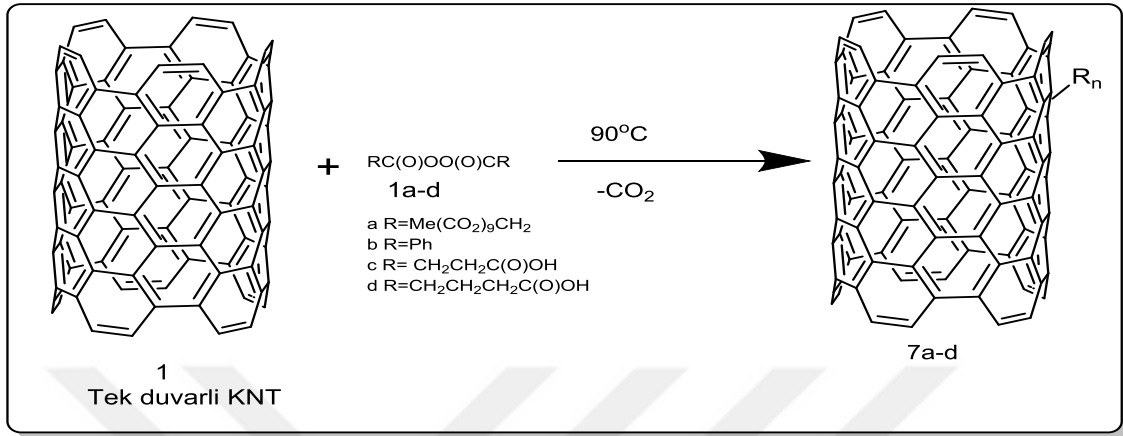


Şekil 2.3. KNT'nin doğrudan basit yolla florlanması şematik gösterimi (Khabashesku ve Pulikkathara, 2006).

EELS (Elektron Enerji Kaybı Spektroskopisi) yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak yapılan hesaplamalar floronot plerde florun iyonik ve kovalent bağı varlığını ortaya koymuştur (Hayashi ve ark., 2002). Floronanot pler alkol, DMF (Dimetilformamid), THF (Tetrahidrofuran) içerisinde ultrasonik işlemten sonra yarı kararlı çözeltiler oluşturmaktadır. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) ile analiz edildiğinde floronanotüpler açıldığında saf haline göre on kat daha küçük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca tek duvarlı floronanotüplerin çözülmesi bir mika substratı üzerinde dağıtılarak atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenerek de gözlemlenmiştir (Mickelson ve ark., 1999). Öte taraftan tek duvarlı floronanotüplerin alkol içerisindeki çözücülerde de birkaç gün ve hatta birkaç hafta boyunca kararlı bir görüntü çizdiği belirlenmiştir. Yine yapılan alkol çalışmaları esnasında 2-Bütanol ve 2-Propanol alkol içerisindeki çözünürlüğünün en iyi olduğu belirlenmiştir. Bu çözülme durumu, alkoldeki hidroksil gruplarındaki hidrojen ve nanotüp bağı flor arasında hidrojen bağı kurulmasıyla açıklanmıştır: $R-O-H \cdots F-(C_nF)$. Floronanot pte bulunan C-F arasındaki bağı iyonik karakterin fazla olmasına bağı olarak çözünürlük kolaylaşıyor ancak alkil grubu barındıran florokarbonlarda ise zorlaşıyor, son zamanlarda yapılan çalışmalara göre bunun temel nedeni olarak florun zayıf bir hidrojen bağı alıcısı olması gösterilmiştir (Dunitz and Taylor, 1997).

KNT'ler, fulleren türevleri gibi serbest organik radikal olarak da hareket edebilmektedirler. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada yüksek basınç altında CO parçalanmasıyla elde edilen tek duvarlı KNT'lerin polimerizasyon işlemlerinde lauroil

(1a), benzoil (1b), süksinil (1c) ve glutaril (1d) peroksitleriyle radikal gibi hareket ettiğini göstermişlerdir (Şekil 2.4) (Peng ve ark., 2003).



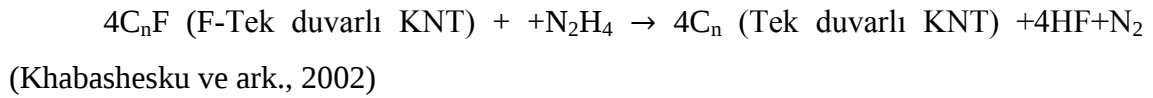
Şekil 2.4. Organik açıl peroksitlerle modifiye edilen KNT'nin şematik gösterimi (Peng ve ark., 2003).

Yapılan çalışma açıl peroksitlerin termal bir yolla üretilen karbon merkezli bir organik radikalın KNT'nin yan duvarlarına başarılı bir şekilde yerleştirilebileceğini göstermiştir. Bu modifikasyon yöntemi ile ucunda karboksilik asit bulunan KNT'nin ucuna alkil gruplarının eklenmesiyle modifikasyon yöntemi daha da geliştirilmiştir (Peng ve ark., 2003). Bu yöntemde, hidroperoksit işlemleriyle mukayese edildiğinde, yan duvarlarına zarar vermeyen ve buna karşılık gelen "fonksiyonel" radikallerin öncüsü olan dikarboksilik asitlerin (1c,1d) organik açıl peroksitleri kullanılır. Süksinik asit peroksit (1c) önce $\text{HO(O)CCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^\bullet$ radikaline daha sonra da bu radikal de CO_2 kaybederek 2-karboksietil radikaline dönüşür. Glutarik asit peroksit (1d) benzer bir yöntemle 3-karboksipropil radikalini verir. Bu karboksil alkil radikalleri de tek duvarlı KNT ile hareket ederek yan duvarları asitle modifiye edilmiş KNT türevleri yani karboksil nano tüpler sırasıyla 7c ve 7d elde edilmiştir (Şekil 1.9). 7c ve 7d'de nano tüp yüzeyine tutturulan karboksilik asit grupları kimyasal yöntemlerle karakterize edilirken, amid türevleri daha sonraki reaksiyonlarda oluşan tisonil klorür ve etilendiamin,4,4'-bis metilen (sikloheksilamin), dietiltoluendiamin gibi diaminler enstrümental yöntemleriyle karakterize (FT-IR, RAMAN, UV-vis-NIR, TG-MS, TEM ve katı numunelerde ^{13}C NMR) edilmiştir (Peng ve ark., 2003). Asit ucuyla sonlandırılmış 6c-d 'de tek duvarlı KNT'lerin fonksiyonlaştırılma derecesi TG-MS cihazının verilerine göre 24 karbon

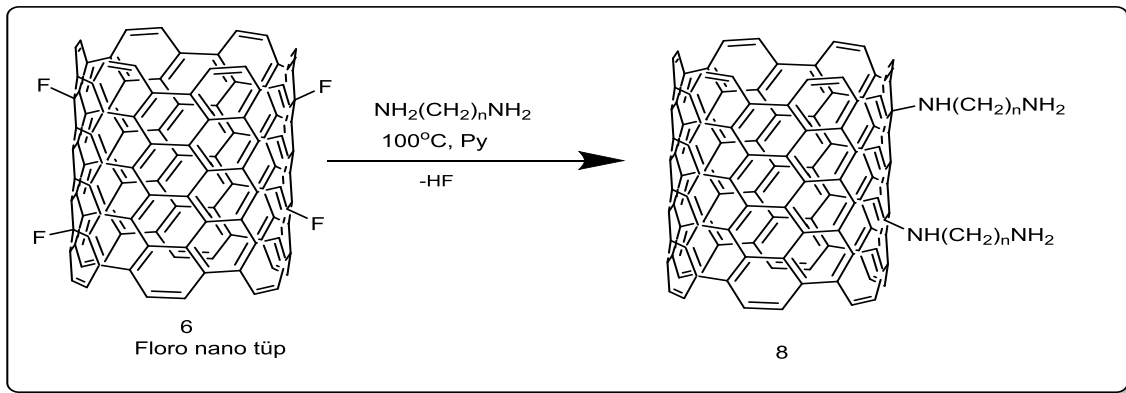
atomundan 1'i olarak belirlenmiştir. Çözünürlük raporları, zarar görmeyen nanotüplerin aksine, türev 7c'nin izopropanol ve suda ($\sim 0.1 \text{ g dm}^{-3}$) çözünür olduğunu göstermiştir.

Amino grubu ile biten tek duvarlı KNT türevleri, "amino nanotüpler", floro nanotüplerin uç diaminler $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 2-4,6$) ile etkileşimleri sonucu hazırlanmıştır (Stevens ve ark., 2003a; Stevens ve ark., 2003b). Reaksiyonlar (Şekil 3.5), tek duvarlı KNT-F'ların karşılık gelen diamin içinde 3 saat boyunca katalitik miktarda piridin (Py) varlığında geri soğutucu altında kaynatılarak gerçekleştirilmiştir. Siyah çökeltilerin EDX analizinde, %11-16 arasında değişen bir azot içeriği ve %1-2 arasında değişen çok az miktarda flor içeriği belirlenmiş ve ayrıca N-aminoalkil fonksiyonel özelliği yardımıyla etkili şekilde yer değiştirdiklerini ortaya koymuştur. Bu çalışmada hazırlanan tüm amino-tek duvarlı KNT türevleri (8), serbest NH_2 grupları için Kaiser test prosedürü ile pozitif olarak test edilmiştir. TGA-FTIR, Raman ve VTP-EIMS çalışmaları, kovalent fonksiyonlaşma adına çok güçlü kanıtlar sağlamış ve dahası 325°C ' de bağlanan grupların önemli ölçüde kaybını ve orijinal sp^2 -bağlı karbon çerçevesinin yenilendiğini göstermiştir (Stevens, 2003a; Stevens, 2003b).

Bu reaksiyonlardan farklı olarak, F-Tek duvarlı KNT'lerin en basit diamin olan hidrazin ile muamelesi aşağıdaki reaksiyon ile tamamen son bulmaktadır.

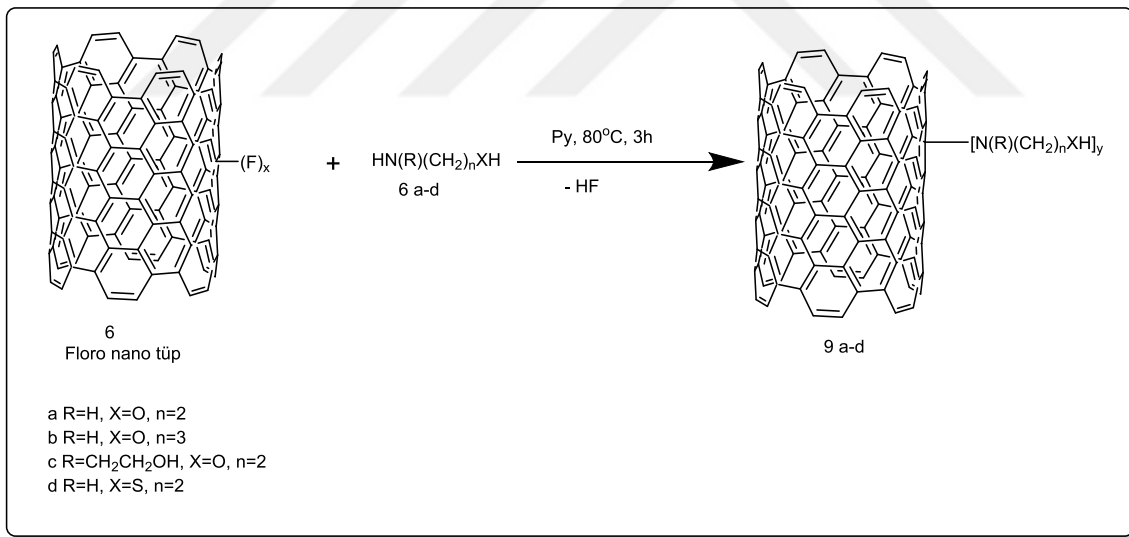


Bu reaksiyon KNT'nin yan duvarları için faydalı yeni kimyasal modifikasyonlara olanak sağlamıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Diaminlerle reaksiyona giren KNT'nin modifikasyonun şematik gösterimi (Khabashesku ve ark., 2002).

Diamin grupları, floronanotüpler ile yan duvarlarında C-N bağı oluşturabilen etkileşime girebilmektedirler. Bu yüzden üre (Pulikkathara ve Khabashesku,2005), amino asitler (Khabashesku ve ark,2005a; Khabashesku ve ark,2005b), amino alkoller (Zhang ve ark., 2004) ve 2-aminoetanoil (Zhang ve ark.,2005) gibi en basit diamitler, piridin ortamında NH_2 uç fonksiyonel grupları boyunca floronanotüplerle reaksiyona girmesi için belirlenmiş uygun gruplardır. Bu metot ile F-Tek duvarlı KNT'lerin yan duvarlarında meydana gelen C-N modifikasyonu diğer amino grubunun sınır reaktiflerine kadar genişlemesini sağlamıştır. Örneğin, floronanotüplerin 2-aminoetanol 6a, 3-aminopropanol 6b, dietanolamin 6c ve 2-aminoetanoetil 6d gibi amino alkollerle (Şekil 2.6) reaksiyona girmesi sonucu, katalizör olarak bulunan piridin ortamında tek duvarlı KNT türevlerini (9a-c) sonlandıran hidroksil grubunu vermiş, böylelikle "hidroksil nanotüplerin" sentezi için başka bir yöntem ortaya çıkmıştır (Zhang ve ark., 2004) (Şekil 2.6).

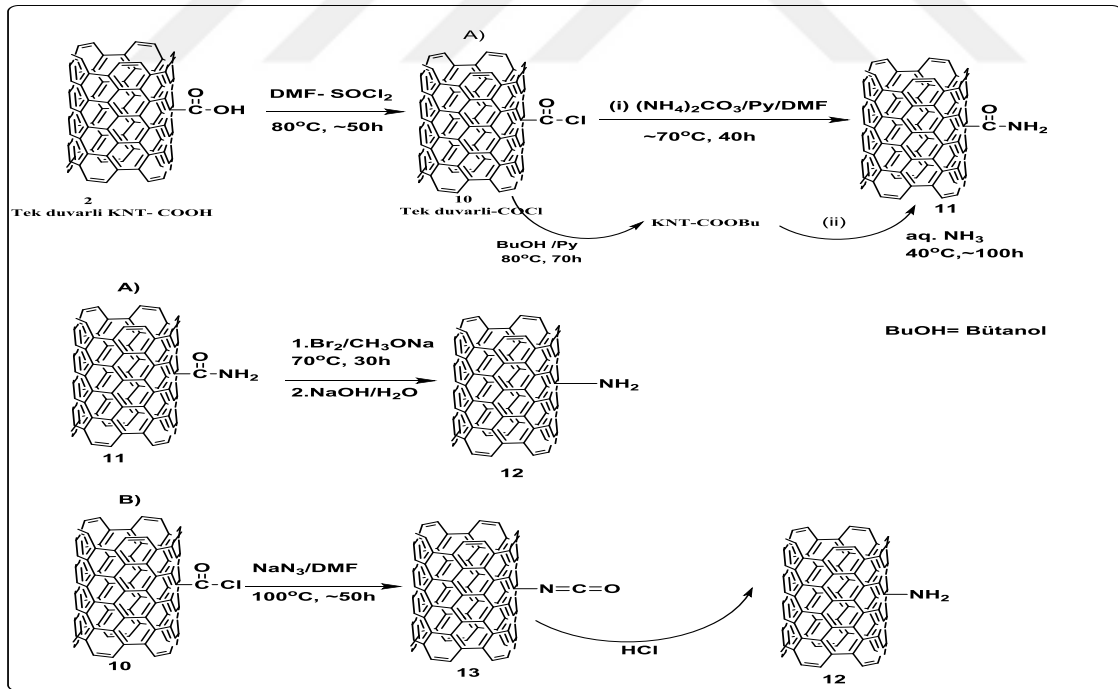


Şekil 2.6. Floro nano tüplerin amino alkoller ve tiyoller ile reaksiyonun şematik gösterimi.

Genel olarak kovalent yüzey modifikasyonu strateji türleri arasında, KNT'lerin açık uçlarında ve yan yüzeylerinde oksijen bulunduran fonksiyonel grupları modifiye etmek için kullanılan popüler ve çok yönlü bir girişimdir (Wepasnick ve ark., 2010).

Gerçekten de bu yöntem KNT'nin suda dağılımını sağlamak için sıklıkla kullanılmış bir yöntemdir (Smith ve ark., 2009a; 2009b; Rosca ve ark., 2005). Yüzey oksidasyonu ayrıca, KNT'nin çevreye yayıldıktan sonra ozon ve hidroksil gibi doğal oksitleyici radikallere (Esteve ve ark., 2004; Vione ve ark., 2006) maruz tutularak veya UV ışınımı kullanan yaygın su arıtma işlemlerinin bir sonucu olarak istenmeden de oluşabileceğini göstermiştir (Song ve ark., 2005; Savage ve ark., 2003).

KNT'nin yüzey kimyasını değiştirmek için kullanılan rasyonel fonksiyonlaştırma stratejilerinde, oksijen içeren fonksiyonel gruplar genellikle kimyasal dönüşümlere tabi tutulur; örneğin, -COOH (karboksil ucu) grupları, aminlenmiş KNT'leri oluşturmak için asit klorürlere dönüştürülebilir (Gromov ve ark., 2005). Böylece, derişim ve dağılım bilgisi KNT yüzeyinde, aşağıdaki farklı oksijen içeren fonksiyonel grupları ıslak kimyasal oksidatif işlemlerle araştırmacıların KNT odaklı malzemelerin en son yapısını ve özelliklerini daha iyi kontrol etmelerini sağlamaktadır (Şekil 2.7)



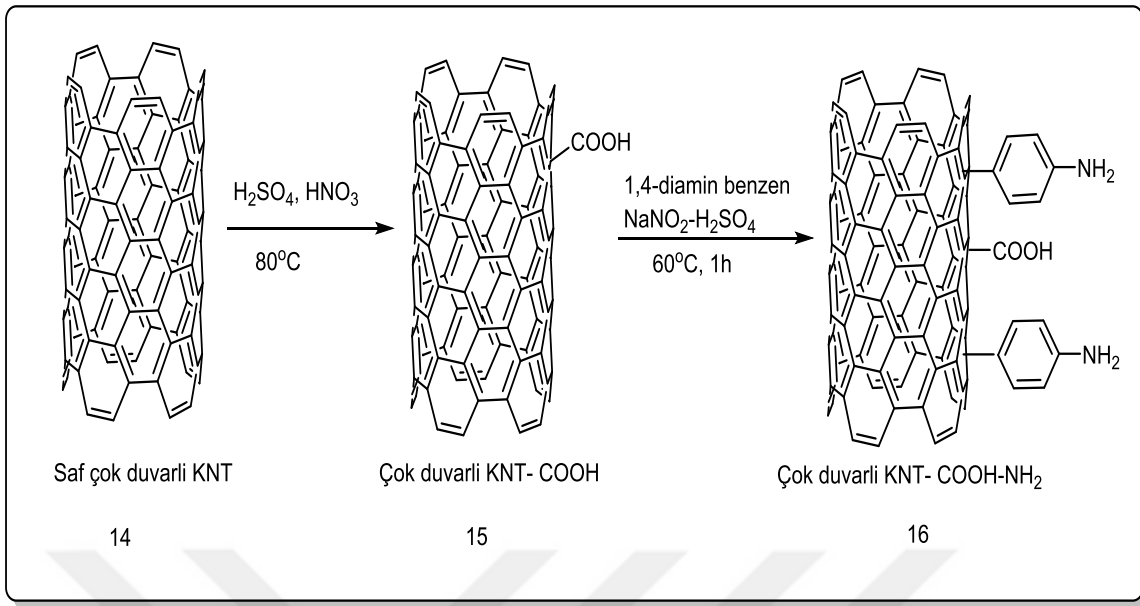
Şekil 2.7. Tek duvarlı KNT'nin açık uçlarında karboksilik asit grubunun bir amino grubuna dönüşümü için reaksiyon yolları: A) Hofmann karboksilik asit amidin yeniden düzenlenmesiyle; B) Karboksilik asit klorürün sodyum azit ile Curtius reaksiyonu yoluyla (Gromov ve ark., 2005).

Farklı yüzey oksidasyonlarında popüler analitik yöntem X-ışını fotoelektron spektroskopisidir (XPS) (Wepasnick ve ark., 2010; Smith ve ark., 2009a; 2009b; Cho ve ark., 2010). Bu metotla, oksijen içeren fonksiyonel grupların (C-O, C=O ve O-C=O gibi) dağılımı, genellikle bağlanma enerjilerindeki farklılıklara dayanarak nicel bilgi elde etmek için C (1s) spektral dış kabuğun çözülmesiyle de karakterize edilmiştir (Datsyuk ve ark., 2008). Bununla birlikte bazen, C (1s) spektral dış kabuk, farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplarla bağlantılı bağlanma enerjilerinin birbirine yakınlığı ve tipik enerji analizörlerinin sınırlı çözünürlüğü nedeniyle genel olarak geniş ve özelliiksiz olabilmektedir (Wepasnick ve ark., 2010; Langley ve ark., 2006). Dahası, $\pi - \pi^*$ titreşim özelliği delokalize π -elektron sistemli KNT'lerden oluşan malzemelerde bulunması, C (1s) bölgesinde daha fazla tıkanmaya neden olabilmektedir (Wepasnick ve ark., 2010). Sonuç olarak, C (1s) bölgesinin tepe noktasına sığması, oksijen içeren fonksiyonel grupların hesaplanan dağılımı açısından yanıltıcı ve belirsiz sonuçlara yol açabilmektedir.

XPS'de pik mekanizmasında var olan sınırlamaları aşmak için, plazma ile işlem yapılmış polimer yüzeylerle (Povstugar ve ark., 2000) birlikte ayrıca yakın zamanda KNT'ler gibi karbonlu yüzeylerde bazı temel oksijen içeren fonksiyonel grupları karakterize etmek için türevlendirme yöntemleri geliştirilmiştir (Zschoerper ve ark., 2009; Cho ve ark., 2010; Dementev ve ark., 2009). Bu kimyasal türevlendirme uygulamalarında, belirlenmiş oksijen içeren bir fonksiyonel grup, benzersiz bir kimyasal etiket (örneğin, flor atomları) içeren özgül bir türevlendirme reaktifi ile seçici olarak reaksiyona girebilmektedir. Her bir türevlendirme reaksiyonundan sonra, kimyasal etiketlerin konsantrasyonu, belirlenen fonksiyonel grubun konsantrasyonunun belirlenmesine izin verecek şekilde ölçülebilmektedir. Oksijen içeren fonksiyonel grupların KNT'ler üzerindeki dağılımını ölçmek için kimyasal türevlendirme yöntemleri birçok yeni çalışmada da kullanılmıştır. Mesela, Zschoerper ve ark., 2009'da Ar / O₂ ve Ar / H₂O plazma işlem koşullarının (örneğin, basınç ve zaman), oksijen içeren fonksiyonel grupların tek duvarlı KNT'ler ve çok duvarlı KNT'ler üzerindeki dağılımını etkilediğini göstermek için XPS ile birlikte flor etiketlerini kullanan kimyasal türevlendirme reaksiyonlarını ve başta (C = O) fonksiyonel gruplar olmak üzere birçok grup için kullanmışlardır (Zschoerper ve ark., 2009). Başka bir kimyasal türevlendirme çalışması, Masheter ve ark., 2007'de karboksil gruplarının asit klorüre dönüştürüldüğü

ve daha sonra nitro grubu verecek şekilde 4-nitrofenol ile reaksiyona sokulduğu iki aşamalı bir yöntem kullanılarak türetilmiş (-COOH) fonksiyonel grupları çalışmasıdır. N (1s) bölgesinin XPS ile görüntülenmesinden sonra (H_2SO_4 / HNO_3) karışımı ile muamelesiyle (-COOH) grubu tek duvarlı KNT'lerin ve çok duvarlı KNT'lerin (-COOH) grubundaki konsantrasyon artışlarını ölçmek için kullanılmıştır (Masheter ve ark., 2007). Oksijen içeren fonksiyonel grupların floresan etiketlemesi, oksitlenmiş KNT'leri incelemek için geliştirilen başka bir kimyasal türevlendirme yöntemidir. Bu yöntemde karboksil, hidroksil ve karbonil yüzey türleri floresan etiketleri ile etiketlenmiştir (Dementev ve ark., 2009). Dementev ve ark., 2009'da ticari olarak temin edilebilen HCl ve HNO_3 ile işlem yapılmış tek duvarlı KNT'ler için COOH, C=O ve C-OH gruplarının konsantrasyonlarındaki artışı belirlemek için bu tekniği kullanmışlardır. Bu çalışmanın sonuçları ile, karbonil fonksiyonel gruplarının, işleme tabi tutulmayan malzemeye kıyasla konsantrasyonda büyük bir artış gösterdiğini belirlenmiştir (Dementev ve ark., 2009).

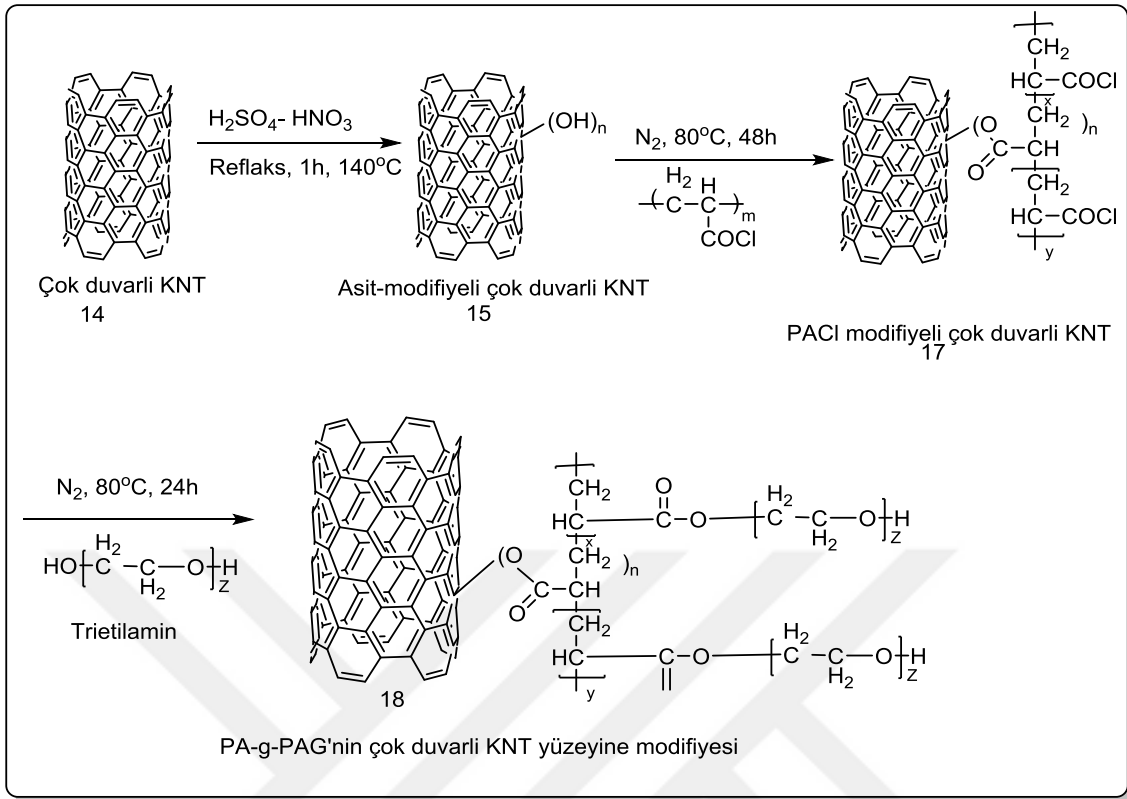
Zhao ve ark. (2013), çok duvarlı KNT'nin yüzeyini H_2SO_4 - HNO_3 asitleri ile işleme tabi tutarak sırasıyla karboksil asit (-COOH) ucu daha sonra ise amino grupları fonksiyonlaştırılmıştır. Çalışmada, KNT'ler ilk önce karboksil ucu vermek için asit karışımıyla muamele edildikten sonra diazonyum tuzları üzerinden amino grupları kolaylıkla modifiye edilmiştir. Fonksiyonlaştırma işlemi TGA, FT-IR, SEM, EDS gibi cihazlarla karakterize edilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Saf çok duvarlı KNT'nin asit ve amin grubu ile fonksiyonlaştırılması (Zhao ve ark., 2013).

Diğer taraftan KNT yüzeyine farklı uygulama alanları için farklı yapılarla modifiye işlemleri devam etmiştir.

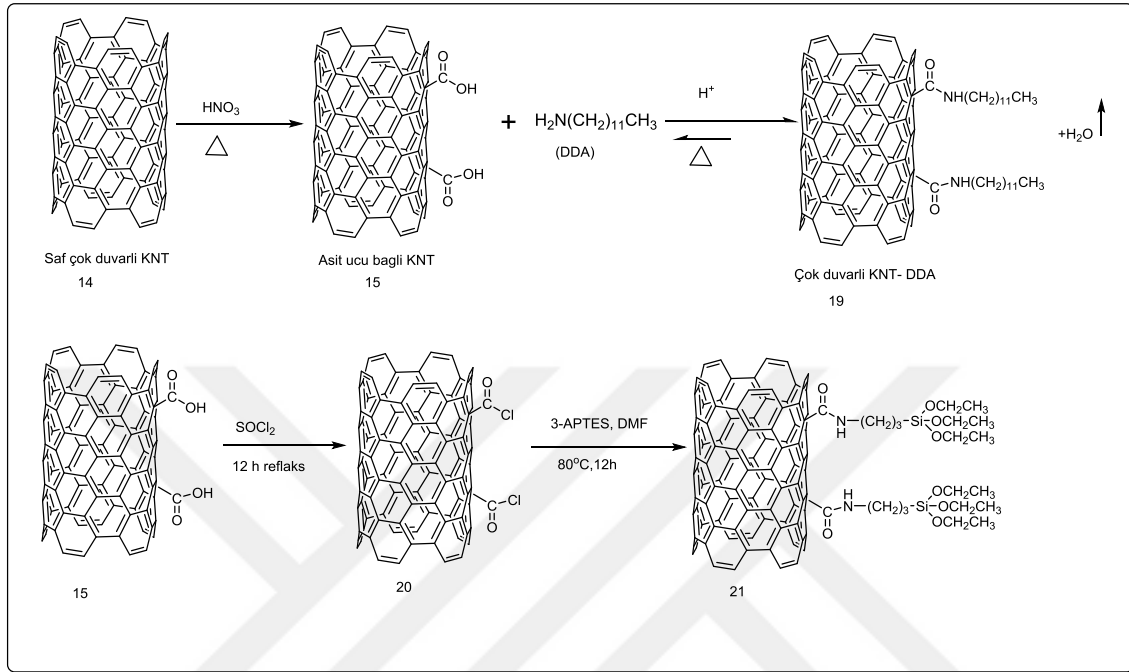
Liu ve ark. (2006); çok duvarlı KNT, iki aşamada poliakrilat-g-poli (etilen glikol) ile modifiye edilmiştir. İlk olarak, asitle işlem yapılmış ve çok duvarlı KNT yüzeyine hidroksil grupları yerleştirilmiş ve bu gruplar KNT üzerinde aşı oluşturmak üzere akrilol klorür ile reaksiyona sokulmuştur. İkinci aşamada ise ortamda kalan akrilol klorür grupları ile poli (etilen glikol) esterleşmeye maruz bırakılmış ve sonuç olarak bu durum KNT yüzeyinde modifiye edilmiş zincirlerin oluşumuna yol açmıştır. Elde edilen KNT'lerin TEM, FT-IR, X-RAY ile yüzey analizi yapılmıştır. Sonuç olarak, çok duvarlı KNT yüzeyine kovalent fonksiyonlanma yöntemiyle başarılı şekilde modifiye işlemi yapıldığı daha sonra FTIR, XPS ve TEM, TGA ile görüntülenmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. PA-g-PAG'nin çok duvarlı KNT yüzeyine modifiyesine ait şematik gösterimi (Liu ve ark., 2006).

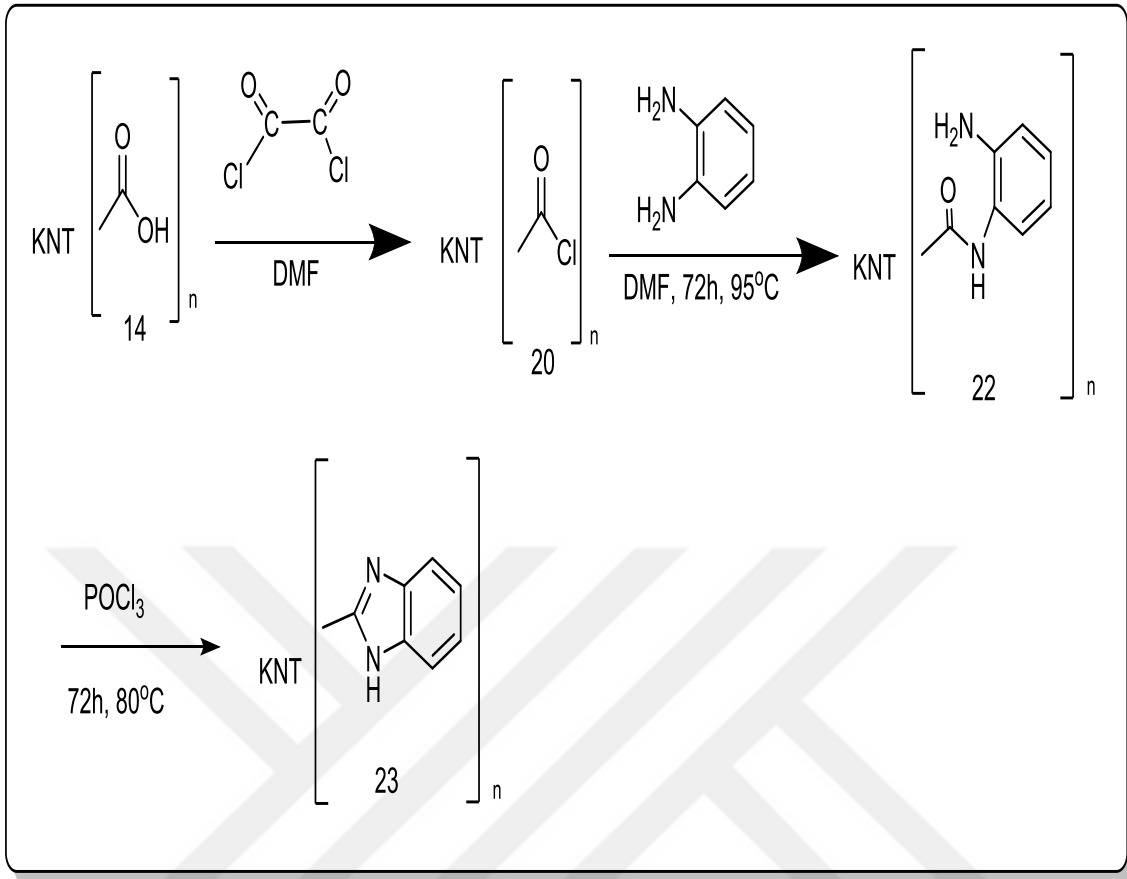
Ngo ve ark. (2013), çok duvarlı KNT'lerin yüzey modifikasyonu ve işlevleştirilmesini araştırmıştır. İlk olarak, (-COOH) grubunun KNT'nin yüzeyine modifiye etmek için ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$) asit karışımıyla işleme tabi tutulmuştur. Yüzeye yerleştirilen karboksil grubu, fonksiyonlanma işleminde başlangıç çalışması olarak düşünülmüştür. Yapılan çalışmada, daha sonra iki fonksiyonel grup, dodesilamin (DDA) ve 3-aminopropil trietoksisilan (3-APTES), KNT'nin yüzeyine kovalent bağlarla bağlanması sağlanmıştır. Bağlanma TGA-DSC, FT-IR, TEM cihazları ile karakterize edilmiştir. Organofonksiyonel modifikasyonlara dayalı olarak KNT'ler; biyoloji, nanokompozitler, güneş enerjisi gibi farklı farklı uygulama alanlarında daha fazla kullanımı için çok yönlü özelliğe sahip olmuştur. Sonuç olarak; karboksil (-COOH) grubu, DDA ve 3-APTES'in çok duvarlı KNT'lerin yüzeyine modifiyesi FT-IR spektrumları ve Raman spektrumları ile incelenmiştir. (-COOH) grubu ile yapılan işlemlerle, çok duvarlı KNT'lerin yüzeyindeki -COOH grubunun içeriği, reaksiyon

süresi 2 saat'den 6 saate artırılırken miktarı %3.18'den %9.39'a yükselmiştir (Şekil 2.10).



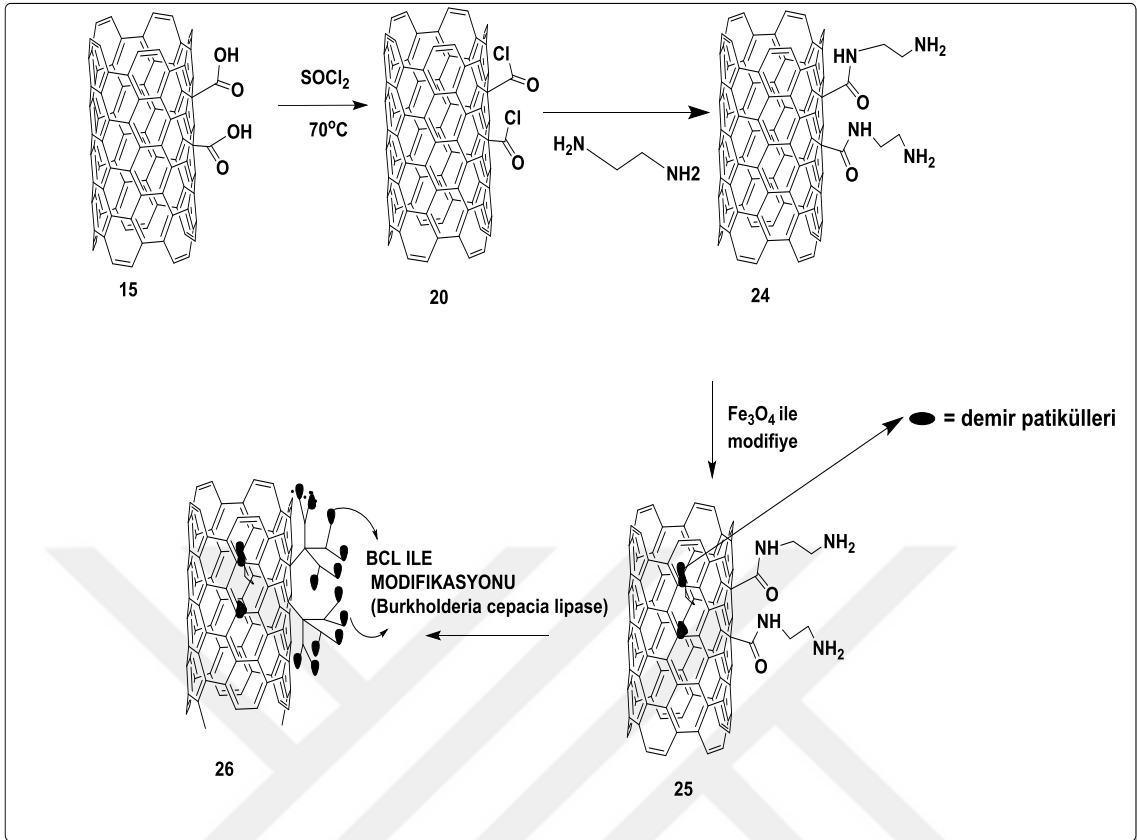
Şekil 2.10. KNT'nin asit ve DDA, 3-APTES ile fonksiyonlaştırılması (Ngo ve ark., 2013).

Azizian ve ark. (2010), imidazol ve onun türevlerini kemoterapik uygulamalarda kullanmışlardır. Bu çalışmada, karboksilat içeren çok duvarlı KNT'lerin (çok duvarlı KNT-COOH) kimyasal olarak fonksiyonlaştırılması 1,2-fenilamin üzerinden araştırılmıştır. Çok duvarlı KNT-Amit molekülü ile POCl_3 reaksiyona sokulduktan 72 saat sonra elde edilen çok duvarlı KNT-Benzimidazol molekülündeki değişimler FT-IR, SEM, TGA, Elementel analiz cihazları ile görüntülenmiştir. Bu fonksiyonlaştırmada kullanılan gruplar gelecekteki uygulamalar için KNT-Amid'deki $-\text{NH}_2$ ve NHCO aktif bölgeleri nedeniyle seçilmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Modifiye edilmiş karboksilat içeren çok duvarlı KNT'lerin sentez yöntemi (Azizian ve ark., 2010).

Fan ve ark. (2017), çok duvarlı KNT'leri önce demir oksit ile daha sonra ise poliamidoamin ile fonksiyonlaştırdıktan sonra, son olarak lipaz enziminin immobilize edilmesini sağlamışlardır. Sonuç olarak, KNT yüzeyi başarılı şekilde SOCl_2 (Tiyonil Klorür), etilen diamin, demir oksit ile modifiye edilebildiği ve bunun yanı sıra lipaz enziminin de fonksiyonlaştırılmasının başarılı bir şekilde yürütüldüğü analizde kullanılan XPS, TEM, FT-IR ile görüntülenmiştir. Ayrıca yüzey manyetik özellik kazandığı belirlenmiştir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. KNT'nin Burkholderia Cepacia Lipaz, demir, tıyonül klörür ile modifikasyon gösterimi (Fan ve ark., 2017).

Nanotüpler ve bor nitrürün (BN) nanoçubukları, son iki yılda oldukça dikkat çekmeye başlamıştır.

Chopra ve ark. (1995), BN'nin nanotüpleri ilk defa bir BN-dolgu tungsten çubuğu ve bir soğutulmuş bakır elektrot arasında karbon içermeyen bir plazma boşalması ile hazırlanmıştır.

Deepak ve ark. (2002), tarafından bor nitrür nanotüpler ve nanotellerin hazırlanmasında basit metotlar incelenmiştir. Yöntemler NH_3 'ün varlığında borik asidin, aktif karbon ve çok duvarlı karbon nanotüpler, katalitik demir parçacıkları veya aktif karbon ve demir parçacıklarının bir karışımıyla ısıtılmasını içermektedir. Aktif karbonla birlikte, bor nitrür nanotelleri ilk ürünü oluştururken, çok duvarlı karbon nanotüplerle yüksek miktarda saf bor nitrür nanotüp elde edilmiştir. Farklı yapılar sahip olan bor nitrür içeren nanotüpler, aktif karbon ve Fe (demir) parçacıklarının karışımının bulunduğu ortamda borik asidin NH_3 (amonyak) ile reaksiyona sokmak suretiyle elde

edilmiştir. Bulgular, 1000-1300°C sıcaklık aralığında çok duvarlı KNT'lerle borik asidin ısıtılması yoluyla yüksek verimlerde saf BN nanotüplerin elde edildiğini göstermiştir. Çalışmada, yüzey modifikasyonunda SEM ve TEM cihazlarından yararlanılmıştır.

2.2. Karbon Bazlı Nanopartiküllerin Antimikrobiyal Aktiviteleri

Son zamanlarda antibiyotiğe karşı dirençli mikroorganizmaların artması ciddi problemlere yol açmaktadır. Enfeksiyon oluşumuna neden olan bakterilerin çoğunun, enfeksiyonu ortadan kaldırmak için kullanılan antibiyotiklerden en az birine karşı dirençli olduğu belirtilmiştir (Allahverdiyev ve ark., 2011). Sadece ABD'de ilaca dirençli bakterilerin yaklaşık 23.000 insanın ölümüne ve iki milyon insanında hastalığına neden olduğu tahmin edilmektedir (Government US, 2015). Bu sebeple, antibiyotiklerin mantıklı ve uygun şekilde kullanılması için birçok ciddi girişimde bulunulmuştur (Rangel-Vega ve ark., 2015).

Yeni antibiyotikler geliştirilmiş olmasına rağmen, bunların dirençli mikroorganizmalara karşı etkisiz olduğu ve mevcutta var olan bu antibiyotiklerin modifikasyonlarla elde edilmiş olduğu belirlenmiştir (Xu ve ark., 2014). Dirençli bakterileri öldürebilen yeni antibiyotiklere hala çok ciddi bir ihtiyaç olsada, bakterilerin enfeksiyonlarını tespit etmek ve tedavi etmek için yeni alternatif tekniklerin geliştirilmesi gerektiği belirtilmiştir (Hauser ve ark., 2016).

Nanoteknolojinin, ilacın salınımında kullanımı oldukça hızlı yayılmaya başlamıştır. Ayrıca, nanopartiküller üzerinden hedeflenen ilaç salımı için oldukça etkili dağıtım sistemleri oldukları gün ışığına çıkmaya başlamıştır (Pelaz ve ark., 2015). Nanopartikül kimyasındaki ve fonsiyonlaştırılmasında ki son gelişmeler, yeni nanomalzemelerin biyoloji ve tıp alanlarındaki uygulamalarını olumlu yönde etkilemiştir (Ahn ve ark., 2014; Banu ve ark., 2015; Wang ve ark., 2016; Wang ve ark., 2016; Sepunaru ve ark., 2015; Rengan ve ark., 2015; Raj ve ark., 2015; Mocan ve ark., 2014a; 2014b; Mocan ve ark., 2013a; 2014b; 2015c; Chen ve ark., 2016; Ilie ve ark., 2013; Jain ve ark., 2012; Jiang ve ark., 2015).

Nanomateriyaller; optik cihazlarda, süper iletkenlerde, yakıt hücrelerinde, katalizörlerde, biyosensörlerde, ilaç ve gen dağıtımı gibi benzer birçok alanda kullanımına gereksinimden ortaya çıkmışlardır (Adibkia ve ark., 2007; Tiwari ve ark., 2011; Zinjarde ve ark., 2012; Bahrami ve ark., 2014). Dahası yeni ilaç dağıtım

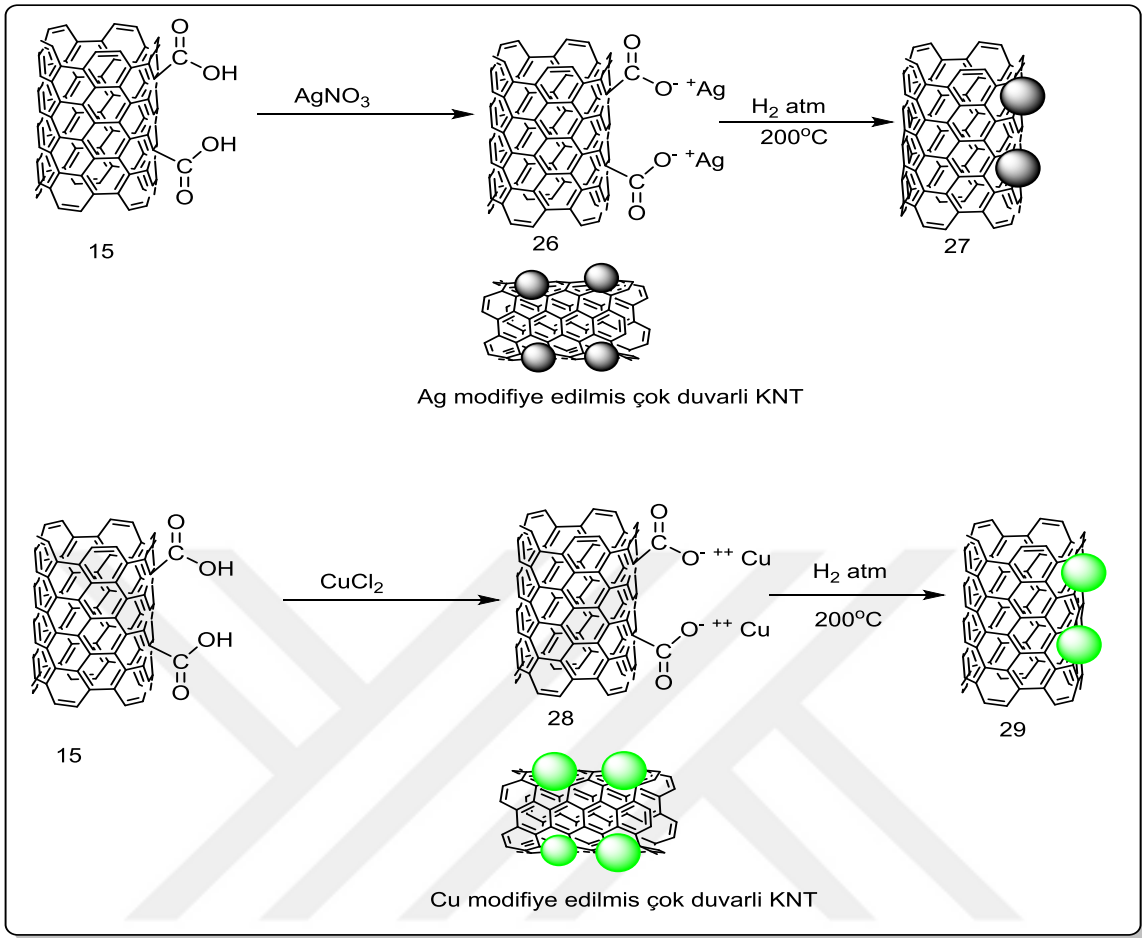
sistemleri olarak nano malzemeler, ilaçların fizikokimyasal ve terapötik (tedavi edici) etkinliğini geliştirmek için de uygulanmıştır (Ravishankar ve Jamuna,2011; Marambio-Jones ve Hoek,2010; Adibkia ve ark.,2010). Aynı şekilde nanoteknoloji, eczacılık ve mikrobiyolojide antibiyotik probleminin üstesinden gelmek için umut verici yeni uygulamalar da geliştirilmiştir (Adibkia ve ark., 2007a;2011b; Mohammadi ve ark., 2011; Kannan ve ark.,2011). Son birkaç yılda, metal ve metal oksit nanopartikülleri çeşitli nano boyutlu antibakteriyel maddeler, araştırmacılar tarafından değerlendirilmiştir. Gümüş (Ag), gümüş oksit (Ag_2O), titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO), altın (Au), kalsiyum oksit (CaO), silika (Si), bakır gibi çeşitli metal ve metal oksit nanoparçacıkları bakır (II) oksit (CuO) ve magnezyum oksidin (MgO) antimikrobiyal aktivite gösterdiği daha önceki çalışmalar neticesinde belirlenmiştir (Azam ve ark., 2012; Besinis ve ark., 2014; Emami-Karvani ve Chehraz, 2011; Chen ve ark., 2013; Pal ve ark., 2007; Zarei ve ark., 2014).

Karbon bazlı nano partiküllerin mikroorganizmalara karşı çok yüksek miktarda antimikrobiyal aktivite gösterdiği bilinmektedir. İlk yapılan çalışmalarda fullerenler, tek duvarlı KNT'ler, grafen oksit (GO) nano partiküller potansiyel mikrobiyal özellik göstermiştir. Bu yeni karbonun allotropları son yirmi yılda keşfedilmiş ve o zamandan beri birçok bilimsel alanda kullanılmıştır (Cataldo ve Da Ros, 2008; Wang ve ark., 2014; Sokolov ve Stankevich, 1993).

Son zamanlarda yayınlanan raporlarda, KNT'nin yararlı bir özelliği olarak ifade edilen antimikrobiyal aktivite bakteri hücrelerine verilen fiziksel zarar olarak tanımlanmaktadır (Kang ve ark., 2007; 2008a; 2008b). Dahası son çalışmalara göre, yine karbon bazlı nano malzemelerin oksidatif baskı, gerginlik gibi etkenlerin yanında nano tüpün bakterilerle fiziksel etkileşimide, bu nano yapıların temel antimikrobiyal aktivitesi olarak tanımlanmıştır (Manke ve ark.,2013; Pacurar ve ark.,2012; Kang ve ark.,2007). Genel olarak nano partiküllerin antimikrobiyal aktivitesi, bileşimine, yüzey modifikasyonlarına, iç özelliklerine ve mikroorganizma türüyle ilişkilendirilmiştir (Buzea ve ark., 2007; Hajipour ve ark., 2012).

Yayınlanan bir çalışmada ayrıca, karbon nano materyalin boyu ve yüzey alanı antimikrobiyal aktiviteyi etkileyen faktörler arasında gösterilmiştir. Çalışmada, nano malzemenin boyunun kısaltılması ve nanotüpün alanının artırılması antimikrobiyal aktiviteyi daha da geliştirdiği belirtilmiştir (Kang ve ark., 2008; Buzea ve ark., 2007).

Antimikrobiyal aktiviteyi geliştirmek için ayrıca metal gibi çeşitli gruplarla fonksiyonlaştırılması rapor edilmiştir (Mohan ve ark., 2011) (şekil 2.13). Yine katyonik kimyasal gruplarla kovalent modifikasyonda KNT'lerin antimikrobiyal aktivitesini artırmıştır. Bazen katyonik yk içeren fonksiyonel gruplar kullanılmış bunlar bakterinin hücre duvarına saldırarak aktivite göstermiştir (Zhou ve Qi, 2011; Ernst ve ark., 2000). KNT'lerin antibakteriyel aktivitesini arttırmak için, başka bir yöntemde metalik nanoparçacıkların yanı sıra biyokimyasal fonksiyonel gruplarla birleştirilerek yapılan modifiye işlemidir (Mohan ve ark., 2011; Pantarotto ve ark., 2003; Niu ve ark., 2010; Murugan ve Vimala, 2011). Modifikasyon işleminde fonksiyonlanan grupların organik, biyolojik ve doğal yapısından ötürü KNT'ler biyo-fonksiyonlanmış nano tüpler olarak isimlendirilmiş ve bu nano tüpler evre dostu gibi davrandığı belirlenmiştir. Mesela, poli-lisin ve diğer biyomoleküllerle fonksiyonlanmış KNT'ler çevreye ve insan vücuduna çok ciddi zararlar vermediği belirtilmiştir (Zhou ve Qi, 2011; Yan ve ark., 2011). Bu biyo-fonksiyonlanmış KNT'lerin antibakteriyel özelliğinin kökeni, amino asit gruplarıyla ilişkilendirilmiştir. Ayrıca pozitif yüklü grupların, etkin adsorpsiyondan dolayı negatif yüklü fosfolipid membranlarının zarar görmesinden sorumlu olduğu belirtilmiştir (Ryge ve Hansen, 2005; Yeaman ve Yount, 2003).



Şekil 2.13. Çok duvarlı KNT yüzeyinin Ag ve Cu ile modifikasyonuna ait şematik gösterimi (Mohan ve ark., 2011).

Nano materyaller, biyolojik moleküllerle etkileşime girme konusunda gelecek vadede bir potansiyel sunmaktadır (Chen ve ark., 2013). Özellikle, bazı karbon bazlı nano malzemelerin patojenik mikroorganizmalara karşı etkili bakteri yok edici özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Nano materyallerin bakterileri etkisiz hale getirdiği mekanizma karmaşık bir mekanizmadır. Bu mekanizma, nano materyallerin bileşim ve yüzey modifikasyonu gibi kendine özgü özelliklerinin yanı sıra hedef mikroorganizmaların doğasına ve hücre-nano materyallerin etkileşimlerinin gerçekleştiği ortamın özelliklerine bağlıdır (Dizaj ve ark., 2015). Antimikrobiyal mekanizma da bakteri hücreleri ve karbon bazlı nano malzeme arasındaki etkileşimin, çok önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir (Yang ve ark., 2010). Bazı literatürler bakteri hücreleri ve karbon nano materyaller arasındaki birleşmenin bunlar arasında doğrudan

bir etkileşime neden olduğunu bununda hücre ölümlerini sağladığını kanıtlamışlardır (Murray ve ark., 2010; Kang ve ark., 2007). Mekanizmanın çalışma prensibinde, nano materyallerin bakterisit etkisi fiziksel ve kimyasal mekanizmaların bir bileşimini içermektedir (Dizaj ve ark., 2016; Ji ve ark., 2016; Kholmanov ve ark., 2012).

2.3. KNT'lerin Antimikrobiyal Aktiviteleri

Tek duvarlı KNT'lerin *E. coli* üzerinde güçlü antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğunu gösteren çalışmayı ilk defa Kang ve arkadaşları (2007)'de yayınlamıştır. Onların yaptığı çalışmanın neticesinde, nano tüpün hücre membranlarına çok ciddi zarar verdiği ve devamında ise hücreyi öldürdüğü belirlenmiştir (Kang ve ark., 2007).

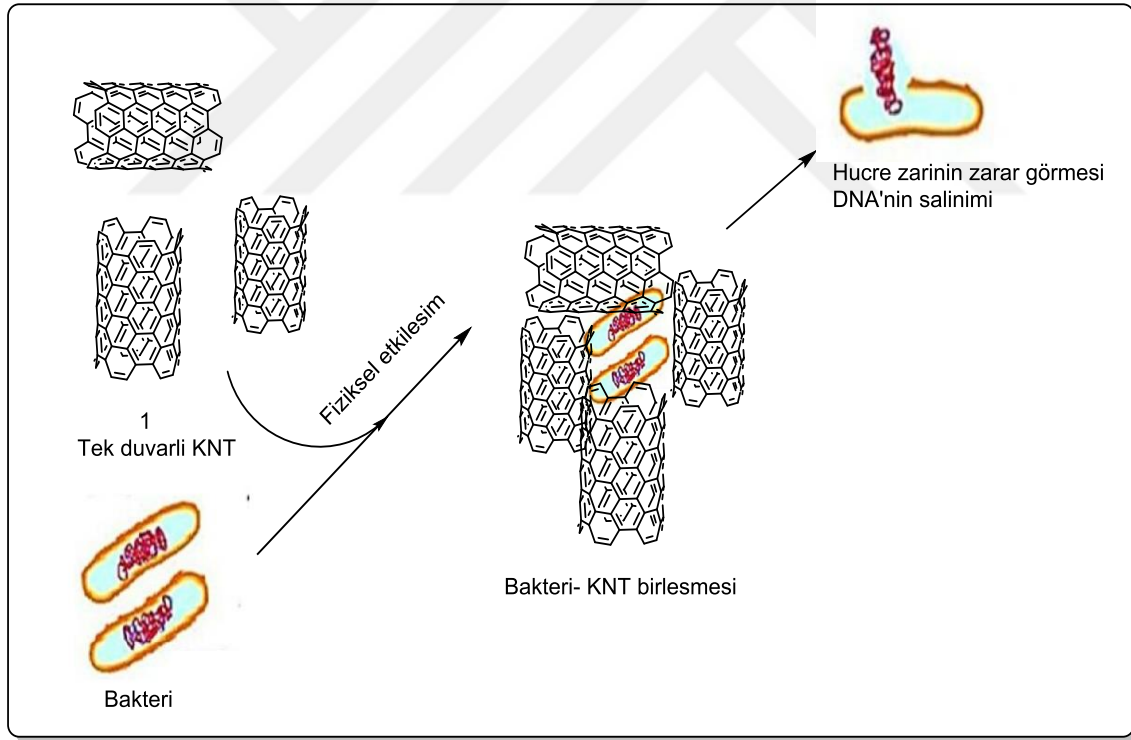
Kang ve ark. (2008), KNT'lerin boyutunun antibakteriyel aktiviteleri etkileyen önemli bir faktör olduğuna dair ilk kanıtı sunmuşlardır. Çalışma kapsamında öncelikle tek duvarlı ve çok duvarlı KNT'ler hazırlanmış ve daha sonra *E.coli*'ye karşı antibakteriyel etkisi gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, tek duvarlı KNT'lerin çok duvarlı KNT'lere göre bakteriler üzerinde daha fazla toksik etkisinin olduğu belirlenmiştir. Yazarlar ayrıca, KNT'lerle doğrudan hücre temasının, hücre zar bütünlüğünü, metabolizma işlevlerini ve *E. coli*'nin morfolojisini etkilediğini bildirmiştir. Yazarlar ayrıca, tek duvarlı KNT'ler daha küçük nanotüp çaplarından dolayı hücre duvarına çok duvarlı KNT'lerden daha iyi nüfuz ettiği açıklanmışlardır. Bunların yanı sıra, tek duvarlı KNT'lerin üstün yüzey alanı bakteri hücre yüzeyi ile daha iyi etkileşime girdiği belirtilmiştir.

Arias ve Yang, (2009); (-OH), (-COOH), (NH₂) gibi farklı yüzey gruplarına sahip tek duvarlı KNT'lerin ve çok duvarlı KNT'lerin çubuk veya yuvarlak şekilli gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerini araştırmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, (-OH) ve (-COOH) yüzey gruplarına sahip tek duvarlı KNT'ler, hem gram-pozitif hem de gram-negatif bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitesinin daha iyi olduğunu gösterirken, aynı yüzey gruplarına sahip çok duvarlı KNT'ler önemli bir antimikrobiyal etki göstermemiştir. Elde edilen veriler, hücre-KNT küme oluşumunun bakteri hücre duvarına zarar verdiğine ve daha sonra DNA içeriklerinin salınmasına neden olduğunu göstermiştir.

Yang ve ark. (2010), tek duvarlı KNT'lerin uzunluğunun antimikrobiyal aktiviteler üzerindeki etkisi araştırmıştır. Sonuç olarak, daha uzun tek duvarlı KNT'ler

bakteri hücrelerinin kümeleşmesinden dolayı daha güçlü antimikrobiyal aktivite göstermiştir.

Dong ve ark. (2012), *Salmonella enterik* (S. enterik), *E. coli* ve *Enterococcus faecium*'a karşı farklı yüzey aktif çözeltilerinde (sodyum holat, sodyum dodesil benzensülfonat ve sodyum dodesil sülfat) dağıtılmış tek duvarlı KNT'lerin antibakteriyel özelliklerini araştırmışlar. Bulgulara göre; tek duvarlı KNT'ler, nanotüp konsantrasyonlarının artmasıyla geliştirilmiş ve hem *S. enterica* hem de *E. coli*'ye karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir. Tek duvarlı KNT'lerin yüzey aktif madde çözeltileri ile bileşiminin, 1321N1 insan astrositoma hücrelerine karşı daha düşük toksisitesinin olduğu belirlenmiş ve bu yüzden özellikle ilaca dirençli ve çoklu ilaca dirençli mikroorganizmalar için biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceği ortaya konulmuştur (Şekil 2.14).

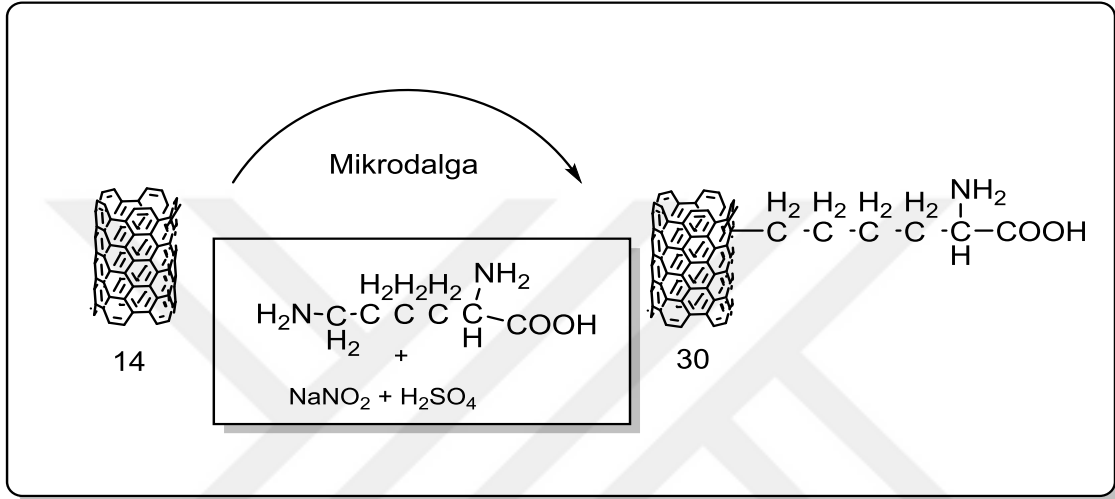


Şekil 2.14. KNT'lerin antimikrobiyal aktivitesine ait bir mekanizma (Dong ve ark., 2012).

Akhavan ve ark. (2011), çok duvarlı KNT-ZnO nano-kompozit fotokatalizör içinde ZnO (çinko oksit) ve çok duvarlı KNT'lerin birbirine bağılyken etkisini incelemek için fonksiyonlanmış ve saf çok duvarlı KNT türü kullanılmıştır. ZnO ve iki tane çok duvarlı KNT türü arasında karbon bağı oluşumu X-ışını fotoelektronu spektroskopisi (XPS) kullanılarak incelenmiştir. Karbon bağlarının etkili oluşumunu doğrulamak için, ilk olarak, aşılammamış ve aşılammış çok duvarlı KNT-ZnO nanokompozit ince tabakaların yüzeyindeki *E. coli* bakterilerinin fotoaktif edilmesi çeşitli çok duvarlı KNT içerikleri için de incelenmiştir. Sonuç olarak; fonksiyonlaştırılmış ve fonksiyonlaştırılmamış çok duvarlı KNT-ZnO çeşitli çok duvarlı KNT içerikleri içeren nanokompozit ince filmler saf asitle muamele edilmiş ve çok duvarlı KNT'ler kullanılarak üretilmiştir. Yapılan çalışmanın karakterizasyonu XPS cihazı ile görüntülenmiş ve önemli ölçüde miktarların oluşumu doğrulanmıştır. XPS analizi, fonksiyonlanmayan nanokompozit ile karşılaştırıldığında çok duvarlı KNT-ZnO nanokompozitinde fonksiyonel çok duvarlı KNT'lerin yüzeyinde önemli miktarda hidroksil, karbonil ve karboksil fonksiyonel gruplarının oluşumunu belirlemiştir. Fonksiyonlanan çok duvarlı KNT-ZnO nanokompozitlerin yüzeyinde bakterilerin fonksiyonelleştirilmemiş olanlardan daha belirgin şekilde daha kuvvetli fotoaktivasyonunu (çalışılan tüm çok duvarlı KNT içerikleri için) açıklamış ve dahası ZnO ve çok duvarlı KNT'lerin etkileşiminin etkisinin de bakterilerin foto-aktifleştirilmesi üzerindeki etkisini ortaya koymuşlardır.

Amiri ve ark. (2012), hızlı mikrodalga destekli yöntemle çok duvarlı KNT'nin lizin ile fonksiyonlaştırılması üzerine çalışmışlardır. Fonsiyonlanan KNT'nin sulu çözeltilerdeki dağılmasından dolayı antimikrobiyal aktivitenin olması beklentiler arasında olduğu belirtilmiştir. Yüzey işlevselliğini ve morfolojisini analiz etmek için Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Raman ve Transmisyon Elektron Mikroskopu (TEM) kullanılmıştır. KNT-Lisinin antimikrobiyal aktivitesi, minimum Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteriler üzerinde, minimum inhibitör konsantrasyon (MİK) yöntemi ile incelenmiştir. Sonuç olarak; öncelikle KNT yüzeyine lizini fonksiyonlaştırmak için etkili ve hızlı bir teknik mikrodalga altında ışınlama işlemi kullanılmıştır. Lizin molekülleri ile KNT arasında bir diazonyumlama reaksiyonu meydana gelmiş ve sonuçta lisinin nanotüp yüzeyine bağlanması sağlanmıştır. Kovalent modifikasyon yöntemiyle yapılan fonksiyonlaştırma

işleminde, çeşitli uygulamalar için önemli bir kriter olan sulu çözünürlüğü önemli miktarda arttırmıştır. KNT'nin fonksiyonlanması FT-IR, TGA, Raman ve TEM cihazlarıyla görüntülenmiştir. Ayrıca saf KNT ve KNT-Lisinine antimikrobiyal aktivitesi mukayese edilmiştir. Fonksiyonlaştırmanın antimikrobiyal aktiviteye önemli ölçüde katkı sunduğu belirlenmiştir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Bu basit ve etkili mekanizma, primer amin grupları içeren moleküller ile KNT fonksiyonlaştırılmasının şematize edilmiş hali (Amiri ve ark., 2012).

Chen ve ark. (2013), KNT'lerin (farklı çap, uzunluk ve yüzey modifikasyon gruplarıyla) beş tipik insan bağırsak mikroorganizmalarına karşı antibakteriyel aktivitesi incelenmiştir: *Lactobacillus acidophilus*, *Bifi dobacterium adolescentis*, *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* ve *Staphylococcus aureus* gibi patojenik ve patojenik olmayan, gram pozitif ve gram negatif, küresel ve çubuk şeklindeki mikroorganizmalar incelenmiştir. Sonuç olarak; tüm KNT çeşitlerinin, çalışılan insan bağırsak mikroorganizmalarının hayatta kalma oranlarını düşürebileceğini göstermiştir. Ayrıca, SEM cihazı ile yüzey modifikasyonları incelenmiştir.

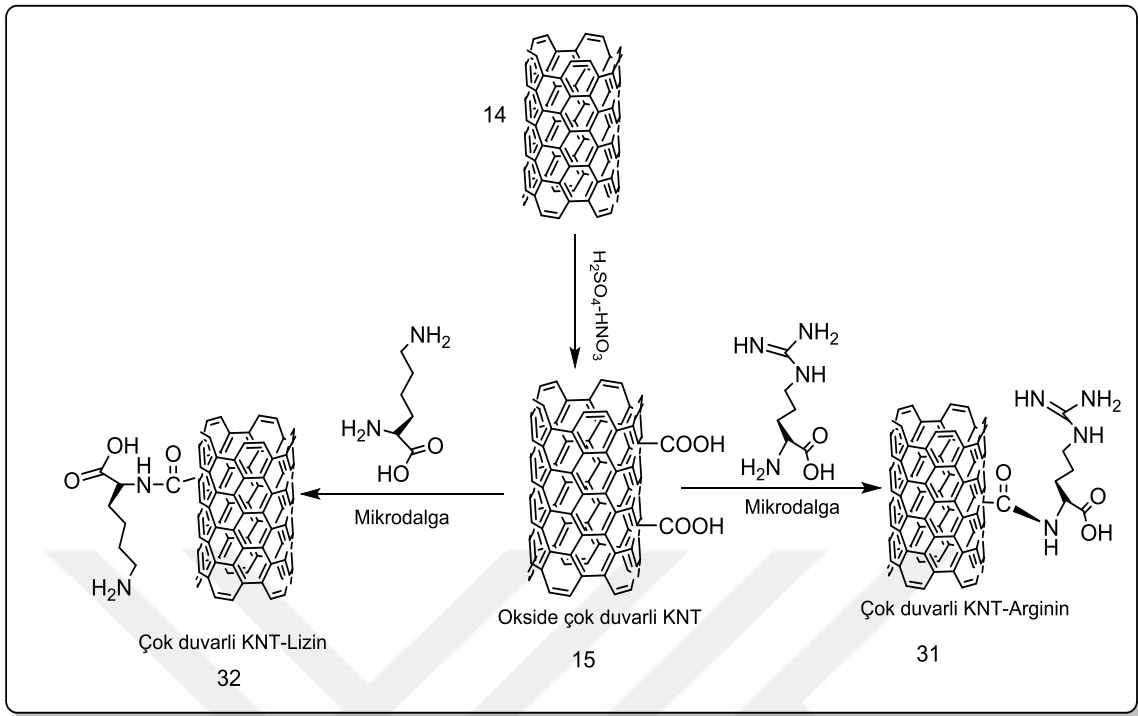
Liu ve ark. (2010), hücre morfolojisindeki dinamik değişimler ve tek duvarlı KNT'lerle yapılan inkübasyonun ardından gram negatif olan *E.coli* ve gram pozitif olan *Bacillus subtilis* üzerine mekanik etkileri yapılan çalışmalarla incelenmiştir. KNT-bakteriyel hücre çarpışmalarının etkisini gözlemlemek ve hücre yüzeyine gözenekler yerleştirmek için atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) kullanılmıştır. Bu teknikte, farklı zaman aralıklarında KNT'lerle muamele edildikten sonra iki bakteri modeli içerisindeki

mekanik özellikler ve hücre morfolojisiyle birlikte dinamik değişimler gözlemlenmiştir. Havada kurutulmuş örnekler, her iki bakteri hücresine zarar vermiş ve hücre içi bileşenlerin sızmasını sağlamıştır. Dahası, bakterilerin hacimleri ve yüksekliklerinin değişimleri de gözlemlenmiştir. Bakteriyel yüzeylerin ortalama karekök (RMS) pürüzlülüğü artırma, bir yandan kuluçka süresi ile diğer taraftan hücrenin zarar görmesi arasında doğru orantılı ilişki olduğu belirlenmiştir.

Vecitis ve ark. (2010), tek duvarlı KNT'lerin elektronik yapısının *E. coli*'ye karşı antimikrobiyal etkilerini çalışmışlardır. Tek duvarlı KNT'lerin önemli bir özelliği de fizikokimyasal elektronik yapı göstermeleridir: İstatistiksel dağılım da metalik KNT'lerin yaklaşık üçte biri elektronik yapı gösterirken, yarı iletken KNT'ler de geri kalan üçte ikisini oluşturmaktadır. Benzer çapta olan tek duvarlı KNT'ler için, metalik karbon nanotüplerin yarı iletken olanlardan çok daha reaktif oldukları belirlenmiştir. Dahası, metalik tek duvarlı KNT'lerin artan bir fraksiyonu ile *E.coli*'nin canlılığını kaybettiği gözlenmiştir. Zamana bağlı sitotoksosite ölçümlerinde, bütün durumlarda tek duvarlı KNT'lerin antimikrobiyal etkisinin birçoğunun (<15 dakika) bakteri-KNT temasından kısa bir süre sonra gerçekleştiğini göstermiştir.

Yang ve ark. (2010), tek duvarlı KNT'lerin uzunluğuna bağlı olarak gram negatif gıda kaynaklı patojenler (*Salmonella*) üzerindeki antibakteriyel etkilerini çalışmışlardır. Çeşitli uzunluklarda tek duvarlı KNT'lerin (<1, 1-5 ve yaklaşık 5 μm) konsantrasyon ve zamana bağlı antibakteriyel etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak, uzun KNT'lerin kısa KNT'lerden daha güçlü antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

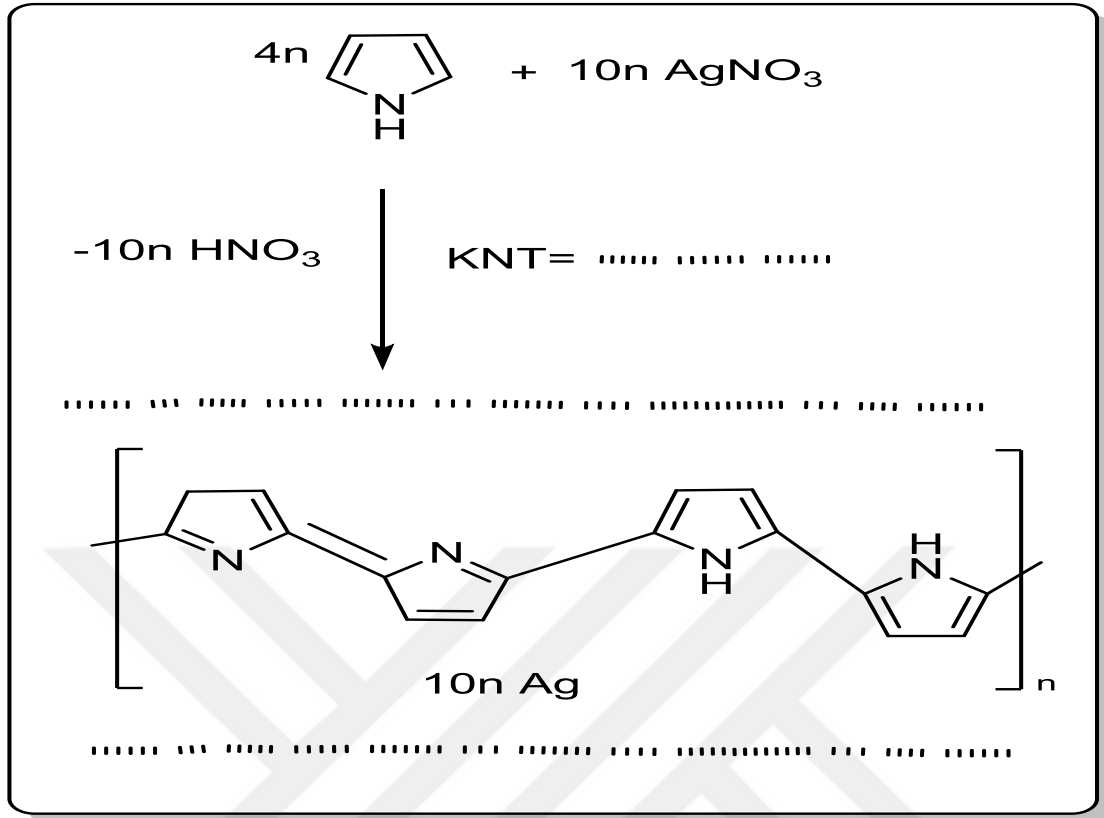
Zardini ve ark. (2012), amino asit fonksiyonlu çok duvarlı KNT'ler, bir mikrodalga tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Lizin ve Arginin amino asitleri kullanılmıştır. Numunelerin *E. coli*, *Staphylococcus aureus* ve *Salmonella enterica serovar Typhimurium*'a karşı morfolojik, kimyasal ve antibakteriyel duyarlılık testleri uygulanmıştır. Bulgular, fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'lerin, bakterilere karşı fonksiyonel olmayan nanotüplerden daha etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca, en büyük antimikrobiyal aktivite gram negatif bakteriler olan *E. coli* ve *S. Typhimurium* karşı elde edilmiştir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Çok duvarlı KNT'nin Argine ve Lizin aminoasitlerle modifiye şeması (Zardini ve ark., 2012).

Azizian ve ark. (2014), karboksilat modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler, çok duvarlı KNT'lerin *E. coli* ve *S. aureus*'a karşı antibakteriyel aktivitelerini incelemek için doğal düzeyde antibakteriyel aktivite ve minimum yan etkileri olan temel antileprozi (farmakolojik madde) ilacı olan dapson türevleri ile fonksiyonlaştırılmıştır. Bulgular ışığında, dapsone modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'lerin karboksilik asitle fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT'lerden daha büyük antibakteriyel aktivite gösterdiği sonucuna varmışlardır.

Salam ve ark. (2017a, 2017b), karbon nanotüplerin antimikrobiyal aktivitesini göstermek için farklı konsantrasyonlarda karbon nanotüp ortamında polipirrol ve gümüş nanoparçacıkların etkinliğini değerlendirmek için bir çalışma yapmışlardır. Bulgular, bir gece boyunca temas süresince adsorpsiyonun sonucu olarak ortaya çıkarılmış bakteri yüzdesinin, pirrol, KNT'ler ve gümüş nanoparçacıklardan oluşan bir nano-bileşik kullanılmasıyla % 87.5 ile % 95 arasında değiştiğini göstermiştir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. KNT ortamında pirolün gümüş nitrat ile oksidatif polimerizasyonu (Salam ve ark., 2017a, 2017b).

Salam ve ark. (2017a, 2017b), KNT yüzey alanının antimikrobiyal aktivite üzerine etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, KNT'lerin geniş yüzey alanının antimikrobiyal aktiviteyi artırmasının yanı sıra daha yüksek termal kararlılık kazandığı belirlenmiştir.

Das ve ark. (2014), yapılan çalışmada, tek duvarlı karbon nanotüplere benzerlik gösteren çok duvarlı karbon nanotüplerin bakteri hücre zarı ile doğrudan etkileşiminin zarın faaliyetlerini durdurmasına neden olduğu belirlenmiştir.

Bai ve ark. (2015), hekzadeciltrimetil amonyum bromür ve oktilfenol etoksilat içeren bir yüzey aktif madde karışımında çok duvarlı KNT'ler kullanarak bir çalışma gerçekleştirmiştir. Bu karışım çok duvarlı KNT'nin varlığında, güçlü antibakteriyel yetenekleri ile sulu fazda kararlı bir dağılım oluşturduğunu göstermiştir.

Daha önce belirtildiği gibi, metal oksitler karbon nanotüplerin bakterisit yeteneğinde önemli bir rol oynamaktadır.

Engel ve ark. (2018), *E. coli* ve mutantlarının, demir oksitler ile karıştırılmış tek duvarlı karbon nanotüpler kullanılarak uzaklaştırılmasını değerlendirmiştir; bulgular elde edilen uzaklaştırma etkisinin %86-100 arasında değiştiğini göstermiştir. Bildirilen antibakteriyel mekanizmada, bakterilerin hücre zarının, bir bariyer görevi gören lipopolisakaritlerden oluştuğu ve bunun sonucunda yapısal bütünlüğünün, karbon bazlı nanomalzemelere maruz kaldığında bozunabileceği açıklanmıştır. SEM altında hücre deformasyonu görüntülendiğinde *E. coli*'nin bozulması doğrulanmıştır. Bu durum KNT'lerin, bakterilerde inaktivasyona yol açacak oksidatif baskıya, gerilmeye neden olan oksidatif toksisitesi olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 2.1.Karbon nanotüpler üzerine yayınlanmış çalışmalar (2013-2018) (Kasem ve ark.,2019).

Referans	Modifiye edilen KNT türü	KNT miktarı	Tutulma zamanı	Hedef mikroorganizma	Dezenfeksiyon verimliliği (%)
Al-Hakami ve ark., 2013	1-oktadekanl içeren Fonksiyonel KNT grupları (C18)	2g/300mL	10saat	<i>E.coli</i>	100
Hai ve ark., 2014	Çok duvarlı KNT	1 ve 20 mg/L Çok duvarlı KNT	En kısa 1 gün En uzun 180 gün	<i>E.coli</i>	62.5 ± 5.5
Rananga ve Magadzu ,2014	Gümüş katkılı çokduvarlıKNT/βcy clodextrin nanokompozit	100mg/20mL	10 dakika	<i>Proteobacteria</i> <i>Actinobacteria</i> <i>Bacteroidetes</i> <i>Chloroflexi</i> <i>Rhodobacter</i>	100
Dinh ve ark., 2015	Gümüş-KNT	50µg/mL	24 saat	<i>E. coli</i>	-
Bai ve ark., 2015	Karışık yüzey aktif madde CTAB ve TX100 (heksadesiltrimetil) amonyum bromür, oktilfenol etoksilat)	100 mL karışık yüzey aktif karışımına 15 mg KNT eklendi 1.2 mg	1 saat	<i>E.coli Staphylococcs Aureus</i>	6 saat büyüme gecikmesi ve 4.5 log elde edildi
Dong ve Yang ,2015	Çok duvarlı KNT1:<8nm çapKNT2: 10-20nm		6 saat	<i>S. aureus</i>	-

Zhu ve ark., 2015	Elektrik akımı varlığında polisülfon polimeriyle harmanlanmış karboksil fonksiyonlu çok duvarlı karbon nanotüpler	-	20-dakika -40 dakika	<i>Bacillus anthracis</i>	>99.99
Rananga ve Magadzu, 2015	Çok duvarlı KNT/ β -siklodekstrin üzerine kaplanmış gümüş nanopartiküller	100 mg/20 mL	10 dakika	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	100
Hassouna ve ark., 2016	Doğal kaolin KNT	0.1mg/L	2 saat	<i>K. Pneumoniae</i> <i>E. coli</i> <i>Salmonella</i>	E. coli izolatları için %70 <i>K. Pneumoniae</i> % 60
Salam ve ark., 2017a, 2017b	Poliprol / KNT / gümüş nanopartikülleri	(Ağırlıkça%40 ve %60 KNT pirol)	-	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	87.5–95
Hussein ve ark., 2018	Polianilin, grafen nano tabakaları ve karbon nanotüpler	200 mg / (sütun1 cm * 1 cm)	0.5L/dakika	<i>E. coli</i> <i>S. aureus</i>	99.2 99.5
Engel ve ark., 2018	Tek duvarlı KNT ve demir oksitler	0.5 mg	2 saat	<i>E.coli</i> <i>E.coli mutants</i>	86–100
Dong ve ark., 2018	Karbon kuantum noktalı çok duvarlı KNT'ler	3 mg çok duvarlı KNT	4 dakika	<i>E. coli</i> <i>B. subtilis</i>	73–95.25



3. MATERYAL VE METOT

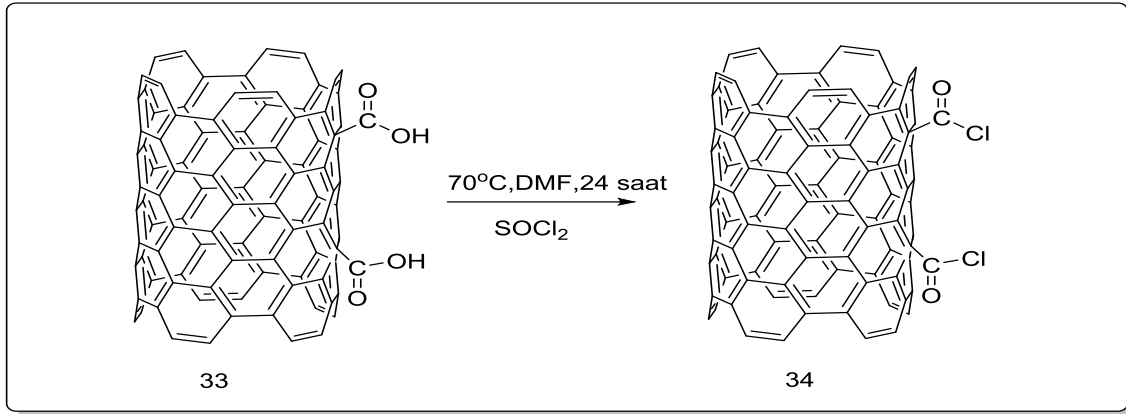
3.1. Materyal

Alfa Easer, Across ve SigmaAldrich, Merck, Biyolab gibi firmalardan ithal edilen kimyasallar, reaksiyonlarda; %2-2.5 karboksilik asit ucu içeren karbon nano tüp, dietilen triamin, trietilen tetraamin, etilen diamin, DMF, THF, etil alkol, özellikle antimikrobiyal çalışmalarda DMSO vb. gibi kimyasallar reaksiyonlarda kullanıldı. Kimyasalların yanısıra yüzey karakterizasyonlarında; FT-IR, SEM, TEM, TGA-DTA, XPS, XRD, Vakumlu etüv, Magnetik karıştırıcı, Hassas terazi vb. gibi cihazlardan çalışmalar boyunca yoğun şekilde faydalanıldı.

3.2. Metot

3.2.1. KNT-COOH yüzeyinin tiyonil klorür ile modifikasyonu

Çok duvarlı KNT yüzeyini daha reaktif hale getirmek için, karboksilik asit grubuna sahip (KNT-COOH) ticari olarak satın alındı. Alınan karboksilik asit ucu barındıran KNT'den 50 mg (**33**), 10 mL SOCl_2 (tiyonil klorür) içerisine alındı. Daha sonra karışıma 1 mL kuru DMF (dimetilformamid) eklendi. Elde edilen karışım bir gün boyunca 70°C 'de geri soğutucu altında ısıtıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Süzme işlemi sırasında katı madde kuru dietileter, kuru THF (tetrahidrofuran) ve kuru DMF ile yıkanarak vakumlu etüvde düşük sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.1).

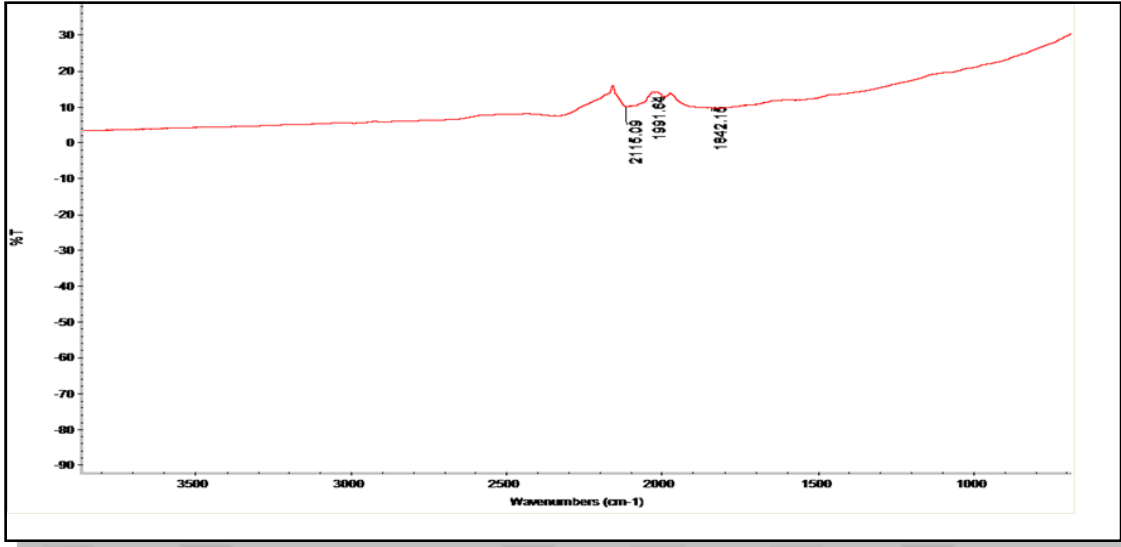


Şekil 3.1. Karboksilik asit ucu içeren çok duvarlı KNT'nin yüzeyinin açıl klorürlenmesine ait şematik gösterimi.

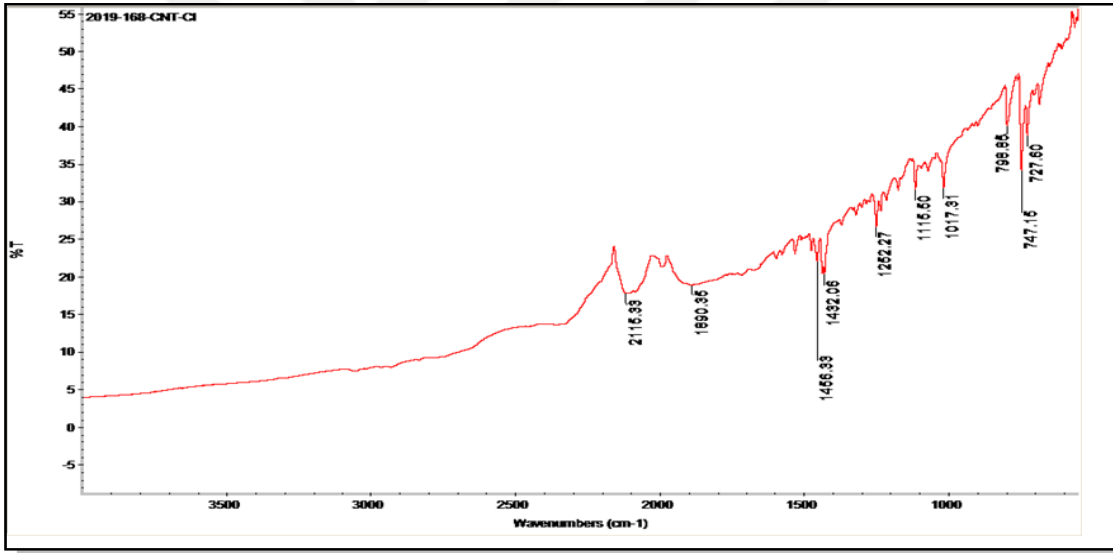
Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra FT-IR, SEM, TEM, XRD ve XPS, TGA-DTA cihazlarıyla yüzey analizleri yapılarak değişimler gözlemlendi.

3.2.1.1.FT-IR

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR); az miktarda toz KNT ile bilgi alınabilen ve KNT'lere zarar vermeyen ve kızılötesi ışığın moleküller tarafından emilimi ile atomların sırası, büyüklüğü ve şekli ile ilgili ön bilgi sağlayabilen bir yöntemdir. Saf ve işlevselleştirilmiş KNT'lerin FT-IR spektrumları farklı pikler verir ve kolay bir şekilde karşılaştırılmalarını mümkün kılmaktadır. Saf çok duvarlı KNT'ye ait FT-IR görüntüsü Şekil 3.2'te verilmiştir. Yine daha reaktif hale getirilmiş KNT-COCl'ye ait FT-IR görüntüsü Şekil 3.3'te verilmiştir. Yapılan fonksiyonlaştırma işleminin KNT yapısında meydana getirdiği değişimler çekilen FT-IR cihazında görüntülendi. Görüntülerden bazı değişimlerin olduğu gözlemlendi. Bu durum modifikasyonun başarılı şekilde gerçekleştiğini ifade etmektedir.



Şekil 3.2. Karboksilik asit ucu bulunduran KNT'ye ait FT-IR spektrumuna ait görüntü.



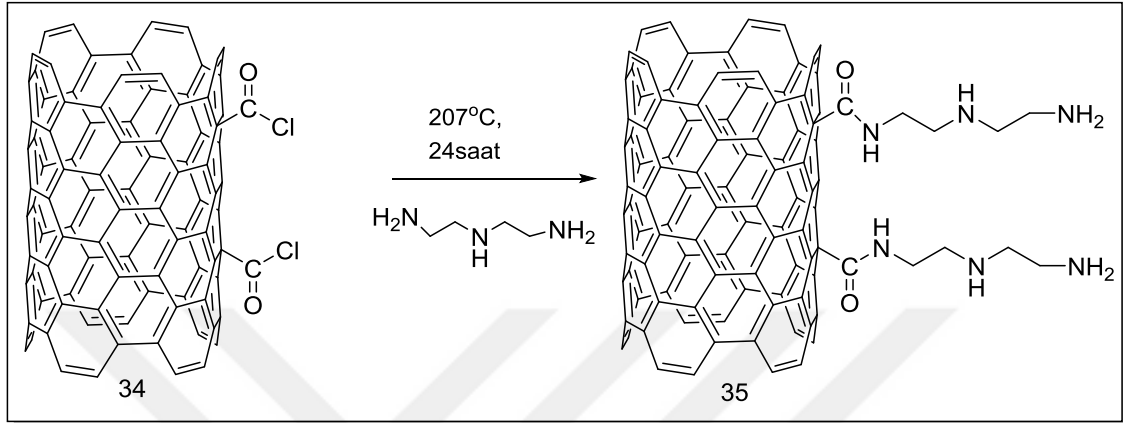
Şekil 3.3.KNT-COCl'ye ait FT-IR spektrumuna ait görüntüsü.

3.3. Amin Gruplarının KNT-COCl ile Etkileştirilmesi

3.3.1. 35'Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon

100 mL'lik bir balon içerisine 250 mg (**34**) (KNT-COCl) molekülünden alındı ve üzerine 4 mL dietilen triamin ilave edildikten sonra 24 saat boyunca 207^oC'de geri soğutucu altında kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı.

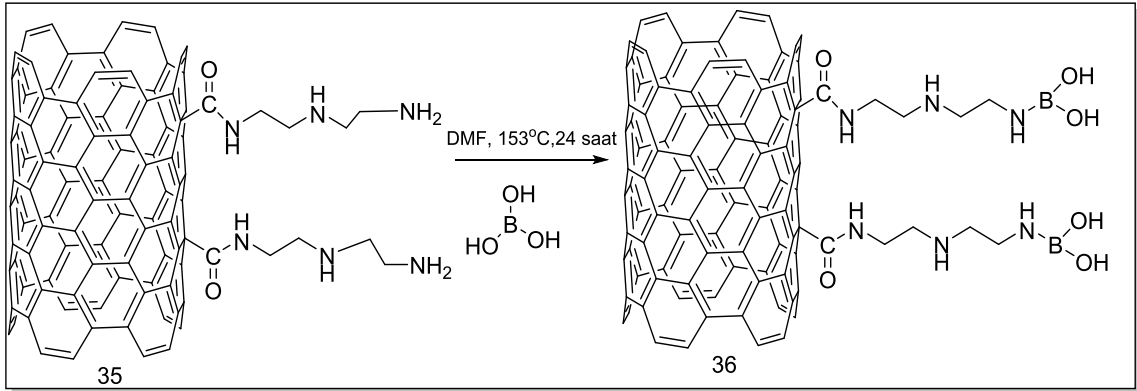
Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla saf su, kuru THF ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.4).



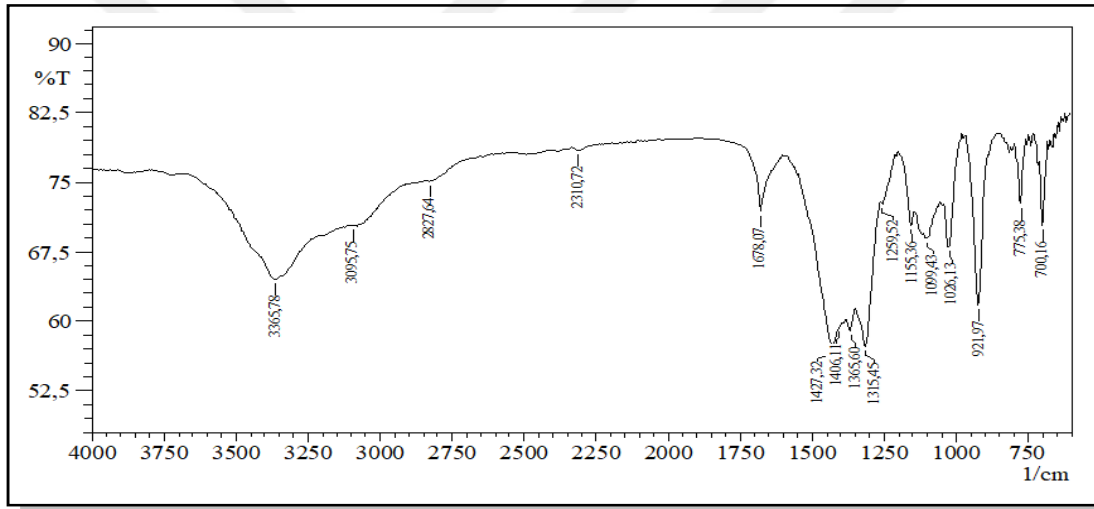
Şekil 3.4. Açillenmiş çok duvarlı KNT'nin ucunun Dietilen Triamin gruplarıyla fonksiyonlanmasına ait şematik gösterimi.

3.3.1.1. 36'Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon

100 mL'lik bir balon içerisine 100 mg (35) molekülünden alındı ve üzerine 5mL kuru DMF ilave edildikten sonra bir miktar magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Son olarak üzerine 300 mg borik asit ilave edildi ve 24 saat boyunca 153⁰C'de geri soğutucu altında kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Elde edilen katı madde sırasıyla saf su ve kuru THF, etil alkol ile yıkandıktan sonra FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Dietilen Triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna borik asit fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.



Şekil 3.6. Dietilen Triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna borik asit fonksiyonlanmasına ait FT-IR spektrum görüntüsü.

Karbon nano tüpün yüzeyine yapılan dietilen triamin grupları ve borik asit fonksiyonlaştırmasında FT-IR spektrum görüntülenmesinde; 3365 cm^{-1} titreşim bandı (N-H) grupları; 1678 cm^{-1} titreşim bandı amit gruplarındaki karbonil (C=O) grupları; 1427 , 1365 , 921 cm^{-1} titreşim bandı (B-O) grupları; 920 cm^{-1} titreşim bandı (C=C) grupları; 700 - 775 cm^{-1} titreşim bandı (C-H) gruplarıyla ilişkilendirildi (Şekil 3.6).

Liu ve Ye (2009), çok duvarlı KNT önce nitrik asit ve 4,4-diaminodifenil metan daha sonra ise borik asit ile modifiye etmişler. Yapılan modifikasyon işlemi FT-IR cihazı ile görüntülenmiştir. Çok duvarlı KNT'ler FT-IR spektrumlarında 1380 cm^{-1}

titreşim bandı (B–O) gruplarını ve benzen iskeletinden dolayı 1500-1600 cm^{-1} bölgesinde en üst piki göstermiştir.

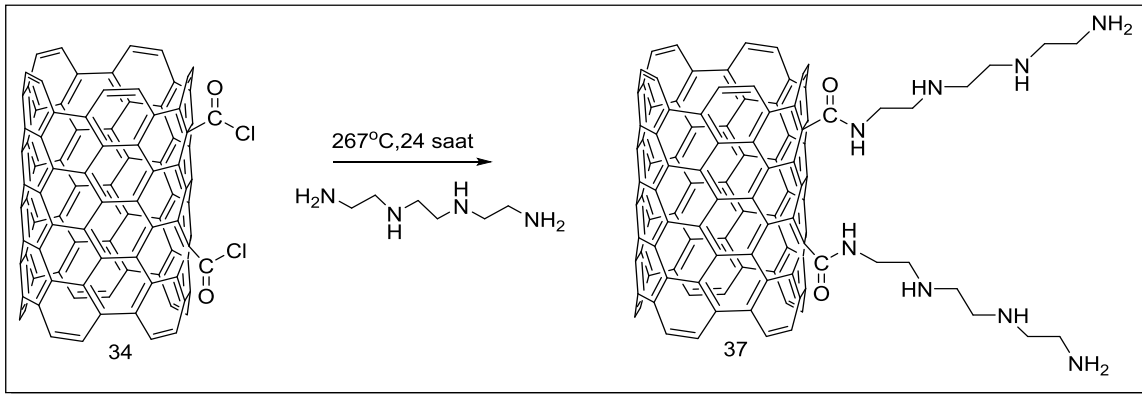
Thomas ve ark. (2009), ağırlıkça %3 çok duvarlı KNT içeren yoğun borosilikat cam kompozitler, bir sol-jel işlemiyle üretilmiştir. Kullanılan üç farklı silikat tetrametilsilan (TMOS), metiltrietoksisilan (MTES) ve metiltrimetoksisilan (MTMS)) daha sonra 800 ° C'da sıcak baskılama ile ezilmiş ve yoğunlaştırılmış şeffaf kserojeller elde edilmiştir. Yüzey karakterizasyonunda FT-IR cihazı ile görüntüleme yapılmıştır. Çok duvarlı KNT'ler FT-IR spektrumlarında (B–O) bağının titreşim bandı 1500-1300 cm^{-1} arasında görüntülenmiştir.

Sombra ve ark. (2008), karboksilik (-COOH) ucu içeren çok duvarlı KNT'ler kılcal elektrokromatografi için kaynaştırılmış-silika kılcal hale getirilmiştir. Yapılan çalışmada FT-IR cihazından yararlanılmıştır. Çok duvarlı KNT'ler FT-IR spektrumlarında, 1336 cm^{-1} titreşim bandı CH_2 gruplarını, (C=O) ve (C–O) aralarındaki bağların oluşturduğu titreşim bandları sırasıyla 1725 cm^{-1} ve 1245 cm^{-1} görüntülenmiştir.

Amiri ve ark. (2012), çok duvarlı KNT 'ler ilk olarak mikrodalga altında lizin ile fonksiyonlaştırılmıştır. KNT-Lizin oluşumu FT-IR cihazı ile görüntülenmiştir. Çok duvarlı KNT'ler FT-IR spektrumlarında, (N-H) arasındaki bağın titreşim bandı 1554 cm^{-1} ayrıca 3571 cm^{-1} ve 3198 cm^{-1} elde edilmiştir (Ellison ve Gasda, 2007).

3.3.2. 37'Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon

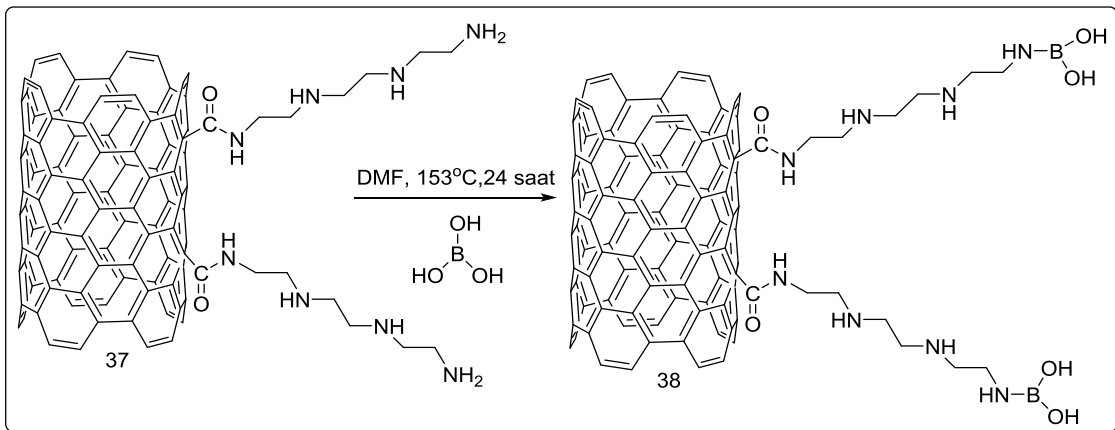
100 mL'lik bir balon içerisine 250 mg (34) (KNT-COCl) molekülünden alındı ve üzerine 4 mL trietilen tetraamin ilave edildikten sonra 24 saat boyunca 267°C'de geri soğutucu altında kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla saf su, kuru THF ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.7).



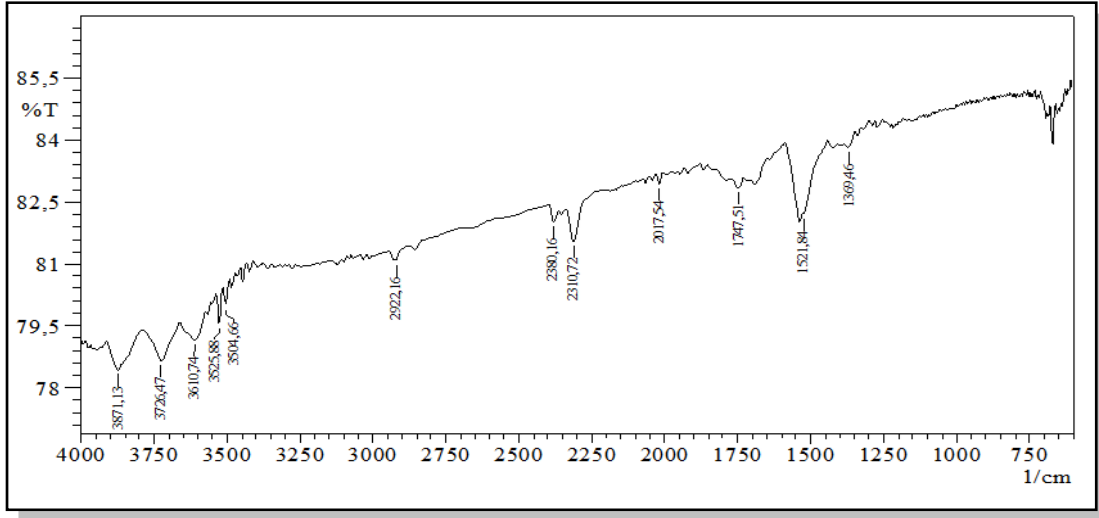
Şekil 3.7. Açillenmiş çok duvarlı KNT'nin ucunun Trietilen Tetraamin gruplarıyla fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.

3.3.2.1. 38'Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon

100 mL'lik bir balon içerisine 100 mg (37) molekülünden alındı ve üzerine 5 mL DMF ilave edildikten sonra bir miktar magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra üzerine 300 mg borik asit ilave edildi ve 24 saat boyunca 153°C 'de geri soğutucu altında kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Elde edilen katı madde sırasıyla saf su ve kuru THF, etil alkol ile yıkandıktan sonra FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Trietilen Tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna borik asit fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.



Şekil 3.9. Trietilen Tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna borik asit fonksiyonlanmasına ait FT-IR spektrum görüntüsü.

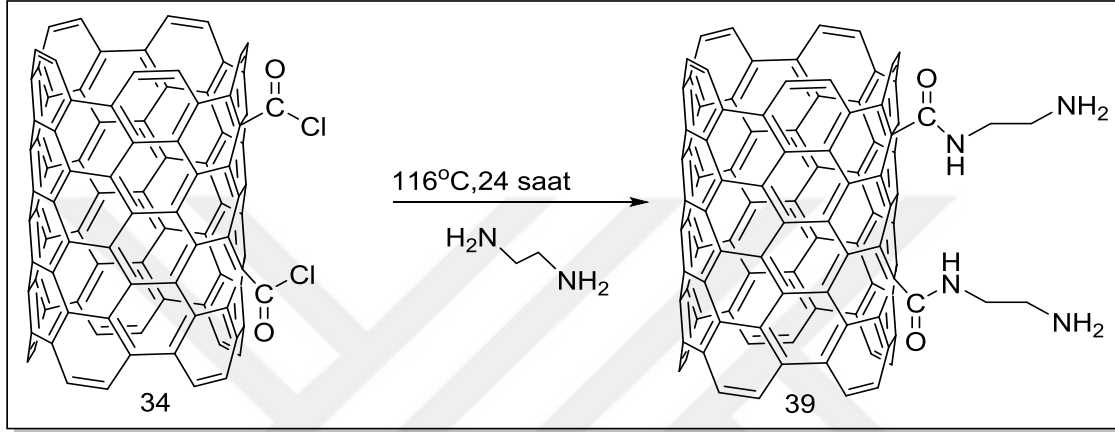
Çok duvarlı karbon nano tüp yüzeyine yapılan trietilen tetraamin ve borik asit modifikasyonlarına ait FT-IR spektrum görüntülenmesinde spektral bölgelerde titreşim bantları; 3800-3500 cm^{-1} arasındaki titreşim bandı (-OH) grupları, 3500 cm^{-1} 'deki titreşim bandı (-NH) grupları, 2900 cm^{-1} 'deki titreşim bandı (C-H) grupları, 1700 cm^{-1} 'deki titreşim bandı amitin sahip olduğu (C=O) karbonil grupları, 1369 cm^{-1} 'deki titreşim bandı borik asitte bulunan (B-O) gruplarıyla eşleştirildi (Şekil 3.9).

Dinç (2019), karbon nano tüpler fonksiyonel hale getirilmiş ve protein bağlanmış daha sonra KNT'lerin biyolojik ortamdaki davranışlarını araştırmış. Tez kapsamındaki çalışmalarda, kısa ve uzun tek duvarlı KNT'lerin biyo uyumlulukları denenmesi sonrasında daha az toksik özellikte olan kısa çok duvarlı KNT'lerle devam etmesi amaçlanmıştır. Yüzey modifikasyonları FT-IR ile incelenmiştir. Çok duvarlı KNT'ler FT-IR spektrumlarında, 1150 cm^{-1} titreşim bandı (C-O) gruplarını, 3500 cm^{-1} titreşim bandı (OH) gruplarını, 2000-2500 cm^{-1} titreşim bandı (C-C) gruplarıyla eşleştirilmiştir.

3.3.3. 39'Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon

100 mL'lik bir balon içerisine 250 mg (34) (KNT-COCl) molekülünden alındı ve üzerine 4 mL etilen diamin ilave edildikten sonra 24 saat boyunca 116°C'de geri

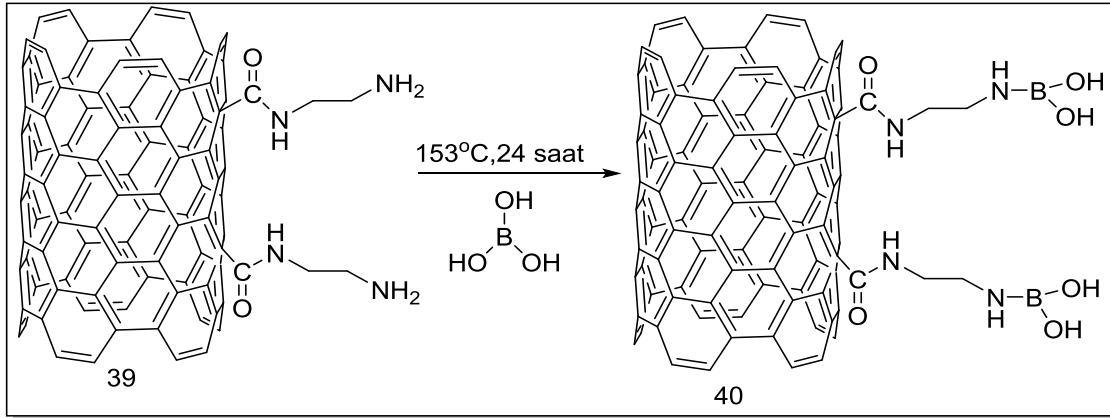
soğutucu altında kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla saf su, kuru THF ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.10).



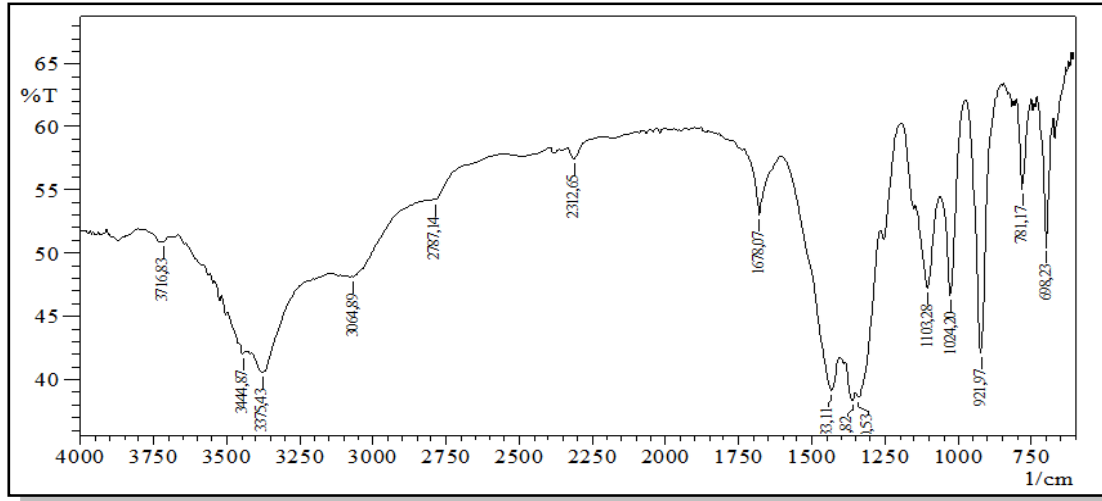
Şekil 3.10. Açılınmış çok duvarlı KNT'nin ucunun Etilen Diamin gruplarıyla fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.

3.3.3.1. 40'Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon

100 mL'lik bir balon içerisine 100 mg (39) molekülünden alındı ve üzerine 5 mL DMF ilave edildikten sonra bir miktar magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra üzerine 300 mg borik asit ilave edildi ve 24 saat boyunca 153°C'de geri soğutucu altında kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Elde edilen katı madde sırasıyla saf su ve kuru THF, etil alkol ile yıkandıktan sonra FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna borik asit fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.



Şekil 3.12. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna borik asit fonksiyonlanmasına ait FT-IR spektrum görüntüsü.

Karbon nano tüplerin yüzeyine fonksiyonlaştırdığımız etilen diamin ve borik asit gruplarına ait titreşim bantları; 3444 cm⁻¹'deki titreşim bandı (-OH) grupları, 3375 cm⁻¹'deki titreşim bandı (-NH) grupları, 2000-2500 cm⁻¹'deki titreşim bantları arası (C-C) grupları, 1250-1500 cm⁻¹ arası titreşim bantları (B-O), 1678 cm⁻¹'deki titreşim bandı amit grubunun sahip olduğu karbonil (C=O) grupları, 920 cm⁻¹'deki titreşim bandı (B-O) gruplarıyla ilişkilendirildi (Şekil 3.12).

Chaudhari ve ark. (2016), antimikrobiyal özelliklere zarar vermeden ve toksik etkisi azaltılmış, antimikrobiyal peptid ile biyo-konjugat gümüş kaplı tek duvarlı KNT'lere yeni bir kovalent yaklaşım geliştirilmiştir. Yüzey fonksiyonlaştırılması FT-IR

cihazı yardımıyla görüntülenmiştir. Çok duvarlı KNT'ler FT-IR spektrumlarında, 3400-3600 cm^{-1} titreşim bandı alkol ve fenoldeki -OH gruplarını, 1760 cm^{-1} titreşim bandı karbonil (C=O) gruplarını, 1580 cm^{-1} titreşim bandı (N-H) gruplarıyla eşleştirilmiştir.

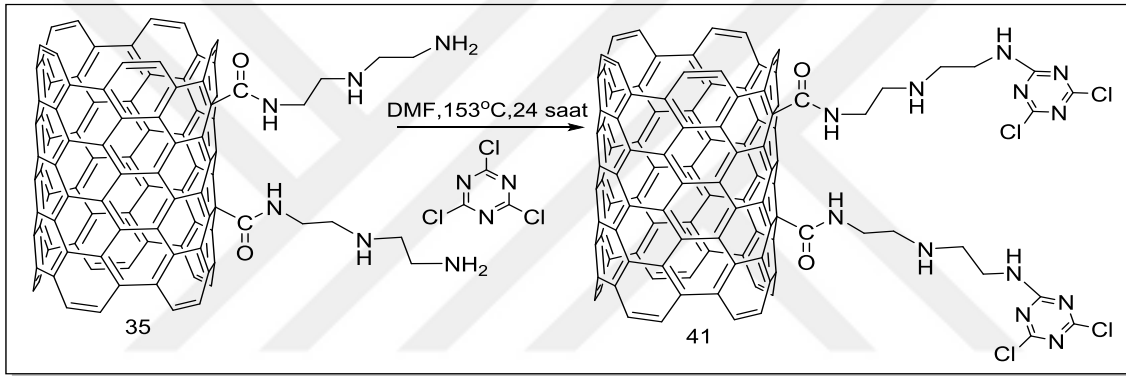
3.3.4. 43'nolu molekülün eldesine ait modifikasyon

İlk adımda; 100 mL'lik bir balon içerisine 250 mg (34) (KNT-COCl) molekülünden alındı ve üzerine 4 mL dietilen triamin ilave edildikten sonra 24 saat boyunca 207°C'de geri soğutucu altında kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla kuru DMF, THF, dietileter ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı.

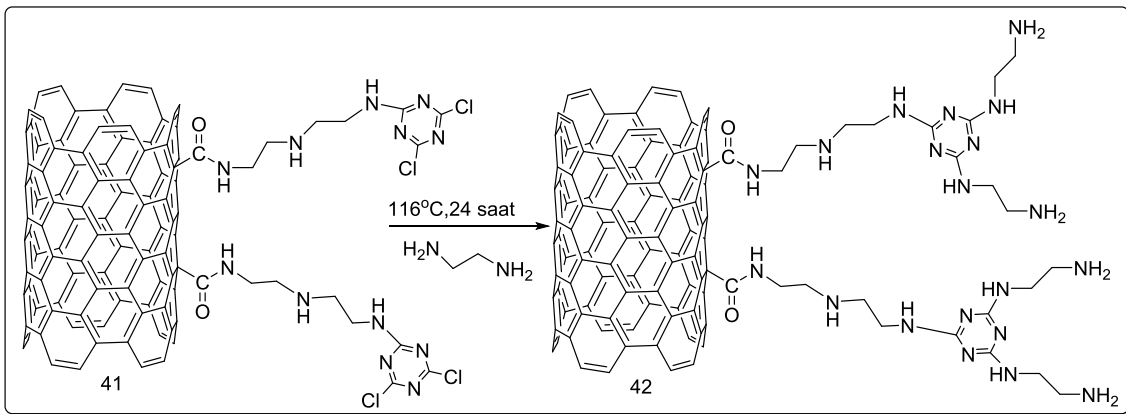
İkinci adımda; 100 mL'lik bir balon içerisine 100 mg (35) molekülünden ilave edildi. Üzerine 4 mL kuru DMF eklendikten sonra bir miktar magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra üzerine 300 mg siyanurik klorür ilave edildi ve geri soğutucu altında 24 saat boyunca 153°C'de kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla saf su, kuru THF, etil alkol ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.13).

Üçüncü adımda; 100 mL'lik bir balon içerisine ikinci adımda elde edilen fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT molekülünden 100 mg ilave edildi. Daha sonra üzerine 4 mL etilen diamin eklendikten sonra 24 saat boyunca 116°C'de geri soğutucu altında kaynama bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla saf su, kuru THF ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.14).

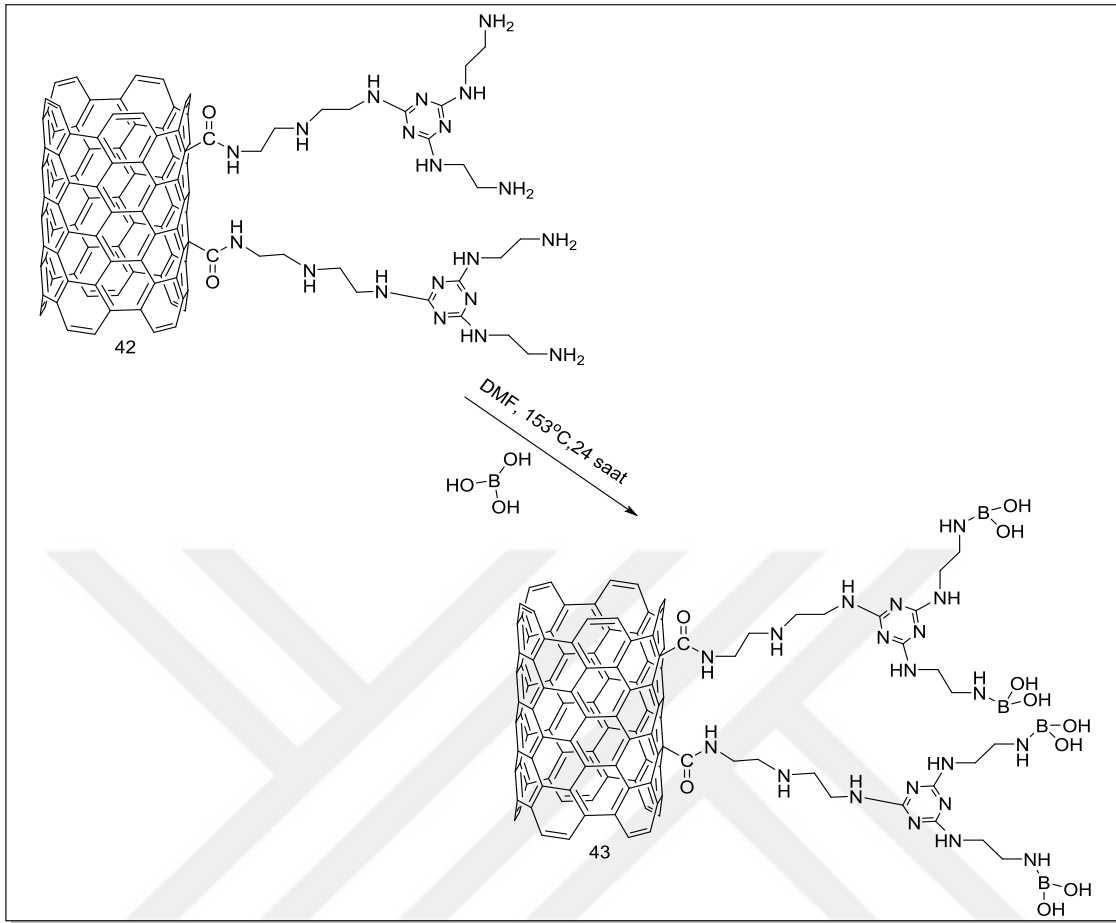
Dördüncü adımda;100 mL'lik bir balon içersine üçüncü adımda elde edilen fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT molekülünden 100 mg ilave edildi. Daha sonra üzerine 5 mL DMF eklendikten sonra bir miktar magnetik karıştırıcıda karıştırıldı ve üzerine 300 mg borik asit ilave edildi ve geri soğutucu altında 24 saat boyunca 153°C'de kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltilen uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla saf su, kuru THF, etil alkol ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.15).



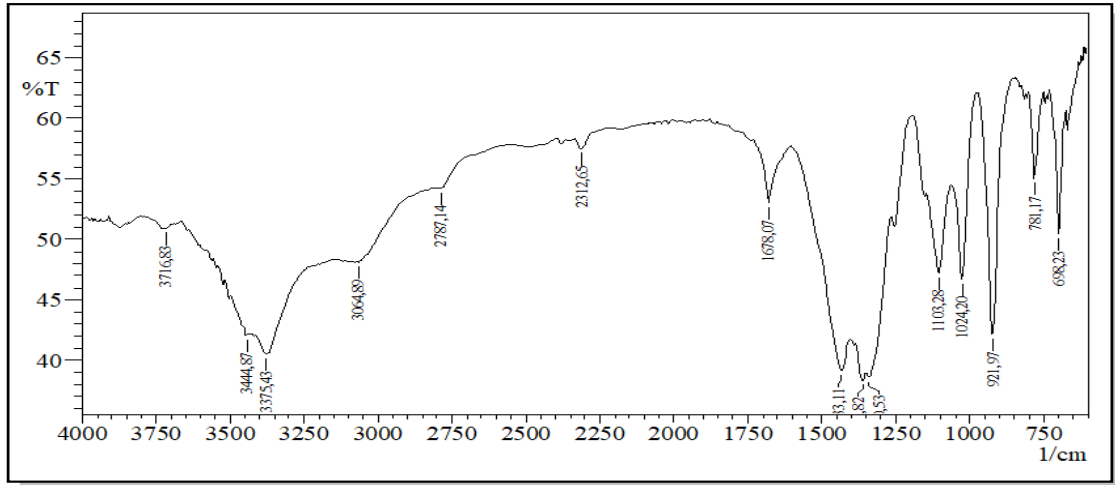
Şekil 3.13. Dietilen Triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.



Şekil 3.14. Dietilen Triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.



Şekil 3.15. Dietilen Triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.



Şekil 3.16. Dietilen Triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait FT-IR spektrum görüntüsü.

Karbon nano tüpleri fonksiyonlaştırdığımız gruplara ait titreşim bantları; 3444 cm^{-1} 'deki titreşim bandı (-OH) gruplarını, 3375 cm^{-1} 'deki titreşim bandı (-NH) grupları, 2000-2500 cm^{-1} 'deki titreşim bantları arası (C-C) grupları, 1678'deki pik amid grubunun sahip olduğu karbonil titreşim bandı (C=O) grupları, 1250-1500 cm^{-1} arası titreşim bantları (B-O) grupları, 920 cm^{-1} 'deki titreşim bandı (B-O) grupları, 1020 cm^{-1} titreşim bandını (C-N) gruplarıyla eşleştirildi (Şekil 3.16).

Ling ve ark. (2013), ıslak kimyasal oksidasyonla çok duvarlı KNT yüzeyine hidroksil gruplarını (-OH) fonksiyonlaştırmışlar. Yapılan bu fonksiyonlaştırma işlemi FT-IR cihazı ile görüntülenmiştir. FT-IR görüntülenmesinde 3439 cm^{-1} titreşim bandı hidroksil grupları (-OH), çok duvarlı karbon nano tüpün oksidasyonundan dolayı 1394 cm^{-1} titreşim bandı (C-O-H) grupları, 1430~1650 cm^{-1} titreşim bandı (C=C) grupları, 1118 cm^{-1} titreşim bandı (C-O) gruplarıyla ilişkilendirilmiştir. 1715 cm^{-1} ve 1120 cm^{-1} titreşim bandı sırasıyla karbonil grupları, alifatik hidroksil gruplarıyla ilişkilendirilmiştir.

3.3.5. 46'Nolu molekülün eldesine ait modifikasyon

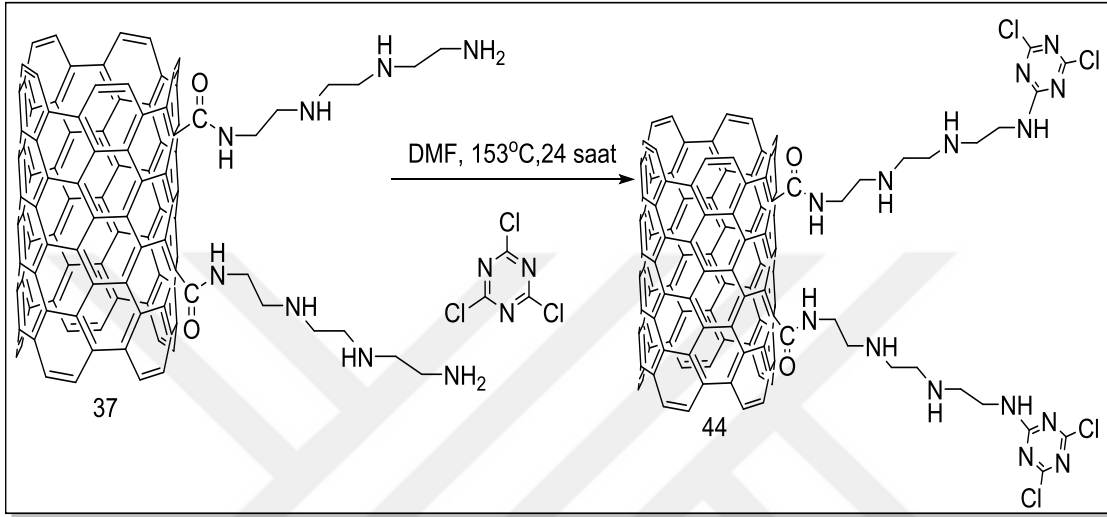
İlk adımda; 100 mL'lik bir balon içerisine 250 mg (34) (KNT-COCl) molekülünden alındı ve üzerine 4 mL trietilen tetraamin ilave edildikten sonra 24 saat boyunca 267°C'de geri soğutucu altında kaynamaya bırakıldı. Isıtma tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla kuru DMF, THF, dietileter ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı.

İkinci adımda; 100 mL'lik bir balon içerisine 100 mg (37) molekülünden ilave edildi. Daha sonra üzerine 4 mL kuru DMF eklendikten sonra bir miktar magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Son olarak üzerine 300 mg siyanurik klorür ilave edildi ve geri soğutucu altında 24 saat boyunca 153°C'de kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla saf su, kuru THF, etil alkol ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.17).

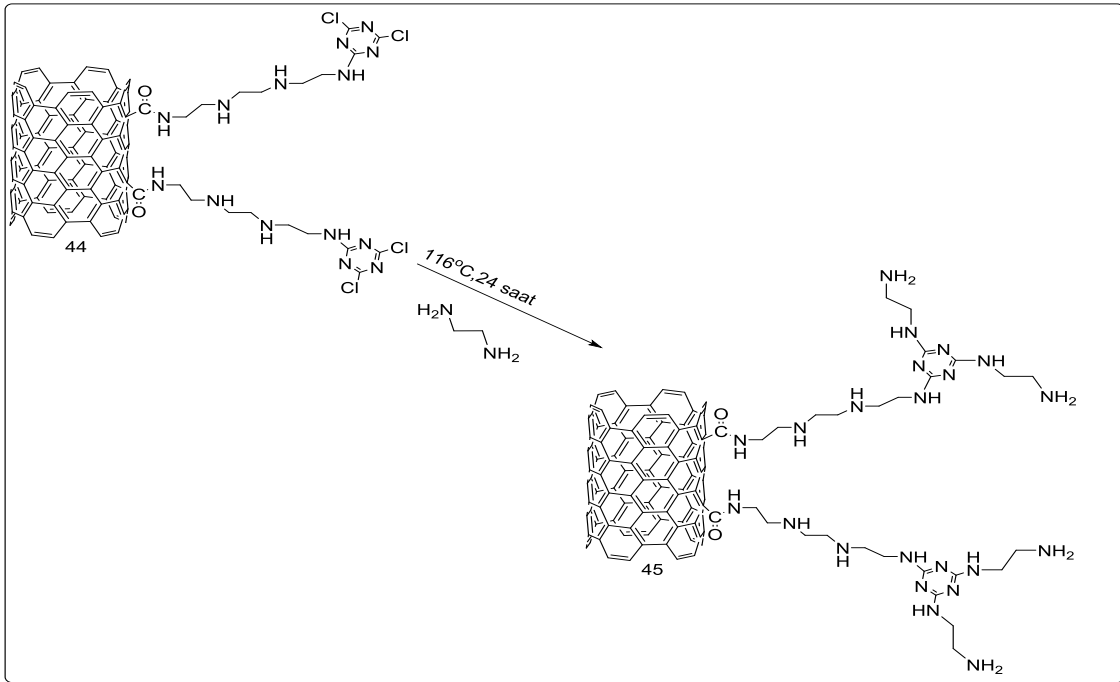
Üçüncü adımda; 100 mL'lik bir balon içerisine ikinci adımda elde edilen fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT molekülünden 100 mg ilave edildi. Daha sonra üzerine 4 mL etilen diamin eklendikten sonra 24 saat boyunca 116°C'de geri soğutucu altında kaynama bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla saf su, kuru THF ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.18).

Dördüncü adımda; 100 mL'lik bir balon içersine üçüncü adımda elde edilen fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT molekülünden 100 mg ilave edildi. Akabinde üzerine 5 mL DMF eklendikten sonra bir miktar magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Son olarak üzerine 300 mg borik asit ilave edildi ve geri soğutucu altında 24 saat boyunca 153°C'de kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin

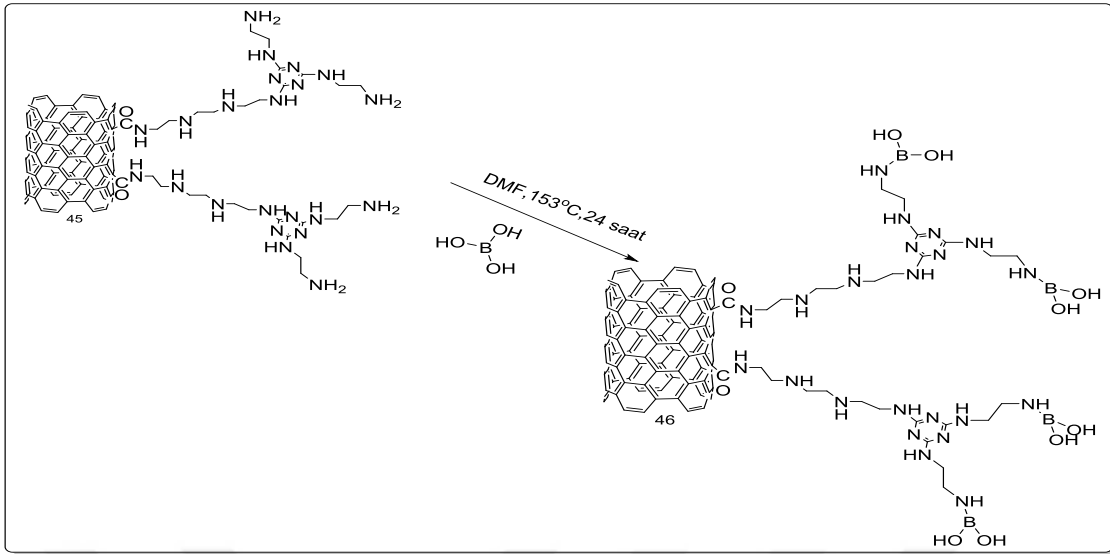
çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla saf su, kuru THF, etil alkol ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.19).



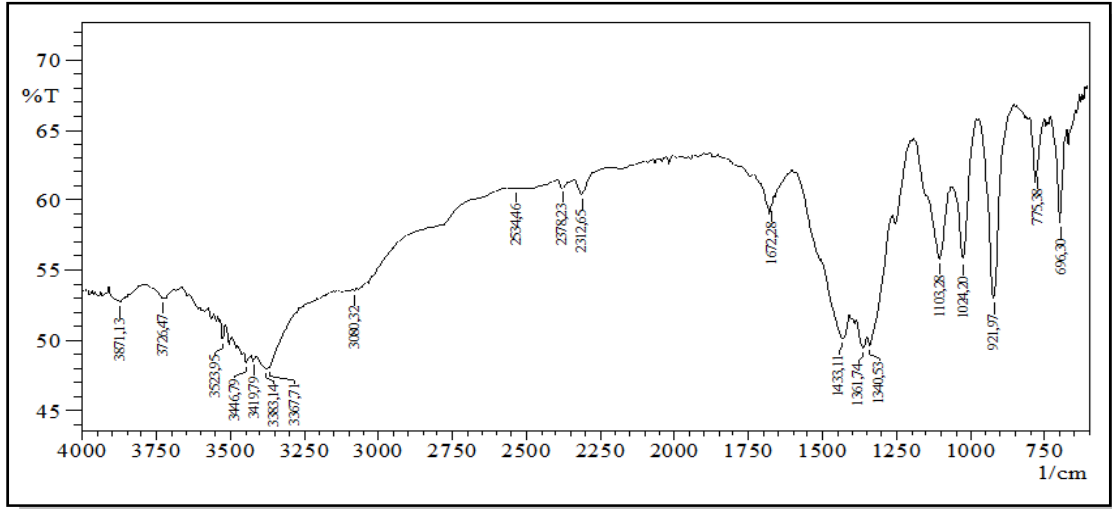
Şekil 3.17. Trietilen Tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.



Şekil 3.18. Trietilen Tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.



Şekil 3.19. Trietilen Tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.



Şekil 3.20. Trietilen Tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait FT-IR spektrum görüntüsü.

Yapı aydınlatılmasında kullanılan FT-IR spektrumunda titreşim bantları beklenen belli gruplarla eşleştirildi. FT-IR cihazında yapılan görüntülemeye; çok duvarlı KNT yüzeyine yapılan fonksiyonlaştırmada, amin ve borik asit gruplarına ait titreşim bantları; 3250-3500 cm⁻¹ titreşim bantları arası ve 3500 cm⁻¹ üzeri (-OH) grupları, 3300cm⁻¹'deki titreşim bandı (-NH) grupları, 2000-2500 cm⁻¹'deki titreşim

bantları arası (C-C) grupları, 1678'deki titreşim bandı amid grubunun sahip olduğu karbonil grupları (C=O), 1250-1500 cm^{-1} arası titreşim bantları (B-O) grupları, 920 cm^{-1} 'deki titreşim bandı (C=C) grupları, 1020 cm^{-1} titreşim bandı (C-N) gruplarıyla ilişkilendirildi (Şekil 3.20).

Wang ve ark. (2010), çok duvarlı KNT'lerin duvarlarına geniş yüzeye sahip olan proteinleri fonksiyonlaştırmışlar ve yüzey aydınlatmada FT-IR cihazından faydalanmışlardır. FT-IR göre; saf çok duvarlı KNT'ler herhangi bir spektrum göstermemişlerdir. 3436 cm^{-1} 'de titreşim bandını karboksil gruplarının sahip olduğu (-OH) gruplarını, 1685 ve 1637 cm^{-1} 'deki titreşim bandları amit gruplarındaki karbonil gruplarını (C=O) gruplarıyla ilişkilendirilmiştir.

3.3.6. 49'Nolu molekülünün eldesine ait modifikasyon

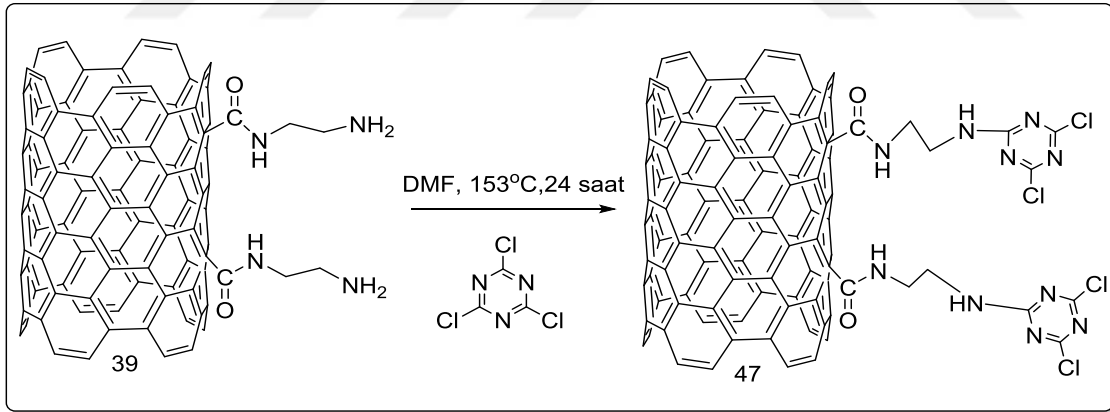
İlk adımda; 100 mL'lik bir balon içerisine 250 mg (34) (KNT-COCl) molekülünden alındı ve üzerine 4 mL etilen diamin ilave edildikten sonra 24 saat boyunca 116°C'de geri soğutucu altında kaynamaya bırakıldı. Isıtma tamamlandıktan sonra katı maddenin çözültiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla kuru DMF, THF, dietileter ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı.

İkinci adımda; 100 mL'lik bir balon içerisine 100 mg (39) molekülünden ilave edildikten daha sonra üzerine 4 mL kuru DMF eklendi ve sonra bir miktar magnetik karıştırıcıda karıştırıldı ve üzerine 300 mg siyanurik klorür ilave edildi. Daha sonra geri soğutucu altında 24 saat boyunca 153°C'de kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözültiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla saf su, kuru THF, etil alkol ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.21).

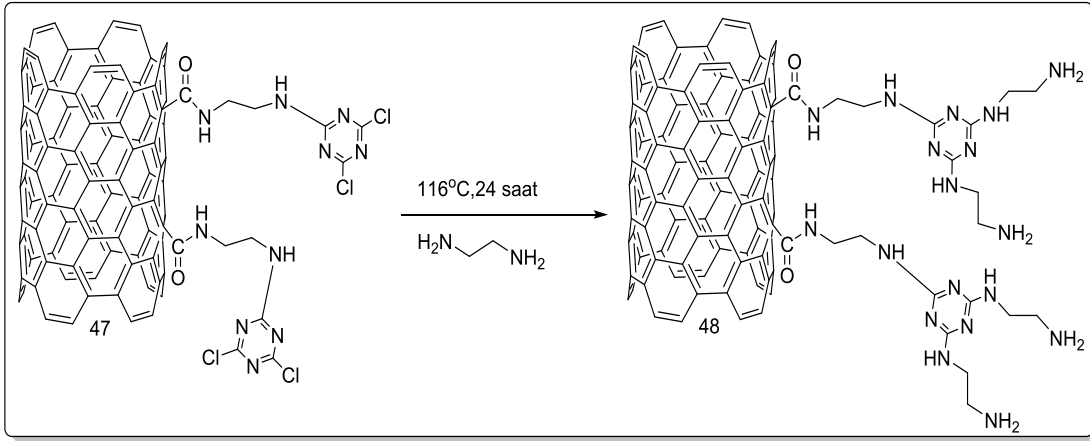
Üçüncü adımda; 100 mL'lik bir balon içerisine ikinci adımda elde edilen fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT molekülünden 100 mg ilave edildi daha sonra

üzerine 4 mL etilen diamin eklendikten sonra 24 saat boyunca 116°C 'de geri soğutucu altında kaynama bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla saf su, kuru THF ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.22).

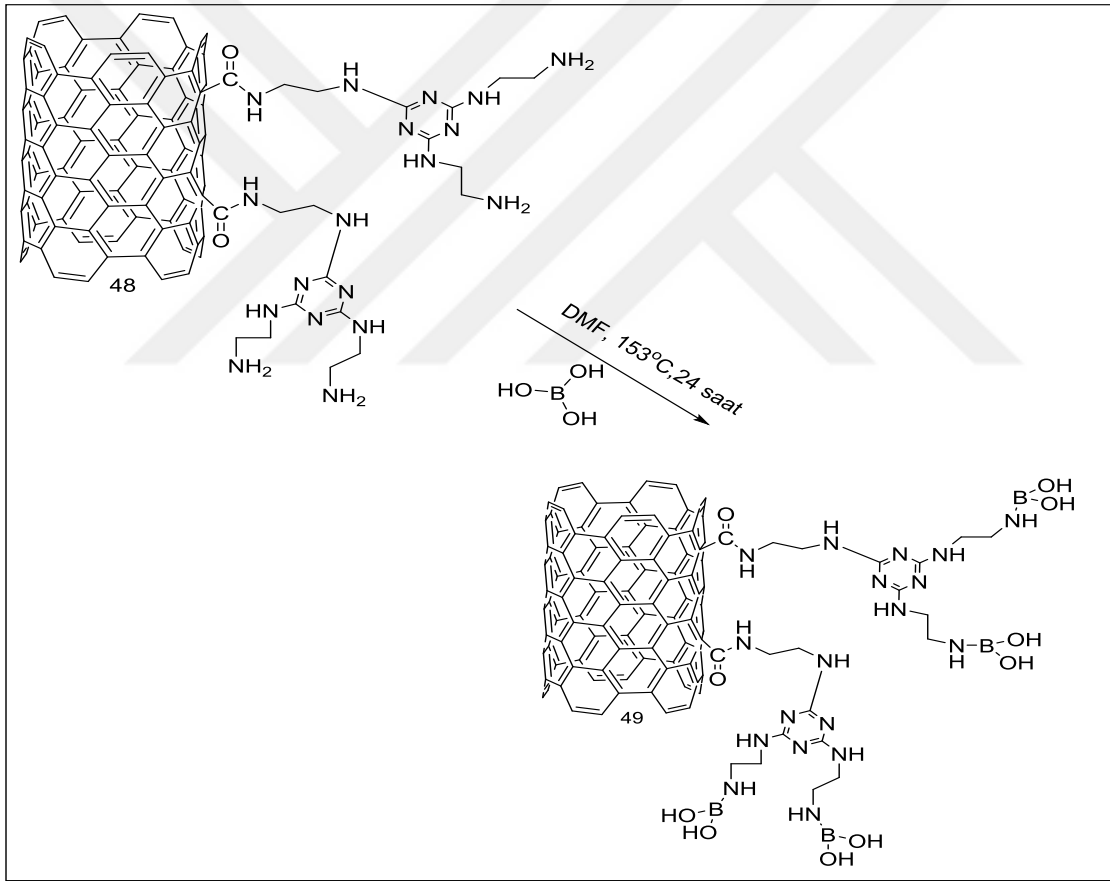
Dördüncü adımda; 100 mL'lik bir balon içersine üçüncü adımda elde edilen fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT molekülünden 100 mg ilave edildi. Akabinde üzerine 5 mL DMF ekledikten sonra bir miktar magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra üzerine 300 mg borik asit ilave edildi ve geri soğutucu altında 24 saat boyunca 153°C 'de kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra katı maddenin çözeltiden uzaklaştırılması için gooch krozede (No:4) süzme işlemi yapıldı. Daha sonra süzmeden elde edilen katı madde sırasıyla saf su, kuru THF, etil alkol ile yıkandı ve FT-IR, SEM, TEM, XPS, XRD, TGA-DTA cihazlarıyla yüzeydeki değişimlerin belirlenmesi için vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmaya bırakıldı (Şekil 3.23).



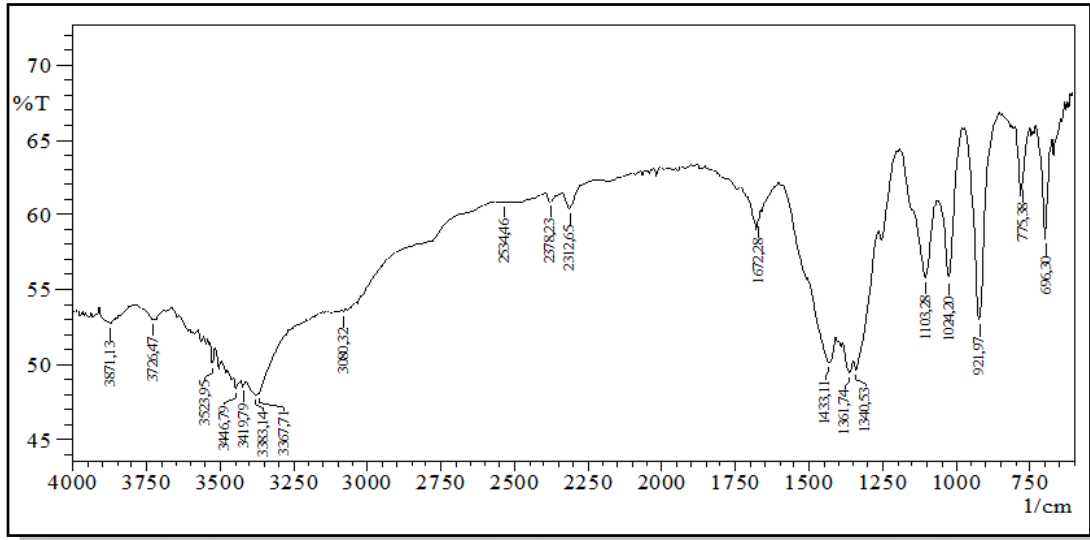
Şekil 3.21. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.



Şekil 3.22. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.



Şekil 3.23. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait şematik gösterim.



Şekil 3.24. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait FT-IR spektrum görüntüsü.

Çok duvarlı KNT yüzeyine yapılan fonksiyonlanmaya ait FT-IR spektrum görüntülenmesinde amin ve borik asit gruplarının titreşim bantları; 3250-3500 cm^{-1} titreşim bantları arası ve 3500 cm^{-1} üzeri (-OH) grupları, 3300 cm^{-1} 'deki titreşim bandı (-NH) grupları, 2000-2500 cm^{-1} 'deki titreşim bantları arası (C-C) grupları, 1678'deki titreşim bandı amid grubunun karbonil grupları (C=O), 1250-1500 cm^{-1} arası titreşim bantları (B-O) grupları, 920 cm^{-1} 'deki titreşim bandı (C=C) grupları, 1020 cm^{-1} titreşim bandı (C-N) gruplarıyla eşleştirildi (Şekil 3.24).

Chem ve ark. (2008), amit bağıyla çok duvarlı KNT yüzeyine polihedral oligomerik silseskvioksan fonksiyonlanmıştır. Bu fonksiyonlanmada yüzey karakterizasyonunda FT-IR cihazından faydalanmışlardır. FT-IR görüntülenmesinde; 1706 cm^{-1} 'deki titreşim bandı amit gruplarındaki karbonil (C=O) gruplarıyla, 1555 cm^{-1} 'deki titreşim bandı (N-H) gruplarıyla eşleştirilmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1.Fonsiyonlaştırılmış Karbon Nano Tüplerin TGA-DTA Analizlerinin Yorumlanması

4.1.1.TGA (Termogravimetrik Analiz)

Bir diğer yaygın karakterizasyon yöntemi termogravimetrik analiz (TGA)'dır. Bu yöntemde bozunma sıcaklığına bağlı olarak, malzemenin saflığı ve kalitesi hakkında bilgi elde edilebilir. TGA'nın KNT'lerin karakterizasyonu dışında, kütle kazanımı ya da kaybını, malzemenin ayrışma sıcaklıklarını ve bu ayrışmalara bağlı olarak, malzemelerin bileşimlerini ve termal kararlılığını belirlemek için de kullanılır.

Bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde artırılır. TG deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. TGA, numunelerin termal özelliklerini belirlemek için LabSYS evo TGA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

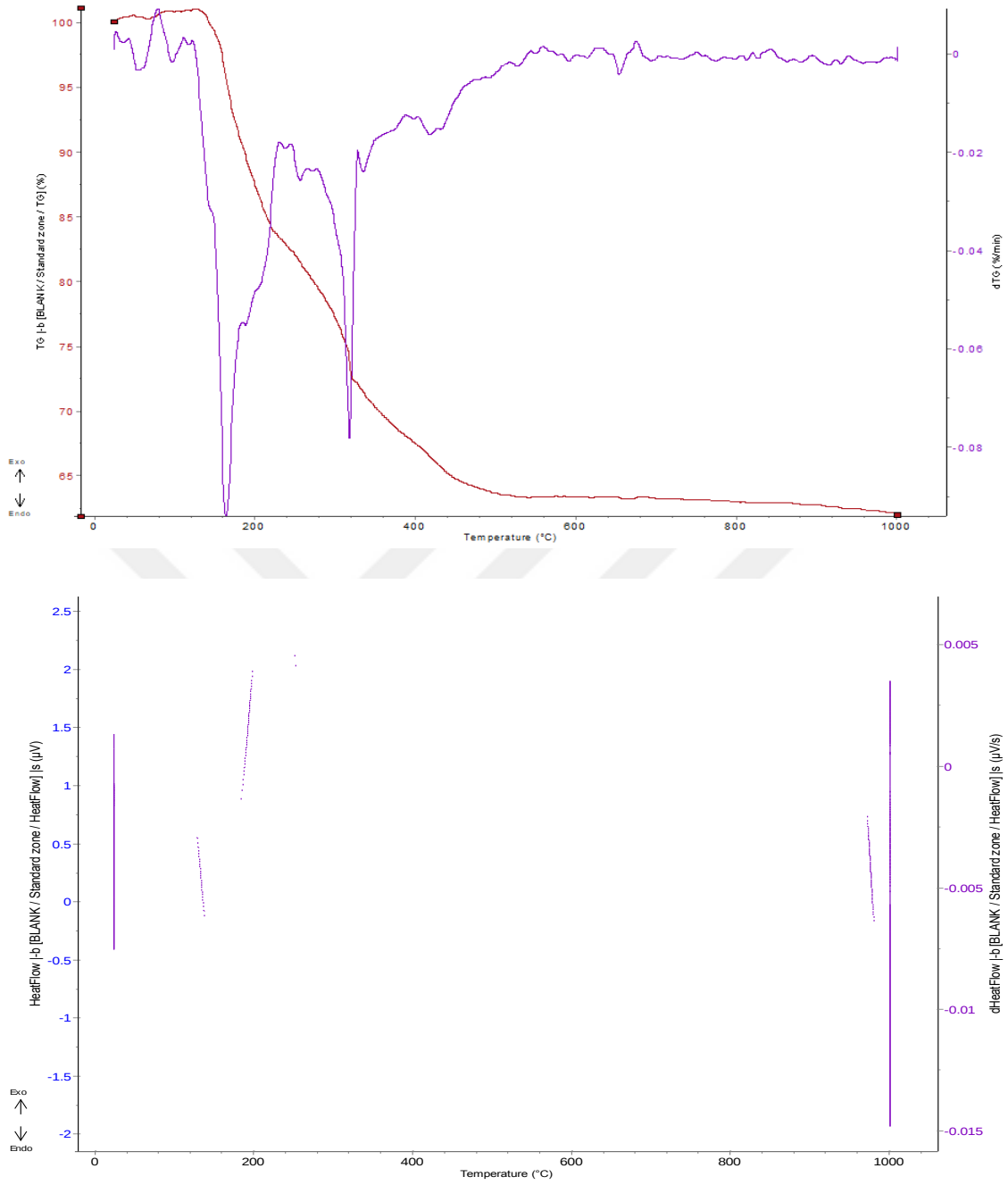
4.1.2. 36'Nolu molekül için TGA-DTA analizi

TGA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.1) görüldüğü üzere 10°C / dakika doğrusal sıcaklık artışı ile; sıcaklık 200°C'de kütle kaybı başlıyor ve 600°C'ye varmadan önce 36'nolu molekül yaklaşık kütlece %30-40 arasında kayıp gözleniyor. Buda 36'nolu moleküle mevcut modifiye edilen dietilen triamin ve borik asit gibi yapıların KNT'den kopmaya başladığını gösterir. 600-1000 °C arasında ise madde kaybı hemen hemen gözlenmiyor ve madde miktarı sabitleniyor buda ortamda sadece KNT'nin kalması olarak düşünülmektedir. Öte taraftan DTA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.1) ise; farklı termal özellikler görünmektedir. DTA-Sıcaklık eğrisinde iki tane pik gözlemlendi. İlk olarak keskin bir pik 200 °C'de gözlenirken, diğeri ise sıcaklık 400 °C'ye yaklaşırken çok keskin olmayan bir pik gözlemlendi. Zaten daha öncede TGA-Sıcaklık grafiğinde bu sıcaklık aralıklarında kütle kaybıda belirlenmişti. Dahası, kütle kaybının yaşandığı bu sıcaklık ve sıcaklık aralıklarında elde edilen pikler ekzotermik parçalanmalara işaret

etmektedir. Karbon nano tüp yüzeyine yapılan modifikasyonlar KNT'nin termal kararlılığını az miktarda düşürmektedir.

Halamova ve ark. (2010), aminopropil grupları ile yaptıkları modifikasyon işleminde, karakterizasyon da TG-DTA cihazından faydalanmışlardır. Yapılan görüntülemede, amin gruplarının 200 C'de bozunmaya başladığı bu yaşanılan kütle kaybının 200-900  C arasında daha fazla yaşandığı sonrasında ise 1000  C'de kütle kaybının kararlılığa doğru gittiği gözlenmiştir.





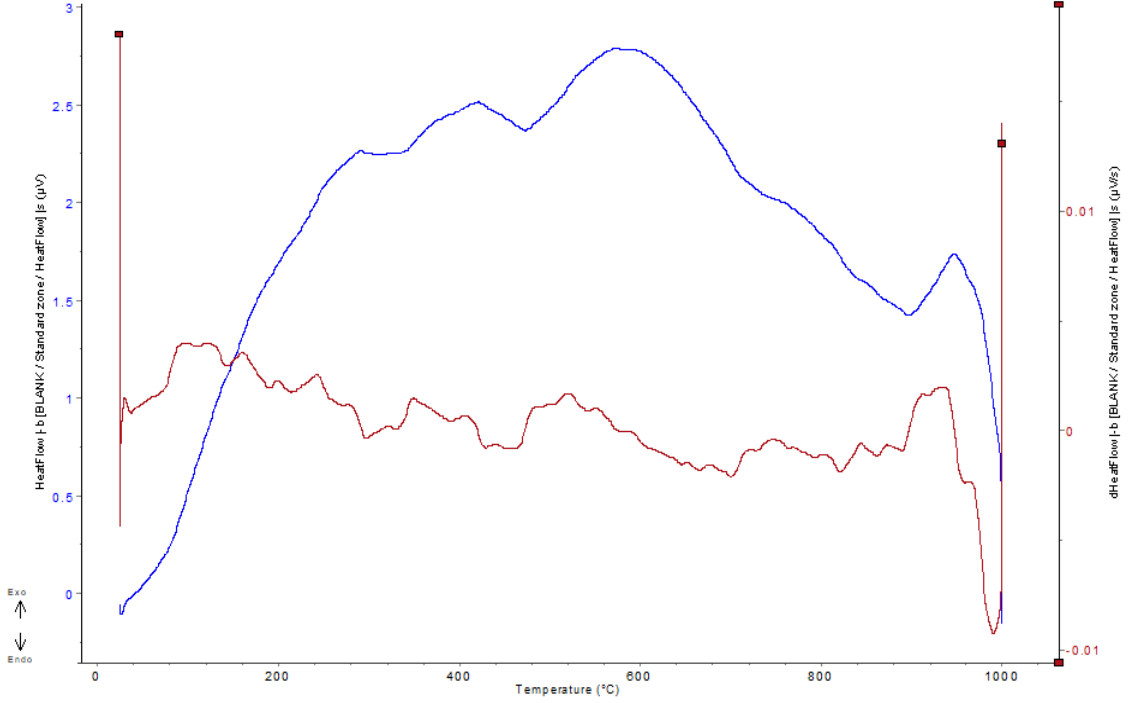
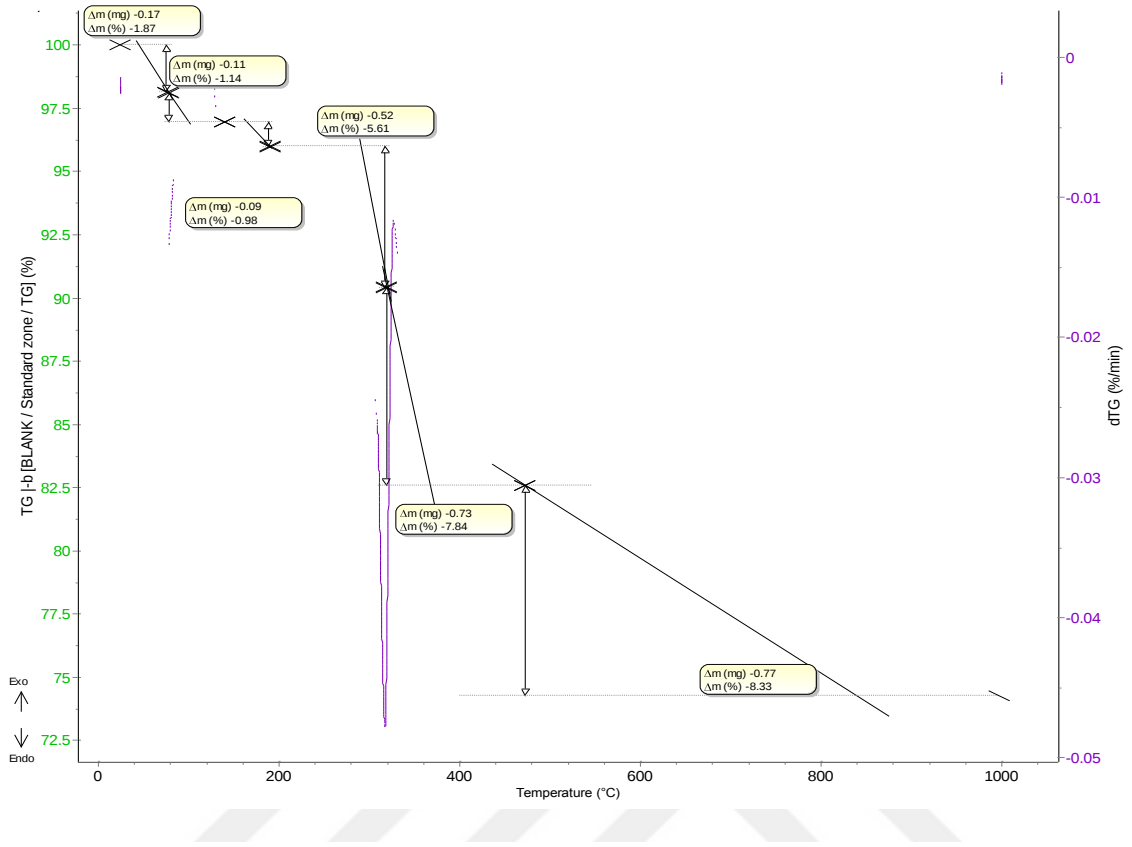
Şekil 4.1. Dietilen triamin fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT'nin yüzeyine yapılan borik asit modifiyesine ait TGA-DTA eğrileri.

4.1.3. 38' Nolu molekül için TGA-DTA analizi

TGA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.2) görüldüğü üzere 10°C / dakika doğrusal sıcaklık artışı ile; 0-200°C arasında kütle kaybı sırasıyla %1.87, %1.14, %0.98 ve bu kayıp sürekli devam ediyor. 200-400°C arasında kütle kaybı yaklaşık olarak %5.61 ve

yaklaşık olarak 300-500°C arasında ise kütle kaybı %7.84 olarak belirlendi. 500-1000°C arasında ise kütle kaybı yaklaşık %8.33 olarak belirlendi. 0-1000°C arasında kütle kaybı yaklaşık toplam %25.77'dir. Sıcaklık karşısında yaşanan kütle kaybı 38'nolu molekülde KNT'ye fonksiyonlaştırılan trietilen tetraamin ve borik asit gibi fonksiyonlanan gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha sonra grafikten beklenen ise kütle kaybının sabitlenmesidir. Nedeni ise ortamda sadece KNT'nin kalması olarak düşünülmektedir. Ayrıca burada daha uzun süreli kütle kaybının yaşanmasının nedeni yapıya bağlı amin grubunun daha uzun zincirli olmasıdır. Diğer taraftan DTA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.2) ise üç tane keskin olmayan pik gözlemleniyor. Bu pikler 200-400°C, 400-600°C ve 800-1000 °C sıcaklıkları arasında gözleniyor. Zaten TGA-Sıcaklık grafiğinde bu sıcaklık aralıklarında kütle kaybı gözlemlenmişti. Dahası, kütle kaybının yaşandığı bu sıcaklık ve sıcaklık aralıklarında elde edilen pikler ekzotermik parçalanmalara işaret etmektedir.

Kong ve ark. (2004), saf çok duvarlı KNT yüzeyine önce (-COOH) ile daha sonra elde edilen karbonil grubu modifiye edilmiş KNT yüzeyini SOCl₂ ile açıllemişlerdir. Modifiye işlemlerini SEM, TEM, TGA, NMR, FT-IR ile görüntülemişlerdir. TGA görüntülemesinde 600°C'nin altında saf KNT'de çok belirgin kütle kaybı gözlemlenmemiş ancak (-COOH) grupların bağlı olduğu KNT'lerde kütle kaybı gözlemlenmiştir. Bu kütle kaybının bu sıcaklıkta karboksil gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Karboksil grubu ile modifiye yapılarda ilk kütle kaybı 200°C'nin altında gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, saf çok duvarlı KNT'de yaklaşık (626°C), KNT-COOH yaklaşık (610°C)'de kütle kayıpları gözlemlenmiştir.



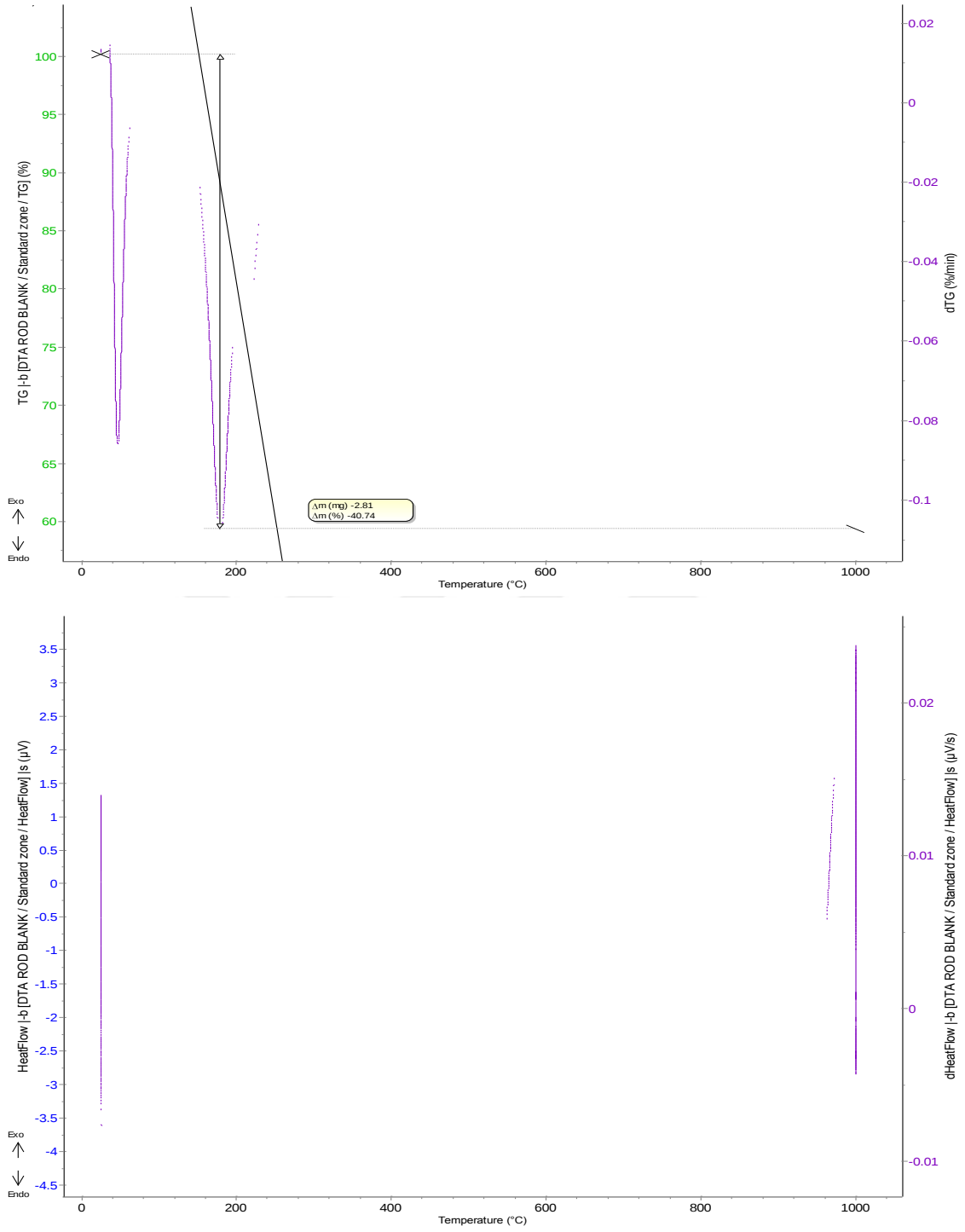
Şekil 4.2. Trietilen tetraamin fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT'nin yüzeyine yapılan borik asit modifiyesine ait TGA-DTA eğrileri.

4.1.4. 40'Nolu molekül için TGA-DTA analizi

TGA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.3) görüldüğü üzere 10°C / dakika doğrusal sıcaklık artışı ile; sıcaklık $0-200^{\circ}\text{C}$ arasında kütle kaybı başlamakta ve bu sıcaklık aralığında yaklaşık olarak kütle kaybı %5 civarındadır. Sıcaklık $200-400^{\circ}\text{C}$ arasındayken kütle kaybı yaklaşık olarak %25-30 civarındadır. $200-400^{\circ}\text{C}$ arasında iken kütle kaybı yaklaşık %40 oluyor ve 1000°C ' de yaklaşık olarak %40.74'ü buluyor ve kütle kaybı sabitlenmeye doğru gidiyor. Bunun nedeni ortamda sadece KNT'nin kalması olarak düşünülmektedir. Ayrıca, kütle kaybının yaşanmasının nedeni olarakta KNT'ye bağlı etilen diamin ve borik asitin yapıdan kopması ve ortamdan kaybolmasıyla ilişkilendirildi. Bununla birlikte DTA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.3); bir tane keskin pik ve ayrıca keskin olmayan başka piklerde gözlemlendi. Yaklaşık 200°C 'de görülen keskin pik buradaki parçalanmanın ekzotermik olduğunu göstermiştir. Daha sonra yaklaşık olarak $700-1000^{\circ}\text{C}$ arasında görülen keskin olmayan piklerde gözleniyor. TGA-Sıcaklık grafiğini göz önünde bulundurduğumuzda bu sıcaklık aralıklarında kütle kaybıda gözlemlendi.

Shen ve ark. (2007), çok duvarlı KNT yüzeyine açılasyon, amidasyon, karboksilasyon yoluyla amin gruplarını fonksiyonlaştırmışlardır. Yapılan fonksiyonlaştırma işlemi TGA ile karakterizasyon edilmiştir. TGA cihazına göre; çok duvarlı KNT'de 600°C 'nin altında %4 gibi küçük bir miktar kayıp gözlenmiştir. Daha sonra sıcaklık artışında ise hem amino gruplarında hemde organik gruplarında (yani tüm gruplarda) %15'ten daha fazla bir kütle kaybı belirlenmiştir.

Liu ve Ye, (2009), çok duvarlı KNT önce nitrik asit ve 4,4-diaminodifenil metan daha sonra ise borik asit ile modifiye etmişler. Yapılan fonksiyonlaştırma işlemi TGA cihazı görüntülenmiştir. TGA cihazına göre; 800°C 'ye ısıtılınca kadar çok duvarlı KNT'den %1 kütle kaybı meydana gelmiştir. Ancak, aynı sıcaklıkta %9.4 kütle kaybı keskin bir şekilde gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu durum karbon nano tüp yüzeyinde grupların fonksiyonlandığıyla ilişkilendirilmiştir.

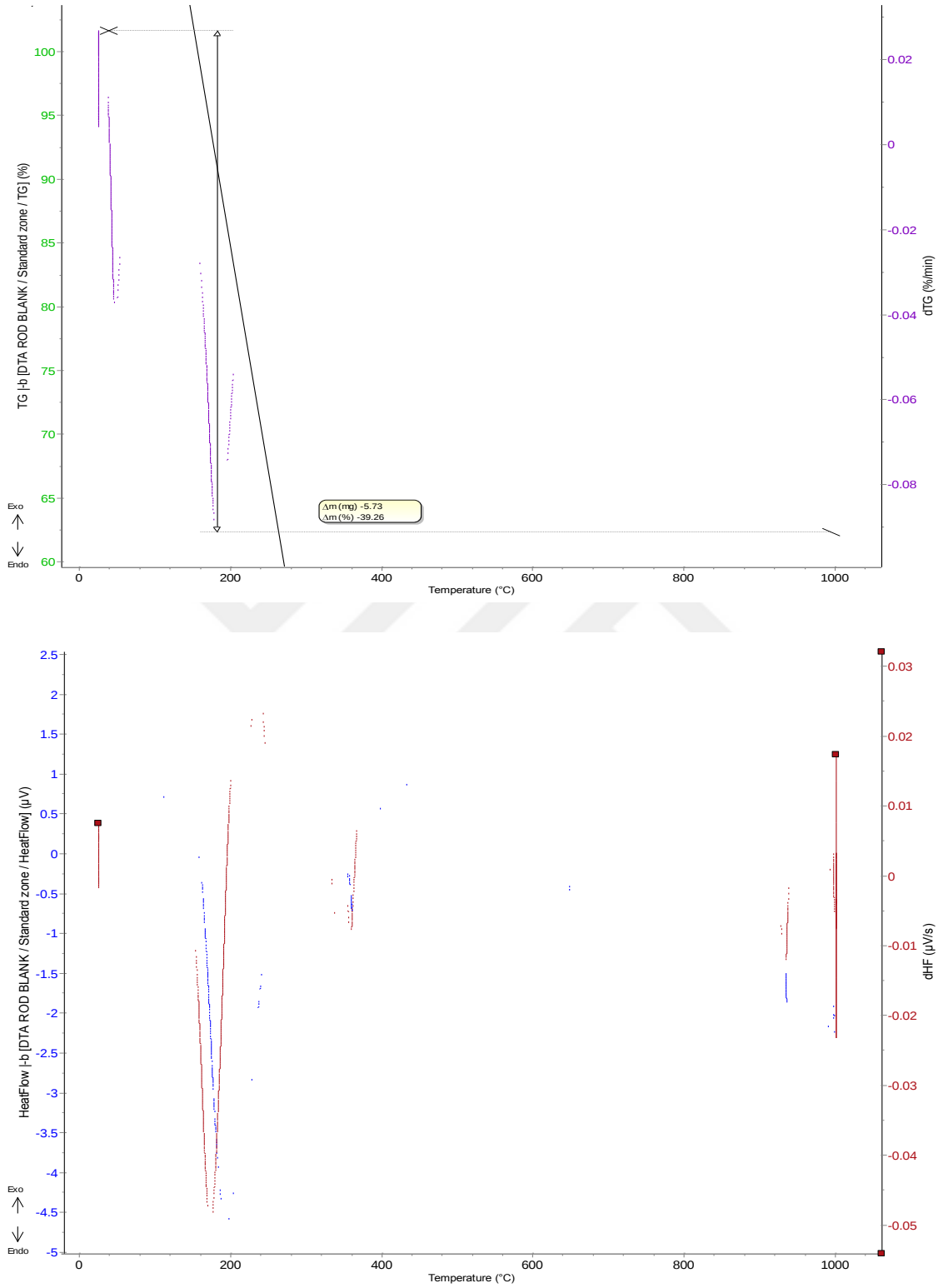


Şekil 4.3. Etilen diamin fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT'nin yüzeyine yapılan borik asit modifiyesine ait TGA-DTA eğrileri.

4.1.5. 43’Nolu molekül için TGA-DTA analizi

TGA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.4) görüldüğü üzere 10°C / dakika doğrusal sıcaklık artışı ile; sıcaklık $0-200^{\circ}\text{C}$ arasında kütle kaybı yaklaşık %5 civarındadır. Sıcaklık $200-400^{\circ}\text{C}$ arasında kütle kaybı yaklaşık %30 civarındadır. Son olarak sıcaklık 1000°C ’ye vardığında ise kütle kaybı %39.26 oluyor ve kütle kaybı sabitlenmeye başlıyor buda ortamda amin gruplarının, borik asit, siyanürik klorür gibi yapıların KNT’den koptuğuna ve yok olduğuylla ilişkilendirildi. 36’nolu molekülde 1000°C ’ye varırken yaşanan kütle kaybı %30-35 arasında iken 43’nolu molekülde 1000°C ’de yaşanan kütle kaybı %39.26 olduğu TGA-Sıcaklık grafiğinden görülmektedir. 36 ve 43 moleküller arasındaki yaklaşık %10’luk kütle kaybı siyanurik klörür-etilen diamini temsil ettiği düşünülmektedir. Diğer taraftan DTA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.4) ise, bir tane keskin pik ve keskin olmayan başka pikler gözlemlendi. 200°C ’de keskin bir pik ve yaklaşık 400°C ’de de bir tane keskin olmayan pik elde edildi. Devamında $600-1000^{\circ}\text{C}$ arasında keskin olmayan pikler elde edildi. TGA-Sıcaklık grafiğini göz önünde bulundurduğumuzda bu sıcaklık aralıklarında kütle kaybı da gözlemlendi. 200°C ’de elde edilen pik ve daha sonra elde edilen pikler parçalanma olaylarının gerçekleştiği sıcaklıklarda ekzotermik olayların gerçekleştiğini ifade etmektedir. Kütle kaybının dietilen triamin-siyanurik klörür-etilen diaamin-borik asitten kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Karbon nano tüp yüzeyine yapılan modifikasyonlar KNT’nin termal kararlılığını az miktarda düşürmektedir.

Gabriel ve ark. (2006), çalışmada tek duvarlı KNT yüzeyine amin gruplarını bağlamış daha sonra bu modifiyeleri TGA-DTA cihazıyla karakterize etmişlerdir. Bütün örneklerde tek duvarlı KNT’lerin yanmasından dolayı yaklaşık $450-480^{\circ}\text{C}$ ’lik bir pik gözlemlenmiştir. Dahası, daha düşük sıcaklıklarda diğer bazı özellikler gözlenmiştir. Reaksiyona girmiş olan oktadesilamine ait 310°C ’de bir türev ekzotermik bir pik göstermiştir. 600°C ’ye yaklaşan sıcaklıklarda ise kütle kaybı sabitlendiği belirlenmiştir.

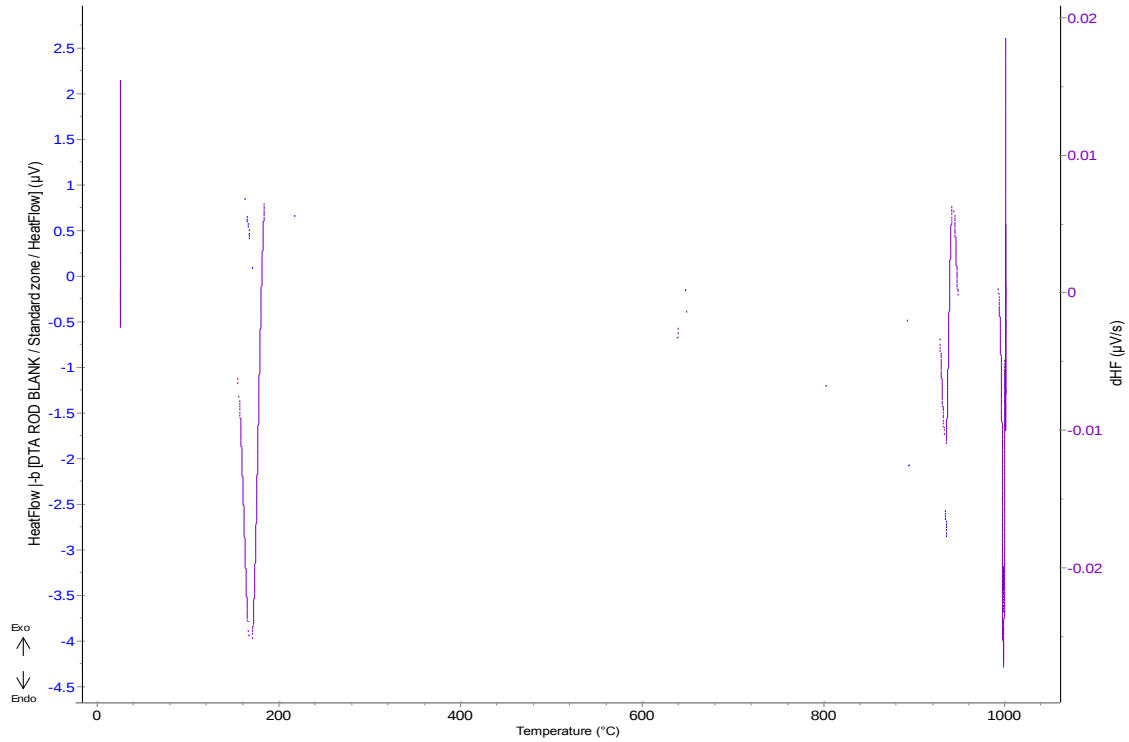
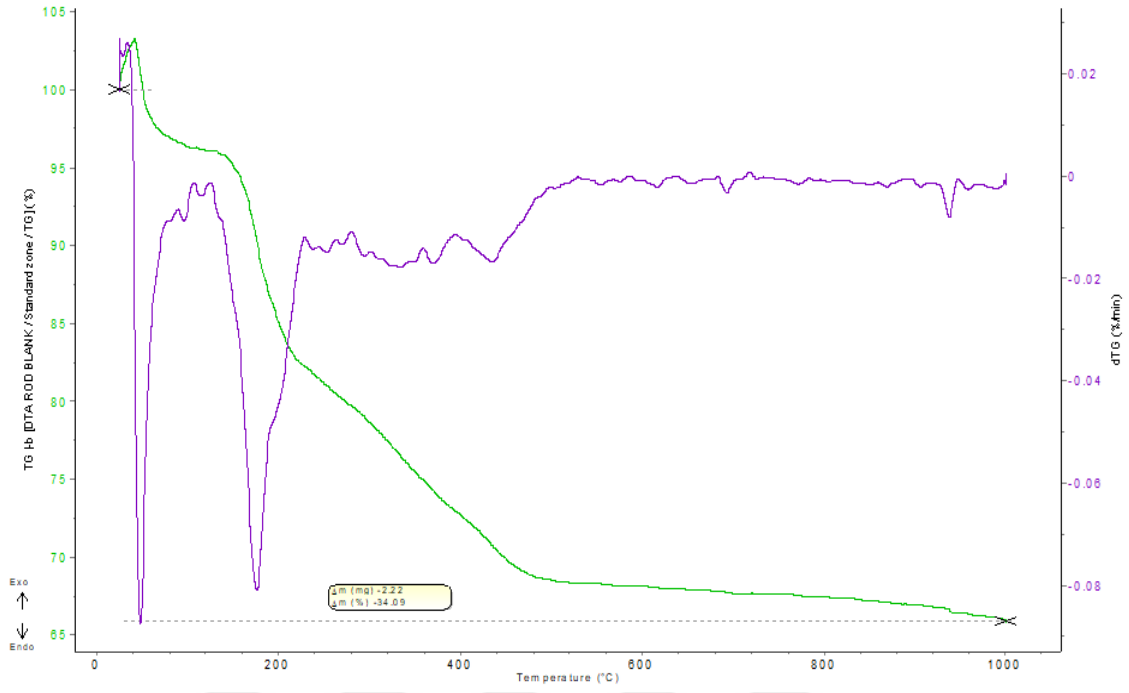


Şekil 4.4. Dietilen triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait TGA-DTA eğrileri.

4.1.6. 46'Nolu molekül için TGA-DTA analizi

TGA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.5) görüldüğü üzere 10°C / dakika doğrusal sıcaklık artışı ile; sıcaklık $0-200^{\circ}\text{C}$ arasında kütle kaybı yaklaşık %15-20 arasındadır. Sıcaklık $200-450^{\circ}\text{C}$ arasında yaklaşık kütle kaybı %15 civarındadır. Son olarak sıcaklık 10000°C 'ye ulaştığında ise kütle kaybı yaklaşık olarak %34.09 olmaktadır. 36'nolu molekülde 1000°C 'ye yaklaşırken yaşanan kütle kaybı yaklaşık %25.77 iken aynı sıcaklıkta 46'nolu molekülde yaşanan kütle kaybı yaklaşık %34.09 olmaktadır. 46 ve 38'nolu moleküller arasındaki %8.32'lık kütle kaybı siyanurik klorür-etilen diamini temsil ettiği düşünülmektedir. Öte taraftan DTA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.5) ise, yaklaşık olarak 200°C bir tane keskin pik elde edildi. Daha sonraki sıcaklıklarda ise belirgin pik gözlenmedi. Bu sıcaklıkta elde edilen pikte egzotermik bir reaksiyonun gerçekleştiğini ifade etmektedir. TGA-Sıcaklık grafiğini göz önünde bulundurduğumuzda bu sıcaklıkta kütle kaybı da gözlenmedi. Kütle kaybının trietilen tetraamin-siyanurik klörür-etilen diaamin-borik asitten kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

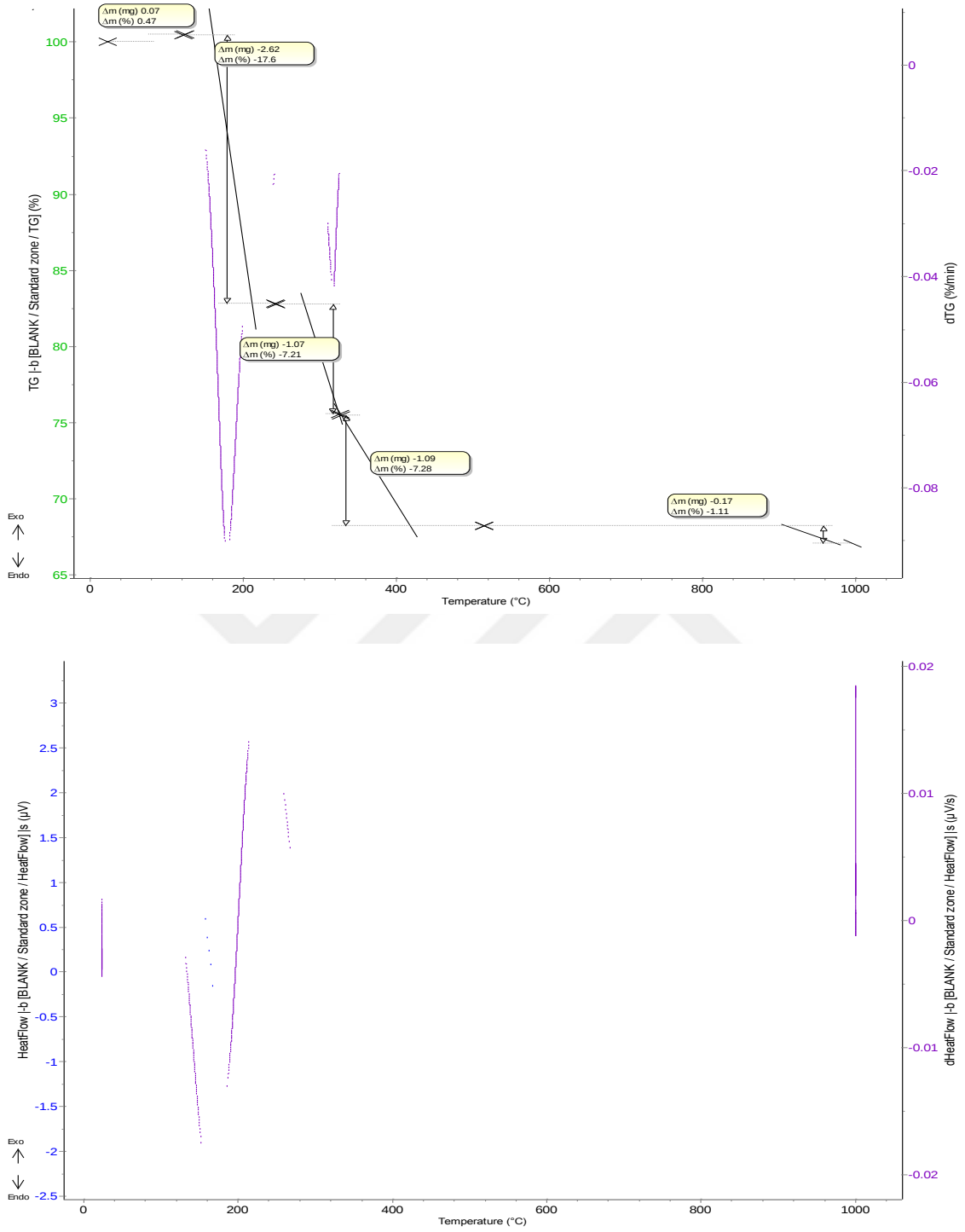
Ngo ve ark. (2013), çok duvarlı karbon nano tüp yüzeyini $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ karışımı ile muamele ederek yüzeye (-COOH) karboksilik asit ucu bağlamışlardır. Daha sonra, yüzeye odesilamin ve 3-aminopropil trietoksisilan gibi organik moleküller kovalent bağlarla başarılı bir şekilde modifiye etmişlerdir. Yapılan modifiye işlemi DSC-TGA cihazı ile görüntülenmiştir. Görüntülemeye, saf KNT'lerde 100°C 'de bir hafif kütle kaybı gözlenmiştir. $250-600^{\circ}\text{C}$ arasında (-COOH) grubu bağlı KNT'lerde bir kütle kaybı belirlenmiştir. 250 ile 600°C arasındaki kütle kaybı, çok duvarlı KNT'lerin yüzeyine tutturulmuş karboksil grubuyla (-COOH) ilikilendirilmiştir.



Şekil 4.5. Trietilen tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait TGA-DTA eğrileri.

4.1.7. 49'Nolu moleküller için TGA-DTA analizi

TGA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.6) görüldüğü üzere 10°C / dakika doğrusal sıcaklık artışı ile; sıcaklık $0-200^{\circ}\text{C}$ arasında kütle kaybı çok belirgin değişmiyor ve bu değer yaklaşık $\%0.47$ 'dir. Sıcaklık $200-400^{\circ}\text{C}$ arasında ise çok keskin kütle kaybı belirlenmiş ve bu değer yaklaşık $\%32.07$ civarındadır. Sıcaklık 600°C 'ye yaklaşıncı kütle kaybı daha yavaş düşmekte ve $600-1000^{\circ}\text{C}$ arasında ise kütle kaybı yaklaşık $\%1.11$ olmaktadır. 1000°C 'de ise kütle kaybı sabitlendiği gözleniyor. 1000°C 40'nolu moleküldeki kütle kaybı yaklaşık $\%40.74$ iken 49'nolu molekülde ise $\%33.18$ olarak gözlenmektedir. 49 ve 40'nolu moleküller arasındaki $\%7.56$ 'lık kütle kaybı siyanürik klorür-etilen diamini temsil ettiği düşünülmektedir. Öte taraftan DTA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 4.6) görüldüğü üzere 200°C 'de bir tane keskin pik ve devamında ise $200-400^{\circ}\text{C}$ arasında bir tane belirgin pik daha elde edildi. Daha sonraki sıcaklıklarda ise belirgin pik gözlenmedi. TGA-Sıcaklık grafiğini göz önünde bulundurduğumuzda bu sıcaklıkta kütle kaybı da gözlenmedi. Kütle kaybının etilen diamin-siyanurik klörür-etilen diaamin-borik asitten kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.6. Etilen diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait TGA-DTA eğrileri.

4.2. Yüzeyi Modifiye Edilmiş Karbon Nano Tüplerin XPS Analizlerinin Yorumlanması

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) malzemenin yüzeyi ile ilgili olarak atomik ve moleküler bilgi sağlanması amacıyla kullanılan sayısal bir analiz tekniğidir. Çekirdek seviyelerinin incelenmesi ve bunun akabinde yayılan çekirdek fotoelektronların analiz edilmesiyle numune yüzeyinin bileşimi ve elektrostatik seviyesi hakkında bilgi verir. XPS tüm katı yüzeylerin elementel (H ve He hariç) ve kimyasal hal bilgisinin analizi için kullanılabilir. Yüzeyden 10 nm' lik bir derinlikte veri olarak elementel ve kimyasal analiz gerçekleştirir. X-ışını kaynağı; Al K α Monokromatik (1486.68 eV), X-ray nokta boyutu; 300 μ m, Örnekleme Alanı; 60 x 60 mm, Analizör; 180° yarım küresel analizör-128 kanallı dedektör, Genel tarama için 200 eV'luk geçiş enerjisi ve kısmi tarama için ise 50 eV'luk geçiş enerjisi, Tarama sayısı; 3 çalışma parametrelerinde XPS cihazı yüzey analizi yapıldı.

4.2.1. 36'Nolu molekül İçin XPS analizi

4.2.1.1.C1s Bölgesinde yapılan XPS taraması

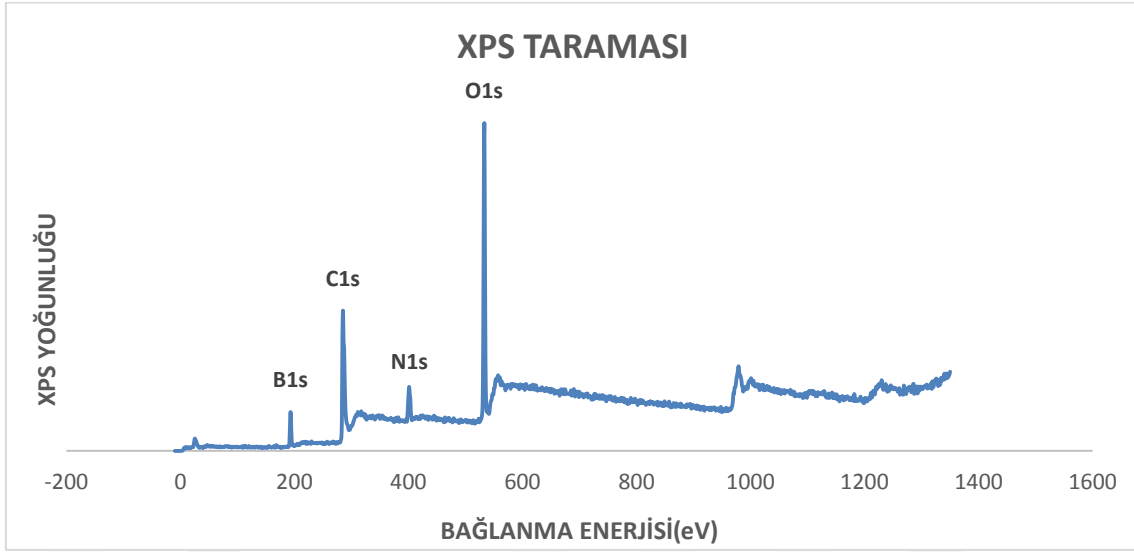
Çok duvarlı karbon nano tüp yüzeyine dietilen triamin ve daha sonra borik asit ile yapılan modifiyelere ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D, E, F noktalarında sırasıyla 284.4, 285.19, 286.37, 287.16, 290.76, 283.73eV bağlanma enerjilerine ait pikler elde edildi. Bir noktada yapılan genel taramaya ait veriler belirlendi (Şekil 4.7). 284.4eV bağlanma enerjisinde grafen tabakasının sp² hibrit karbon atomundan dolayı güçlü bir pik vermektedir. Elde edilen bu pik C-C (sp²) / C-H / C=C ile eşleştirildi. 285.19eV bağlanma enerjisi C-C(sp³)/C-H ve 286.37eV bağlanma enerjisi -OH grupları, 287.16 eV bağlanma enerjisi amit (N-C=O) içerisinde yer alan karbonil gruplarıyla ile ilişkilendirildi. 290.76eV bağlanma enerjisinde belirlenen pik π - π^* geçişinden dolayı kayboluyor.

Dettlaff-Weglikowska ve ark. (2002), tek duvarlı KNT yüzeyini önce tityonil klorür (SOCl₂) ile daha sonra tripropilen tetramin ve fenilendiamin gibi aminlerle reaksiyona sokmuşlardır. Yapılan modifikasyon işlemleri XPS cihazı ile karakterize edilmiştir. Görüntüleme işleminde, saf tek duvarlı KNT'lerin karbon C (1s) XPS

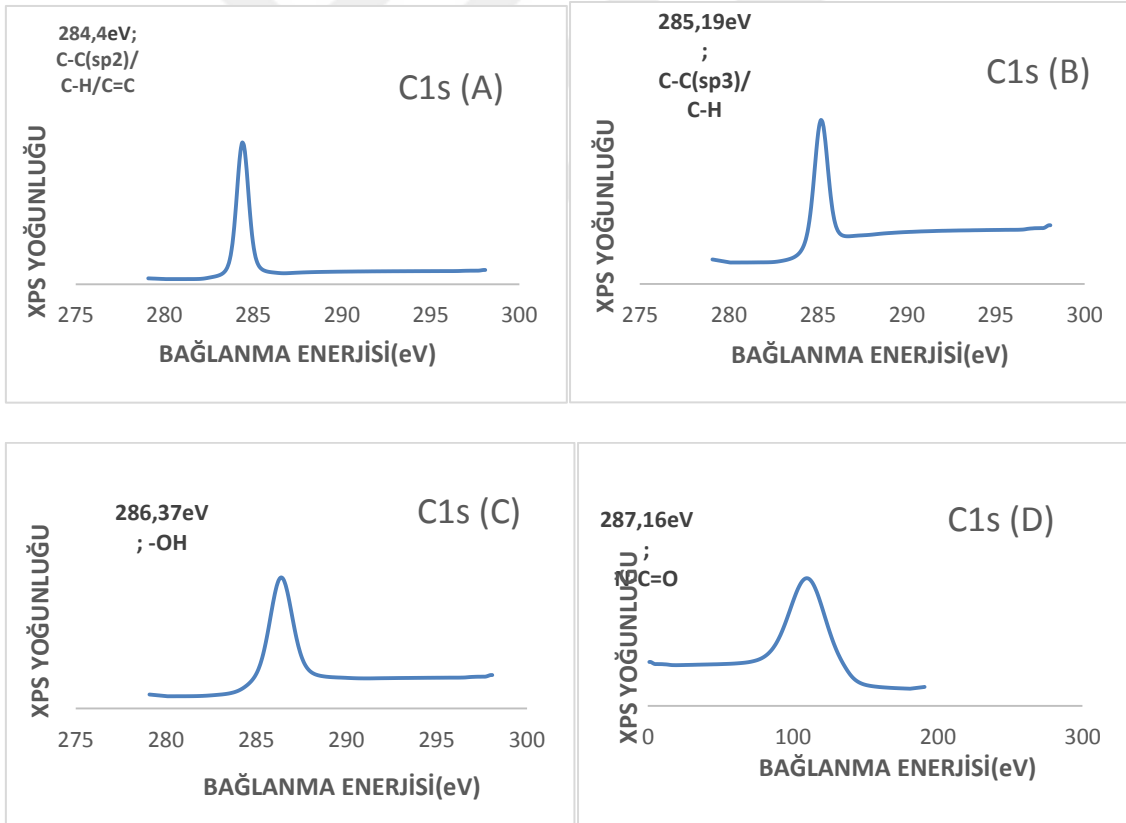
spektrumu, sp^2 hibritlenmiş karbon atomları için 284.38 eV'de bir pik gözlemlenmiştir. Gözlemlenen bu değer, grafit (284.5 eV) içindeki C (1s) bağlanma enerjisi ile kıyaslanabilir seviyede olduğu belirlenmiştir. $SOCl_2$ ile reaksiyondan sonra bu tepe noktası 0.4 eV daha düşük bir bağlanma enerjisine doğru kaymış ve bu durum nano tüp yapısına bağlı klor atomlarının elektron alıcı davranışlarını düşündürmüştür. Klor bölgesinin analizinde Cl (2p) 'den 201.4 eV'de bir tepe noktası gözlenmiştir. Bu bağlanma enerjisi, organik bir C-Cl bağındaki klor için genel bir durumdur, bu da klor atomlarının karbon nanotüplere kovalent olarak bağlandığını göstermiştir.

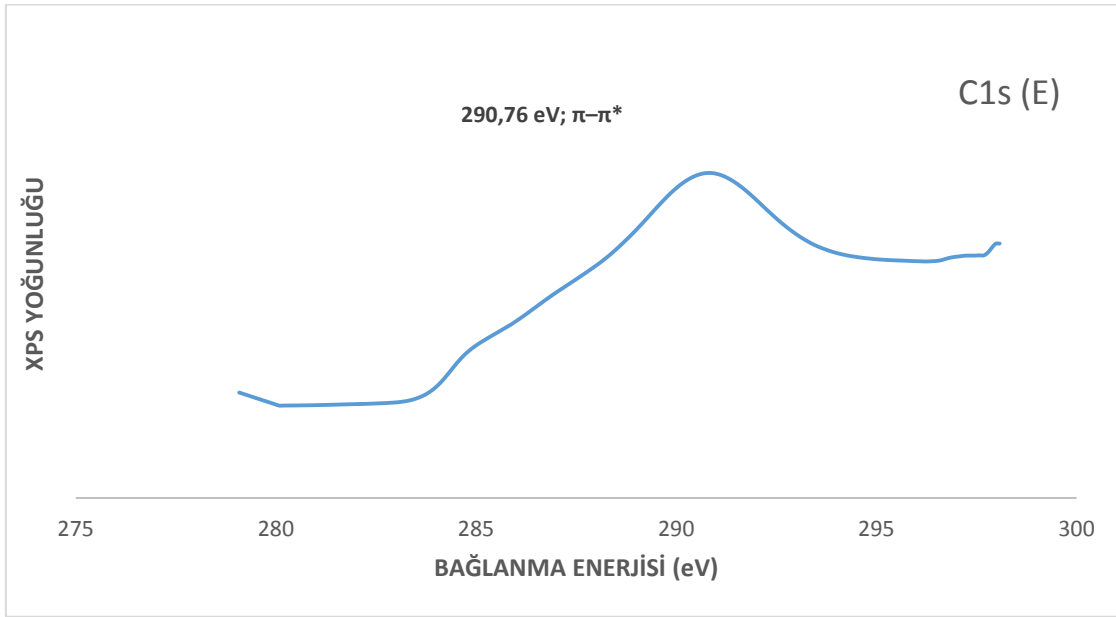
Ling ve ark. (2013), ıslak kimyasal yöntemle çok duvarlı KNT yüzeyini hidroksil gruplarıyla modifiye etmişler. Yapılan modifiye XPS cihazı ile karakterize edilmiştir. XPS yüzeye bağlanan oksijen ve karbon gruplarının özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Karbon ve oksijen için enerji değerleri literatür araştırmaları mukayese edilerek belirlenmiştir. İki bileşik içerisinde; C1s için C=C, C-H, C-C (~284.6 eV) ve C-OH (~286.1 eV) ile ilişkilendirilmiştir. Bu arada, O1s çekirdek seviyesinde üç grup ile eşleştirilmiştir: O-Na (~531.3 eV), O-H (~532.5 eV) ve C-O (~533.7 eV). Sonuç olarak, hidroksil gruplarının modifiyesi uygun şekilde yapıldığı belirlenmiştir.

Peng ve ark. (2013), poli-amidoamin ile güçlendirilmiş kompozit olan karbon fiberler üzerine çalışmışlar. Çalışmada karakterizasyon analizleri için XPS'ten yararlanılmıştır. XPS'e göre; C1s bölgesinde C-C (284.6eV), N-C=O (287.9 eV) (Amit) gruplarıyla eşleştirilmiştir. 285.8eV ise amin gruplarında bulunan C-N ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.7. Dietilen triamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada yapılan XPS genel tarama görüntüsü.





Şekil 4.8. Dietilen triamin ve daha sonra borik asit ile yapılan modifiyelere ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D, E, F noktalarında elde edilen bağlanma enerjilerinin uygun bağlarla eşleştirilmesine ait görüntüler.

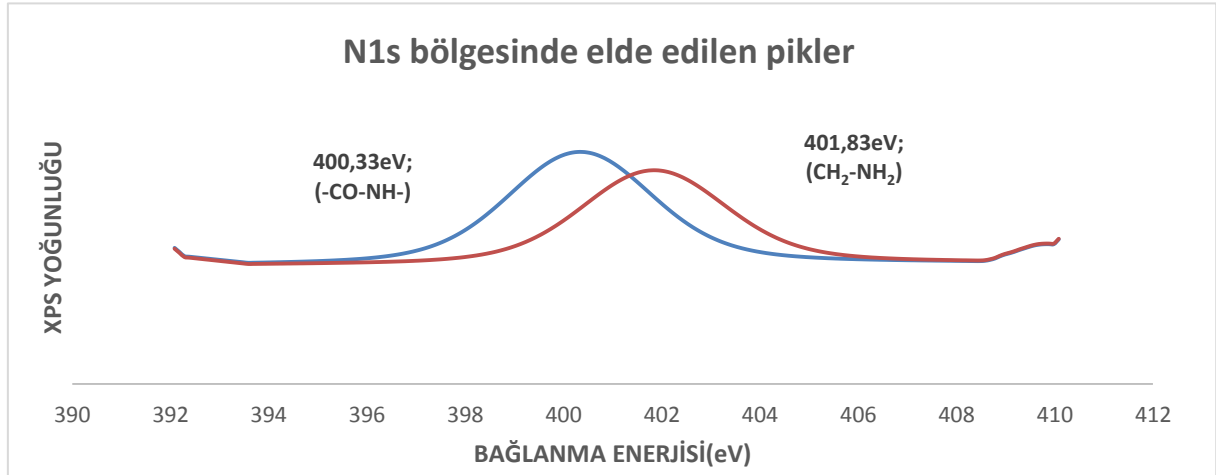
4.2.1.2.N1s Bölgesinde yapılan XPS taraması

N1s bölgesinde yapılan taramada ise bağlanma enerjileri 400,33 ve 401,83eV olan pikler görüntülendi (Şekil 4.9). Bu pikler amit (-CO-NH-) ve amin (CH₂-NH₂) gruplarıyla ilişkilendirildi.

Xia ve ark. (2007), oksijen fonksiyonlanmış çok duvarlı KNT yüzeyini XPS ile karakterize etmişlerdir. Görüntülemeye, nitrik asit ve plazma muamelesiyle yapılan oksitleme işlemlerinden dolayı O1s pik noktasının yoğunluğunun arttığı ancak C1s pikinin ise azaldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak; C1s çekirdek seviyesine ait spektrumlarında, grafen yapraklarının sp² karbon atomlarından dolayı 284.5 eV'de güçlü bir pik gözlenmiştir. Bununla birlikte, spektrumlarda belirgin farklılıklar belirlenmiştir. 289eV'de HNO₃ ile işlem görmüş KNT'lerde bir pik daha gözlenmiştir. Bu pik, karboksilik gruplarda, esterlerde veya laktonlarda var olan oksijen atomlarına toplam üç bağa sahip karbon atomları ile ilişkilendirilmiştir (COOR) (Ajayan ve ark., 1993). Dahası, HNO₃ ile işlem görmüş KNT'lerin C1s tepe noktasının 286 eV civarında daha yüksek bağlanma enerjilerinde belirgin bir pik daha gözlenmiş, bu da fenol veya eter gruplarında olduğu gibi bir oksijen atomuna tek başına koordine edilen karbon atomlarıyla ilişkilendirilmiştir (C-OR). Buna ek olarak, karbonil (CO) gruplarının

varlığına işaret edilebilecek yaklaşık 287 eV'de bir pik gözlenmiştir (Ajayan ve ark., 1993). Öte taraftan, plazma ile işlem görmüş KNT'ler için, 289 ve 286 eV'de, COOR veya C-OR grubunun olmadığını gösteren önemli bir katkı gözlenmemiştir. XPS'de O 1s spektrumunda bütün örnekler için 532 ve 533 eV'de iki tane pik gözlenmiştir. Her pik oksijen içeren fonksiyonel gruplarla ilişkilendirilmiş, fakat dahası, kimyasal olarak emilen su, yüksek bağlanma enerjisi pikine katkıda bulunmuş ve bu durum da güvenilir bir tayini imkansız hale getirdiği belirlenmiştir (Knözinger ve ark., 1997; Desimoni ve ark., 1992). N 1s spektrumunda ise 401 eV ve 405.9 eV'de sırasıyla iki tane pik gözlenmiştir. Düşük bağlanma enerjilerine sahip azot türleri, üç karbon komşusu olan grafen tabakalarına yerleştirilmiş azot atomları olarak tanımlanabileceği belirtilmiştir (Raymundo-Pinero ve ark., 2002) ayrıca nitro (NO₂) gruplarındaki nitrojenler daha yüksek bir bağlanma enerjisine sahip olduğu raporlanmıştır (Ozensoy ve ark., 2006).

Shen ve ark. (2006), amino grupları içeren çok duvarlı KNT'lerle güçlendirilmiş epoksi partiküllerinin termal özellikleri incelemişler. Yapılan amidasyon, karboksilasyon, alkilleşmeler XPS ile karakterize edilmiştir. XPS göre N1s bölgesinde 399,4 ve 400,4eV'de iki pik elde edilmiş ve bu pikler sırasıyla amit (-CO-NH₂) ve amin (CH₂-NH₂) gruplarıyla eşleştirilmiştir.



Şekil 4.9. Dietilen Triamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada N1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.1.3.O1s Bölgesinde yapılan XPS taraması

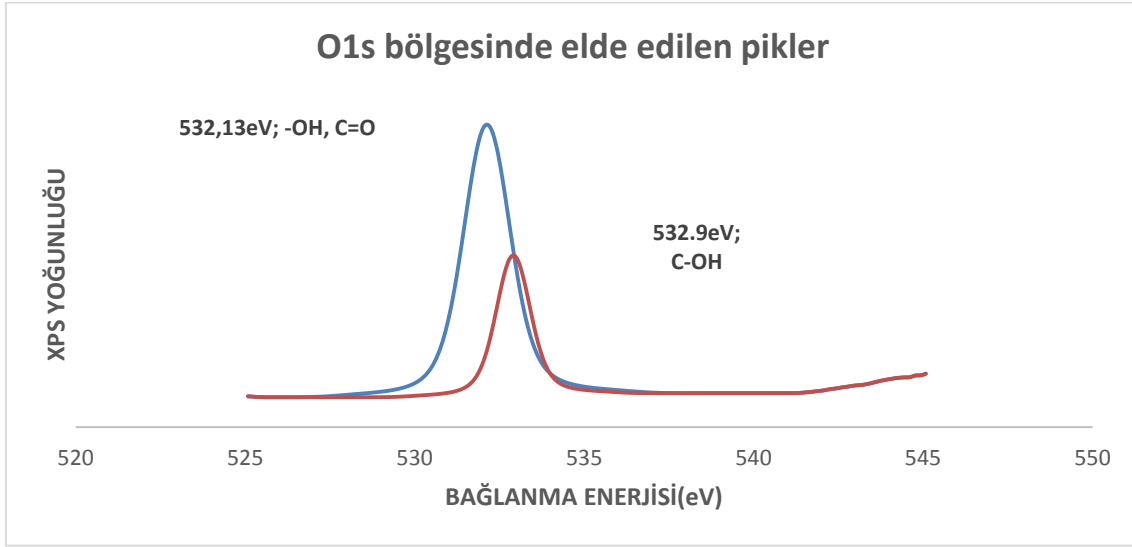
Bir noktada yapılan tarama neticesinde O1s bölgesinde 532.13 ve 532.91eV’de iki tane oksijen içeren gruplara ait pik belirlendi (Şekil 4.10). Belirlenen 532.13eV'deki pik (-OH, C=O) ve 532.91eV’deki ise karboksil gruplarıyla eşleştirildi.

Silva ve ark. (2012), çok duvarlı KNT yüzeyine kimyasal modifikasyonla trietil tetraamin fonksiyonlanmıştır. Yapılan modifikasyon işlemi XPS cihazıyla görüntülenmiştir. Sonuç olarak XPS görüntülenmesinde; ilgilenilen ana elementler (C, O ve N) bölgelerinde elde edilmiştir. O ve C bölgelerinin yanısıra N1s bölgesinde de amit karbonil grubu XPS spektrumunda gözlenmiştir. Gerçekleşen foto emisyonundan piklerinden sonra sırasıyla 400, 401, 402.6 eV’de üç önemli bağlanma enerjisi katkısı belirlenmiştir. Bu durumda, 400.0 eV bağlama enerjisine sahip azot atomları, birincil aminleri (-CH₂-NH₂) içeren bağlarla ilişkilendirilmiştir.

Yang ve ark. (2009), çok duvarlı KNT yüzeyini önce HNO₃ve H₂SO₄ asitleriyle muamele etmişler daha sonra ise trietil tetraamin ile modifiye etmişlerdir. Yapılan modifiyeyi daha sonra XPS cihazıyla karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak; XPS görüntülenmesinde 400 eV ‘deki piki (N-C=C) gruplarında bulunan azot bağları olarak belirlenmiş ancak trietilen tetraamin gruplarında bulunan (C=C) arasındaki bağlarla ilgili olabileceği yazarlar tarafından öngörülmüştür.

Ma ve ark. (2010), 401.0 eV'de bağlanma enerjilerine sahip azot atomları sadece amitteki karbonil gruplarına (-N-C =O) bağlanmış ve 402.6 eV'de bağlanma enerjileri olan azot atomları ikincil aminleri içeren bağlarla ilişkilendirilmiştir (-CH₂-NH-CH₂-) (Ma ve ark.,2010). O1s bölgesinde yapılan XPS görüntülemesinde 531,86 ve 532,64eV’de iki pik görüntülenmiştir. Bu elde edilen pikler sırasıyla hidroksil (-OH) grubu ve karboksil gruplarıyla eşleştirilmiştir.

Datsyuk ve ark. (2008), çok duvarlı KNT üzerine oksidasyonun etkisini incelemişler. Yapılan oksidasyonun etkisi XPS ile görüntülenmiştir. XPS’e göre O1s bölgesinde 533.2 ve 531.9 eV’de iki tane pik görüntülenmiştir. Bu pikler sırasıyla karboksilik ve hidroksil gruplarıyla eşleştirilmiştir.



Şekil 4.10. Dietilen Triamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada O1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.1.4.B1s bölgesinde yapılan XPS taraması

XPS ile yapılan B1s taramasında ise bağlanma enerjileri 192,57 ve 193,17eV'de iki tane pik görüntülendi (Şekil 4.11). Bu pikler sırasıyla B-N ve B-O ile ilişkilendirildi.

Yang ve ark. (2011), borik asit varlığında termal sertleştirmeyle çok duvarlı KNT yüzeyine bor modifiye edilmiş ve bor içeren nano tüpler sentezlemiştir. Daha sonra yüzeyinde bor bulunan KNT'lerin karakterizasyonunda XPS cihazı ile görüntüleme işlemi yapmışlar. Görüntülemeye, hazırlanan üç çalışmayla ilgili bulunan elementlerin yüzdesi sırasıyla (5@B-çok duvarlı karbon nano tüp, 10@B-çok duvarlı karbon nano tüp, 20@B-çok duvarlı karbon nano tüp) %1.51, 2.13 ve 2.37 olarak belirlenmiştir.

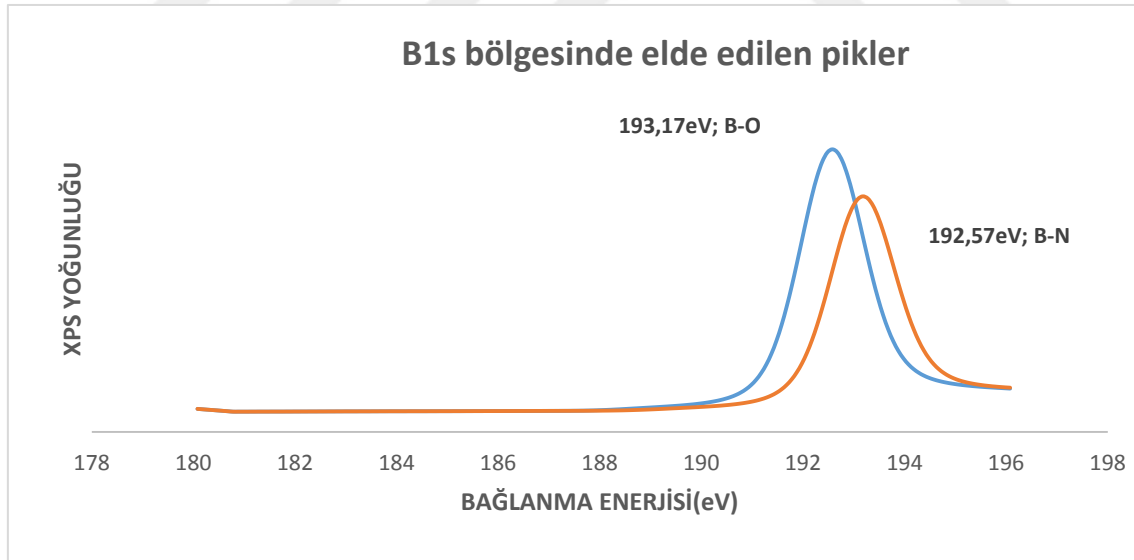
Yang ve ark. (2011), yaptıkları çalışmada XPS ile görüntüleme yapmışlardır. XPS görüntülemesinde; B₄C ve BC₃'ye ait sırasıyla 187.5 eV ve 189.5 eV'de pikler elde etmişlerdir.

Sheng ve ark. (2012), yaptıkları çalışmada XPS cihazı ile görüntüleme işlemi yapmışlar. XPS görüntülemesinde; 190.8 eV ve 192.0 eV'de sırasıyla BC₂O, BCO₂'ait

pikler gözlemlenmiştir. XPS sonuçlarına göre başarılı şekilde bor atomları karbon nano tüplerin yüzeyine yerleştirilmiş olduğunu raporlamışlardır.

Postole ve ark. (2005), belirgin metal katalizörler kullanarak farklı yöntemlerle güçlendirilmiş geniş yüzeye sahip bor nitrür yapılarını hazırlamışlardır. Bor nitrür yapılarının karakterize edilmesinde XPS cihazından faydalanmışlardır. XPS göre; B1s bölgesinde iki tane pik görüntülenmiştir. Bu piklerden biri 190,5eV’de diğeri ise 193eV’de görüntülenmiştir. Pikler sırasıyla B-N ve B-O ile eşleştirilmiştir.

Liu ark. (2009), önce çok duvarlı KNT’ler nitrik asit ile reaksiyona sokuluyor ve yüzeye karboksilik asit grupları modifiye etmişler. Daha sonra, reaktif grupları KNT’lerin yan duvarına yerleştirmek için borik asitten yararlanmışlar. Son olarak, çözücü içermeyen çözeltielerde gerçekleşen tepkimelerde borik asit ile bir tür bor fenolik reçinesi (BPR) hazırlanmışlardır. Yapılan fonksiyonlaştırma işlemleri XPS cihazı ile görüntülenmiştir. Sonuç olarak; XPS ‘de spektrumunda saf çok duvarlı KNT’ler için O1s bölgesinde bir pik 533.8 eV gözlenmiştir. C1s için 287.6 ve B1s için ise 193.4’te sırasıyla pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.11. Dietilen triamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT’nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada B1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.

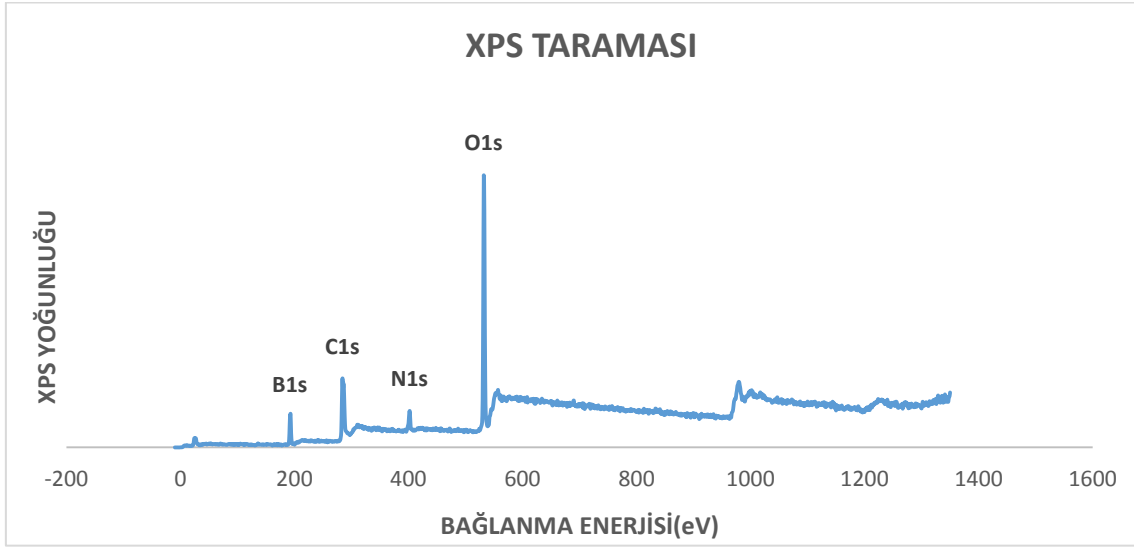
4.2.2. 38’Nolu molekül için XPS analizi

4.2.2.1.C1s bölgesinde yapılan XPS taraması

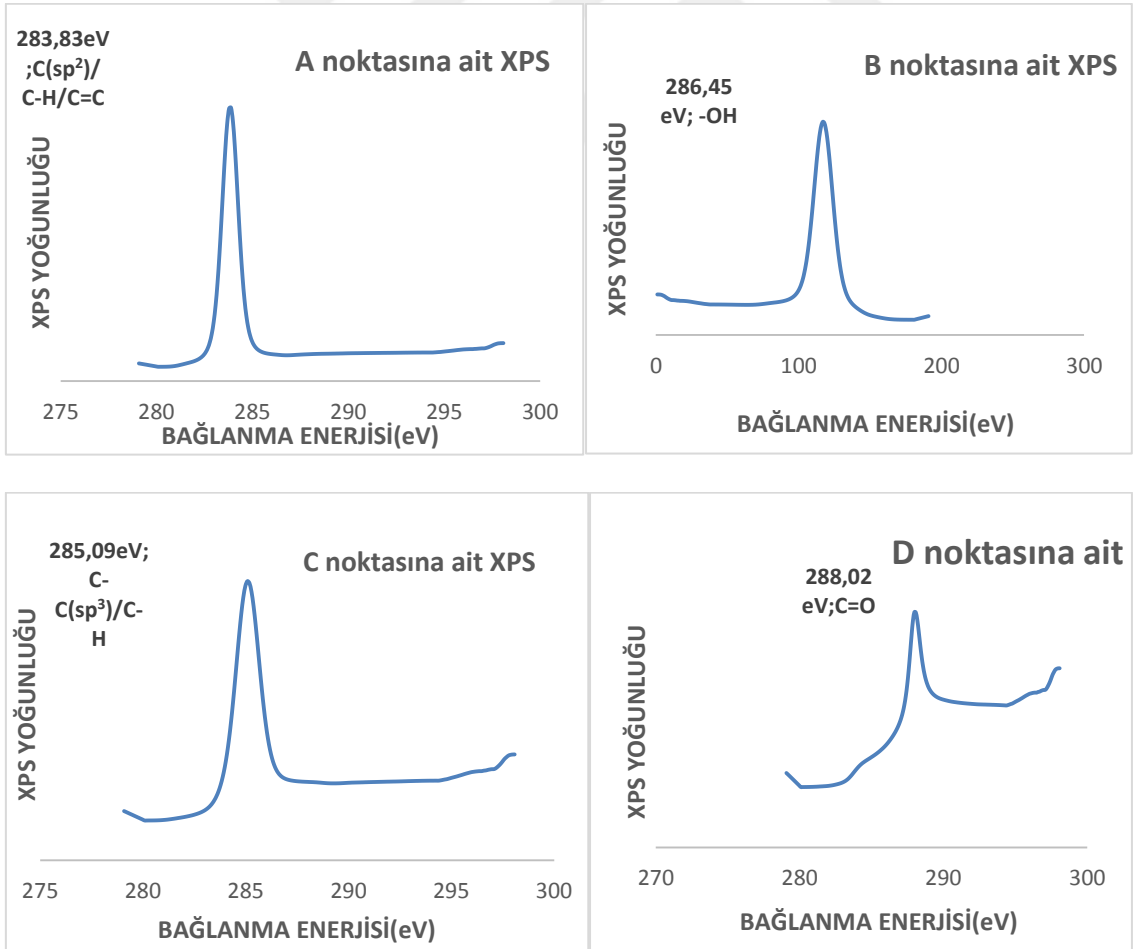
Çok duvarlı KNT’nin yan duvarlarına trietilen tetraamin ve daha sonra borik asit ile yapılan modifiyelere ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D, E noktalarında sırasıyla 283.83, 286.45, 285.09, 288.02, 289.01eV bağlanma enerjilerine ait pikler elde edildi (Şekil 4.12). 283.83eV bağlanma enerjisinde grafen tabakasının sp^2 hibrit karbon atomundan dolayı güçlü bir pik vermektedir. Elde edilen bu pik C-C(sp^2) / C-H / C=C ile eşleştirildi. 286.45eV bağlanma enerjisi -OH grupları, 285.09eV bağlanma enerjisi C-H(sp^3) / C-C ve 288.02eV bağlanma enerjisi amit (N-C=O) içerisinde yer alan karbonil grubu ilişkilendirildi. 290.76eV bağlanma enerjisinde belirlenen pik $\pi-\pi^*$ geçişinden dolayı kayboluyor.

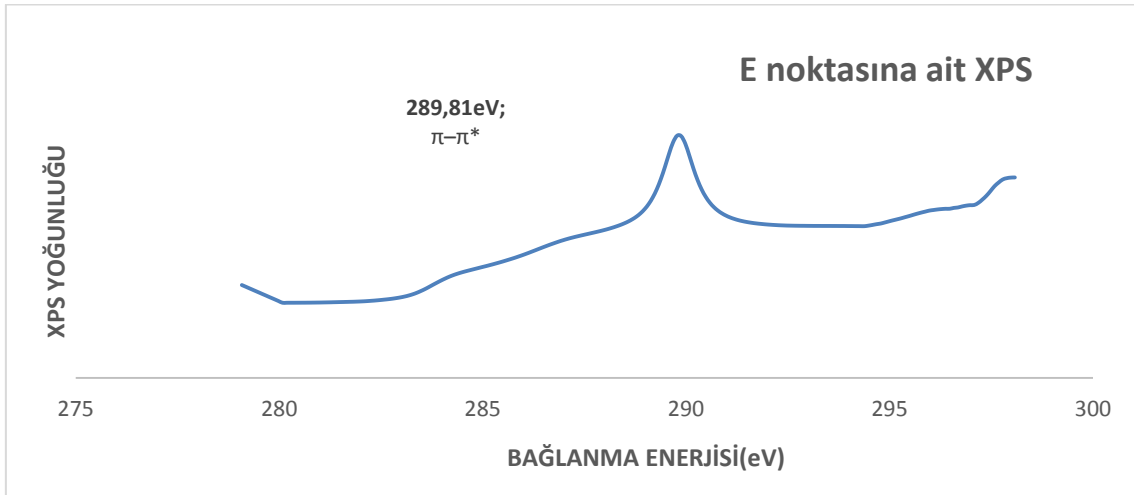
Jung ve ark. (2015), yüksek sıcaklıkta florlama yöntemiyle çok duvarlı KNT yüzeyine flor modifiye etmişler (J.S. Im ve ark., 2010) daha sonra yapısal ve elektrokimyasal özelliklerin nasıl değiştiğinin yanında çok duvarlı KNT merkezli elektrotta meydana değişimler gözlenmiştir. Meydana gelen değişimler XPS cihazı ile karakterize edilmiştir. XPS sonuçlarına göre; Yu ve arkadaşları (2012), saf KNT’nin C1s spektrumuna ait dört tane pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla 284.5, 285.4, 286.4, 287.4 eV’de belirlenmiştir. Ayrıca C-C(sp^2), C-C(sp^3), C-O, C=O yapılarıyla ilişkilendirilmiştir.

Hattori ve ark. (2007), termal yöntemlerle florlanan KNT’lerin bağlanma enerjisinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yaklaşık olarak sırasıyla 289.3 ve 290.5 eV’de yarı kovalent C-F ve C-F arasındaki bağlarla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.12. Trietilen tetraamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada C1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü



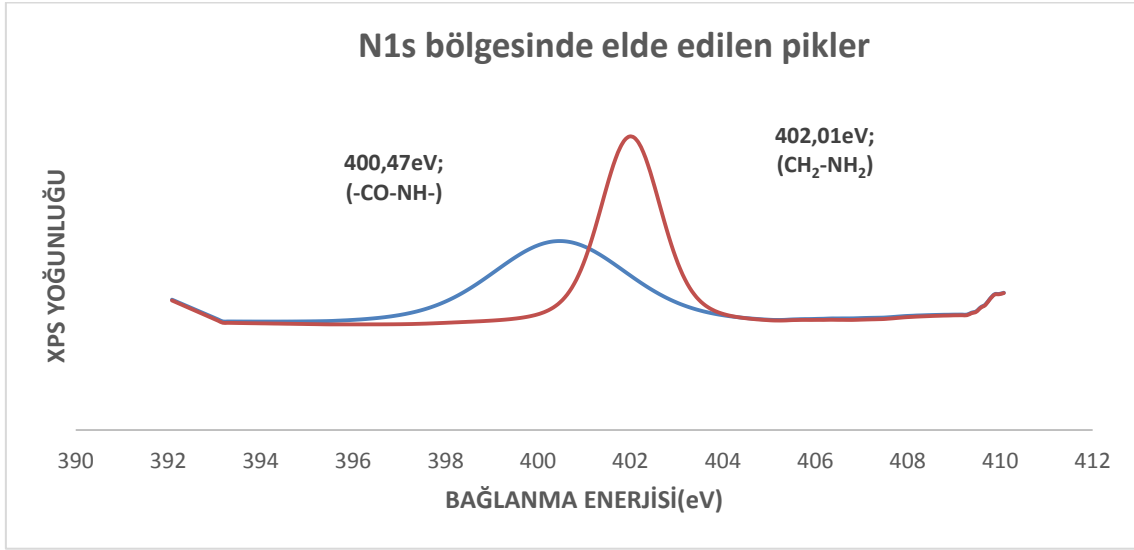


Şekil 4.13. Trietilen tetraamin ve daha sonra borik asit ile KNT yüzeyine yapılan modifiyelere ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D, E noktalarında elde edilen bağlanma enerjilerinin uygun bağlarla eşleştirilmesine ait görüntüler.

4.2.2.2.N1s bölgesinde yapılan XPS taraması

N1s bölgesinde yapılan XPS spektrum görüntülenmesinde 400,47 ve 402,01eV’de iki noktada pik belirlendi. Belirlenen bu pikler sırasıyla amit (-CO-NH-) ve amin (CH₂-NH₂) gruplarıyla eşleştirildi (Şekil 4.14).

Shen ve ark. (2006), amino grupları içeren çok duvarlı KNT’lerle güçlendirilmiş epoksi partiküllerinin termal özellikleri incelenmiştir. Yapılan amidasyon, karboksilasyon, alkilleşmeler XPS ile karakterize edilmiştir. XPS göre N1s bölgesinde 399,4 ve 400,4eV’de iki pik elde edilmiş ve bu pikler sırasıyla amit(-CO-NH₂) ve amin(CH₂-NH₂) gruplarıyla eşleştirilmiştir.

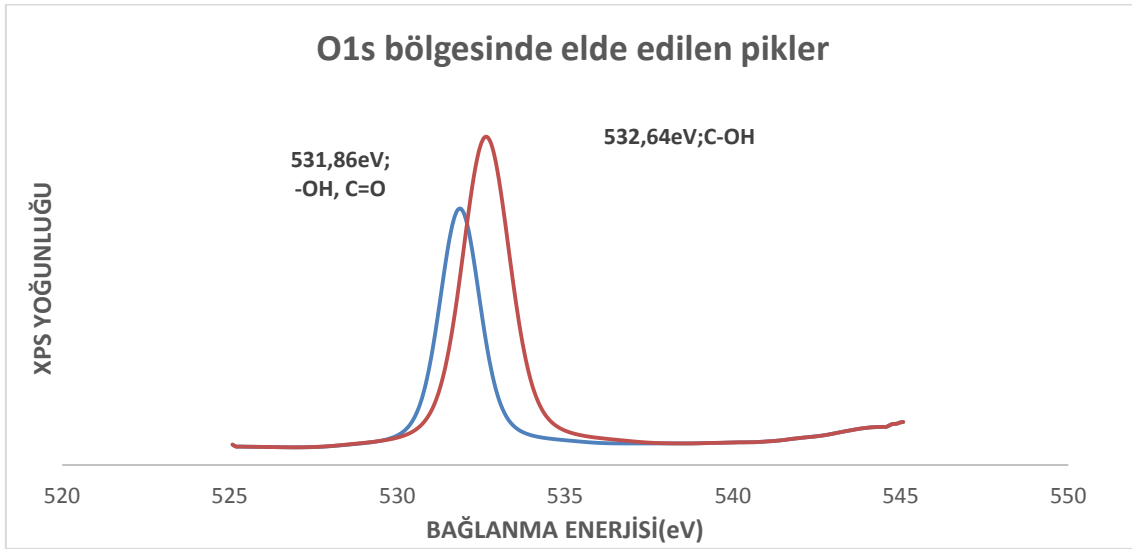


Şekil 4.14. Trietilen tetraamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada N1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.2.3.O1s bölgesinde yapılan XPS taraması

O1s bölgesinde yapılan XPS spektrum görüntülenmesinde 531,86 ve 532,64eV'de iki pik görüntülendi (Şekil 4.15). Bu elde edilen pikler sırasıyla (-OH, C=O) grubu ve karboksil gruplarıyla eşleştirildi.

Datsyuk ve ark. (2008), çok duvarlı KNT üzerine oksidasyonun etkisini incelemişler. Yapılan oksidasyonun etkisi XPS cihazıyla görüntülenmiştir. XPS'e göre O1s bölgesinde 533.2 ve 531.9 eV'de iki tane pik görüntülenmiştir. Bu pikler sırasıyla karboksil ve hidroksil gruplarıyla eşleştirilmiştir.



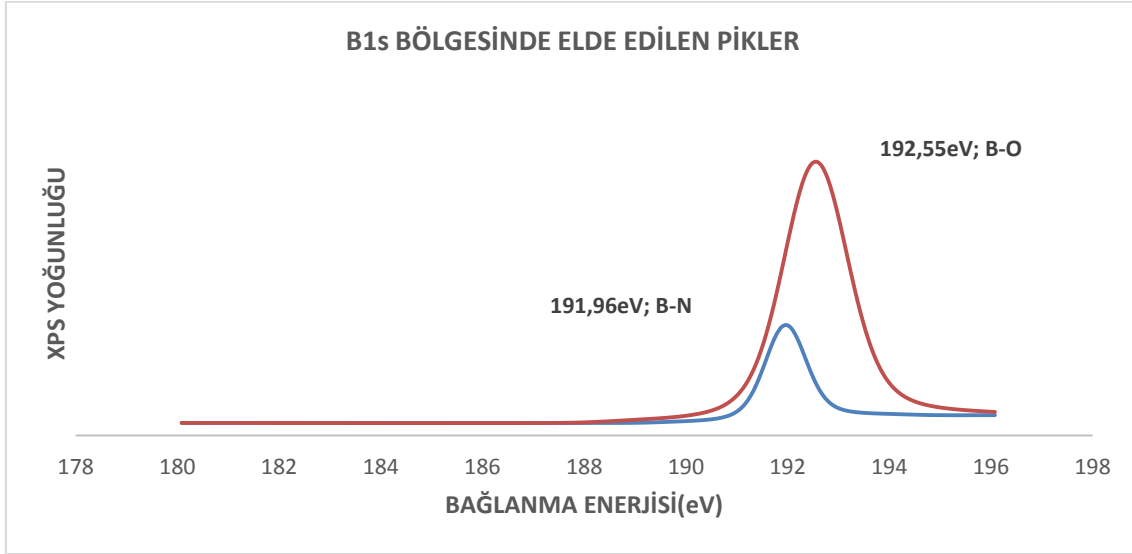
Şekil 4.15. Trietilen tetraamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada O1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.2.4.B1s Bölgesinde yapılan XPS taraması

B1s bölgesinde yapılan XPS spektrum görüntülenmesinde 191,96 ve 192,55eV bağlanma enerjisinde iki pik görüntülendi (Şekil 4.16). Elde edilen pikler B-N ve B-O ile ilişkilendirildi.

Postole ve ark. (2005), belirgin metal katalizörler kullanarak farklı yöntemlerle güçlendirilmiş geniş yüzeye sahip bor nitrür yapılarını hazırlamışlar. Bor nitrür yapılarının karakterize edilmesinde XPS cihazından faydalanmışlar. XPS göre; B1s bölgesinde iki tane pik görüntülemişlerdir. Bu piklerden biri 190,5eV'de diğeri ise 193eV'de görüntülenmiştir. Pikler sırasıyla B-N ve B-O ile eşleştirilmiştir.

Liu ark. (2009), önce çok duvarlı KNT'ler nitrik asit ile reaksiyona sokuluyor ve yüzeye karboksilik asit grupları modifiye etmişler. Daha sonra, reaktif grupları KNT'lerin yan duvarına yerleştirmek için borik asit kullanılmıştır. Son olarak, çözücü içermeyen çözeltilerde gerçekleşen tepkimelerde borik asit ile bir tür bor fenolik reçinesi (BPR) hazırlanmışlardır. Yapılan fonksiyonlaştırma işlemleri XPS cihazı ile görüntülemişlerdir. Sonuç olarak; XPS 'de spektrumunda saf çok duvarlı KNT'ler için O1s bölgesinde bir pik 533.8 eV'de gözlenmiştir. C1s için 287.6 ve B1s için ise 193.4'te sırasıyla pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.16. Trietilen tetraamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada B1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.3. 40'Nolu molekül için XPS analizi

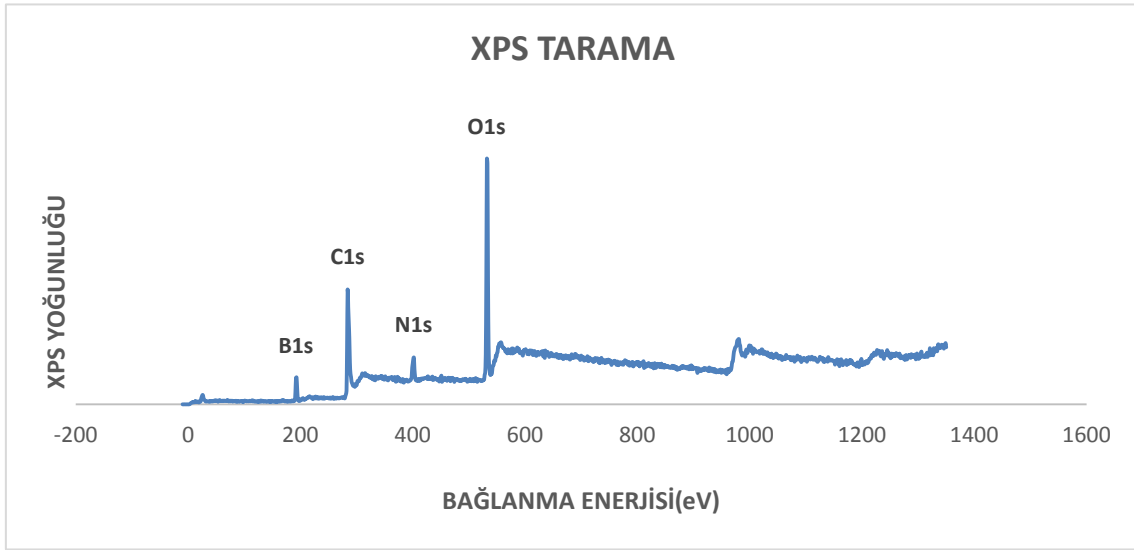
4.2.3.1.C1s Bölgesinde yapılan XPS taraması

Çok duvarlı KNT'nin yüzeyi etilen diammin ve daha sonra borik asit ile yapılan modifiyelere ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D, E, F noktalarında sırasıyla 283.9, 285.97, 286.96, 288.05, 289.07, 284.6eV bağlanma enerjilerine ait pikler elde edildi (Şekil 4.17). 283.9 ve 284,6 eV bağlanma enerjileri grafen tabakasının sp^2 hibrit karbon atomundan dolayı güçlü bir pikler vermektedir. Elde edilen bu pikler C-C(sp^2) / C-H/ C=C ile eşleştirildi. 285.97eV bağlanma enerjisi C-C(sp^3) / C-H ve 286.96, 288.05, 289.07eV farklı oksijen içeren gruplar ile ilişkilendirildi. 288.05, 289.07, 286.96 eV bağlanma enerjilerinde elde edilen pikler karboksil gruplarıyla eşleştirildi.

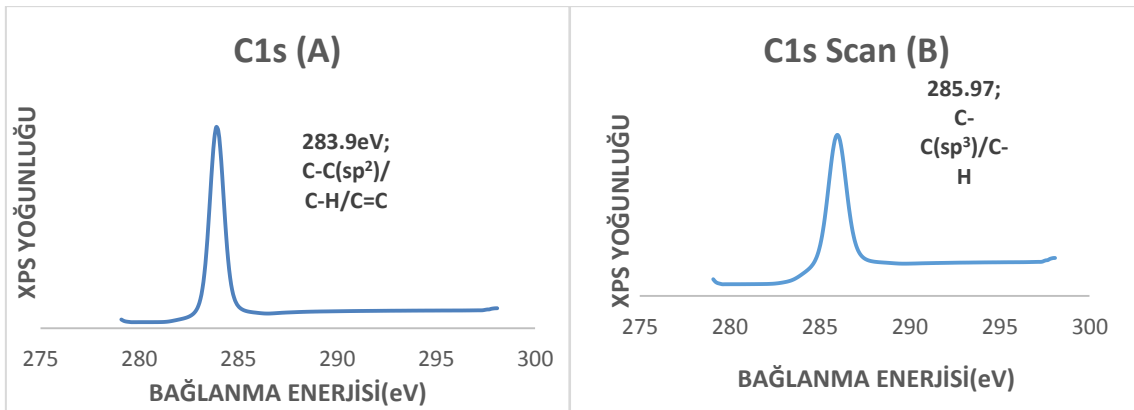
Jung ve ark. (2015), yüksek sıcaklıkta florlama yöntemi yardımıyla çok duvarlı KNT yüzeyine flor modifiye etmişler (J.S. Im ve ark., 2010) daha sonra yapısal ve elektrokimyasal özelliklerin nasıl değiştiğinin yanında çok duvarlı KNT merkezli elektrotta meydana değişimler gözlenmiştir. Meydana gelen değişimler XPS cihazı ile karakterize edilmiştir. XPS sonuçlarına göre; Yu ve arkadaşları (2012), saf KNT'nin

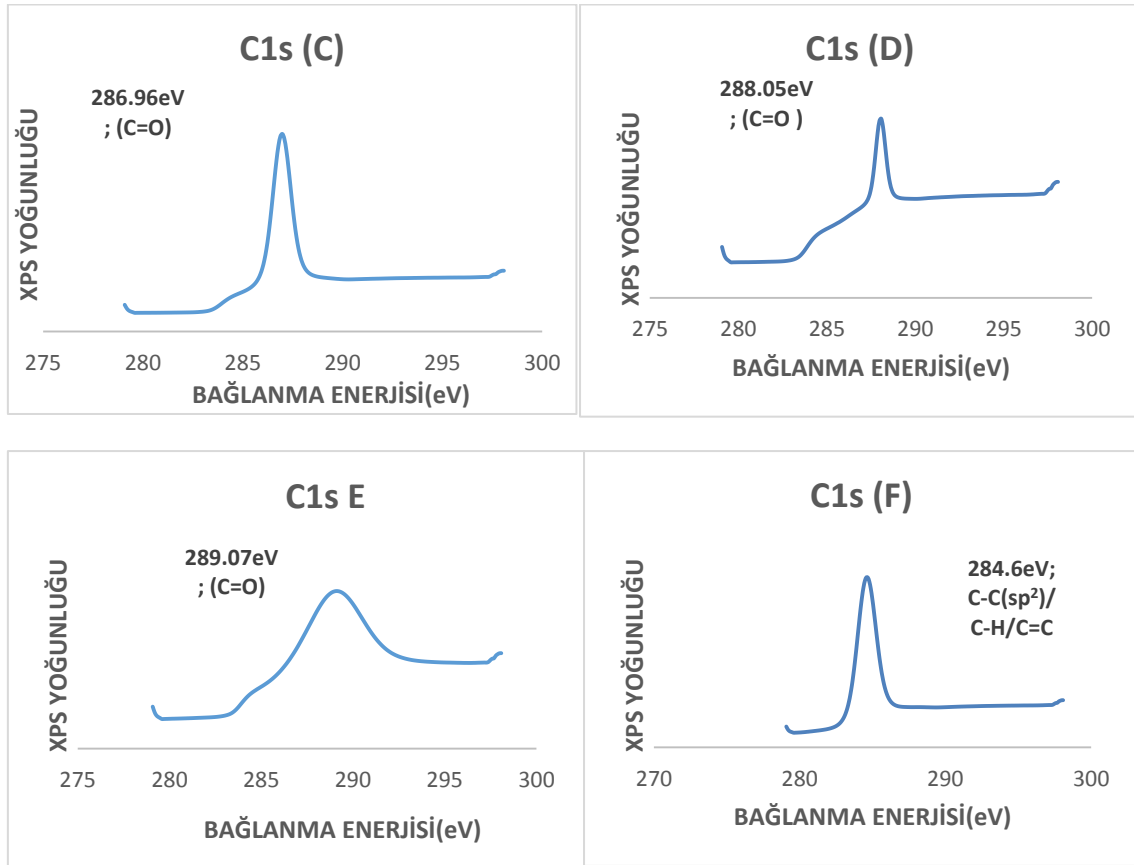
C1s spektrumuna ait dört tane pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla 284.5, 285.4, 286.4, 287.4 eV’de belirlenmiştir. Ayrıca C-C (sp²), C-C (sp³), C-O, C=O yapılarıyla ilişkilendirilmiştir.

Figueiredo ve ark. (1999), katalitik çok duvarlı KNT’leri aktivasyon ve oksidasyon yöntemleriyle modifiye etmişler ve yapılan işlemin etkisi XPS cihazı ile karakterize edilmiştir. XPS verilerine göre; O1s bölgesinde 531.0–531.1 eV bağlama enerjilerinde iki tane pik belirlenmiştir. Bu pikler karbonil (C=O) gruplarıyla ilişkilendirilmiştir. 533.4 eV’deki piki ise C-O ile eşleştirmişlerdir.



Şekil 4.17. Etilen diamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT’nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada C1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.





Şekil 4.18. Etilen diamin ve daha sonra borik asit ile KNT yüzeyine yapılan modifiyelere ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D, E, F noktalarında elde edilen bağlanma enerjilerinin uygun bağlarla eşleştirilmesine ait görüntüler.

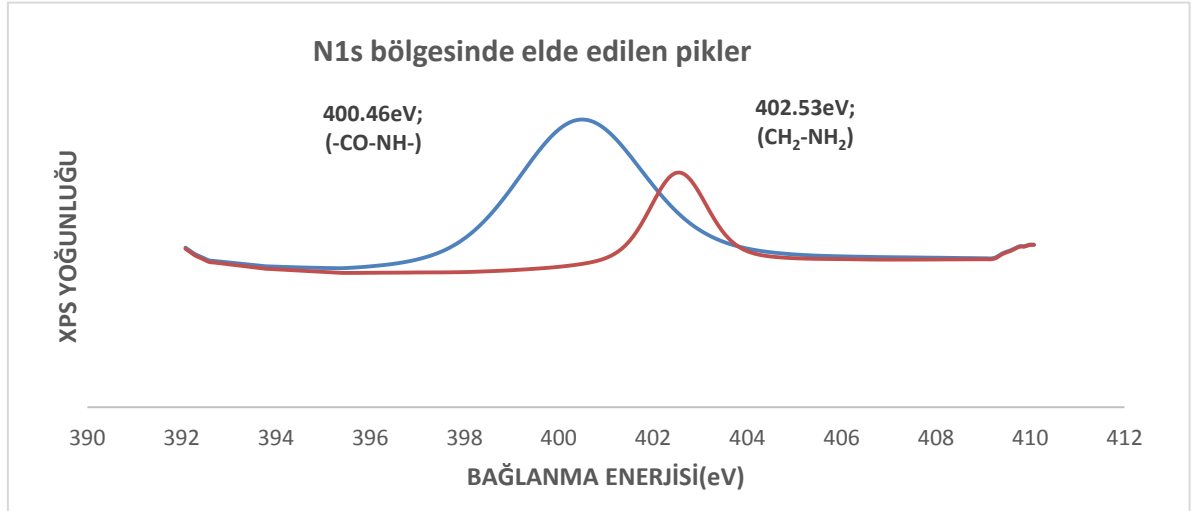
4.2.3.2. N1s bölgesinde yapılan XPS taraması

N1s bölgesinde yapılan taramada 400.46 ve 402.53 eV bağlanma enerjilerinde iki pik görüntülendi (Şekil 4.19). Belirlenen bu pikler sırasıyla amit (-CO-NH-) ve amin (CH₂-NH₂) gruplarıyla eşleştirildi.

Jansen ve ark. (1995), aktif karbon üzerine azot içeren fonksiyonel gruplar yerleştirmiş ve daha sonra XPS ile değişiklikleri görüntülemişler. Yapılan görüntülemelerde; amit grubu (399.9 eV), alkil amit ve amin grupları (399.9 eV)'de belirlenmiştir.

Hendrickson ve ark. (1969), yaptıkları çalışmada XPS görüntülemesinde amit gruplarını 400.2 eV'de, Nefedov ve ark. (1980), yaptıkları çalışmada XPS

görüntülemesinde amit gruplarını 399.6eV’de, Moulder ve ark.(1992), yaptıkları çalışmada XPS görüntülemesinde amit gruplarını 400.8eV’de, Meldrum ve ark.(1990), yaptıkları çalışmada XPS görüntülemesinde amin gruplarını 399.6eV’de belirlemişlerdir (Jansen ve ark., 1995).

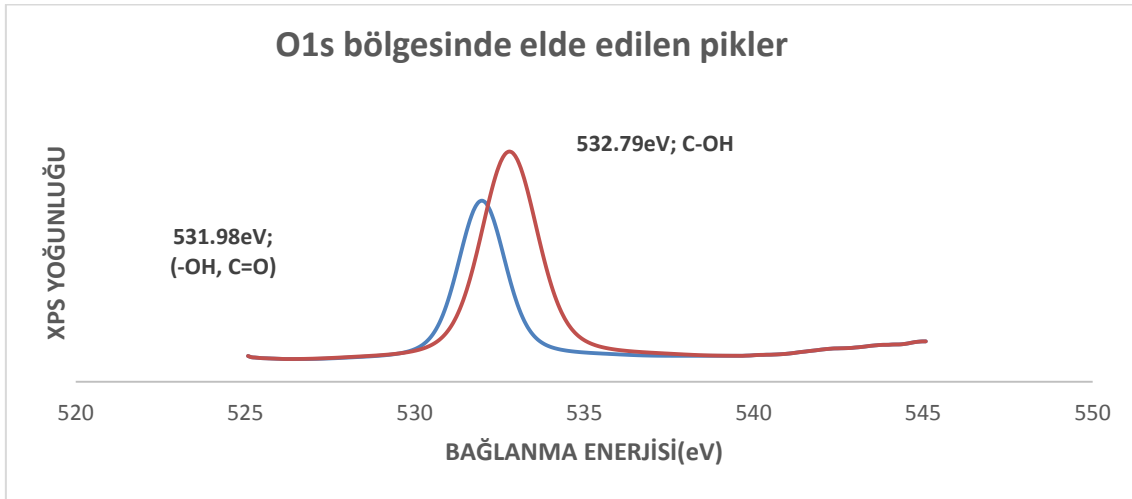


Şekil 4.19. Etilen diamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT’nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada N1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.3.3.O1s bölgesinde yapılan XPS taraması

O1s bölgesinde yapılan taramada 531.98 ve 532.79 eV bağlanma enerjilerinde iki tane pik görüntülendi (Şekil 4.20). Bu pikler sırasıyla (-OH, C=O) ve karboksil (C-OH) grupları ile eşleştirildi.

Loh ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada yüzeydeki değişimleri gözlemlemek için XPS cihazından faydalanmışlar. XPS spektrumu O1s bölgesinde yapılan taramaya göre ; hidroksil grupları yaklaşık olarak 532eV bağlanma enerjisinde, 532–533 eV bağlanma enerjisi C=O gruplarıyla eşleştirilmiştir.



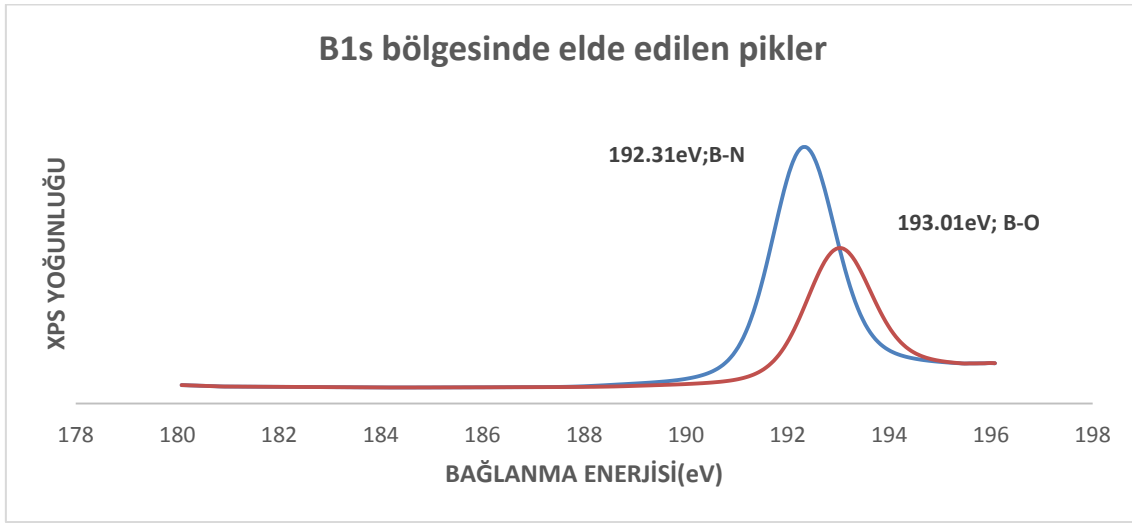
Şekil 4.20. Etilen diamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada O1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.3.4.B1s bölgesinde yapılan XPS taraması

B1s bölgesinde XPS spektrum taramasında 192.31 ve 193.01eV bağlanma enerjilerinde iki pik görüntülendi (Şekil 4.21). Bu pikler sırasıyla B-N ve B-O ile ilişkilendirildi.

Lei ve ark. (2014), yaptıkları çalışmada basit sol-jel yöntemiyle bor nitrür bulunan nano tabakalara oksijen yerleştirilmiş ve daha yüzeydeki değişimler XPS ile görüntülemişler. XPS göre; B1s bölgesinde 191.1eV ve N1s bölgesinde 398.6eV'de pikler elde etmişlerdir. B1s bölgesinde yapılan görüntülemeye 192.5eV elde edilen piki B-O ile ilişkilendirilmiştir.

Postole ve ark. (2005), belirgin metal katalizörler kullanarak farklı yöntemlerle güçlendirilmiş geniş yüzeye sahip bor nitrür yapılarını hazırlamışlardır. Bor nitrür yapılarının karakterize edilmesinde XPS cihazından faydalanmışlardır. XPS göre; B1s bölgesinde iki tane pik görüntülemişlerdir. Bu piklerden biri 190,5eV'de diğeri ise 193eV'de görüntülenmiştir. Pikler sırasıyla B-N ve B-O ile eşleştirilmiştir.



Şekil 4.21. Etilen diamin fonksiyonlanan çok duvarlı KNT'nin borik asit ile fonksiyonlaştırılmasına ait bir noktada B1s bölgesinde yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.4. 43'Nolu molekül için XPS analizi

4.2.4.1. C1s bölgesinde yapılan XPS taraması

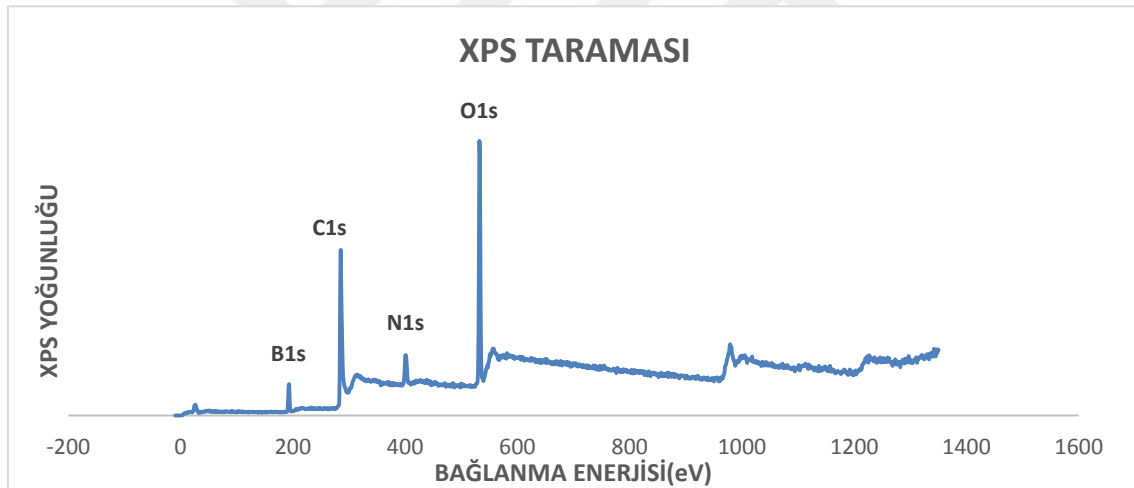
Çok duvarlı karbon nano tüp uçlarına yapılan modifiyelere ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D noktalarında sırasıyla 284.46, 285.87, 287.1, 290.41 eV bağlanma enerjilerine ait pikler elde edildi (Şekil 4.22). 284.46 eV bağlanma enerjileri grafen tabakasının sp^2 hibrit karbon atomundan dolayı güçlü bir pikler vermektedir. Elde edilen bu pikler C-C(sp^2) / C-H / C=C ile eşleştirildiler. 285.87 eV bağlanma enerjisi C-C(sp^3) / C-H ve 287.1 eV amit grubu (N-C=O) içerisinde yer alan karbonil grubu ile ilişkilendirildi. 290,41 eV bağlanma enerjisi $\pi-\pi^*$ eşleştirildi. Bu pik $\pi-\pi^*$ geçişinden dolayı kayboluyor.

Ling ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada ıslak kimyasal oksidasyon yöntemiyle hidroksil gruplarını yüzeye modifiye etmişler ve yüzey bilgisi için XPS cihazından faydalanmışlardır. XPS göre; C1s bölgesinde elde edilen pikler C-C, C-H, C-C (~284.6 eV) ve C-OH (~286.1 eV) ile ilişkilendirilmiştir.

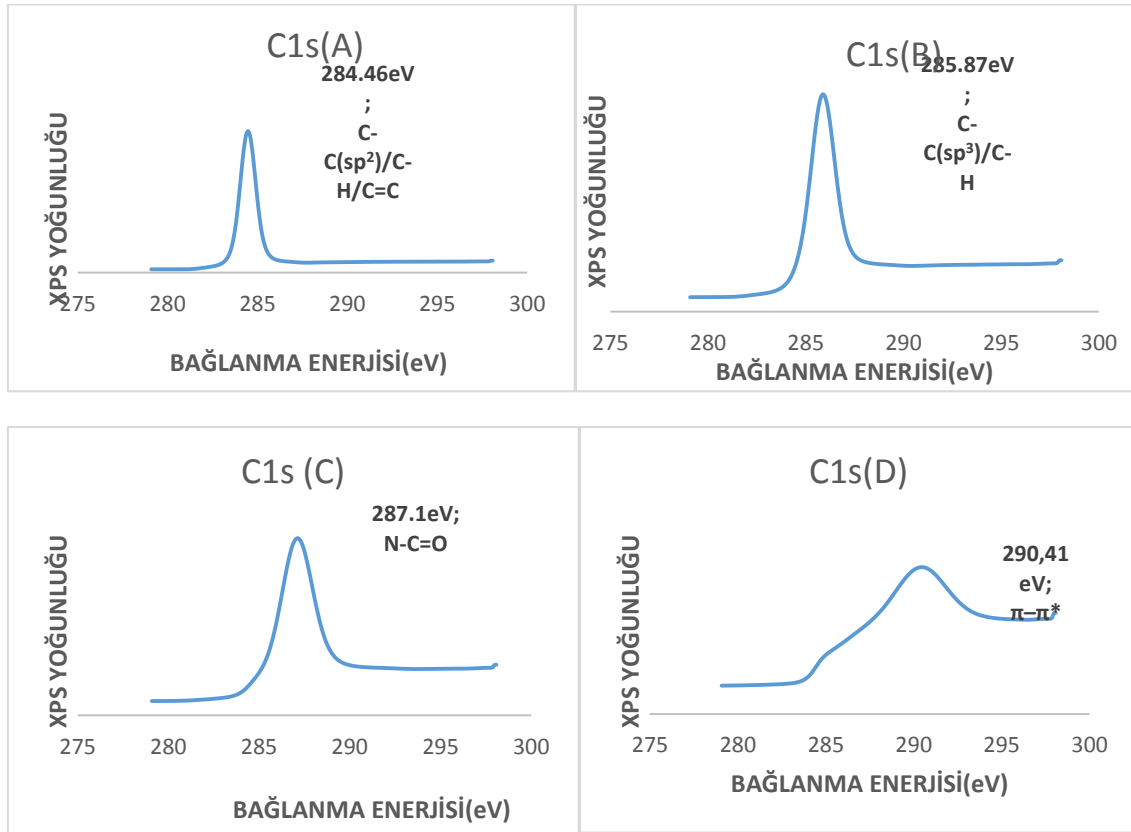
Jung ve ark. (2015), yüksek sıcaklıkta florlama yöntemi yardımıyla çok duvarlı KNT'nin yüzeyine flor modifiye etmişler (J.S. Im ve ark., 2010) daha sonra yapısal ve elektrokimyasal özelliklerin nasıl değiştiğinin yanında çok duvarlı KNT merkezli

elektrota meydana değişimler gözlenmiştir. Meydana gelen değişimler XPS cihazı ile karakterize edilmiştir. XPS sonuçlarına göre; Yu ve ark. (2012), saf KNT'nin C1s spektrumuna ait dört tane pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla 284.5, 285.4, 286.4, 287.4 eV'de belirlenmiştir. Ayrıca C-C (sp²), C-C (sp³), C-O, C=O yapılarıyla ilişkilendirilmiştir (Yu ve ark., 2012). Termal yöntemlerle florlanan karbon ano tüplerin bağlanma enerjisi daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yaklaşık olarak sırasıyla 289.3 ve 290.5eV'de yarı kovalant C-F ve C-F arasındaki bağlarla ilişkilendirilmiştir (Hattori ve ark., 2007).

Peng ve ark. (2013), poli-amidoamin ile güçlendirilmiş kompozit olan karbon fiberler üzerine çalışmışlar. Çalışmada karakterizasyon XPS cihazıyla yapılmıştır. XPS göre; C1s bölgesinde C-C (284.6eV), N-C=O (287.9eV) (Amit) gruplarıyla eşleştirilmiştir. 285.8eV ise amin gruplarında bulunan C-N ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.22. Dietilen triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spectrum taraması.

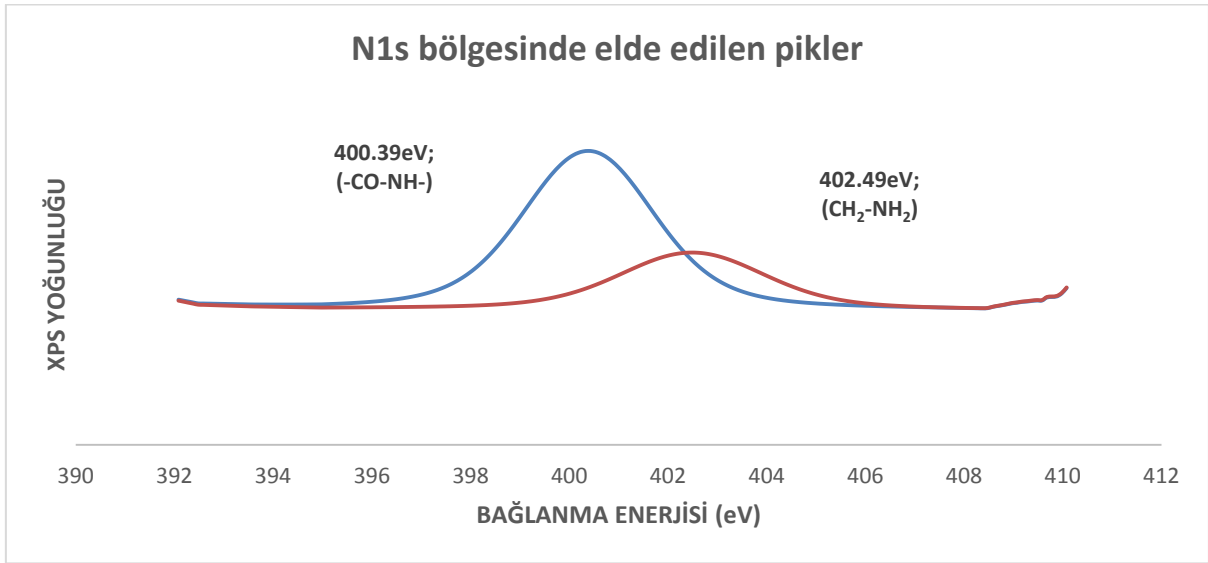


Şekil 4.23. Dietilen triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D noktalarında elde edilen bağlanma enerjileri

4.2.4.2.N1s bölgesinde yapılan XPS taraması

N1s bölgesinde yapılan XPS spektrumu görüntülenmesinde 400,39 ve 402,49 eV'de iki noktada pik belirlendi (Şekil 4.24). Belirlenen bu pikler sırasıyla amit (-CO-NH-) ve amin (CH₂-NH₂) gruplarıyla eşleştirildi.

Shen ve ark. (2006), amino grupları içeren çok duvarlı KNT'lerle güçlendirilmiş epoksi partiküllerinin termal özelliklerini incelemişler. Yapılan amidasyon, karboksilasyon, alkilleşmeler XPS ile karakterize edilmiştir. XPS spektrumlarına göre N1s bölgesinde 399,4 ve 400,4eV'de iki pik elde edilmiş ve bu pikler sırasıyla amit (-CO-NH₂) ve amin (CH₂-NH₂) gruplarıyla eşleştirilmiştir.

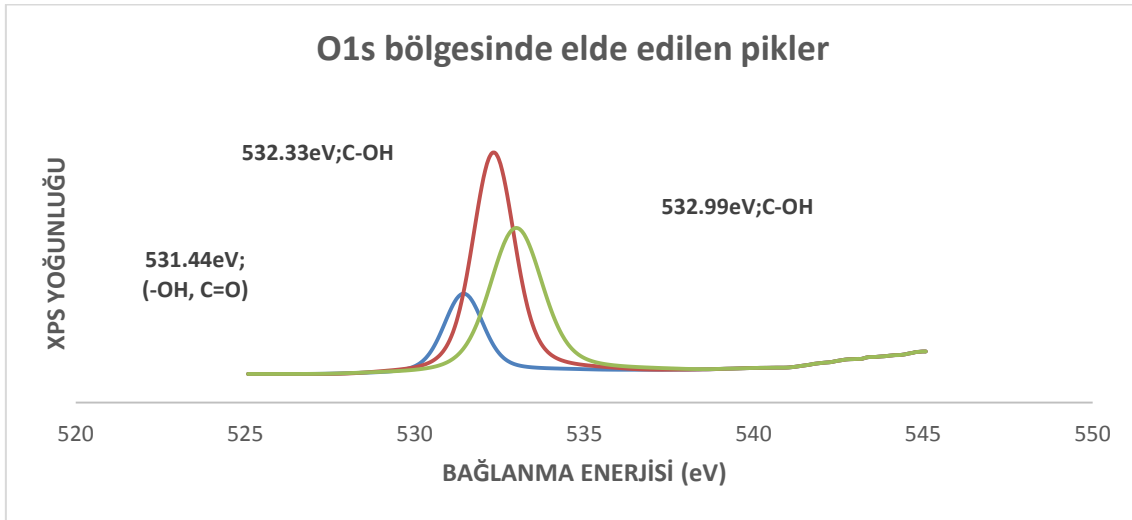


Şekil 4.24. Dietilen triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada N1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.4.3.O1s bölgesinde yapılan XPS taraması

O1s bölgesinde yapılan XPS spektrumu görüntülenmesinde 531.44, 532.33 ve 532.99eV'de üç pik görüntülendi (Şekil 4.25). Bu elde edilen pikler sırasıyla (-OH, C=O) ve karboksil gruplarıyla eşleştirildi.

Datsyuk ve ark. (2008), çok duvarlı KNT üzerine oksidasyonun etkisini incelemişlerdir. Yapılan oksidasyonun etkisi XPS cihazıyla görüntülenmiştir. XPS'e göre O1s bölgesinde 533.2 ve 531.9 eV'de iki tane pik görüntülenmiştir. Bu pikler sırasıyla karboksilik ve hidroksil gruplarıyla eşleştirilmiştir.



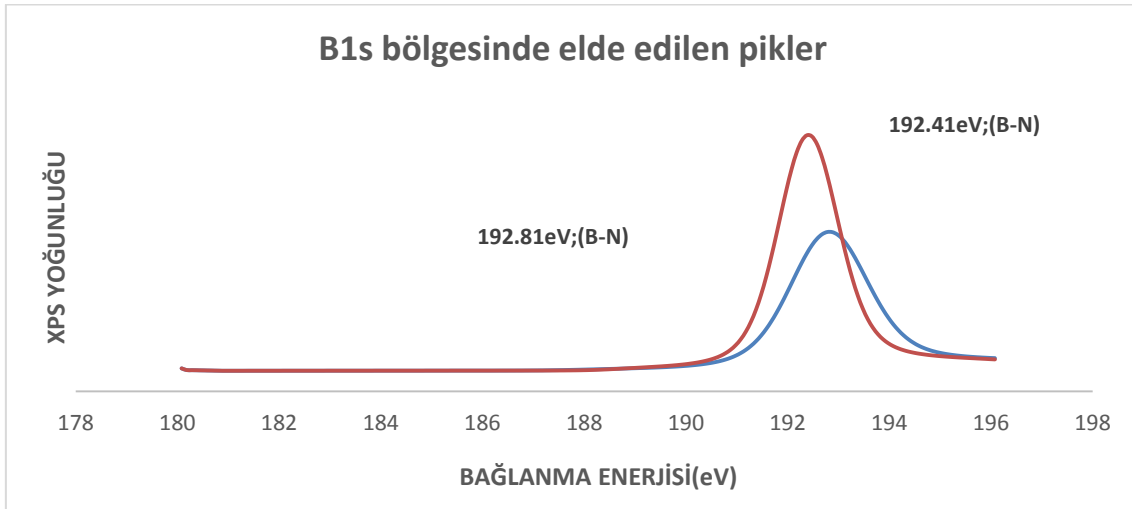
Şekil 4.25. Dietilen triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada O1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.4.4.B1s bölgesinde yapılan XPS taraması

B1s bölgesinde yapılan XPS spektrumu görüntülenmesinde 192.81 ve 192.41eV bağlanma enerjisinde iki pik görüntüldü (Şekil 4.26). Elde edilen her iki pik B-N ile ilişkilendirildi.

Postole ve ark. (2005), belirgin metal katalizörler kullanarak farklı yöntemlerle güçlendirilmiş geniş yüzeye sahip bor nitrür yapılarını hazırlamışlardır. Bor nitrür yapılarının karakterize edilmesinde XPS cihazından faydalanmışlardır. XPS göre; B1s bölgesinde iki tane pik görüntülemişlerdir. Bu piklerden biri 190,5eV'de diğeri ise 193eV'de görüntülenmiştir. Pikler sırasıyla B-N ve B-O ile eşleştirilmiştir.

Liu ark. (2009), önce çok duvarlı KNT'ler nitrik asit ile reaksiyona sokuluyor ve yüzeye karboksilik asit grupları modifiye etmişlerdir. Daha sonra, reaktif grupları KNT'lerin yan duvarına yerleştirmek için borik asit kullanılmıştır. Son olarak, çözücü içermeyen çözeltilerde gerçekleşen tepkimelerde borik asit ile bir tür bor fenolik reçinesi (BPR) hazırlamışlar. Yapılan fonksiyonlaştırma işlemleri XPS cihazı ile görüntülemişler. Sonuç olarak; XPS 'de spektrumunda saf çok duvarlı KNT'ler için O1s'e ait pik 533.8 eV gözlenmiştir. C1s için 287.6 ve B1s için ise 193.4'te sırasıyla pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.26. Dietilen triamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada B1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.5. 46'Nolu molekül için XPS analizi

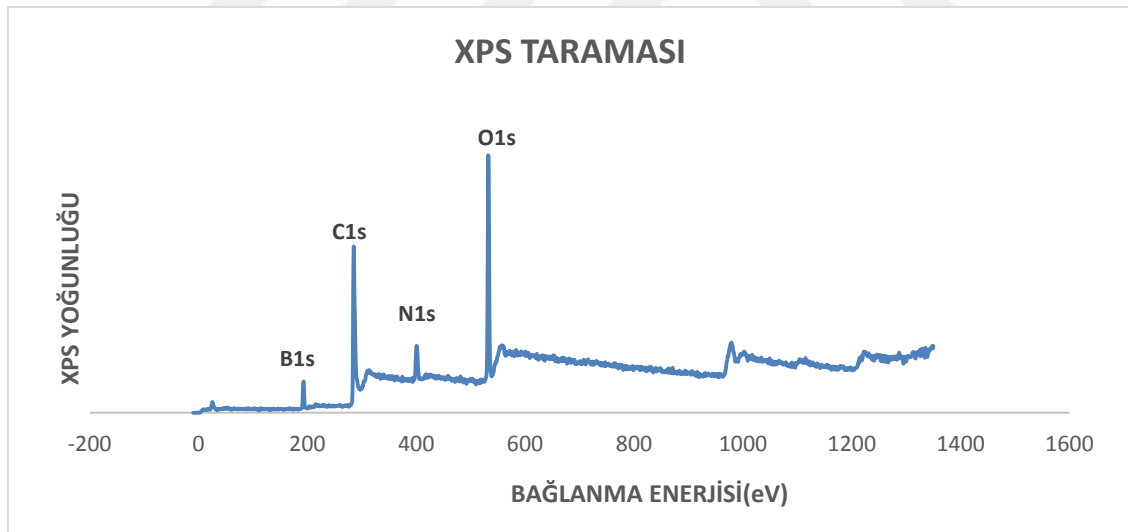
4.2.5.1.C1s bölgesinde yapılan XPS taraması

Çok duvarlı karbon nano tüp uçlarına yapılan modifiyelere ait XPS spektrumu taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D, E noktalarında sırasıyla 284.49, 286.5, 285.73, 287.45, 289.51 eV bağlanma enerjilerine ait pikler elde edildi (Şekil 4.27). 284.49eV bağlanma enerjisinde grafen tabakasının sp^2 hibrit karbon atomundan dolayı güçlü bir pik vermektedir. Elde edilen bu pik C-C(sp^2) / C-H / C=C ile eşleştirildi. 286.5 eV bağlanma enerjisi -OH grupları, 285.73 eV bağlanma enerjisi C-C(sp^3) / C-H ile eşleştirildi. 287.45eV amit grubu (N-C=O) içerisinde yer alan karbonil grubu ve 289.51eVbağlanma enerjisinde belirlenen pik karboksilik asit gruplarıyla ilişkilendirildi.

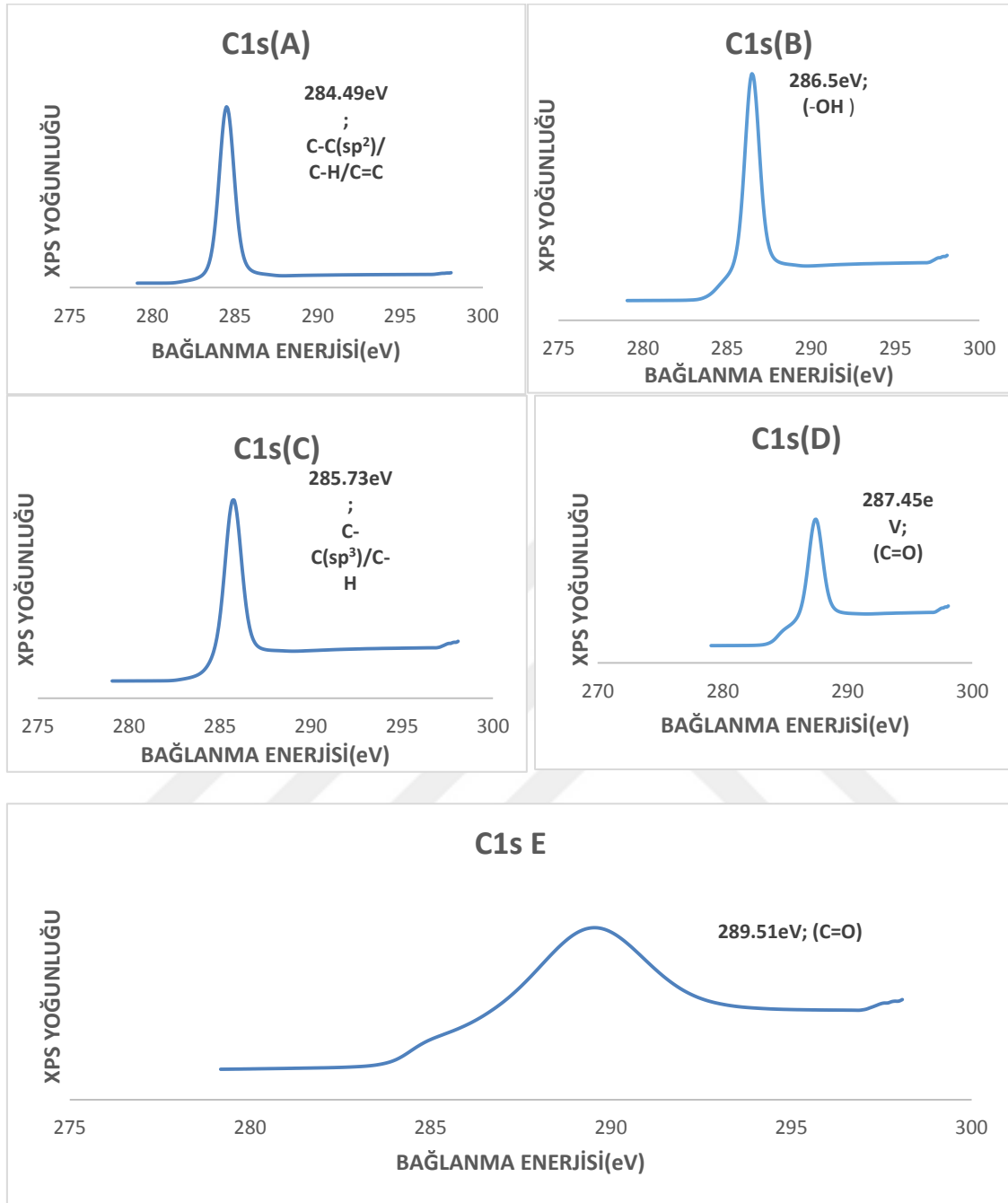
Detlaff-Weglikowska ve ark. (2002), tek duvarlı KNT'nin yüzeyini önce tiyonil klorür ($SOCl_2$) ile daha sonra tripropilen tetramin ve fenilendiamin gibi aminlerle reaksiyona sokmuşlardır. Yapılan modifikasyon işlemleri XPS cihazı ile karakterize edilmiştir. Görüntüleme işleminde, saf tek duvarlı KNT'lerin karbon C (1s) XPS spektrumu, sp^2 hibritlenmiş karbon atomları için 284.38 eV'de bir pik gözlemlenmiştir. Gözlemlenen bu değer, grafit (284.5 eV) içindeki C (1s) bağlanma enerjisi ile kıyaslanabilir seviyede olduğu belirlenmiştir. $SOCl_2$ ile reaksiyondan sonra bu tepe

noktası 0.4 eV daha düşük bir bağlanma enerjisine doğru kaymış ve bu durum nanotüp yapısına bağlı klor atomlarının elektron alıcı davranışlarını düşündürmüştür. Klor bölgesinin analizinde Cl (2p) 'den 201.4 eV'de bir tepe noktası gözlenmiştir. Bu bağlanma enerjisi, organik bir C-Cl bağındaki klor için genel bir durumdur, bu da klor atomlarının karbon nanotüplere kovalent olarak bağlandığını göstermiştir.

Ling ve ark. (2013), ıslak kimyasal yöntemle çok duvarlı KNT'nin yüzeyini hidroksil gruplarıyla modifiye etmişler. Yapılan modifiye XPS cihazı ile karakterize edilmiştir. XPS yüzeye bağlanan oksijen ve karbon gruplarının özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır (Li ve ark., 2007). Karbon ve oksijen için enerji değerleri literatür araştırmaları mukayese edilerek belirlenmiştir (Kang ve ark., 2011). İki bileşik içerisinde; C1s için C=C, C-H, C-C (~284.6 eV) ve C-OH (~286.1 eV) ile ilişkilendirilmiştir. Bu arada, O1s çekirdek seviyesinde üç grup ile eşleştirilmiştir: O-Na (~531.3 eV), O-H (~532.5 eV) ve C-O (~533.7 eV). Sonuç olarak, hidroksil gruplarının modifiyesi uygun şekilde yapıldığı belirlenmiştir (Ling ve ark., 2013).



Şekil 4.27. Trietilen tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klorür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spektrumu taraması.

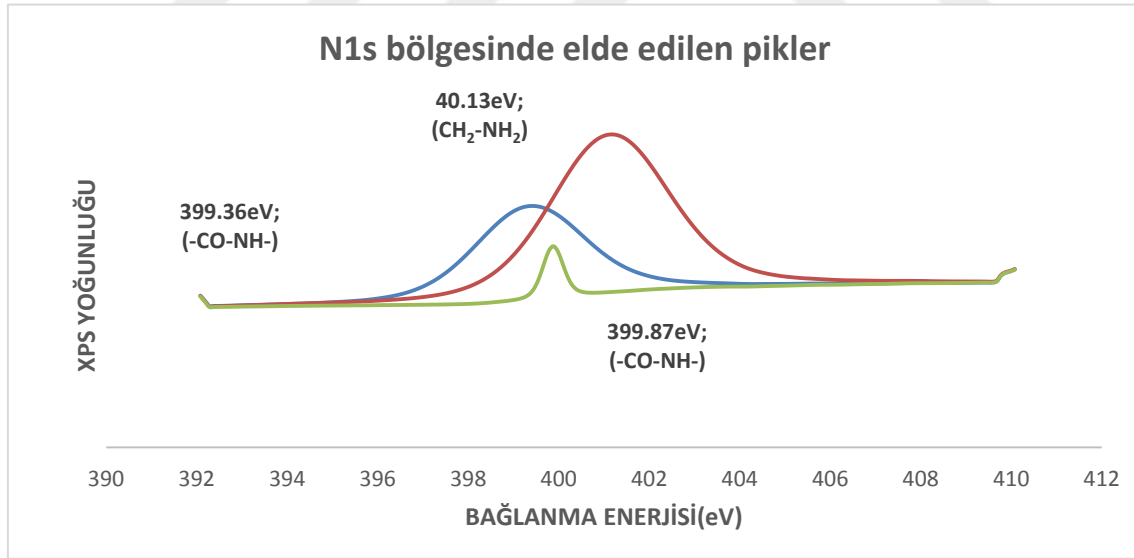


Şekil 4.28. Trietilen tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spektrumu taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D noktalarında elde edilen bağlanma enerjisi

4.2.5.2.N1s bölgesinde yapılan XPS taraması

N1s bölgesinde yapılan taramada 399.36, 401.13 ve 399.87eV bağlanma enerjilerinde üç pik görüntülendi (Şekil 4.29). Belirlenen bu piklerden 399.36, 399.87 amit (-CO-NH-) ve 401.13 eV amin (CH₂-NH₂) gruplarıyla eşleştirildi.

Jansen ve ark. (1995), aktif karbon üzerine azot içeren fonksiyonel gruplar yerleştirmiş ve daha sonra XPS ile değişiklikleri görüntülemişler. Yapılan görüntülemelerde; amit grubu (399.9eV), alkil amit ve amin grupları (399.9eV)'de belirlenmiştir. Hendrickson ve ark. (1969); yaptıkları çalışmada XPS görüntülemesinde amit gruplarını 400.2eV'de, Nefedov ve ark. (1980), yaptıkları çalışmada XPS görüntülemesinde amit gruplarını 399.6eV'de, Moulder ve ark. (1992), yaptıkları çalışmada XPS görüntülemesinde amit gruplarını 400.8eV'de, Meldrum ve ark. (1990), yaptıkları çalışmada XPS görüntülemesinde amin gruplarını 399.6eV'de belirlemişlerdir (Jansen ve ark., 1995).

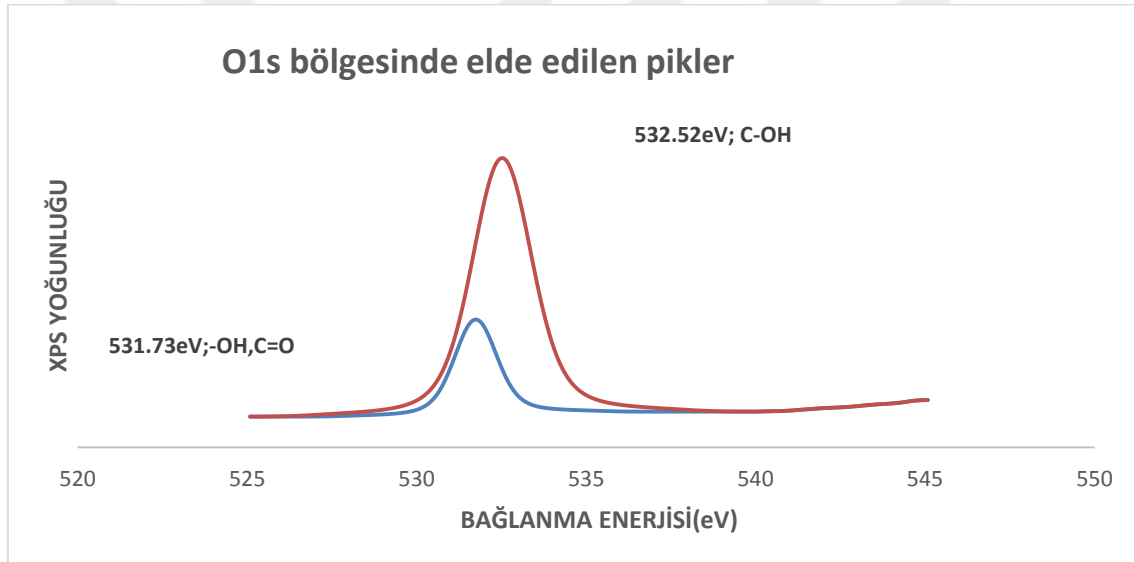


Şekil 4.29. Trietilen tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada N1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.5.3.O1s bölgesinde yapılan XPS taraması

O1s bölgesinde yapılan taramada 531.73 ve 532.52 eV bağlanma enerjilerinde iki tane pik gözlemlendi (Şekil 4.30). Bu pikler sırasıyla (-OH, C=O) ve karboksilik (C-OH) gruplarıyla ile eşleştirildi.

Loh ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada yüzeydeki değişimleri gözlemlemek için XPS cihazından faydalanmışlar. XPS O1s bölgesinde yapılan taramaya göre ; hidroksit grupları yaklaşık olarak 532eV bağlanma enerjisinde, 532–533 eV bağlanma enerjisi C=O gruplarıyla eşleştirilmiştir.



Şekil 4.30. Trietilen tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada O1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.

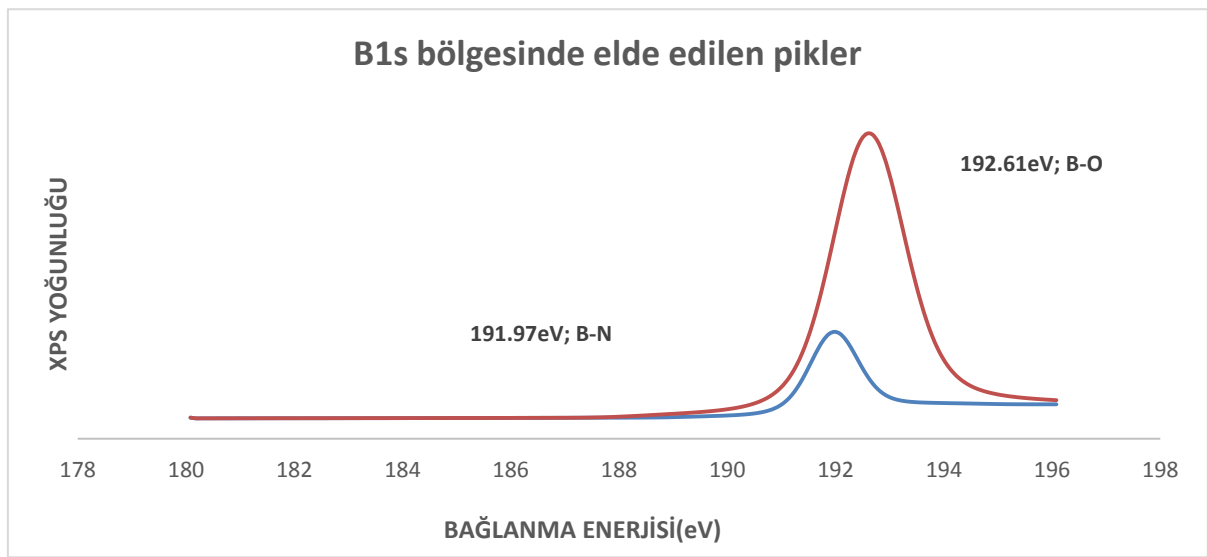
4.2.5.4.B1s bölgesinde yapılan XPS taraması

B1s bölgesinde XPS spektrumu taramasında 191.97 ve 192.61eV bağlanma enerjilerinde iki pik görüntülendi (Şekil 4.31). Bu pikler sırasıyla B-N ve B-O ile ilikilendirildi.

Lei ve arkadaşları (2014), yaptıkları çalışmada kolay bir yöntem olan sol-jel yöntemiyle bor nitrür bulunan nano tabakalara oksijen yerleştirilmiş ve daha yüzeydeki değişimler XPS ile görüntülemişler. XPS göre; B1s bölgesinde 191.1 eV ve N1s

bölgesinde 398.6 eV’de pikler elde etmişlerdir. B1s bölgesinde yapılan görüntülemelerde 192.5 eV elde edilen piki B-O ile ilişkilendirilmiştir.

Postole ve ark. (2005), belirgin metal katalizörler kullanarak farklı yöntemlerle güçlendirilmiş geniş yüzeye sahip bor nitrür yapılarını hazırlamışlardır. Bor nitrür yapılarının karakterize edilmesinde XPS cihazından faydalanmışlardır. XPS göre; B1s bölgesinde iki tane pik görüntülenmiştir. Bu piklerden biri 190,5eV’de diğeri ise 193eV’de görüntülenmiştir. Pikler sırasıyla B-N ve B-O ile eşleştirilmiştir.



Şekil 4.31. Trietilen tetraamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT’nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada B1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.

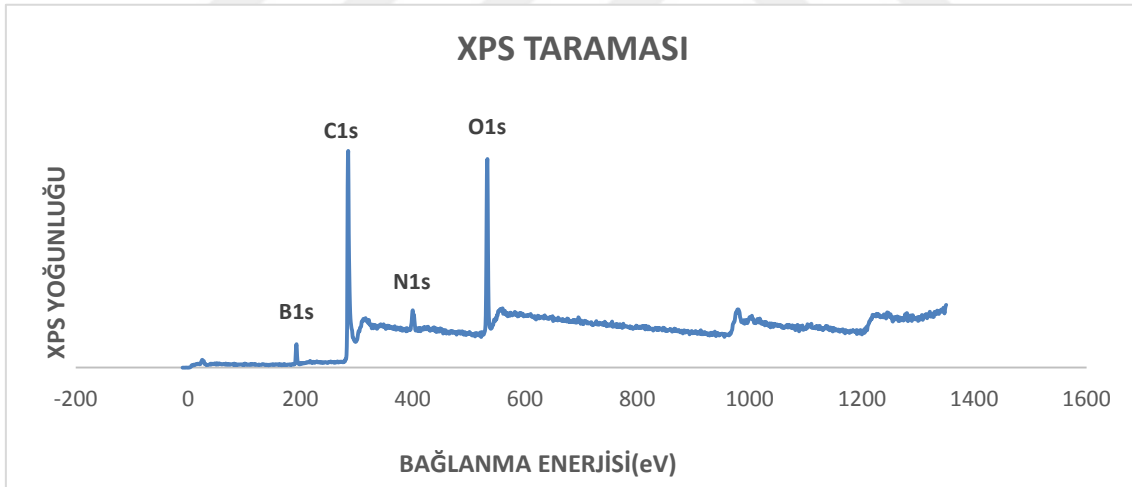
4.2.6. 49’Nolu molekül için XPS analizi

4.2.6.1.C1s bölgesinde yapılan XPS taraması

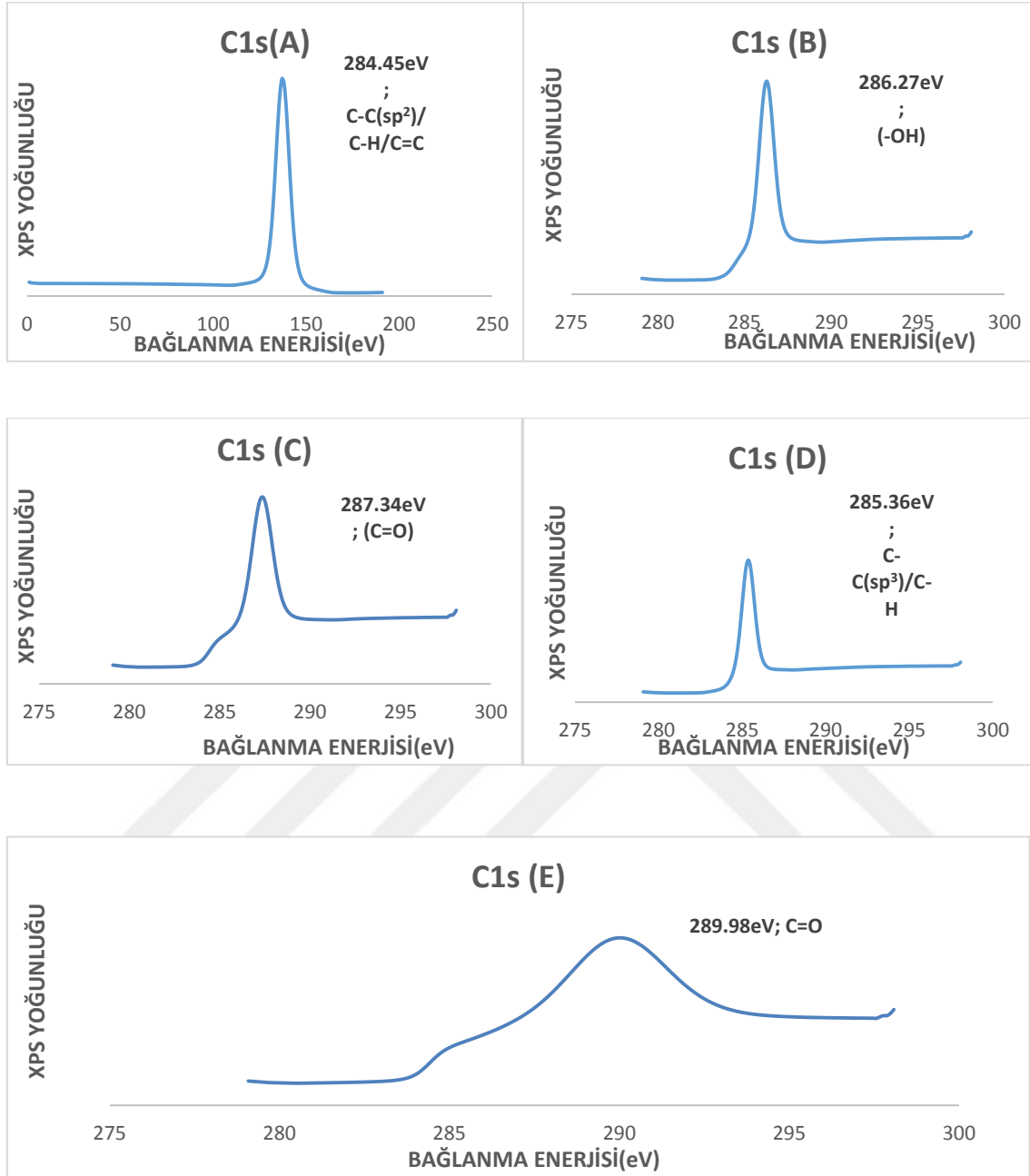
Çok duvarlı KNT’nin yüzeyine yapılan modifiyelere ait XPS spektrumu taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D, E noktalarında sırasıyla 284.45, 286.45, 285.09, 288.02, 289.01eV bağlanma enerjilerine ait pikler elde edildi (Şekil 4.32). 284.45eV bağlanma enerjisinde grafen tabakasının sp^2 hibrit karbon atomundan dolayı güçlü bir pik vermektedir. Elde edilen bu pik C-C(sp^2) / C-H / C=C ile eşleştirildi. 286.45 eV bağlanma enerjisi -OH grupları, 285.09 eV bağlanma enerjisi C-H(sp^3) / C-C

ve 288.02eV amit grubu (N-C=O) içerisinde yer alan karbonil gruplarıyla ilişkilendirildi. 290.76eV bağlanma enerjisinde belirlenen pik $\pi-\pi^*$ geçişinden dolayı kayboluyor.

Jung ve ark. (2015), yüksek sıcaklıkta florlama yöntemi yardımıyla çok duvarlı KNT yüzeyine flor modifiye etmişler (J.S. Im ve ark., 2010) daha sonra yapısal ve elektrokimyasal özelliklerin nasıl değiştiğinin yanında çok duvarlı KNT merkezli elektrotta meydana değişimler gözlenmiştir. Meydana gelen değişimler XPS cihazı ile karakterize edilmiştir. XPS sonuçlarına göre; Yu ve arkadaşları (2012), saf karbon nano tüpün C1s spektrumuna ait dört tane pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla 284.5, 285.4, 286.4, 287.4 eV'de belirlenmiştir. Ayrıca C-C (sp²), C-C (sp³), C-O, C=O yapılarıyla ilişkilendirilmiştir (Yu ve ark., 2012). Termal yöntemlerle florlanan karbon ano tüplerin bağlanma enerjisi daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yaklaşık olarak sırasıyla 289.3 ve 290.5 eV'de yarı kovalent C-F ve C-F arasındaki bağlarla ilişkilendirilmiştir (Hattori ve ark., 2007).



Şekil 4.32. Etilen diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spektrum taraması

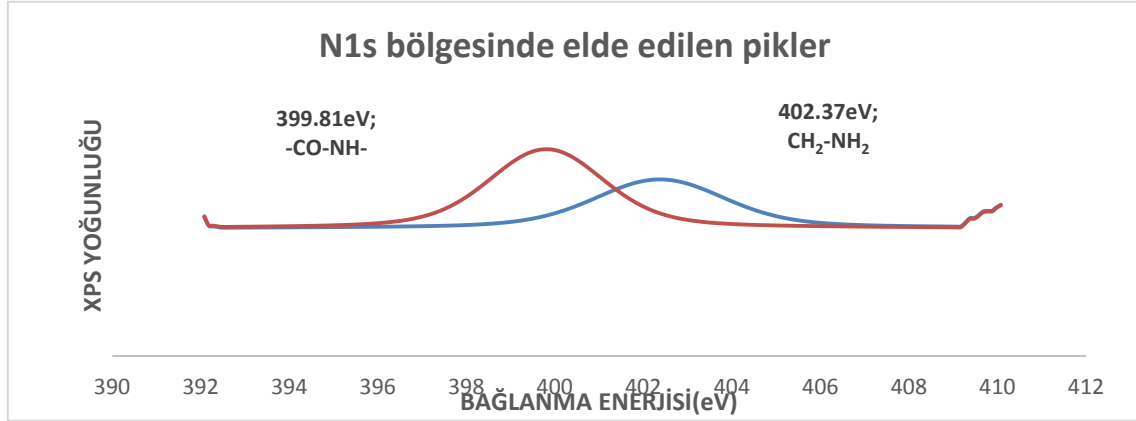


Şekil 4.33. Etilen diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spektrum taramasında C1s bölgesinde A, B, C, D noktalarında elde edilen bağlanma enerjilerinin

4.2.6.2.N1s bölgesinde yapılan XPS taraması

N1s bölgesinde yapılan XPS spektrum görüntülenmesinde 399.81 ve 402.37eV'de iki noktada pik belirlendi (Şekil 4.34). Belirlenen bu pikler sırasıyla amit(-CO-NH-) ve amin (CH₂-NH₂) gruplarıyla eşleştirildi.

Shen ve ark. (2006), amino grupları içeren çok duvarlı KNT'lerle güçlendirilmiş epoksi partiküllerinin termal özellikleri incelenmiştir. Yapılan amidasyon, karboksilasyon, alkilleşmeler XPS ile karakterize edilmiştir. XPS göre N1s bölgesinde 399,4 ve 400,4eV'de iki pik elde edilmiş ve bu pikler sırasıyla amit (-CO-NH₂) ve amin (CH₂-NH₂) gruplarıyla eşleştirilmiştir.

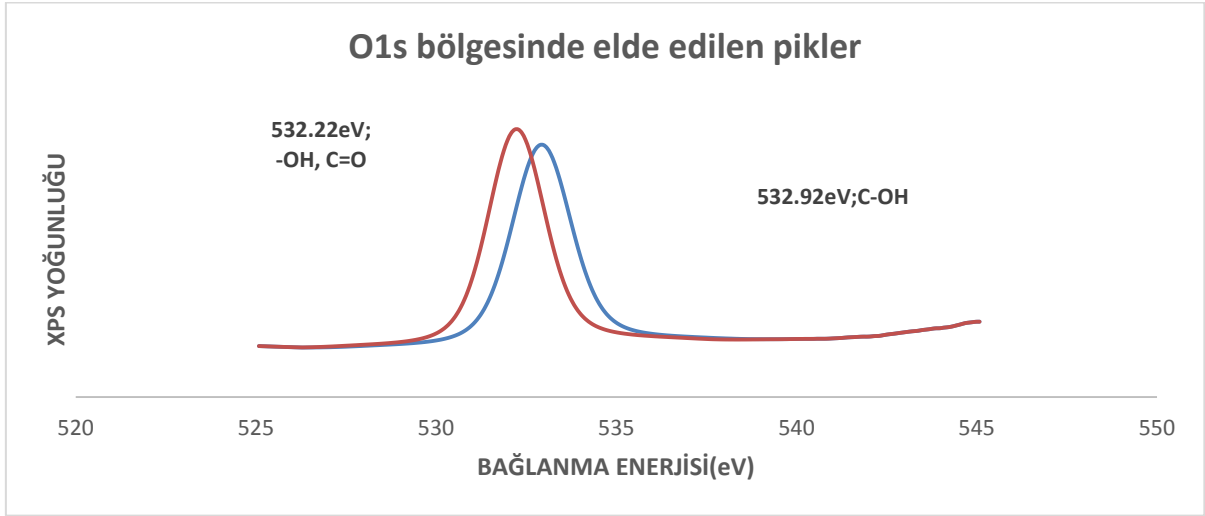


Şekil 4.34. Etilen diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada N1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.6.3.O1s bölgesinde yapılan XPS taraması

O1s bölgesinde yapılan XPS spektrum görüntülenmesinde 531,86 ve 532,64eV'de iki pik görüntülendi (Şekil 4.35). Bu elde edilen pikler sırasıyla (-OH, C=O) grubu ve karboksil gruplarıyla eşleştirildi.

Datsyuk ve ark. (2008), çok duvarlı KNT üzerine oksidasyonun etkisini incelemişler. Yapılan oksidasyonun etkisi XPS ile görüntülenmiştir. XPS'e göre O1s bölgesinde 533.2 ve 531.9 eV'de iki tane pik görüntülenmiştir. Bu pikler sırasıyla karboksilik ve hidroksil gruplarıyla eşleştirilmiştir.



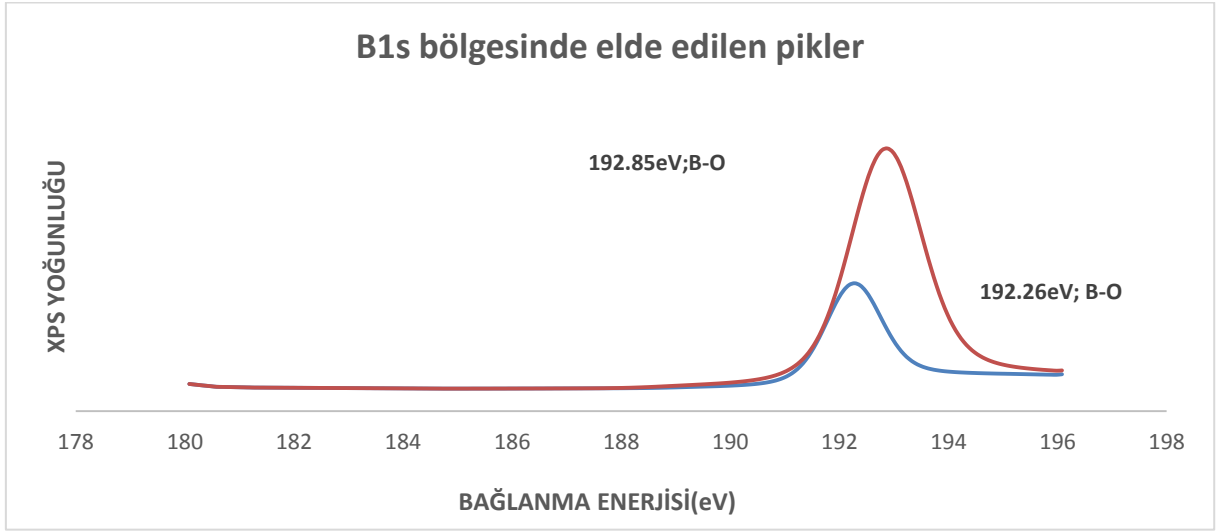
Şekil 4.35. Etilen Diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada O1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.

4.2.6.4.B1s bölgesinde yapılan XPS taraması

B1s bölgesinde yapılan XPS spektrumu görüntülenmesinde 191,96 ve 192,55eV bağlanma enerjisinde iki pik görüntülendi (Şekil 4.36). Elde edilen pikler B-N ve B-O ile ilişkilendirildi.

Postole ve ark. (2005), belirgin metal katalizörler kullanarak farklı yöntemlerle güçlendirilmiş geniş yüzeye sahip bor nitrür yapılarını hazırlamışlardır. Bor nitrür yapılarının karakterize edilmesinde XPS cihazından faydalanmışlardır. XPS göre; B1s bölgesinde iki tane pik görüntülenmiştir. Bu piklerden biri 190,5eV'de diğeri ise 193eV'de görüntülenmiştir. Pikler sırasıyla B-N ve B-O ile eşleştirilmiştir.

Liu ve ark. (2009), önce çok duvarlı KNT'ler nitrik asit ile reaksiyona sokuluyor ve yüzeye karboksilik asit grupları modifiye etmişlerdir. Daha sonra, reaktif grupları KNT'lerin yan duvarına yerleştirmek için borik asit kullanılmıştır. Son olarak, çözücü içermeyen çözeltilerde gerçekleşen tepkimelerde borik asit ile bir tür bor fenolik reçinesi (BPR) hazırlanmışlardır. Yapılan fonksiyonlaştırma işlemleri XPS cihazı ile görüntülenmiştir. Sonuç olarak; XPS 'de spektrumunda saf çok duvarlı karbon nano tüpler için O1s ait pik 533.8 eV gözlenmiştir. C1s için 287.6 ve B1s için ise 193.4'te sırasıyla pikler gözlenmiştir.



Şekil 4.36. Etilen diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna siyanurik klörür ve daha sonra etilen diamin ve son olarak borik asit fonksiyonlanmasına ait bir noktada B1s bölgesinde XPS spektrumu ile yapılan genel tarama görüntüsü.

4.3. Amin-Borik Asit İle Modifiye Edilmiş Karbon Nano Tüplerin Sem Analizlerinin Yorumlanması

4.3.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Elektron demeti raster tarama düzeni ile yüzeyi tarar ve demetin konumu, algılanan sinyalle eşleştirilerek görüntü oluşturulur. Numunelerin yapı karakterizasyonu, 10 kV hızlanma geriliminde SE detektörlü Zeiss Sigma 300 tarama SEM kullanılarak gerçekleştirildi.

4.3.1.1. 35, 36, 43'e moleküle ait SEM yorumları

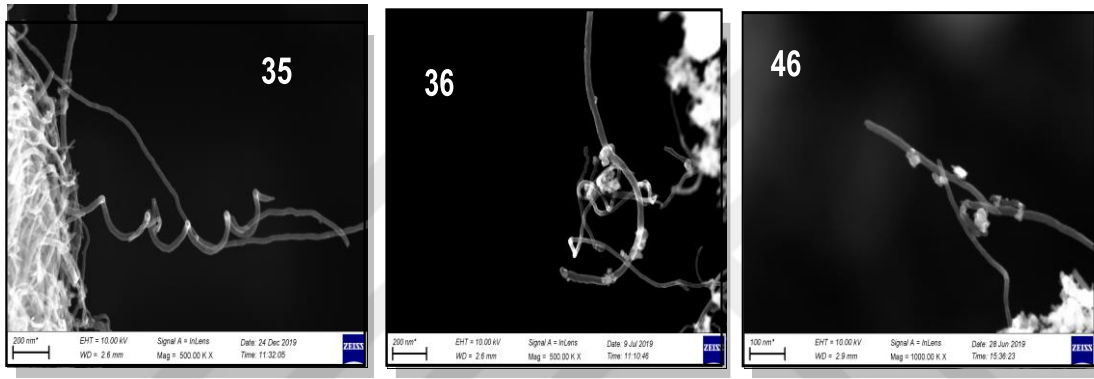
%2-2.5 karboksilik asit ucu bulunan çok duvarlı KNT'ler ticari olarak satın alındıktan sonra SOCl_2 (Tıyanül Klorür) ile fonksiyonlaştırılarak yüzeyin daha da reaktif bir hale gelmesi sağlandı (Şekil 4.37). KNT- COCl 'ye dönüştürülen moleküller dietilen triamin ile amin grubu için en uygun reaksiyon koşullarında 35 (KNT- Dietilen Triamin) molekülüne dönüştürüldü. Daha sonra elde edilen 35 molekülü üzerine borik

asit ile işlevselleştirme işleminden sonra 36 (KNT-Dietilen Triamin-Borik Asit) molekülü elde edildi. En son basamakta ise başlangıçta elde edilen amin grubu modifiyeli 35 molekülü üzerine yapılan çeşitli modifikasyon işlemlerinden sonra 49 (KNT-Dietilen Triamin-Siyanurik Klorür-Etilen Diamin-Borik Asit) molekülü elde edildi. Elde edilen moleküllerin modifikasyonlarına ait yüzeyde meydana gelen değişim bilgileri SEM ile görüntülendi. Başlangıçta elde edilen 35 molekülüne ait herhangi bir noktadan çekilen SEM görüntüsünde amin grubuyla modifiye edilen çok duvarlı karbon nano tüpün çapının ortalama 1-2 mikrometre arasında değiştiği belirlendi. Ayrıca, çok duvarlı KNT'nin yüzeyi üzerinde kovalent olarak bağlanmış amin grubu nedeniyle homojen, berrak ve şeffaf bir görüntü gözlemledik. Dahası, amin grubuyla karbon nano tüp yüzeyine yapılan fonksiyonlaştırmaya bağlı olarak daralmanın meydana geldiğini belirledik. Bu daralmanın, aşılınmış dietilen triamin molekülleri arasındaki etkileşimle ilişkilendirildi. Daha sonraki basamakta ise 35'nolu molekül üzerine borik asit ile yapılan işlevselleştirmede elde edilen 36'nolu molekülün çapının 35'nolu moleküle göre biraz küçüldüğü ve daha da pürüzlü bir yüzey oluştuğunu belirlendi. Son basamakta ise elde edilen 43'nolu molekülüne ait herhangi bir noktadan çekilen SEM görüntüsünde 35'nolu molekülü üzerine yapılan çeşitli modifikasyonlara bağlı olarak 35'nolu molekülüne göre daha da küçülmenin ve pürüzlülüğün meydana geldiği gözlemlendi. Bu durumun nedeni olarak, bağlanan grupların molekülleri arasındaki etkileşimden kaynaklı daralma ve pürüzlenme meydana geldiği kabul edildi.

Shen ve ark. (2007), çok duvarlı KNT'nin yüzeyine karboksilasyon, açılasyon, amitasyon işlemleriyle amin gruplarını fonksiyonlaştırmışlar. Daha sonra yapılan modifikasyona bağlı olarak oluşan yüzey morfolojisindeki değişimler SEM gibi cihazlarla görüntülenmiştir. SEM cihazına göre; diaminodifenilmetan modifikasyonuna ait görüntülemelerde yüzeyde rastgele kıvrılmış yapılar meydana geldiği görüntülenmiştir. Ayrıca, bazılarının 50 nm'den daha büyük boyutlu demetler veya halatlar oluşturmak için birbirleriyle birleştikleri de görüntülenmiştir. Dahası, bölgelerin yakınlığı, fenil gruplarının çoğunun tüp yüzeyine kenetlenmesi için yeterli alan bırakmaz ve bu nedenle sterik engel nanotüplerin yapısal bozulmasına yol açabileceği yorumu yapılmıştır.

Tsierkezos ve ark. (2016), bor ile kaplanmış çok duvarlı bir KNT ile kaplanan elektrotun dopamin, ürik asit, askorbik asite karşı elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bor bulunan çok duvarlı KNT (B-KNT), genel olarak 900 nm'lik bir

kalınlıkta kimyasal buhar birikimi yöntemiyle etanol ve borik asidin ayrıştırılması yoluyla silikon substrat üzerine modifiye edilmiş. Yapılan fonksiyonlanmaya ait karakterizasyon SEM cihazından faydalanılmıştır. SEM cihazına göre; numunelerin oldukça temiz ve hemen hemen amorf karbon içermediğini gözlenmiştir. Bor içeren nano tüplerin üst kısmı 100-150 nm aralığında dairesel bir yapıya sahipken, yan duvarlarında ise kusurların olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yer yer yıldız şeklinde görüntülerde belirlenmiştir. Saf, modifiyeye uğramayan çok duvarlı KNT'lere kıyasla daha kısa olan düz KNT demetlerinin varlığı gözlenmiştir.



Şekil 4.37. 35, 36, 43'nolu moleküllerine ait SEM görüntüleri.

4.3.1.2. 37, 38, 46'nolu moleküllerine ait SEM yorumları

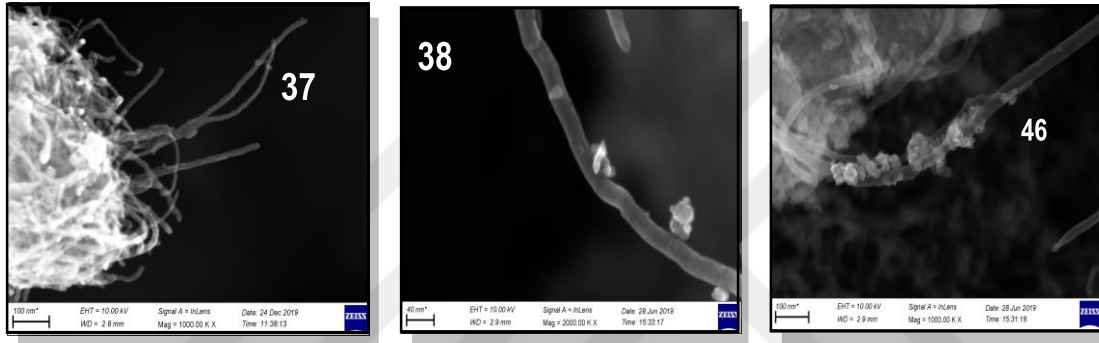
%2-2.5 karboksilik asit ucu bulunan çok duvarlı KNT'ler ticari olarak satın alındıktan sonra SOCl_2 (Tiyonil Klorür) ile fonksiyonlaştırılarak yüzeyin daha da reaktif bir hale gelmesi sağlandı (Şekil 4.38). KNT- COCl 'ye dönüştürülen moleküller Trietilen Tetraamin ile amin grubu için en uygun reaksiyon koşullarında 37 (KNT- Trietilen Tetraamin) molekülüne dönüştürüldü. Daha sonra elde edilen 37'nolu molekülü üzerine borik asit ile modifikasyon işleminden sonra 38 (KNT- Trietilen Tetraamin-Borik Asit) molekülü elde edildi. En son basamakta ise başlangıçta elde edilen 37'nolu molekülü üzerine yapılan çeşitli modifikasyon işlemlerinden sonra 46 (KNT- Trietilen Tetraamin-Siyanurik Klorür-Etilen Diamin-Borik Asit) molekülü elde edildi. Elde edilen modifikasyonlara ait SEM görüntüleri ile karakterizasyon yapıldı. Yüzey morfolojisi belirlemede kullanılan SEM görüntülerine göre; çok duvarlı KNT'ye yapılan ilk amin grubuna ait fonksiyonlaştırmada 37'nolu molekülünde bulunan KNT'nin ortalama

çapının 2-2.5 mikrometre arasında değiştiği belirlendi. SEM görüntülenmesinde 37'nolu molekülünün şeffaf ve net hali görüntülendi. KNT-COCl üzerine yapılan amin gurubu modifikasyonundan sonra elde edilen 37'nolu molekülünün yüzeyini çok fazla pürüzlendirmediği ancak biraz daralmanın meydana geldiği belirlendi. Bu daralmanın nedeni trietilen tetraamin molekülünün moleküller arası etkileşiminden kaynaklandığı kabul edildi. Daha sonra ise 37'nolu molekülü üzerine yapılan borik asit modifikasyonunda ise elde edilen 40'nolu molekülündeki SEM karakterizasyonunda molekülün sahip olduğu nano tüpün çapının 37'nolu molekülünden daha fazla daraldığı belirlendi. Bununla birlikte, nano tüpün yüzeyinin pürüzlülüğünün de dahada arttığı gözlemlendi. Son olarak ise çeşitli gruplarla yapılan modifikasyonlarda elde edilen 46'nolu molekülüne ait KNT'nin çapının daha da daraldığı belirlendi. Sonuç olarak yapılan modifikasyonlarla KNT'nin çapının daralmaya başladığı belirlendi. Ayrıca, yapılan modifikasyonların nano tüp yüzeyinde bozulmalara da neden olduğu ancak nano tüpün genel yapısına zarar vermediği gözlemlendi. Buna ek olarak yapılan fonksiyonlaştırmalar sonucu elde edilen 38 ve 46'nolu moleküllerinde modifikasyonların kıvrılmalara neden olduğu gözlemlendi. Son olarak da borik asit modifikasyonu sonucu elde edilen 38 ve 46'nolu moleküllerinde kar tanesi veya pamuk yığını şeklinde görüntüler elde edildi.

Rahimpour ve ark. (2012), KNT yüzeyine fonksiyonlanan poli eter sülfon (PES) özelliklerinin belirlenmesi ve bazı özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmışlar. Yapılan fonksiyonlanma işlemi SEM ile karakterize edilmiştir. SEM cihazına göre saf, el değmemiş KNT'lerle ve modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'lerin mukayesesi yapılmış. Çok duvarlı KNT'lerin asit fonksiyonlaştırılmasından sonra, KNT'lerin bitimindeki kapaklarda ve yan duvarlarda çukurlar açıldığı gözlenmiştir. Fonksiyonlanmadan sonra daha da kalınlaşma meydana geldiği belirlenmiştir.

Chen ve ark. (2005), çok duvarlı KNT'ler, sülfürik asit ve nitrik asit karışımı ile muamele edilmiş. Daha sonra oksitlenmiş çok duvarlı KNT'lerin yüzey modifikasyonu, KNT'lerin stearik asit (SA) ile geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan modifikasyonun karakterize edilmesinde SEM cihazından yararlanılmıştır. Sonuç olarak; yapılan modifikasyonun nano tüp çapını genişlettiği belirlenmiştir.

Yuen ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada çok duvarlı KNT'lere öncelikle nitrik/sülfürik asit karışımı ile muamele edilmiş daha sonra ise amin grubuyla modifiye edilmiştir. Yapılan fonksiyonlaştırma işlemi SEM cihazı ile karakterize edilmiştir. Yapılan karakterizasyona göre; amino-modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'lerin çapı, saf ve el değmemiş karbon nano tüplerinkinden daha küçük olan ve asit-modifiye edilmiş karbon nano tüplerinkine (20-30nm) benzer olan 20-30 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Yani modifiye edilmiş nano tüplerin çaplarının küçüldüğü bunun yanı sıra modifiye edilen nano tüplerin boyu da kısaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.38. 37, 38, 46'nolu moleküllerine ait SEM görüntüleri.

4.3.1.3. 39, 40, 49'nolu moleküle ait SEM yorumları

%2-2.5 karboksilik asit ucu bulunan çok duvarlı KNT'ler ticari olarak satın alındıktan sonra SOCl_2 (Tiyonil Klorür) ile fonksiyonlaştırılarak yüzeyin daha da reaktif bir hale gelmesi sağlandı (Şekil 4.39). KNT-COCl'ye dönüştürülen moleküller Etilen diamin ile amin grubu için en uygun reaksiyon koşullarında 39 (KNT- Etilen Diamin) molekülüne dönüştürüldü. Daha sonra elde edilen 39 molekülü üzerine borik asit ile modifikasyon işleminden sonra 40 (KNT-Etilen Diamin-Borik Asit) molekülü elde edildi. En son basamakta ise başlangıçta elde edilen AN3 molekülü üzerine yapılan çeşitli modifikasyon işlemlerinden sonra 49 (KNT-Etilen Diamin-Siyanurik Klorür-Etilen Diamin-Borik Asit) molekülü elde edildi. Elde edilen moleküllerin yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler SEM ile karakterize edildi. Karakterizasyonda amin grubuyla modifiye edilen 39'nolu molekülünün sahip olduğu çok duvarlı KNT'nin çapının yaklaşık olarak ortalama 1-1.5 mikrometre arasında değiştiği belirlendi. Elde

edilen 39'nolu molekülünün görüntülemesinde, berrak ve net bir görünüm görüntülendi. Bunula birlikte, amin grubu fonksiyonlanmasında elde edilen nano tüp çapında daralma meydana geldiği belirlendi. Bu daralmanın amindeki moleküller arası çekim gücünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha sonra amin grubuna yapılan borik asit modifikasyonu ile elde edilen 40'nolu molekülünün herhangi bir noktasından alınan SEM görüntüsünde nano tüpün çapının daha da daraldığı belirlendi. Ayrıca borik asit modifiyesine bağlı olarak nano tüp yüzeyinde meydana gelen pürüzlenmenin 39'nolu molekülünün göre daha da arttığı belirlendi. Son olarak çeşitli gruplarla yapılan fonksiyonlaştırmada ise elde edilen 49'nolu molekülünün içerdiği nano tüplerin çapının daha daraldığı ve bu daralmanın ortalama 1-2 mikrometre değerinde olduğu belirlendi. Bu durumun oluşmasının nedeni olarak etilen diamin moleküller arası çekim gücü olduğu kabul edildi. Sonuç olarak, çok duvarlı KNT'nin yan duvarlarına yapılan bütün fonksiyonlaştırmalarda çekilen SEM görüntülerinde yüzey morfolojinin değiştiği gözlemlendi bu durumda fonksiyonlaştırmanın doğru şekilde yapıldığı düşünülmektedir. Ancak, yapılan modifikasyonlarda yüzeyde çok ciddi değişimler gözlenmedi.

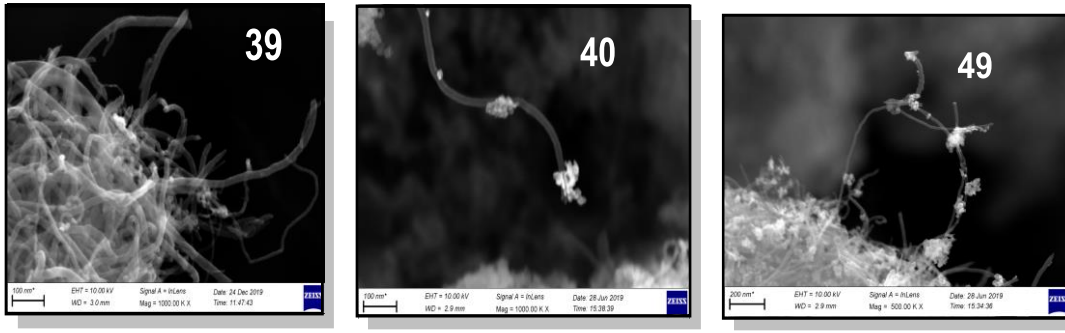
Salam ve Burk, (2017), çok duvarlı KNT'lerin oksidasyonu kimyasal modifikasyon yoluyla, polietilen glikol (PEG) ve oktadesilamin (ODA) kullanılarak yan duvarlarının fonksiyonelleştirilmesi; ayrı ayrı incelenmiştir. Yapılan modifikasyonlar SEM cihazı ile görüntülenmiştir. Karakterizasyon işlemlerinde kullanılan SEM'e göre hiçbir modifikasyonda yüzey morfolojisinde çok önemli bir değişim gözlenmiyor ancak çaplarında genişleme belirlenmiştir.

Ensafi ve Karimi-Maleh, (2010), yaptıkları çalışmada çok KNT'lerle modifiye edilmiş bir elektrot, 6-tyoguanin ve folik asidin aynı anda belirlenebilmesi için bunlara duyarlı amperometrik sensör oluşturuldu ve arabulucu (aracı) olarak da ferrosendikarboksilik asit kullanılmıştır. Yapılan modifikasyona ait karakterizasyonda SEM cihazından faydalanılmıştır. SEM cihazına göre; ferrosendikarboksilik asit KNT'nin yüzey morfolojide çok değişikliğe neden olmadığı ancak daha kompakt olmasına neden olduğu belirlenmiştir.

Azizian ve ark. (2010), imidazol ve onun türevleri kemoterapik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, karboksilat içeren çok duvarlı KNT'lerin (KNT-COOH) kimyasal olarak fonksiyonlaştırılması 1,2-fenilamin üzerinden araştırılmıştır.

Çok duvarlı KNT–amide ile POCl_3 reaksiyona sokulduktan 72 saat sonra elde edilen çok duvarlı KNT-benzimidazol SEM analiz cihazıyla yüzeydeki değişimler görüntülenmiştir. Bu fonksiyonlaştırmada kullanılan gruplar gelecekteki uygulamalar için KNT-amid'deki $-\text{NH}_2$ ve NHCO aktif bölgeleri nedeniyle seçilmiştir. SEM cihazına göre yapılan karakterizde çok net ve doğru görüntüler elde edilmiştir. Karboksilik asit ucu içeren KNT'lerin berrak ve pürüzsüz olduğu SEM görüntülerinden belirlenmiştir. Yüzeyinde yapılan fonksiyonlaştırma işlemlerinden sonra meydana değişiklikler dikkat çekicidir. Çok duvarlı KNT'nin (pürüzlü kısım) yüzeyi üzerinde kovalent olarak bağlanmış aromatik amin nedeniyle homojen bir tübüler katman gözlenmiştir. Benziimidazol modifiyeli çok duvarlı KNT'lerin çaplarının karboksilik asit modifiyeli KNT'lerle karşılaştırıldığında biraz arttığı belirlenmiştir. Bu durumun benziimidazol fonksiyonlanmasından kaynaklı olabileceği ile ilişkilendirilmiştir. Diğer bir görüntüleme ise KNT-COOH elde edilen görüntüleme berrak pürüzsüz görüntüye nispeten modifiye edilmiş yüzeyin oldukça farklı olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, KNT-amidin POCl_3 ile reaksiyonu yoluyla nanotüplerin yüzeyine benzimidazol gruplarını fonksiyonlandığı SEM görüntüleriyle belirlenmiştir.

Sun ve ark. (2002), yaptıkları çalışmada KNT'lerin fonksiyonlanması ve buna bağlı uygulama alanları üzerine çalışma yapmışlar. Karbon nanotüplerin, nanotüpe bağlı karboksilik asitlerin amidasyonu ve esterleştirilmesi yoluyla fonksiyonelleştirilebilmesi incelenmiştir. Bu modifiye edilmiş KNT'lerin çözünürlüğünü, çözeltiye dayalı teknikler kullanılarak karakterize edilmesini sağlamışlardır. Yapılan çalışmada karakterizde SEM cihazından yüzeydeki değişimleri belirlemek için faydalanmışlardır. SEM cihazına göre; temel olarak büyük miktarda organik fonksiyonlaşmalardan ötürü fonksiyonel KNT'lerin görüntülenmesinde çok yararlı olmamıştır. Ancak öte taraftan modifiye edilmemiş yüzeylerin belirlenmesinde etkili bir cihaz olmuştur.



Şekil 4.39. 39, 40, 49'nolu moleküllerine ait SEM görüntüleri.

4.4. Amin-Borik Asit İle Modifiye Edilmiş Karbon Nano Tüplerin Tem Analizlerinin Yorumlanması

4.4.1. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu)

Görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır. Bir başka deyişle, nanometre mertebesinde çok küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyüttmelerde malzemenin kristalagrofik ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını olanaklı kılan bir tekniktir. Yapılan modifikasyon işlemlerinde yüzey bilgisi için Hitachi HT7700 transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntülerinden yararlanıldı.

4.4.1.1. KNT-COOH, KNT-COCl'ye ait TEM yorumları

%96 saflıkta, %2-2.5 karboksilik asit ucu bulunan çok duvarlı KNT'ler ticari olarak satın alındıktan sonra SOCl_2 (Tiyonil Klorür) ile fonksiyonlaştırılarak yüzeyin daha da reaktif bir hale gelmesi sağlandı. Saf, ham, el değmemiş ve bunun yanı sıra SOCl_2 (Tiyonil Klorür) ile yan duvarları daha reaktif hale getirilen çok duvarlı KNT'ye (KNT-COCl) ait TEM çekimleri aşağıda verilmiştir (Şekil 4.40). TEM görüntülerinden modifiyeden sonra daha kıvrımlı bir hale geldiği gözlenmektedir. Ayrıca saf KNT'lerin daha berrak gözüktüğü ancak yüzeyde modifiyeden sonra tüp yüzeyinde kümeleşme, yığın oluştuğu gözlenmektedir. Buna ek olarak karboksilik asit ucu içeren saf KNT'lerin herhangi bir bölgesinden alınan TEM görüntüsünde ortalama nano tüp iç gözenek boyutu 10 nm olarak belirlenirken dış kapsül boyutu ortalama 14-20 nm arasında belirlendi. Tiyonil klorür ile yapılan modifiyeden (KNT-COCl) sonra karbon

nano tüpün herhangi bir bölgesinden alınan TEM görüntüsünde iç gözenek boyutu 10 nm olarak saptanırken dış kapsül boyutu ise ortalama 17-20 nm olarak belirlendi. Sonuç olarak yapılan modifikasyona bağlı olarak dış kapsül boyutunun genişlediği gözlemlendi. Ayrıca yüzeye yapılan modifikasyonun iç gözenek boyutunu değiştirmedeği belirlendi.

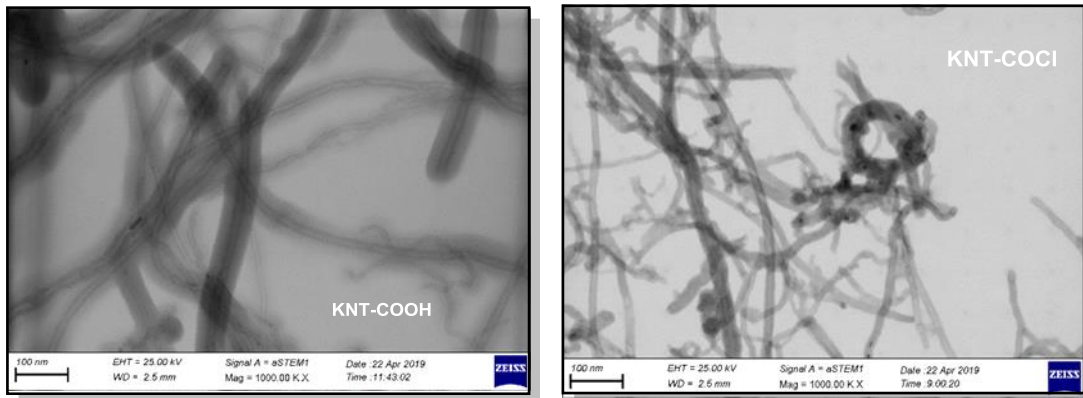
Gojny ve ark. (2003), yaptıkları çalışmada ark boşaltım yöntemiyle çok duvarlı KNT'leri üretmişler. Daha sonra inorganik asitlerle muamele ile okside etmişler. Son olarak ise oksitlenmiş nano tüplerin yüzey modifikasyonu, tüplerin çok fonksiyonlu aminler ile geri soğutucu altında kaynatılmasıyla gerçekleştirilmiş. Yapılan bu yüzey modifikasyonlarının karakterizesinde TEM cihazından faydalanmışlardır. TEM'e göre; toplanmanın fonksiyonel grupların ilave edilmesiyle azaltılabileceğini göstermiştir. Fonksiyonel grupların sterik ve elektrostatik itme ve çekmesinden ötürü, nanotüplerin daha iyi dağılmasına yol açtığı ifade edilmiştir. Karboksilik asit gruplarının yüzeyde bulunması KNT'lerin daha iyi dağılmasını sağlar ve kirlilik miktarını azalttığı belirtilmiştir. Dahası, yapılan oksidasyona bağlı olarak bazı yapısal bozuklukların oluştuğu belirlenmiştir.

Zhang ve ark. (2000), metal katalizörlü lazer ablasyon yöntemiyle sentezlenen tek duvarlı KNT'lere çeşitli saflaştırma metotları uygulanmış. Uygulanan bu yapısal modifikasyonların yüzeyde meydana getirdiği değişimler TEM ile karakterize edilmiştir. TEM'e göre; düşük büyütmede TEM görüntüsü, saf tek duvarlı KNT örneklerinin fulleren kristalleri, metal parçacıkları ve amorf karbon malzemeleri içerdiğini göstermiştir. Daha yüksek bir büyütme görüntüsünde, metal partiküllerin temel olarak daha büyük metal amorf karbon partiküllerine gömüldüğünü gözlemlenmiştir. Ayrıca TEM görüntülerinde metal kaplanan yüzeylerin oksidasyon uygulanmasıyla kalktığı ancak HCl (Hidroklorik) asit muamelesiyle aşınmadığı belirlenmiştir. Son olarak sülfürik ve nitrik asit muamelesinin yüzeyi oldukça yüksek bir modifikasyona uğrattığı gözlemlenmiştir.

Hayden ve ark. (2007), çok duvarlı KNT'ler, 3,6-diaminotetrazin ile belli şartlar altında tepkimeye sokulmuş. Bu işlem sürecine, $\pi - \pi$ etkileşimleri, siklokatılma ve çapraz bağlama tepkimeleri dahil olmak üzere tetrazinler ve KNT'ler arasındaki birçok etkileşimi içermektedir. Yapılan işlemlerin karakterizasyonu için TEM kullanılmıştır. TEM görüntüleme yapmak için her örnekten grit hazırlanmış. Düşük konsantrasyonda

hazırladığı örnekten birkaç görüntü alınmıştır. Son iki resim (seçilen çeyreğin) nanotüpler arasındaki etkileşim oluşumunu göstermek için kullanılmıştır. Daha sonrasında ise TEM görüntülerinde çok fazla bağlantı, etkileşim belirlenmesiyle birlikte ayrıca kısmen bozulma ve yapısal yıkımlarda belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, reaksiyonun genel olarak nano tüplerde meydana geldiği belirlenmiştir. Kusurların ise beş üyeli halkaların varlığı nedeniyle daha reaktif olan uçlarda ve kıvrımlarda meydana geldiği olarak açıklanmıştır.

Sun ve ark. (2002), yaptıkları çalışmada KNT'lerin fonksiyonlanması ve buna bağlı uygulama alanları üzerine çalışma yapmışlar. Karbon nanotüplerin, nanotüpe bağlı karboksilik asitlerin amidasyonu ve esterleştirilmesi yoluyla fonksiyonelleştirilebilmesi incelenmiştir. Bu modifiye edilmiş KNT'lerin çözünürlüğünün, çözeltiye dayalı teknikler kullanılarak karakterize edilmesini incelemişler. Yapılan çalışmada karakterizde TEM cihazından yüzeydeki değişimleri belirlemek için faydalanmışlardır. TEM cihazıyla yapılan karakterizasyonda, düşük büyütmede bile yapılan fonksiyonlanmalara ait yararlı bilgiler elde edildiği belirtilmiştir. İşlevselleştirilmiş çok duvarlı KNT'lerin görüntülenmesi nispeten büyük çapları (boyutları) nedeniyle kolay olduğu raporlanmıştır. İşlevselleştirilmiş tek duvarlı KNT'lerin TEM analizi, çok daha küçük boyutlarından dolayı nispeten daha zordur. Ayrıca yapılan etkili fonksiyonlaştırmalarda daha zordur bu durum nedeni elde edilen demet sayısı az olduğuylla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.40. Saf ve el değmemiş KNT-COOH (a) ve modifiye edilen KNT-COCl (b)'ye ait TEM görüntüleri verilmiştir.

4.4.1.2. 35, 36, 43’Nolu moleküllere ait TEM yorumları

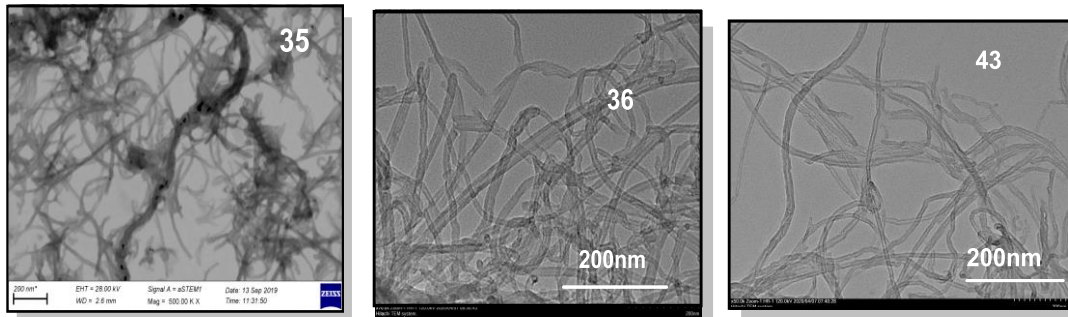
KNT-COCl’ye dönüştürülen KNT molekülleri dietilen triamin ile amin grubu için en uygun reaksiyon koşullarında 35’nolu molekülüne dönüştürüldü. Daha sonra elde edilen 35’nolu molekülü üzerine borik asit ile modifikasyon işleminden sonra 36’nolu molekülü elde edildi. En son basamakta ise başlangıçta elde edilen 35’nolu molekülü üzerine yapılan çeşitli modifikasyon işlemlerinden sonra 43’nolu molekülüne dönüştürüldü. Elde edilen modifiye moleküllere ait yüzey bilgisi için TEM görüntülerinden karakterizasyonda faydalanıldı (Şekil 4.41). Yapılan karakterizasyonda 35’nolu molekülünün iç gözenek boyutu ortalama 10 nm olarak ve dış kapsül boyutu ise ortalama 8.5-12 nm arasında belirlendi. Bunun yanında TEM görüntülemesinde, yan yüzeylerine borik asit fonksiyonlanan amin modifiyeli çok duvarlı KNT molekülünün (36) iç gözenek boyutu ortalama 10 nm olarak belirlenirken dış kapsül boyutu ise ortalama 8-11 nm arasında belirlendi. Öte taraftan yine çeşitli gruplarla yan yüzeyleri aşıl原因arak elde edilen 43’nolu molekülüne ait TEM görüntülenmesinde ise iç gözenek boyutu ortalama 10 nm iken dış kapsül boyutu ise ortalama 7.5-10 nm arasında belirlendi. Sonuç olarak yapılan ölçümlerde iç gözenek boyutunun değişmediği ancak dış kapsül boyutunun farklılık gösterdiği belirlendi. Amin grubu fonksiyonlanan 35’nolu molekülünün dış kapsül boyutu: 8.5-12 nm ancak KNT-COCl’nin dış kapsül boyutu ise 17-20 nm arasında belirlendi. Bu durumda yan duvarlarına amin grubunun aşıl原因ması KNT-COCl’nin yüzeyinde daralmaya neden olduğunu belirlendi. Ayrıca 35 ve 36’nolu moleküllerinden 36’nolu moleküle yapılan borik asit modifikasyonu neticesinde dış kapsül boyutunun daha da küçüldüğü gözlemlendi. Dahası, 36 ve 43’nolu moleküllerine yapılan TEM görüntülenmesinde 36’nolu molekülünden farklı olarak Siyanurik Klörür-Etilen Diamin fonksiyonlanan 43’nolu molekülünün dış kapsül boyutunun daha da daraldığını belirledik.

Jurewicz ve ark. (2006), katalitik çok duvarlı KNT’ler 800°C’de KOH ile aktive ve 350 °C’de de ammoksidasyona uğratılmıştır. Yapılan bu işlemlerin elektrokimyasal ve fizikokimyasal etkileri belirlenmiştir. Yapılan çalışmada yüzey morfolojisi TEM cihazı ile gözlemlenmiştir. Yapılan karakterizasyonda; saf KNT’lerin, iyi belirlenmiş merkezi bir kanalı 6-8 nm olan sürekli grafen katmanlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan ammoksidasyonda KNT dokusunun önemli ölçüde değişmediği

gözlenmiştir. Bunun aksine, KOH aktivasyonu, karbon gazlaştırma nedeniyle dış yüzeyin sert bir şekilde tahrip olmasına ve merkezi kanalda bazı bölmelerin oluşmasına neden olduğu belirlenmiştir.

Deepak ve ark. (2002), basit yöntemlerle bor nitrit içeren KNT ve nano teller üretmişler. Hazırlanan bu yapılar TEM cihazıyla karakterize edilmiştir. TEM cihazıyla elde edilen görüntülemelerde; KNT'lerin dış çapı 15-40 nm arasında değişen değerler olarak belirlenmiştir. Ayrıca TEM görüntülemesinde bir bükülme, kıvrım gibi genel görüntüler elde edilmiştir.

Yuen ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada çok duvarlı KNT'lere öncelikle nitrik/sülfürik asit karışımı ile muamele edilmiş daha sonra ise amin grubuyla modifiye edilmiştir. Yapılan fonksiyonlaştırma işlemi TEM cihazı ile karakterize edilmiştir. Yapılan karakterizasyona göre; saf ve el değmemiş çok duvarlı KNT'lerin çapı 30-60 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen görüntülemelerde gözlenen safsızlıkların asit muamelesiyle ortamdan uzaklaştırılacağı belirtilmiştir. Tedarikçiye göre, saf çok duvarlı KNT'nin %3.2'si amorf karbon olduğu belirtilmiştir. Ayrıca asit ile modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin görüntülenmesi yapılmıştır. Yapılan işleme bağlı olarak istenmeyen partiküller yüzeyden uzaklaştırıldığı belirtilmiştir. Asit ile modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'lerin çapı, modifiye edilmemiş çok duvarlı KNT'lerden (30-60 nm) yaklaşık 20-30 nm daha küçük olduğu belirtilmiştir. Asit modifikasyonu sırasında meydana gelen aşınmadan dolayı çok duvarlı KNT'lerin uzunluğunun azaldığı belirtilmiştir. TEM görüntülenmesinde modifiye edilmiş ve modifiyeye uğramamış KNT'lerin kıvrımlı hallerinin poliimid içerisinde düz hale geldiği belirtilmiştir.

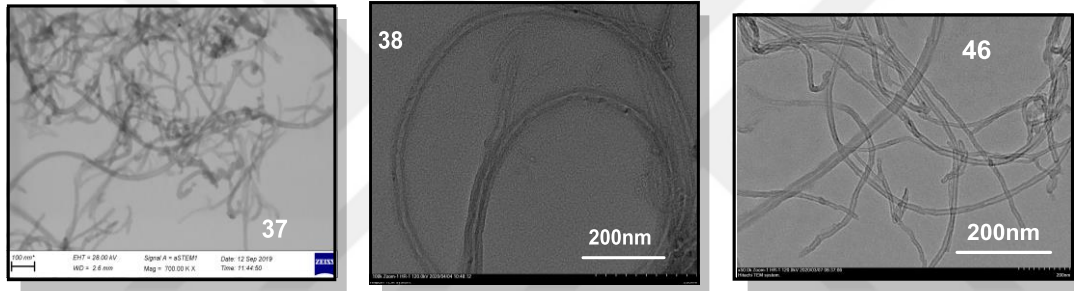


Şekil 4.41. 35, 36 ve 43' nolu molekülüne ait TEM görüntüleri.

4.4.1.3. 37, 38, 46'Nolu molekülüne ait TEM yorumları

%2-2.5 karboksilik asit ucu bulunan çok duvarlı KNT'ler ticari olarak satın alındıktan sonra SOCl_2 (Tiyonil Klorür) ile fonksiyonlaştırılarak yüzeyin daha da reaktif bir hale gelmesi sağlandı. KNT-COCl'ye dönüştürülen moleküller trietilen tetraamin ile amin grubu için en uygun reaksiyon koşullarında 37'nolu molekülüne dönüştürüldü. Daha sonra elde edilen 37'nolu molekülü üzerine borik asit ile modifikasyon işleminden sonra 38'nolu molekülü elde edildi. En son basamakta ise başlangıçta elde edilen 37'nolu molekülü üzerine yapılan çeşitli modifikasyon işlemlerinden sonra 46'nolu molekülü elde edildi. Yapılan modifikasyonlara ait karakterizasyonlarda TEM görüntülerinden yararlanıldı (Şekil 4.42). TEM görüntülenmesinde daha önce tiyonil klorür (SOCl_2) ile yapılan modifiyeden elde edilen (KNT-COCl) molekülün iç gözenek boyutu 10 nm olarak saptanırken dış kapsül boyutu ise ortalama 17-20 nm olarak belirlendi. Daha sonra bu molekül üzerine yapılan trietilen tetraamin grubu fonksiyonlanmasında elde edilen 37'nolu molekülün iç gözenek boyutu yaklaşık olarak 10 nm iken dış kapsül boyutu ise ortalama 9.5-14.5 nm arasında belirlendi. Bununla birlikte 37'nolu molekülün yan duvarları üzerine yapılan borik asit aşılama ile elde edilen 38'nolu molekülüne ait görüntülenmede iç gözenek boyutu yaklaşık olarak 10 nm iken dış kapsül boyutu ise ortalama 8.5-18 nm arasında belirlendi. Son olarak ise 37'nolu molekülü üzerine yapılan çeşitli fonksiyonlanmayla elde edilen 46'nolu molekülüne ait TEM analizinde iç gözenek boyutu yaklaşık olarak 10 nm iken dış kapsül boyutu ise ortalama 5.7-14 nm arasında belirlendi. Sonuç olarak; 37'nolu molekülü ve KNT-COCl'nin TEM görüntülerinden mukayesesinde iç gözenek boyutunda değişim gözlenmezken dış kapsül boyutunda biraz daralma gözlemlendi bu durum amin grubuna bağlı fonksiyonlanmada amin grubunun molekülleri arasındaki çekim kuvvetiyle ilişkilendirildi. Daha sonra 37'nolu ve 38'nolu mukayesesinde ise iç gözenek boyutunda değişim gözlenmezken dış kapsül boyutunda daralma belirlendi. Bu durum borik asitin çok duvarlı karbon yüzeyinde bağlanmasıyla ilişkilendirildi. Son olarak ise 38'nolu ve 46'nolu molekülleri arasında yapılan mukayesede iç gözenek boyutunda değişim belirlenemezken dış kapsül boyutunda 37'nolu molekülüne farklı olarak aşılama ile Siyanürük Klorür-Etilen Diaminden dolayı daralma olduğu düşünülmektedir.

Li ve ark. (2004), tiyonin molekülünün tek duvarlı KNT'lere güçlü etkileşimler kurması üzerine çalışmışlar. Tiyonin küçük düzlemsel bir molekül olup her iki tarafta simetrik olarak dağılmış iki ($-NH_2$) grubuna sahiptir. Tiyonin molekülü kimyasal olarak bağlandıktan sonra yararlı özellikler gösterdiği belirtilmiştir. Bu zenginlik kimyasal yapısından kaynaklı olduğu ifade edilmiştir. Yapılan bu çalışmaya ait karakterizasyon TEM ile görüntülenmiştir. TEM'e cihazında; tiyonin işlevselleştirildikten sonra siyah noktalar halinde nano tüpte görüntülenmiştir. Belirlenen bu siyah noktalar sıklıkla gözden kaybolduğu TEM taramalarında gözlemlenmiştir. Siyah noktaların hareketi ve kaybolması, emilen tiyonin çözeltisinin veya tiyonin moleküllerinin kendilerinin buharlaşmasıyla ilişkilendirilmiştir.



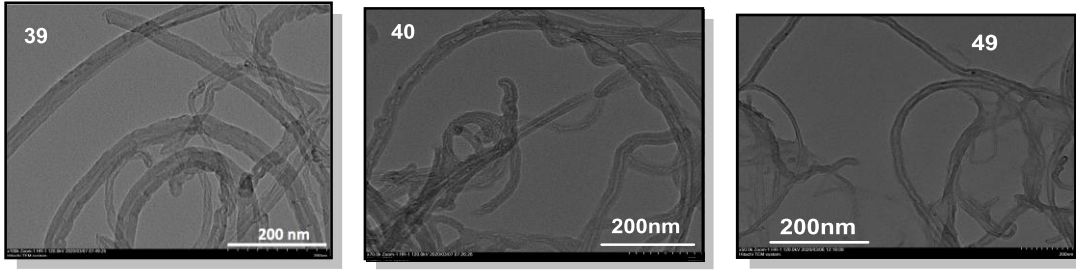
Şekil 4.42. 37 ve 38, 46'nolu molekülüne ait TEM görüntüleri verilmiştir.

4.4.1.4. 39, 40, 49'Nolu molekülüne ait TEM yorumları

%2-2.5 karboksilik asit ucu bulunan çok duvarlı KNT'ler ticari olarak satın alındıktan sonra $SOCl_2$ (Tiyonil Klorür) ile fonksiyonlaştırılarak yüzeyin daha da reaktif bir hale gelmesi sağlandı. KNT- $COCl$ 'ye dönüştürülen moleküller Etilen Diamin ile amin grubu için en uygun reaksiyon koşullarında 39'nolu molekülüne dönüştürüldü. Daha sonra elde edilen 39'nolu molekülü üzerine borik asit ile modifikasyon işleminden sonra 40'nolu molekülü elde edildi. En son basamakta ise başlangıçta elde edilen 39'nolu molekülü üzerine yapılan çeşitli modifikasyon işlemlerinden sonra 49'nolu molekülü elde edildi. Elde edilen moleküllerin yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler TEM görüntüleri ile karakterize edildi (Şekil 4.43). TEM ile yapılan yüzey görüntülemesinde; daha önce tiyonil klorür ($SOCl_2$) ile yapılan modifiyeden elde edilen (KNT- $COCl$) molekülün iç gözenek boyutu 10 nm olarak saptanırken dış kapsül boyutu ise ortalama 17-20 nm olarak belirlendi. Etilen diamin grubu ile fonksiyonlanarak elde

edilen 39'nolu molekülünün iç gözenek boyutu ortalama 10 nm olarak saptanırken dış kapsül boyutu ise ortalama 6.7-12.6 nm arasında belirlendi. Öte taraftan borik asit ile aşıl原因 olarak elde edilen 40'nolu molekülünün iç gözenek boyutu 10 nm olarak saptanırken dış kapsül boyutu ise ortalama 8.0- 13.2 nm arasında belirlendi. Son olarak ise çeşitli gruplarla fonksiyonlanarak elde edilen AN3.4 molekülüne ait TEM görüntüsünde iç gözenek boyutu 10 nm olarak saptanırken dış kapsül boyutu ise ortalama 7.2-16 nm arasında değişen değerler olarak belirlendi. Sonuç olarak; 39'nolu molekülü ve KNT-COCl'nin TEM görüntülerinden mukayesesinde iç gözenek boyutunda değişim gözlenmezken dış kapsül boyutunda biraz daralma gözlemlendi bu durum amin grubuna bağlı fonksiyonlanmada amin grubunun molekülleri arasındaki çekim kuvvetiyle ilişkilendirildi. Daha sonra 39 ve 40'nolu moleküllerinin mukayesesinde ise iç gözenek boyutunda değişim gözlenmezken dış kapsül boyutunda daralma belirlendi. Bu durum borik asitin çok duvarlı KNT'nin yüzeyine modifiye edilmesiyle ilişkilendirildi. Son olarak ise 40 ve 49'nolu molekülleri arasında yapılan mukayesede iç gözenek boyutunda değişim belirlenemezken dış kapsül boyutunda 40'nolu moleküllerine farklı olarak aşıl原因 Siyanürük Klöürür-Etilen Diaminden dolayı daralma olduğuyla ilişkilendirildi.

Sun ve ark. (2002), yaptıkları çalışmada KNT'lerin fonksiyonlanması ve buna bağlı uygulama alanları üzerine çalışma yapmışlar. Karbon nanotüplerin, nanotüpe bağlı karboksilik asitlerin amidasyonu ve esterleştirilmesi yoluyla fonksiyonelleştirilebilmesi incelenmiştir. Bu modifiye edilmiş KNT'lerin çözünürlüğünün, çözeltiye dayalı teknikler kullanılarak karakterize edilmesini incelemişler. Yapılan çalışmada karakterizde TEM cihazından yüzeydeki değişimleri belirlemek için faydalanmışlardır. TEM cihazıyla yapılan karakterizasyonda, düşük büyütmede bile yapılan fonksiyonlanmalara ait yararlı bilgiler elde edildiği belirtilmiştir. İşlevselleştirilmiş çok duvarlı KNT'lerin görüntülenmesi nispeten büyük çapları (boyutları) nedeniyle kolay olduğu raporlanmıştır. İşlevselleştirilmiş tek duvarlı KNT'lerin TEM analizi, çok daha küçük boyutlarından dolayı nispeten daha zordur. Ayrıca yapılan etkili fonksiyonlaştırmalarda daha zordur bu durum nedeni elde edilen demet sayısı az olduğuyla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.43. AN3 ve AN3.1, AN3.4'te ait TEM görüntüleri verilmiştir.

4.5. XRD (X-Işını Difraktometresi)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin, malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. X-ışını difraktogramları (XRD), 40 kV ve 30 mA'da bir PG XRD XD-6 difraktometre (X'Pert³ XRD, Malvern Panalytical Ltd, UK) kullanılarak Ni filtreli CuK α radyasyonu ($\lambda = 0.1542\text{nm}$) kullanılarak elde edildi. Numuneler, $2\theta < 80^\circ$ aralığında $2^\circ / \text{dak}$ tarama hızında adım modunda tarandı.

4.5.1. KNT-COCl, 36, 38, 40'Nolu moleküllerine ait XRD yorumları

%96 saflıkta, %2-2.5 karboksilik asit ucu bulunan çok duvarlı KNT'ler ticari olarak satın alındıktan sonra SOCl₂ (Tiyonil Klorür) ile fonksiyonlaştırılarak yüzeyin daha da reaktif bir hale gelmesi sağlandı. KNT-COCl'ye dönüştürülen moleküller dietilen triamin ile amin grubu için en uygun reaksiyon koşullarında 35'nolu molekülüne dönüştürüldü. Daha sonra elde edilen 35'nolu molekülü üzerine borik asit ile modifikasyon işleminden sonra 36'nolu molekülü elde edildi. Akabinde ise yine KNT-COCl'ye dönüştürülen moleküller trietilen tetraamin ile amin grubu için en uygun reaksiyon koşullarında 37'nolu molekülüne dönüştürüldü. Daha sonra elde edilen 37'nolu molekülü üzerine borik asit ile modifikasyon işleminden sonra 38'nolu molekülü elde edildi. Son olarak ise KNT-COCl'ye dönüştürülen moleküller etilen diamin ile amin grubu için en uygun reaksiyon koşullarında 39'nolu molekülüne

dönüştürüldü. Daha sonra elde edilen 39'nolu molekülü üzerine borik asit ile modifikasyon işleminden sonra 40'nolu molekülü elde edildi. Elde edilen modifiye moleküllere ait yüzey bilgisi için XRD spektrumlarından faydalanıldı (Şekil 4.44). X-Işını Difraksiyonuna göre; ucunda karboksilik asit bulunan çok duvarlı KNT'ye ait pik (yani KNT-COOH) $2\theta = 25-30^\circ$ (26.1°)'de genel literatür taraması ile eşleştirildi. Bu durumda KNT-COCl ile ilgili elde edilen XRD görüntülemesinde klor'a ait pik ise literatür taramasıyla $2\theta = 65-70^\circ$ arasında elde edilen pik ile eşleştirildi. Amin grupları ve borik asit modifikasyonlarıyla elde edilen 36, 38, 40'nolu moleküllerinde ise XRD görüntülenmesinde ise çok önemli farklılıklar belirlenemedi. Literatür taramalarında yine genel olarak amin grupları XRD cihazında elde edilen görüntülemelerde benzer pikler verdiği belirlendi. Aynı şekilde literatür eşleştirilmesinde borik asit'in modifiye edildiği amin grupları gibi piklerde çok farklılık gözlenemedi. Bunun nedeni olarak modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nano tüpler ham karbon nano tüplerle aynı silindirik duvar yapısına sahip olduğundan 36, 38, 40'nolu numunelerinin tamamında düzlemler arası aralığın aynı kalmasına bağlandı. Sonuç olarak yapılan modifikasyonların KNT'nin yan duvarlarının yapısını değiştirmede, ayrıca yapılan fonksiyonlaştırmaların karbon nano tüpün yan duvarlarının genel yapısını da değiştirmede sonucuna varıldı.

Dursun ve Gelmez, (2009), cam bir elektrotu üzerinde platin (Pt) bulunan çok duvarlı KNT ile kaplamışlar ve bu elektrotun elektrokimyasal özellikleri incelenmişler. Elektrot ile yüksek bir katalitik aktivite elde etmişler. Pik akımını artırarak dopamin, ürik asit, askorbik asite karşı duyarlılığı olan ve bunları ayırmada saf ve çok duvarlı KNT-Cam elektrotun ayırma yetenekleri kıyaslanmıştır. Elektrot yüzeyinin karakterizasyonunda XRD cihazından faydalanmışlardır. XRD görüntülemesinde; beş farklı difraksiyon piki elde edilmiştir. Bu pikler 39.78° , 46.28° , 67.318° , 81.58° , 85.98° 'de elde edilmiştir. Pikler Pt(111), Pt(200), Pt(220), Pt(311), Pt(222) ile eşleştirilmiştir.

Salam ve Burk, (2017), kimyasal oksidasyonla polietilen glikol (PEG) ve oktadesilamin (ODA) kullanılarak çok duvarlı KNT yüzeyi modifiye edilmiş. Karakterizasyon XRD cihazıyla görüntülenmiştir. XRD ile saf KNT ve KNT-ODA, KNT-PEG moleküllerinin kristal yapıları ve birbirine mukayesesi incelenmiştir. Saf KNT ve KNT-ODA, KNT-PEG için XRD cihazında güçlü iki tane pik elde edilmiştir. Bu pikler 26.14° ve 44.22° elde edilmiştir. Görüntüleme sonucunda PEG bağlandığında

KNT'nin kristal yapısını değiştirmediği belirlenmiş ancak elde edilen güçlü piklerin ODA bağlı KNT 'ye ait olduğu belirlenmiştir. KNT-ODA ve KNT-PEG moleküllerin yüzeyleri mukayese edildiğinde farklılıklar belirlenmiştir. ODA'nın neredeyse %39 ancak PEG'in %16'sı KNT'ye fonksiyonlandığı belirlenmiştir. KNT-ODA molekülleri görüntülemede elde edilen pikler 31.72° , 45.4° , 56.56° ile eşleştirilmiştir.

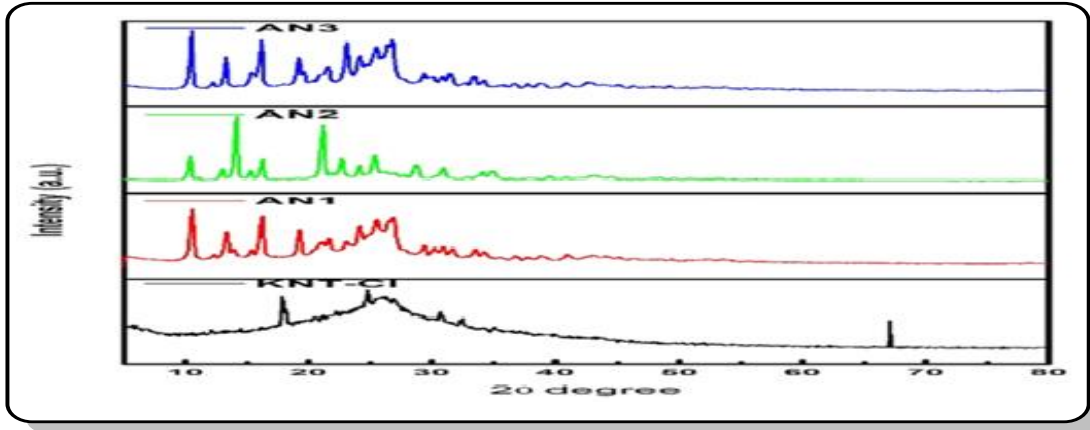
Lee ve ark. (2008), bazı sulu asit czltiler kullanılarak ck duvarlı KNT'lere karboksilik asit grupları işlevselleştirilmiş ve son olarak karboksillenmiş ck duvarlı KNT'lerin yapısal karakterizasyonları ayrıntılı olarak analiz edilmiştir. Yapılan modifikasyonlar XRD ile karakterize edilmiştir. XRD'saf ve karboksilik asit modifiyeli ck duvarlı KNT'ler görüntülenmiştir. Literatürlerde desteklendiği üzere, bozulmamış ve el değmemiş ck duvarlı KNT'nin $2\theta = 25.3^\circ$ 51.0° 'deki kırınım pikleri sırasıyla (002) ve (004) yansıma düzlemlerine (bitişik grafit katmanları arasındaki aralanmış boşluklar) karşılık geldiği belirtilmiştir. Bu kırınımalarla birlikte, düzlem içi sıralamaya karşılık gelen (100), (101) ve (102) 'nin yansıma pikleri sırasıyla $2\theta = 42.1^\circ$, 43.6° ve 49.1° ile eşleştirilmiştir. Saf el değmemiş ck duvarlı KNT'lerin asitle işlenmesinden sonra karboksillenmiş KNT'lerin düzlem içi kırınım pikleri önemli ölçüde genişlerken, düzlem dışı kırınım piki (002) bozulmamış KNT'lere benzer pozisyonda belirlenmiştir. Diğer karboksillenmiş KNT'ler, (Karboksillenmiş KNT'ler) NT-1'e benzer XRD zellikleri göstermiştir. Bu sonuçlar karboksilasyonunun KNT'lerin yüzeylerinde bazı kusurlar oluşturduğunu ve düzlem içi yansıma düzlemlerinde kısmi düzensizliğe neden olduğu fikrini dşndrmştir. Sonuç olarak saf KNT'lerin sulu czltilerde cznmediğini ancak karboksillenmiş KNT'lerin czndğn göstermiştir.

Dettlaff-Weglikowska ve ark. (2002), tek duvarlı KNT'lerin yüzeyinde kimyasal modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir. Genel olarak kapling (bağlanma reaksiyonları) reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Tripropilentetramin ve fenilendiamin gibi moleküler bağlayıcı olarak belirlenmiştir. Yapılan işlevselleştirme işlemleride XRD ile görüntülenmiştir. Saflaştırma sırasında hava ve asit muamelesinde oksidasyonun yüzeye etkilerini incelemek için XRD görüntüleme cihazından yararlanılmıştır. Hava ortamında 350°C 'de oksitlenmiş hammadde ve lazerle ablasyon yoluyla üretilen HC1 ile muamele edilmiş malzeme için XRD verilerini karşılaştırılmaktadır. Saflaştırmanın net şekilde bağlanma kafesinin yoğunluğunu arttırdığı ve katalizör safsızlıklarını neredeyse ortadan kaldırdığı belirlenmiştir.

Su ve ark. (2009), KNT'nin yüzeyini 3-aminopropil-trietoksisilan (APTS) çözücüsüyle modifiye etmiş daha sonra ise KNT-APTS 20-100°C arasındaki sıcaklıklarda CO₂ adsorpsiyonu için test etmişler. Yapılan yüzey modifikasyonuna bağlı gerçekleşen değişimlerde XRD cihazıyla görüntülenmiştir. Buna göre; saf KNT ve KNT-APTS ait yüzeysel görüntüler mukayese edilmiştir. XRD'de elde edilen görüntülemelerde tipik olarak saf KNT'ler ya da grafitte ait pik $2\theta=26.1^\circ$ 'de elde edilmiştir. Diğer önemli saf KNT için Si, Fe, Co'ya ait pikler gözlenmiş ancak bu piklerin KNT-APTS adına öneminin kalmadığı belirtilmiştir.

Vuković ve ark. (2009), çok duvarlı KNT'nin yüzeyine karboksilik asit kimyasal modifikasyonu yoluyla amino gruplarını fonksiyonlaştırmışlardır. Yapılan işlevselleştirmeye ait karakterizasyonda XRD cihazından faydalanılmıştır. XRD cihazına göre; saf KNT'ye ait bir pik $2\theta = 26.2^\circ$ ($d = 0.34$ nm) görüntülenmiştir. Dahası, en yüksek kırınım piki $2\theta = 43.4^\circ$ ($d = 0.208$ nm) elde edilmiş ve buda saf KNT'lerin iç duvar boşluklarıyla ilişkilendirilmiştir. Sonuç olarak; yapılan modifikasyon sürecinin KNT'lerin yapısal yan duvarlarını değiştirmede sonucuna varılmıştır.

Shen ve ark. (2007), karboksilasyon, amidasyon, açılasyon yöntemleriyle çok duvarlı KNT'nin yüzeyini fonksiyonlaştırmışlar. Yapılan çalışmaya ait yüzey bilgisi için de XRD cihazlarından yararlanmışlardır. XRD cihazında ham KNT ve modifiye edilmiş KNT'ye ait görüntüleme yapılmış ve bunlar birbirine mukayese edilmiştir. Yapılan görüntülemelerde ham ve amino gruplarıyla modifiye edilmiş KNT'lerin benzer özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Ham ve amino modifiyeli KNT'lerin hala aynı silindirik duvar yapısına sahip olduğu ve bu modifikasyonun duvarın genel yapısını değiştirmede ifade edilmiştir. Bu durumun bütün örneklerde de gözlemlendiği belirtilmiştir.



Şekil 4.44. KNT-COCl, AN1.1(36), AN2.1(38), AN3.1(40) moleküllerine ait XRD spektrumları.

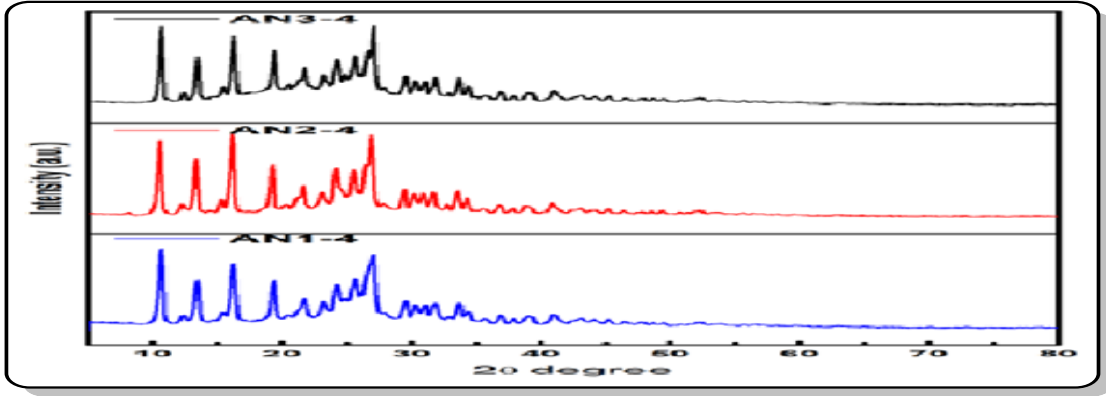
4.5.2. 43, 46, 49'nolu moleküllerine ait XRD yorumları

%96 saflıkta, %2-2.5 karboksilik asit ucu bulunan çok duvarlı KNT'ler ticari olarak satın alındıktan sonra SOCl_2 (Tiyonil Klorür) ile fonksiyonlaştırılarak yüzeyin daha da reaktif bir hale gelmesi sağlandı. KNT-COCl'ye dönüştürülen moleküller dietilen triamin ile amin grubu için en uygun reaksiyon koşullarında 35'nolu molekülüne dönüştürüldü. Sonraki basamakta ise başlangıçta elde edilen 35'nolu molekülü üzerine yapılan çeşitli modifikasyon işlemlerinden sonra 43'nolu molekülü elde edildi. Akabinde ise yine KNT-COCl'ye dönüştürülen moleküller trietilen tetraamin ile amin grubu için en uygun reaksiyon koşullarında 37'nolu molekülüne dönüştürüldü. Son basamakta ise başlangıçta elde edilen 37'nolu molekülü üzerine yapılan çeşitli modifikasyon işlemlerinden sonra 46'nolu molekülü elde edildi. Son olarak ise KNT-COCl'ye dönüştürülen moleküller Etilen Diamin ile amin grubu için en uygun reaksiyon koşullarında 39'nolu molekülüne dönüştürüldü. En son olarak ise başlangıçta elde edilen 39'nolu molekülü üzerine yapılan çeşitli modifikasyon işlemlerinden sonra 49'nolu molekülü elde edildi. Elde edilen moleküllere ait yüzey bilgisi için XRD cihazından yararlanılmıştır (Şekil 4.45). XRD spektrumlarında hem saf halin kristal yapısı hemde modifikasyon işleminden sonraki kristal yapısı görüntülendi. Görüntülemeye; yüzeylere yapılan modifikasyonlarda yüzeyde morfolojisini ciddi miktarda değiştirmedeği belirlenmiştir. Yine yapılan karakterizasyonda $2\theta = 25-30^\circ$ (yaklaşık olarak 26.1°)'de güçlü bir pik görüntülendi ve bu pik KNT-COOH ile ilişkilendirildi. Diğer taraftan yüzeye yapılan amin grubu, Borik Asit, Siyanurik Klörür

fonksiyonlaştırmalarının yüzeyde benzer kırınım pikleri verdiği belirlendi. Elde edilen görüntülerden yapılan modifikasyonların KNT yan duvarlarının genel yapısını değiştirmedeği sonucuna varıldı.

Hu ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada çok duvarlı KNT'nin yüzeyine kovelant bağlarla fenilendiaminin (PDA) yerleştirilmesiyle nano tüpün CO₂ adsorpsiyon verimi artırılmıştır. Yapılan çalışmada; farklı zamanlarda, farklı dozlarda ajan yerleştirilmiştir. Yüzeye gerçekleştirilen fonksiyonlanmaya ait görüntülemelerde XRD cihazından yararlanılmıştır. XRD'de saf KNT, karboksil grubu fonksiyonlanmış KNT ve KNT-PDA ait görüntüleme yapılmıştır. Örneklere ait karakteristik pikler, hemen hemen aynı pozisyonlarda görüntülenmiş, bu da kristalli formların modifikasyon işlemi sırasında değiştirilmediği ile anlaşılmıştır. Örneğin, çok duvarlı KNT'lerin XRD difraktogramında, 0.34 nm'lik bir d-aralığına karşılık gelen, $2\theta = 25.7^\circ$ 'de yer alan karakteristik (002) bir pik görüntülenmiştir. Bununla birlikte, aynı pozisyonlardaki pikler net bir şekilde farklı yoğunluk ve şekiller göstermiştir. Ayrıca, çok duvarlı KNT'lerin karakteristik (002) kırınım piki, KNT-COOH'nin kinden çok daha yüksek ve dardır, bu da çok duvarlı KNT'lerin daha yüksek kristallığe sahip olduğu görüntülenmiştir. Ham el değmemiş çok duvarlı KNT'lerin grafitik yüzeyi, ön-muamele işlemi sırasında karışık asit tarafından ciddi bir şekilde aşındırıldığından, büyük oksidasyon grupları ve düzensiz bölgeler oluşmuştur.

Dai ve ark. (2007), bu çalışmada, saflaştırılmış çok duvarlı KNT'leri SnCl₂ ile modifiye edilmiş ve modifiye edilen çok duvarlı KNT'ler üzerinde gümüş (Ag) nanopartikülleri üreten yeni bir yöntem ortaya konmuştur. Daha sonra ise saf KNT ve Ag-KNT arasındaki farklılıkların belirlenmesi için XRD görüntülenmesinden yararlanılmıştır. XRD görüntülenmesine göre; saf KNT ve Ag-KNT'ye ait büyük pikler görüntülenmişlerdir. Görüntülemelerde ayrıca saf KNT'ye ait $2\theta = 25.9^\circ$ 'de bir pik görüntülenmiştir.



Şekil 4.45.KNT-Cl, AN1.1 (36), AN2.1(38), AN3.1(40) moleküllerine ait XRD spektrumları.

4.6. Biyolojik Aktivite Çalışmaları

4.6.1.Antimikrobiyal aktivite

Antimikrobiyal bileşikler, bakteri, küf, mantar ve maya vb. mikroorganizmaların gelişmesini durduran, yavaşlatan, öldüren, doğal ve sentetik-yarı sentetik olarak elde edilen kimyasal maddelerdir. Dünyada bulunan binlerce kimyasal bileşiğin mikroorganizmalar üzerinde inhibe etkisi olduğu bilinmektedir. Bunların çoğu bitkisel veya hayvansal özler, kalay, civa, kurşun vb. doğal ajanlardır. Bunların uygulama aşamasında insan ve hayvanlar, diğer canlılar için oldukça zehirli olabileceği bilinmektedir. Organizmaları öldüren maddeler sidal etki yapar ve bunlar bakteriyosidal ya da fungusidal olarak isimlendirilirler (Serpi, 2012; Vaizoğullar, 2016). Fakat mikroorganizmaları öldürmeyip sadece üremelerini engelleyen statik maddeler ise bakteriyostatik ve fungostatik olarak isimlendirilirler. Eski dönemlerden beri antimikrobiyal ajanlara kaynak olan bitkiler, mikrobiyal vb. birçok enfeksiyonel rahatsızlıklara karşı mücadelede etkili olma aktivitelerini sürdürmektedir (Kaya ve Artuvan, 2016). Kimyasal maddelerin mikroorganizmalara karşı direnç göstermeleri insan sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmakta ancak tedavilerinde antimikrobiyal ajanların bir arada kullanımı yaygın hale gelmiştir. Tedavilerde mikroorganizmalara karşı kullanılan antibiyotik maddelerin çok pahalı olması yeni antimikrobiyal maddelerin keşfedilmesini veya var olanların geliştirilmesini zorunlu hale getirmiştir (Acet ve Özcan, 2018; Tekeli, 2008).

4.6.2.Antimikrobiyal aktivite belirleme yöntemi

Antimikrobiyal aktivite, *in vitro* koşullarda test mikroorganizmalarının üremesini engellenmesi ve en düşük madde miktarının belirlenmesi temeline dayanır. Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesinde birçok metottan yararlanılır. Disk difüzyon metodu (DDM) en çok kullanılan yöntemlerden biridir.

4.6.3.Disk difüzyon yöntemi

Antimikrobiyal aktivite çalışmalarında genel olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu metotta antimikrobiyal madde emdirilmiş olan kağıt diskler kullanılarak mikroorganizmaların çoğalmalarını ne ölçüde engellediği (inhibisyon) belirlenir. Bu işlem için petri kaplarına özel agarlı besiyerler hazırlanır. Antimikrobiyal maddenin farklı derişimleri hazırlanarak belli aralıklarda petrilere yerleştirilir. Değerlendirmesi ise, antibiyotik disk etrafında oluşan inhibisyon zonun (alanın) mm çapındaki ölçümü yapılarak antimikrobiyal etkisi belirlenir. Oluşan inhibisyon zon (mm) ölçümlerinin değerlendirilmesine göre mikroorganizmalar, "dirençli", "orta duyarlı" ya da "duyarlı" olarak isimlendirilir (Acet ve Özcan, 2018; Heidari ve ark., 2018).

Foo ve ark. (2018), *Andrographis Paniculata* bitkisel özütünü modifiye ettikleri tek duvarlı KNT'nin disk difüzyon yöntemiyle antimikrobiyal özelliklerini kontrol etmişler. Çalışmada, bitki özütü fonksiyonlanan tek duvarlı KNT'nin üç mikroorganizmaya (*Bacillus sp.*, *Escherichia coli*, *Aspergillus niger*) karşı mikrobiyal özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, tıbbi ve yıllık bir bitki olan *Andrographis Paniculata* tek duvarlı KNT'ye fonksiyonlandığı XPS, X-Ray gibi cihazlarla belirlenmiş. Daha sonra disk yöntemiyle mikrobiyal özellikler ölçülmüş. 35 µL *Andrographis Paniculata* bitkisinin fonksiyonlanmış ya da saf hali üzerine yapılan mikrobiyal testlerde %100, saf halinde büyük bir zon gözlenmiş ancak fonksiyonlanan bitki özütünde ise 1 cm'den daha büyük zon gözlemlenmiştir. Bu durumda *Andrographis Paniculata* bitkisinin özütünün kovelant bağ yoluyla fonksiyonlandığı tek duvarlı karbon nano tüplerin mikrobiyal özelliklerinin arttığı raporlanmıştır.

Samı ve Rahimpour, (2015), yüzeyinde karboksilat bulunan çok duvarlı KNT'nin yüzeyine 1-amino-2-naftol-4-sülfonik asit (ANSA) fonksiyonlaştırmışlar. Yapılan fonksiyonlanma neticesinde sudaki çözünürlüğü arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum

ANSA'nın KNT'ye kazandırdığı (-OH) ve (SO₃H) gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılan fonksiyonlanma FT-IR ve Raman, TEM ile görüntülenmiştir. Daha sonra ise elde edilen molekülün *E.coli* ve *S.typhimurium*, *S.aureus*, *B.cereus* mikroorganizmalarına karşı mikrobiyal özellikleri disk difüzyon yöntemiyle test edilmiştir. Sonuç olarak; amitasyon yoluyla yüzey fonksiyonlanmış ve bu molekül üzerinde yapılan mikrobiyal aktivite testlerinde modifiye KNT'nin saf KNT'ye göre daha güçlü mikrobiyal özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum KNT'nin mikroorganizmanın membranında elektrostatik adsorpsiyona neden olduğu ile ilişkilendirilmiştir.

4.6.4. Materyal ve metot

4.6.4.1. Mikroorganizmalar

Antimikrobiyal çalışmada kullanılan mikroorganizmalar Van Dursun Odabaş Tıp Fakültesi Hastanesi'nde temin edildi. Test mikroorganizmalarından üçü Gram-negatif bakteri (*Klebsiella pneumoniae* AATC 13883, *Escherichia coli* ATCC 36218, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027) olup, ikisi Gram-pozitif bakteri (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Listeria monocytogenes*) olarak seçildi. Toplam 5 mikroorganizma üzerinde çalışıldı. Kontrol grubu olarak bakterilerde Gentamisin, Eritromisin, Amikasin, Ampicillin ve Cloxacillin. Negatif kontrol grubu olarak'ta DMSO (Dimetilsülfoksit) kullanıldı. Amin grupları ve farklı fonksiyonel grupların fonksiyonladığı çok duvarlı KNT'lerin antimikrobiyal aktivitelerini belirlemek için disk difüzyon ve oyuk agar yöntemler kullanıldı. Negatif kontrol grubunda ise kullanılan dimetil sülfoksit (DMSO)'nun mikroorganizmalar üzerinde ki etkisini belirlemek için dört farklı (5, 10, 15 ve 20 µl) konsantrasyonda çalışılmış ve herhangi bir aktivitenin oluşmadığı tespit edildi.

4.6.4.2. Çalışma kültürleri ve besiyerleri

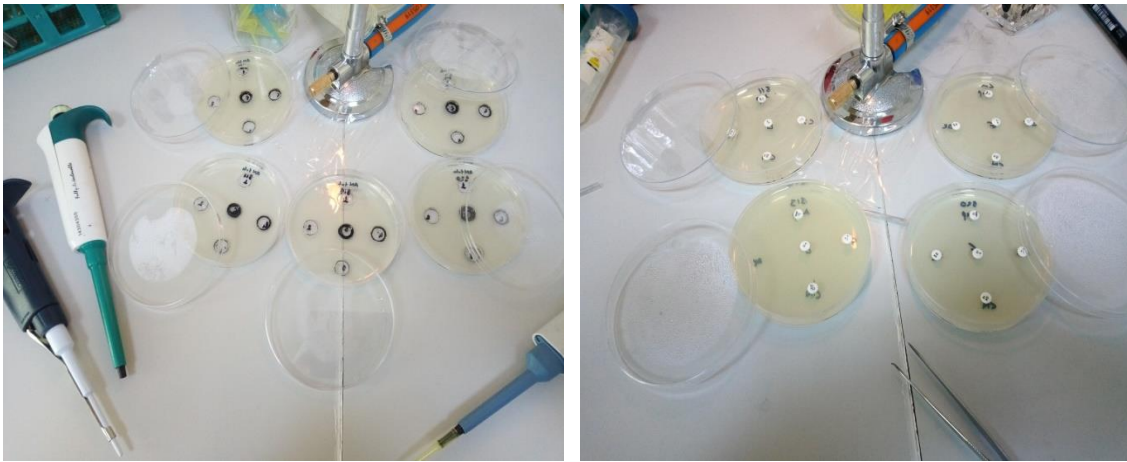
Stok kültürler %30 gliserol-distile saf su içinde -20°C'de muhafaza edildi. Stoktan alınan mikroorganizmaların sıvı besiyeri içeren tüplere ekimleri yapılarak çalışma kültürleri hazırlandı. Bakteriler sıvı besiyeri olan Müller Hinton Broth (MHB)'a

aşıl原因arak 37°C’de 24 saat inkübasyona bırakıldı. Mikroorganizmalar sıvı besiyerlerinde aktifleştirildikten sonra agarlı besiyerler hazırlandı.

4.6.4.3.Disk difüzyon yöntemi ile antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesi

Aktivite çalışmalara için -30°C’de muhafaza edilen mikroorganizmalar aktifleştirildikten sonra steril kabinde öze yardımıyla MHB sıvı besiyerine aşıl原因ıp 37°C’de 24 saat inkübasyona bırakıldı (Anar ve ark., 2016). Sürenin sonunda hazırlanmış olan bakteri süspansiyonu, Mac Farland standardı yoğunluğuna göre ayarlandı (Berber ve ark., 2013; İlçim ve ark., 1998).

Disk difüzyon metodunda kullanılan diskler (Whatman No:1) 6 mm’lik olup kullanımdan önce steril edildi. Maddeler DMSO’da çözül原因erek hazırlanmış, seyreltmelerde ise aynı şekilde DMSO ile dört (0.025, 0.05, 0.1 ve 0.2 mg/μl) farklı konsantrasyonda hazırlanarak disklere emdirildi. Ekimi yapılan besiyerlerine eşit aralıklarla diskler yerleştirildi. Aynı şekilde maddeler (DMSO 10 mg/ml) çözün原因erek oyuk agar metodunda 5 μl, 10 μl, 20 μl, 40 μl ve 80 μl konsantrasyonlar hazırlanarak çalışıldı. Daha sonra oda sıcaklığında 15 dakika bekletil原因erek bakteriler için 37°C’de 24 saat inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonrasında sonuçlar oyuk ve disklerin etrafında oluşan inhibisyon çapları mm cinsinden ölçüldü (Onbaşılı ve ark., 2011) (Şekil 4.46).



Şekil 4.46. Sentetik maddelerin emdirilmiş diskler ve oyuklara yerleştirilmiş bakteri ekimi yapılmış besiyerlerine yerleştirilmesi.

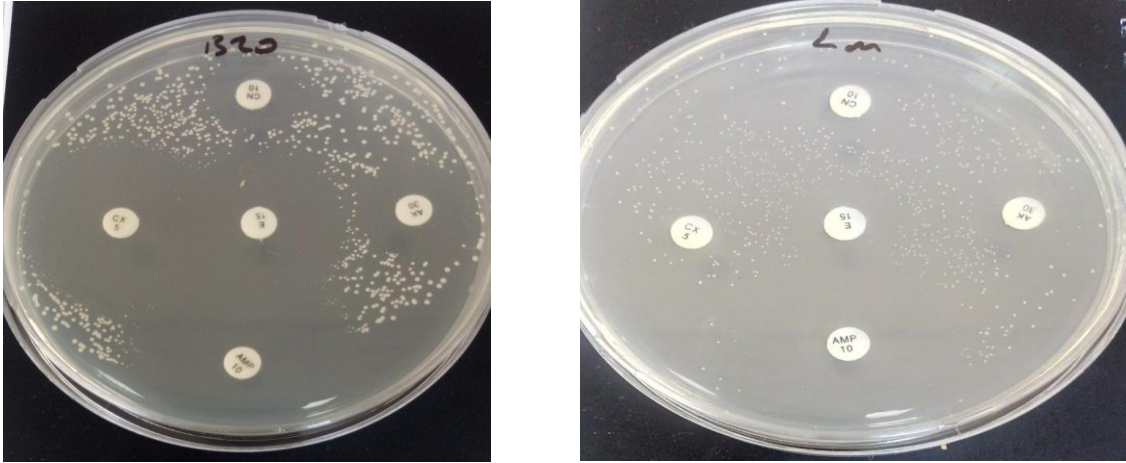
4.6.4.4. Antimikrobiyal aktivite analizi

Çeşitli amin grupları (Etilen diamin, Dietilen triamin, Trietilen tetraamin) ve anti septik özellik gösteren Borik asit, Siyanurik klörür gibi maddeler modifiye edildiği çok duvarlı KNT'lerin antimikrobiyal aktivitelerini belirlemek için disk difüzyon yöntemi kullanıldı. Pozitif kontrol grubu olarak bakterilerde Gentamisin, Eritromisin, Amikasin, Ampicillin ve Cloxacillin gibi antibiyotik diskler ve negatif kontrol grubu olarak'ta DMSO (Dimetilsülfoksit) kullanılmıştır. Dimetil sülfoksit (DMSO)'nun mikroorganizmalar üzerinde ki etkisini belirlemek için dört farklı (5, 10, 20 ve 40, 80 µl) konsantrasyonda çalışılmış ve herhangi bir aktivitenin oluşmadığı tespit edilmiştir.

4.6.5. Amin ve Borik asit modifiye edilmiş karbon nano tüplerin antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi

4.6.5.1. Kontrol gruplarının antimikrobiyal aktiviteleri

Başlangıçta Gentamisin, Eritromisin, Amikasin, Ampicillin ve Cloxacillin pozitif kontrol gruplarına ait antimikrobiyal aktiviterleri belirlendi. Kontrol grubunda bulunan antimikrobiyal aktivite çalışmalarında Gentamisin (CN: 10µg), Eritromisin (E:15 µg), Amikasin (AK: 30 µg), Ampicillin (AMP: 10 µg), Cloxacillin (CX: 5 µg) standart miktarlarda bulunmaktadır. Bu antibiyotik kontrol disklerinin Gr pozitif ve Gr negatif mikroorganizmalarına karşı gösterdiği antimikrobiyal aktiviteye ait sonuçlar aşağıda tabloda verilmiştir. Ayrıca *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes* gibi mikroorganizmalara karşı bu kontrol grubu disklerin gösterdiği antimikrobiyal aktivitelere ait zonlar petri kaplarında görüntülenmiştir. Yapılan çalışmada kontrol grubu antimikrobiyal disklerden Ampicillinin *Pseudomonas aeruginosa* ve Eritromisinin de *Listeria monocytogenes* mikroorganizmalarına karşı aktivite göstermediği belirlendi (Şekil 4.47). Ayrıca, antibiyotik disklerin Gr pozitif ve Gr negatif mikroorganizmalarına karşı gösterdiği antimikrobiyal aktivitesi Tablo.2'de verilmiştir.



Şekil 4.47. Gentamisin, Eritromisin, Amikasin, Ampicillin ve Cloxacillin pozitif kontrol gruplarına ait *Staphylococcus aureus* (B20), *Listeria monocytogenes* (LM) karşı gösterilen antimikrobiyal aktivite zon görüntüleri.

4.6.5.2. Standart antibiyotik diskler

Çizelge 4.1. Antibiyotik disklerin Gr pozitif ve Gr negatif mikroorganizmalarına karşı gösterdiği antimikrobiyal aktivitesine ait zon alanlarının boyutları

Bakteriler ve Standart antibiyotik diskler	Minimum İnhibisyon Zon (mm)					
	Gram negatif bakteriler			Gram pozitif bakteriler		
	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Listeria monocytogenes</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
Gentamisin	17mm	17mm	18mm	18mm	18mm	18mm
Amikasin	10mm	20mm	25mm	16mm	18mm	11mm
Eritromisin	19mm	19mm	19mm	21mm	-	20mm
Ampicillin	16mm	13mm	-	24mm	25mm	14mm
Cloxacillin	10mm	12mm	12mm	25	16mm	15mm

(-) İnhibisyon zonu yok, 6mm disk çapı ile birlikte.

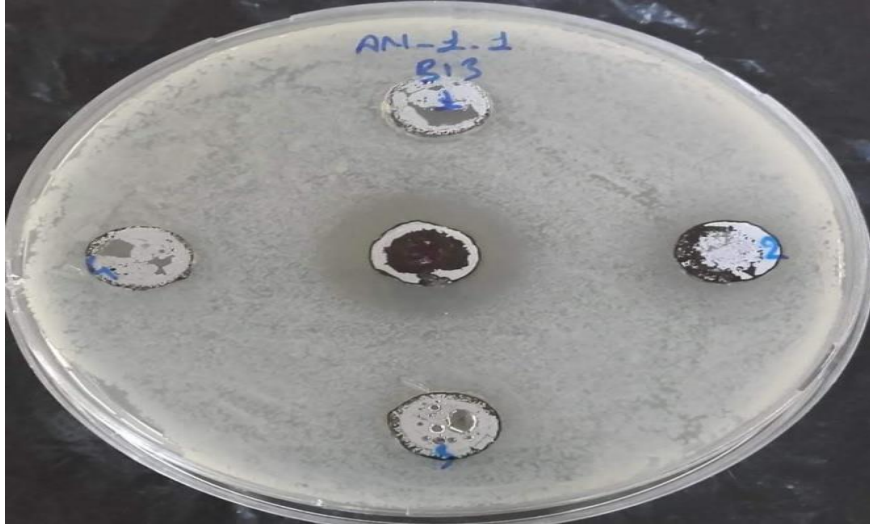
4.6.5.3.36'Nolu molekül için antimikrobiyal aktivite analizi

Ticari olarak satın alınan çok duvarlı KNT'lerin uçlarında %2-2.5 karboksiliik asit ucu bulunmaktaydı. Bu KNT'ler öncelikle tiyonil klorürle daha reaktif hale getirildi. Daha sonra elde edilen (KNT-COCl) moleküllere sırasıyla önce Dietilen

Triamin sonra Borik Asit ile fonksiyonlandı. Elde edilen modifiye KNT'nin (*Klebsiella pneumoniae* AATC 13883, *Escherichia coli* ATCC 36218, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027) olup, ikisi Gram-pozitif bakteri (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Listeria monocytogenes*) gibi mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite testlerinin çoğunda artan doza bağlı olarak antimikrobiyal etki tespit edildi. En yüksek dozlar olan 40 µg/mL, 80 µg/mL'de *Escherichia coli* ve *Bacillus subtilis* mikroorganizmalarına karşı yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlenirken, *Klebsiella pneumoniae* mikroorganizmasına karşı hiçbir antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlenemedi. Ayrıca, *Escherichia coli* ve *Bacillus subtilis* mikroorganizmaları en yüksek doz olan 80 µg/mL'de en yüksek aktivite gösterdiği belirlendi. *Pseudomonas aeruginosa* ve *Staphylococcus aureus* gibi mikroorganizmalar ise sadece 80 µg/mL'de antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlendi. Aşağıda mikroorganizmaların gösterdiği antimikrobiyal aktivitelerine ait zonların çapı Tabloda verilmiştir. Ayrıca aşağıda modifiye edilmiş KNT'nin *Escherichia coli* mikroorganizmasına karşı verdiği antimikrobiyal aktiviteye ait zonların petri kabında gösterimi verilmiştir (Tablo.3). Dahası, 36'nolu molekülünün *Escherichia coli* mikroorganizmasına karşı verdiği antimikrobiyal aktiviteye ait zonların petri kabında gösterimi verilmiştir (Şekil 4.48).

Çizelge 4.2. 36'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktivitelerine ait zonların çapı.

Minimum İnhibisyon Zon (mm)					
Bakteriler ve Maddeler	Gram negatif bakteri			Gram pozitif bakteri	
36'nolu Maddesi	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
1.Doz (mg/mL)- 5µl	-	-	-	-	-
2.Doz (mg/mL)- 10µl	-	-	-	-	-
3.Doz (mg/mL)- 20µl	-	-	-	-	-
4.Doz (mg/mL)- 40µl	-	16mm	-	-	14mm
5. Doz (mg/mL)- 80µl	-	20mm	15mm	18mm	23mm



Şekil 4.48. 36'nolu molekülünün *Escherichia coli* mikroorganizmasına karşı verdiği antimikrobiyal aktiviteye ait zonların petri kabında gösterimi.

4.6.5.4.40'Nolu molekülü için antimikrobiyal aktivite analizi

Ticari olarak satın alınan çok duvarlı KNT'lerin uçlarında %2-2.5 karboksiliik asit ucu bulunmaktaydı. Bu KNT'ler öncelikle tiyonil klorürle daha reaktif hale getirildi. Daha sonra elde edilen (KNT-COCl) moleküllere sırasıyla önce Etilen Diamin sonra Borik Asit ile fonksiyonlandı. Elde edilen modifiye KNT'nin (*Klebsiella pneumoniae* AATC 13883, *Escherichia coli* ATCC 36218, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027) olup, ikisi Gram-pozitif bakteri (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Listeria monocytogenes*) gibi mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite testlerinin çoğunda artan doza bağlı olarak antimikrobiyal etki tespit edildi. 40'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite çalışmasında en yüksek dozlar olan 40 µg/mL, 80 µg/mL'de *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* mikroorganizmalarına karşı yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlendi. *Pseudomonas aeruginosa* mikroorganizmasına karşı ise herhangi bir aktivite göstermediği belirlendi. 40'nolu molekülü en fazla aktiviteyi en yüksek doz olan 80 µg/mL'de *Escherichia coli* ve *Bacillus subtilis* karşı gösterdiği belirlendi. Aşağıda mikroorganizmaların gösterdiği antimikrobiyal aktivitelerine ait zonların çapı Tablo.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 40'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktivitelerine ait zonların çapları.

Bakteriler ve Maddeler	Minimum İnhibisyon Zon (mm)				
	Gram negatif bakteri			Gram pozitif bakteri	
40'nolu Maddesi	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
1.Doz (mg/mL)- 5 µl	-	-	-	-	-
2.Doz (mg/mL)- 10 µl	-	-	-	-	-
3.Doz (mg/mL)- 20 µl	-	-	-	-	-
4.Doz (mg/mL)- 40 µl	-	-	-	-	18mm
5. Doz (mg/mL)- 80 µl	18mm	25mm	-	15mm	24mm

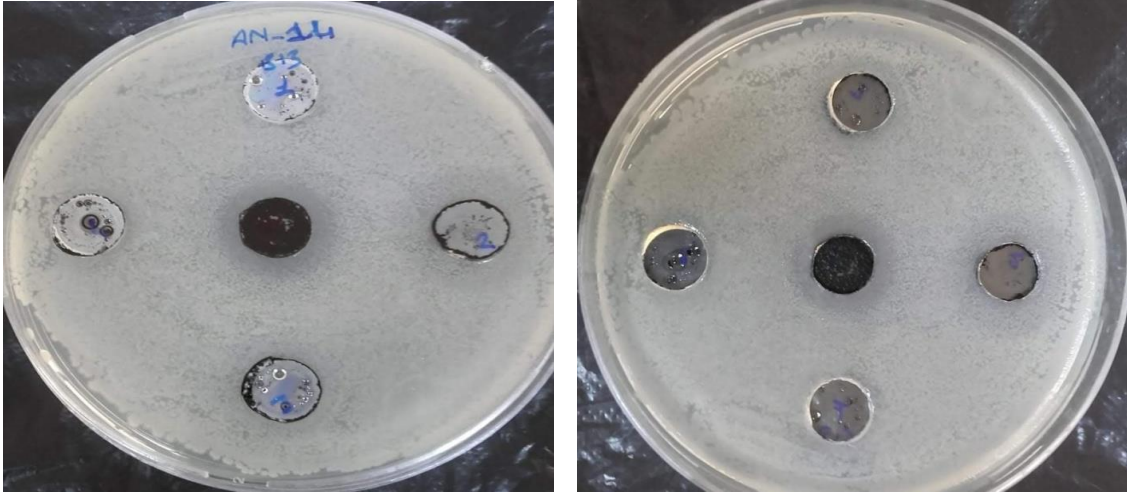
4.6.5.5.43'Nolu molekülü için antimikrobiyal aktivite analizi

Ticari olarak satın alınan çok duvarlı KNT'lerin uçlarında %2-2.5 karboksiliik asit ucu bulunmaktaydı. Bu KNT'ler öncelikle tiyonil klorürle daha reaktif hale getirildi. Daha sonra elde edilen (KNT-COCl) moleküllere Dietilen Triamin fonksiyonlandı. Daha sonra Dietilen Triamin fonksiyonlanan KNT'ye sırasıyla önce Siyanurik Klörür, Etilen Diamin, Borik Asit molekülleri modifiye edildi. Elde edilen modifiye karbon nano tüpün (*Klebsiella pneumoniae* AATC 13883, *Escherichia coli* ATCC 36218, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027) olup, ikisi Gram-pozitif bakteri (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Listeria monocytogenes*) gibi mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite testlerinin çoğunda artan doza bağlı olarak antimikrobiyal etki tespit edildi. 43'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite çalışmasında en yüksek dozlar olan 40 µg/mL, 80 µg/mL'de *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* mikroorganizmalarına karşı yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlendi. Fakat, 43'nolu molekülünün *Pseudomonas aeruginosa* mikroorganizmasına karşı herhangi bir mikrobiyal aktivitesi belirlenemedi. 43'nolu molekülünün en yüksek doz olan 80 µg/mL'de en yüksek mikrobiyal aktivite gösterdiği belirlendi. Ayrıca 43'nolu molekülünün 36'nolu molekülünden daha fazla aktivite gösterdiği Tablodan belirlendi. Burada 36'nolu molekülde ise KNT'ye sadece antiseptik özellik gösteren Borik Asit modifiye edildi. Ancak 43'nolu molekülde ise antiseptik özellik gösteren hem Borik

Asit hemde Siyanurik Klörür fonksiyonlandı. 36'nolu molekülü *Klebsiella pneumoniae* mikroorganizmasına karşı mikrobiyal aktivite göstermezken 43'nolu molekül ise 40 µg/mL, 80 µg/mL'de dozlarında mikrobiyal aktivite gösterdiği belirlendi. Ayrıca 43'nolu molekülünün *Escherichia coli* mikroorganizmasına karşı mikrobiyal aktivitesi 36'nolu molekülünün mikrobiyal aktivitesine göre daha da arttığı Tablodan gözlemlendi. Bu durum *Bacillus subtilis* mikroorganizmasında da gözlemlenmektedir. Sonuç olarak; yapılan hem Borik Asit hemde Siyanurik Klörür moleküllerinin modifiye edildiği KNT'ye mikrobiyal aktivite kazandırdığı belirlendi. Aşağıda 43'nolu molekülünün *Escherichia coli* mikroorganizmasına karşı verdiği antimikrobiyal aktiviteye ait zonların petri kabında gösterilmiştir (Tablo 5). Ayrıca, 43'nolu molekülünün *Escherichia coli* mikroorganizmasına karşı verdiği antimikrobiyal aktiviteye ait zonların petri kabının kapağı kapalı iken ve açık iken gösterimi verilmiştir (Şekil 4.49).

Çizelge 4.4. 43'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktivitelere ait zonların çapları.

Bakteriler ve Maddeler	Minimum İnhibisyon Zon (mm)				
	Gram negatif bakteri	Gram pozitif bakteri			
43'nolu Maddesi	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
1.Doz (mg/mL)- 5µl	-	-	-	-	-
2.Doz (mg/mL)- 10µl	-	-	-	-	-
3.Doz (mg/mL)- 20µl	-	-	-	-	-
4.Doz (mg/mL)- 40µl	20mm	18mm	-	-	15mm
5. Doz (mg/mL)- 80µl	24mm	25mm	-	13mm	24mm



4.6.5.6. 46 Molekülü için Antimikrobiyal Aktivite Analizi

Ticari olarak satın alınan çok duvarlı KNT'lerin uçlarında %2-2.5 karboksiliik asit ucu bulunmaktaydı. Bu KNT'ler öncelikle tiyonil klorürle daha reaktif hale getirildi. Daha sonra elde edilen (KNT-COCl) moleküllere Trietilen Tetraamin fonksiyonlandı. Daha sonra Trietilen Tetraamin fonksiyonlanan KNT'ye sırasıyla önce Siyanurik Klörür, Etilen Diamin, Borik Asit molekülleri modifiye edildi. Elde edilen modifiye karbon nano tüpün (*Klebsiella pneumoniae* AATC 13883, *Escherichia coli* ATCC 36218, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027) olup, ikisi Gram-pozitif bakteri (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Listeria monocytogenes*) gibi mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite testlerinin çoğunda artan doza bağlı olarak antimikrobiyal etki tespit edildi. 46'nolu molekülünün 40 µg/mL, 80 µg/mL'de *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* mikroorganizmalarına karşı mikrobiyal aktivite gösterdiği belirlendi. Ancak yüksek dozlarda bile *Pseudomonas aeruginosa* mikroorganizmasına herhangi bir mikrobiyal aktivite gözlenmedi. 46'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktivitelerine ait zonların çapları Tablo.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. 46'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktivitelerine ait zonların çapları.

Bakteriler ve Maddeler	Minimum İnhibisyon Zon (mm)				
	Gram negatif bakteri			Gram pozitif bakteri	
46'nolu Maddesi	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Esherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
1.Doç (mg/mL)-5µl	-	-	-	-	-
2.Doç (mg/mL)-10µl	-	-	-	-	-
3.Doç (mg/mL)-20µl	-	-	-	-	-
4.Doç (mg/mL)-40µl	19mm	-	-	-	18mm
5. Doç (mg/mL)-80µl	25mm	25mm	-	15mm	24mm

Yapılan antimikrobiyal çalışmalarda 36'nolu moleküle ait antimikrobiyal aktivite ölçümlerinde *Esherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* mikroorganizmalarına karşı 1.Doç(mg/mL)-5µl, 2.Doç(mg/mL)-10µl, 3.Doç(mg/mL)-20µl, 4.Doç(mg/mL)-40µl, 5. Doç(mg/mL)-80µl gibi dozlardan yüksek dozda bu molekülün daha verimli sonuçlar verdiği yapılan testlerle belirlenmiştir. Ancak *Klebsiella pneumoniae* mikroorganizmasına karşı yüksek dozun bile herhangi bir aktivite göstermediği belirlenmiştir. Öte taraftan 40'nolu moleküle ait antimikrobiyal aktivite ölçümlerinde yine yüksek dozda *Esherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Klebsiella pneumoniae* gibi mikroorgaznimalara karşı aktivite belirlenirken *Pseudomonas aeruginosa* mikroorganizmasına karşı herhangi bir aktivite belirlenemedi. Diğer bir molekül 43'nolu moleküle ait antimikrobiyal aktivite testlerinde *Esherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Klebsiella pneumoniae* gibi mikroorganizmalara karşı yüksek dozlarda daha fazla aktivite belirlenirken *Pseudomonas aeruginosa* mikroorganizmasına karşı herhangi bir aktivite belirlenemedi. Son olarak; 46'nolu moleküle ait antimikrobiyal aktivite ölçümlerinde *Esherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Klebsiella pneumoniae* gibi mikroorganizmalara karşı yüksek dozlarda daha fazla aktivite belirlenirken *Pseudomonas aeruginosa* mikroorganizmasına karşı herhangi bir aktivite belirlenemedi. Sonuç olarak yapılan modifikasyonlarda antiseptik grup sayısı arttıkça antimikrobiyal aktivite ölçümlerinde baz alınan zonun alanınında artma belirlendi.

4.7. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ve Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Karakterizasyon

4.7.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal reaksiyonların mekanizmalarını araştırmak, malzemelerin dielektrik ve taşıma özelliklerini ölçmek, gözenekli elektrotların özelliklerini ve pasif yüzeyleri araştırmak için kurulan güçlü bir sistemdir (Macdonald, D D; 1978; Sluyters-Rehbach ve ark., 1970; Smith ve ark., 1966; Smith, 1971; Breyer ve ark., 1963; Smith, 1976; Macdonald ve McKubre, 1982; Gabrielli, 1984; Macdonald, 1987). Ayrıca, korozyon mekanizmalarının aydınlatılması, membranlar ve membran / çözelti arayüzleri arasında yük aktarımının karakterizasyonu, pillerin optimizasyonu ve biyosensörler bölgesinde, dönüştürücü yüzey bağlantı, bağlanma olaylarının saptanması için yoğun bir şekilde kullanılan bir tekniktir. Bu sistemin ilk kullanım örnekleri 1980'lerin sonunda rapor edilmiş ancak yöntem, enstrümantasyondaki ilerlemeler nedeniyle son yıllarda daha da artan uygulama alanları bulmuştur (Lisdar ve Schäfer, 2008). Bu tekniğin etkinliği daha da artabilir: (i) liner bir tekniktir bu yüzden yorumlamak daha hızlıdır. Bu hızı Liner Sistemin Teorisinin çok hızlı olmasından ileri gelmektedir; (ii) eğer ölçüm sonsuz bir frekans aralığında yapılırsa, empedans (veya kabul) doğrusal elektriksel bozulma / tepki teknikleriyle sistemden çıkarılabilen tüm verileri içerir; (iii) deneylerden elde edilen verim (deney tarafından üretilen miktara kıyasla gözlemciye aktarılan bilgi miktarı) olağanüstü yüksektir; (iv) verilerin geçerliliği, ilgili fiziksel süreçlerden bağımsız olan integral dönüşüm teknikleri (Kramers –Kronig dönüşümleri) kullanılarak kolayca belirlenir (Macdonald, DD., 2006).

4.7.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, doğrusal tarama voltametrisinin iki bölümünün birleşimiyle meydana gelmektedir. Bu elektroanalitik sistem, deneycinin her iki yönde tersinir bir reaksiyonu kontrol edebildiği için elektrot yüzeyinde bulunan kimyasal türler hakkında önemli bilgiler elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle CV, moleküllerin elektriksel ve termodinamik özelliklerini belirlemek ve ayrıca inorganik kimya, organik kimya ve biyokimya dahil olmak üzere çeşitli kimya alanlarında

reaksiyon kinetiğini araştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Bard ve ark., 1980). Bu teknik genel bir tanımla; voltametri, bir molekülün redoks aktif olduğu bölgeden algılama yüzeyinin potansiyelinin taranmasının, belirli enerji seviyelerinde akım akışı oluşturduğu ve bu bölgeyi kapsayacak şekilde bir dalga formunun seçildiği basit prensibe dayanır. Uygulanan potansiyele karşı akım grafiği, voltammogram ve bir analiti tanımlamak, ölçmek için kullanılabilecek özelliklere sahiptir (Keithley ve Wightman, 2011). Dalga sınırları, elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonlar için itici kuvveti tanımlar ve belirli analitler için elektron transferine izin vermek (veya vermemek) için seçilebilirler. Tarama hızı, analitin elektrot yüzeyine akışını veya daha spesifik olarak difüzyon katmanının kalınlığını tanımlar. Dalga formu uygulamasının sıklığı, bir analitin elektrot yüzeyi çevresinde birikmesi için gereken süreyi sınırlar ve doğrudan ölçümün zamansal çözünürlüğünü belirler (Roberts ve Sombers, 2010).

4.7.3. Materyal ve Metot

Dopamin (HCl tuzu olarak), Hekzasiyanoferrat ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$), Potasyum klorür (KCl), Disodyum Hidrojen Fosfat (Na_2HPO_4), Sodyum Dihidrojen Fosfat (NaH_2PO_4) Sigmadan satın alındı. Standart dopamin çözeltisi ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) ve diğer kimyasallar saf suda hazırlandı ve daha sonra kullanılmak üzere ($+4^\circ\text{C}$) buzdolabında muhafaza edildi. Dönüşümlü voltametre (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisinin tüm ölçümleri, NOVA 2.1.3 sürümü ve FRA 4.9 yazılımı ile kontrol edilen bir Autolab elektrokimyasal analizörü (Metrohm, Hollanda) yapıldı. Voltametrik hücrede üç elektrotlu bir sistem kullanıldı. Bu sistem; çalışan bir elektrot olarak bir camı karbon elektrodu (BASİ), Ag/AgCl (3 M NaCl, MF 2012, BASİ) bir referans elektrot olarak, yardımcı ya da karşıt bir elektrot olarak Pt teli (MW 1032, BASİ) kullanıldı.

4.7.4. Elektrotun modifiye edilmesi

Saf GC elektrodu önce parlatma yastığı üzerinde $0.3 \mu\text{m}$ ve $0.05 \mu\text{m}$ Al_2O_3 ile cilalanmıştır. Daha sonra saf su ile durulandıktan sonra sırasıyla HNO_3 çözeltisi ve aseton ile 10 dakika boyunca ultrasonik su banyosunda ultrason edildi. 10 miligram $40'$ nolu molekül ve $39'$ nolu moleküllerin, bir ultrasonik banyoda 4 saat boyunca 2.5 mL

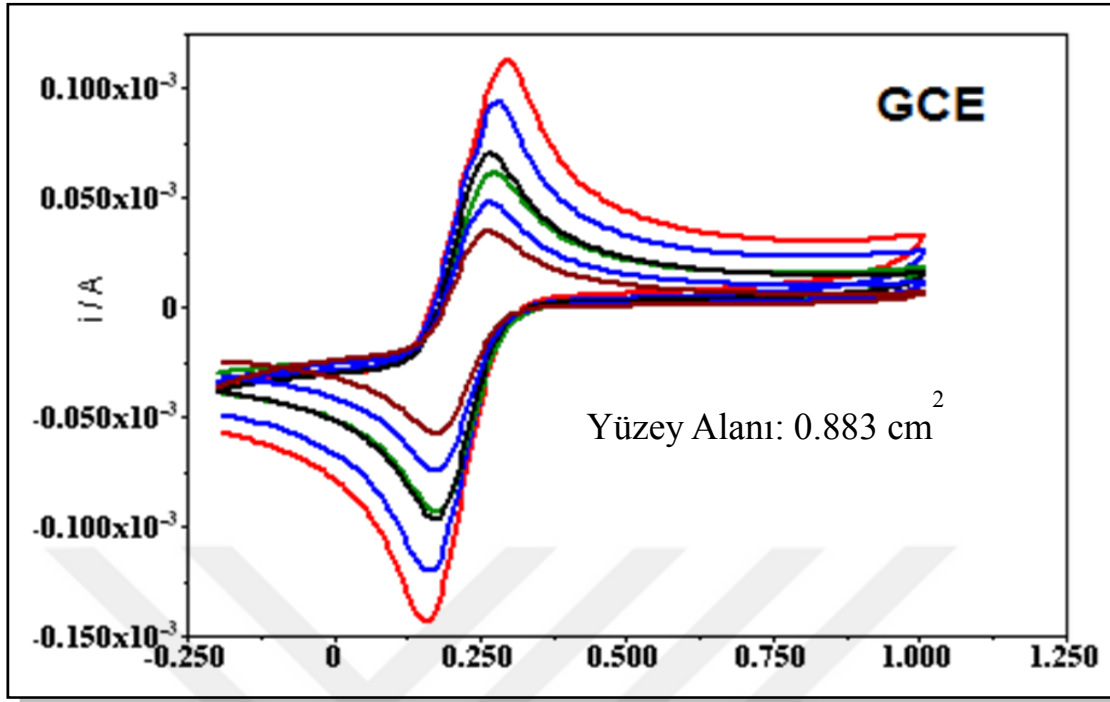
DMF içerisinde dağılması sağlandı. Daha sonra temizlenmiş GCE (cam elektrot) yüzeyine damlatılma yapılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

4.7.5. Modifiye edilen elektrotun elektrokimyasal karakterizasyonu

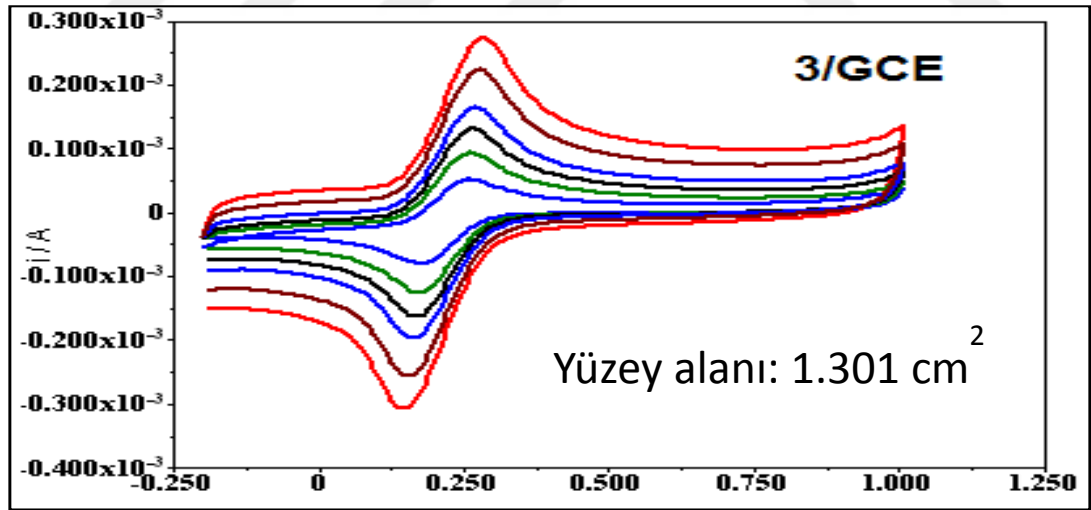
Dönüşümlü voltametri yönteminde; tarama hızını değiştirerek, pik yüksekliklerinin ve tarama hızının değişiminden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron transferi sayısına eşlik eden kimyasal reaksiyon olayları belirlenebilir (Arya ve ark., 2018). Döngüsel voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi 40'nolu molekül ile modifiye edilen GC elektrotun karakterizasyonunda kullanıldı. Aşağıda yalın GC ve modifiye edilen GC elektrotuna ait CV eğrisi, hekzasiyanoferrat ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) ve GC elektrotu arasında (potansiyel 0,25-1.00 V arasında) bir esnek elektron transferi olduğuna dair fikir vermektedir. CV metodunda farklı tarama hızında (25-200 mV s^{-1} arasında değişen) yalın GC elektrot, **39**/GC ve **40** /GC ile modifiye elektrotlar incelendi. Şekil.4.50, 4.51, 4.52, 4.53'de, bir indirgenme-yükseltgenme probu olarak 5 mM hekzasiyanoferrat varlığında 0.2 M KCl'de çalışan elektrotların CV'lerini gösteriyor. Çalışılan elektrotlara ait elektroaktif yüzey bölgesi Randles-Sevcik formülü (Eş.2) ile araştırıldı (Aydın ve ark., 2019; Atta ve El-Kady, 2009; Tavana ve ark., 2012).

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (2)$$

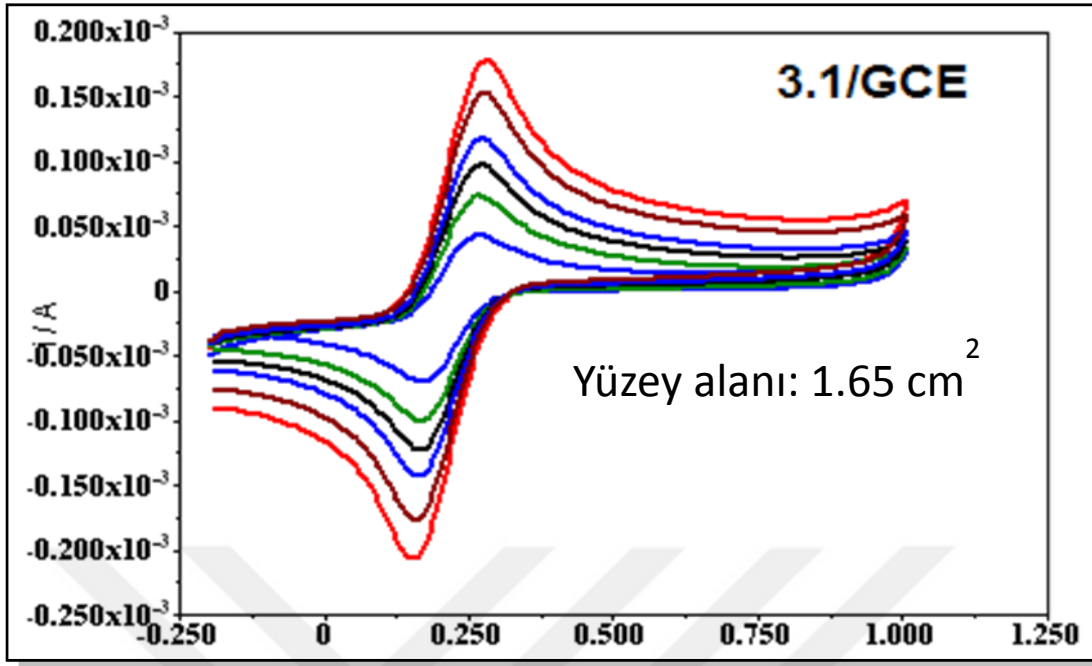
Burada $\dot{I}_p$; pik akımını, n ; taşınan elektron sayısını, A ; çalışan elektrotun dinamik yüzey alanını, D_0 ; difüzyon katsayısını, v ; tarama oranını ve C_0 ise redoks probunun konsantrasyonunu temsil etmektedir. Çalışan elektrotun dinamik yüzey alanı, i_p vs. $v^{1/2}$ grafiğinin eğiminden GC, **39**/GC ve **40**/GC için 0.883, 1.301, 1.65 cm^2 olarak hesaplandı.



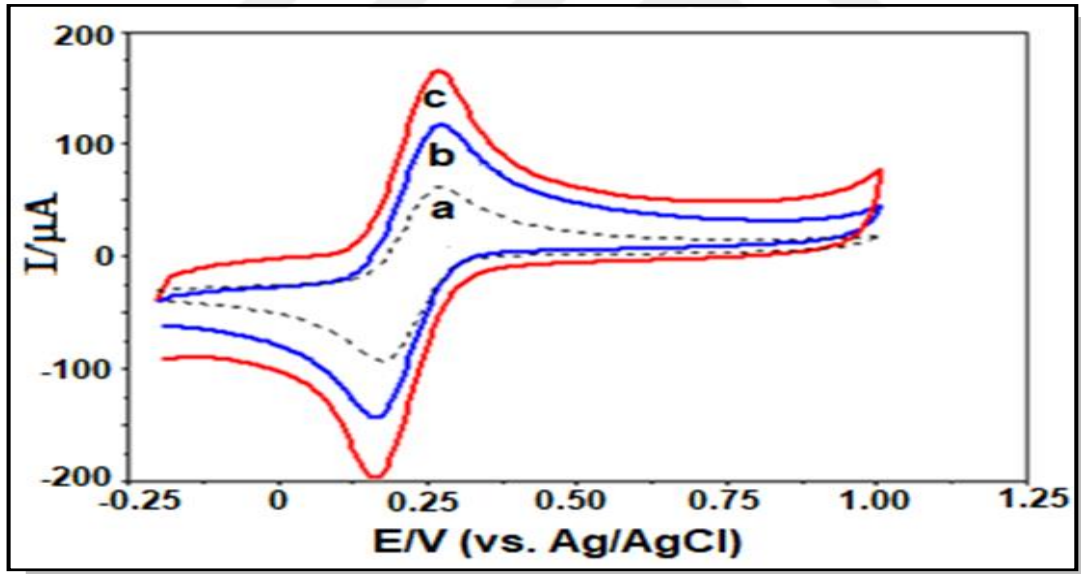
Şekil 4.50. 100 mV s^{-1} tarama hızında, 5 mM hekzasiyanoferrat ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) varlığında ve 0.2 M KCl 'de GC (cam elektrota) elektrota ait voltammogram.



Şekil 4.51. 100 mV s^{-1} tarama hızında, 5 mM hekzasiyanoferrat ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) varlığında ve 0.2 M KCl 'de 39 /GC elektrota ait voltammogram



Şekil 4.52. 100 mV s⁻¹ tarama hızında, 5 mM hekzasiyanoferrat ([Fe (CN)₆]^{3-/4-}) varlığında ve 0.2 M KCl'de 40 /GC elektrota ait voltammogram.

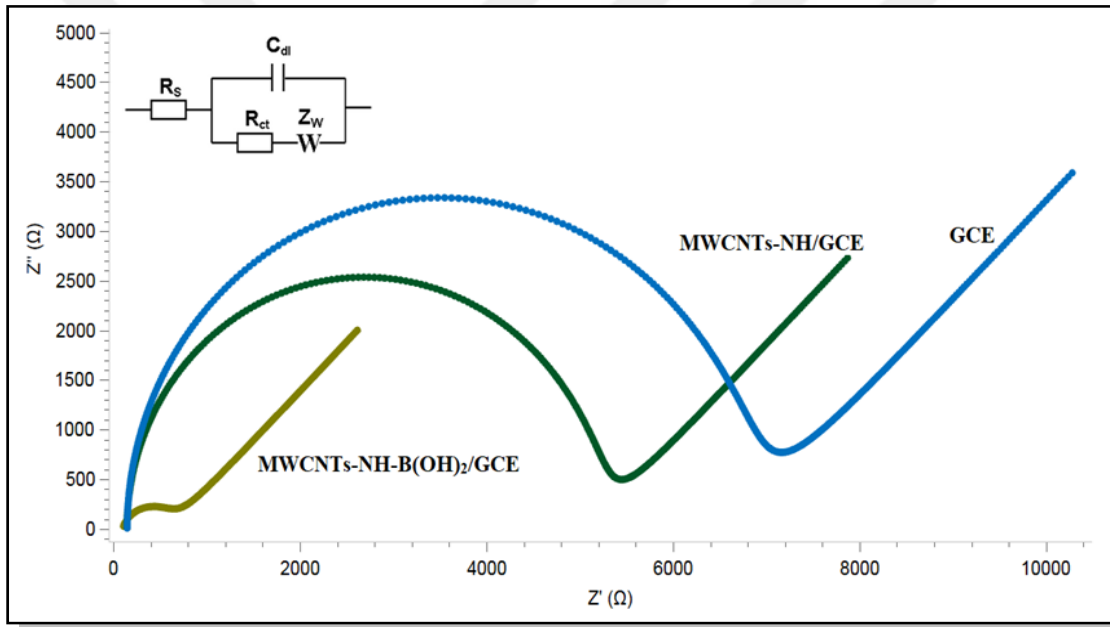


Şekil 4.53. 100 mV s⁻¹ tarama hızında, 5 mM hekzasiyanoferrat ([Fe (CN)₆]^{3-/4-}) varlığında ve 0.2 M KCl'de GC, 39/GC ve 40/GC elektrotlarının CV eğrisi gösterilmekte; (a) GC, (b) 39/GC, (c) 40/GC.

4.7.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrot yüzeyinde meydana gelen modifikasyonunun empedans değişikliklerini değerlendirmek için kullanılan

yararlı bir tekniktir. Yüksek frekanslarda gözlenen yarım daire kısmı elektron transfer yeteneğine karşılık gelirken, düşük frekanslardaki doğrusal kısım ise difüzyona karşılık gelir. Elektrot ara yüzündeki redoks probunun elektron transfer kinetiğini kontrol eden yük transfer direnci (R_{ct}), yarım daire çapı ölçülerek elde edilir (Gharbi ve ark., 2020; Keskin ve Ertürk, 2018; Jing ve ark., 2018). 5 mM hekzasiyanoferrat ($[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$) varlığında ve 0.2 M KCl' de yalın GC, **39**/GC ve **40**/GC elektrotlarının Nyquist eğrisi Şekil 4.54'de verilmiştir. EIS ölçümleri, 0.25 V potansiyelde 100000 ile 0.1 Hz frekans aralığında incelendi. Yalın GC, **39**/GC ve **40**/GC elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektrumlarının sonuçları Randle'nin devresi ile yorumlandı.



Şekil 4.54. El değmemiş GC'nin EIS (mavi), 39 / GC' nin EIS (koyu yeşil) ve 40/GC' nin EIS (açık yeşil) ile eşleştirilmiştir (5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ varlığında 0.2 M KCl içerisinde). 0.25V potansiyelde EIS' nin çalışma frekans aralığı 100000 ile 0.1Hz a

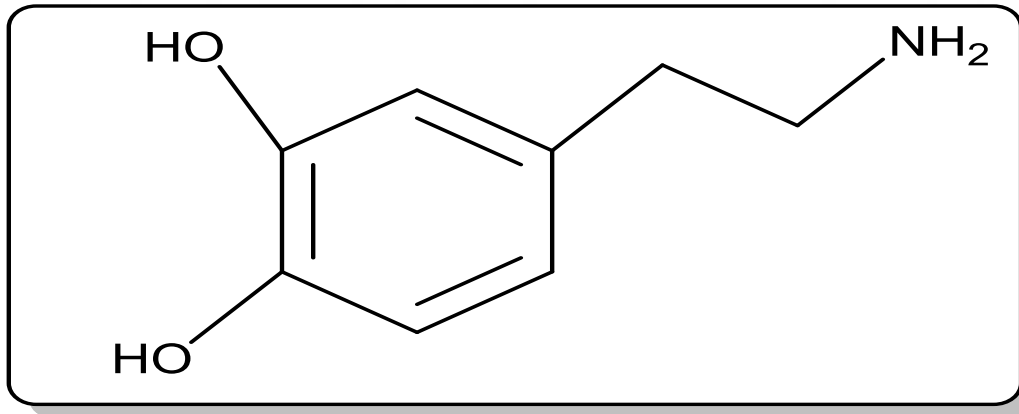
Nyquist eğrisinde **40**/GC elektrodu, yalın GC elektrodundan (6.57 k Ω) daha yüksek frekanslarda yaklaşık 0.435 k Ω R_{ct} değerine sahip daha küçük bir yarım daire şeklinde gözlemlendi (Şekil 4.54). Bu sonuçlar, oksidasyon reaksiyonunda redoks probunun elektron transfer direncinde önemli bir artış meydana geldiğini gösterdi. Sonuç olarak, **40** / GC elektrodu, yalın GC ve **39** / GC elektrotlarına mukayese edildiğinde, borik asitle ile modifiyeli elektrotun hem yüksek hem de düşük frekanslı bölgelerde elektrot

iletkenliğinin arttığı belirlenmiş bu durum bize borik asit birimine sahip yapıların önemini fark etmemize vesile olmuştur.

4.7.7. 40/GC elektrotun dopamine karşı elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi

4.7.7.1. Dopamin

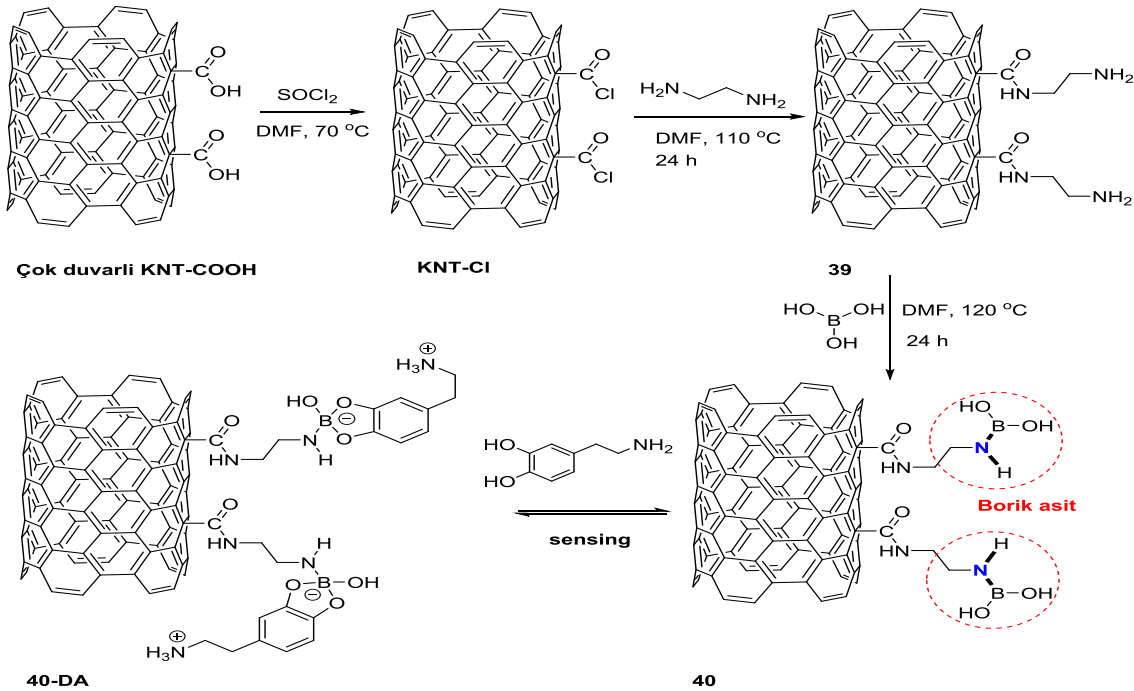
Dopamin (DA), Arvid Carlsson tarafından 1950’lerde bulunmuş inhibitör etkili bir nörotransmitter bir maddedir (Carlsson ve ark., 1957). Yapısında bir katekol halkası ve buna bağlı amin yan zinciri bulunduran katekolamin sınıfında yer alan bir bileşiktir (Şekil 4.55). Katekolamin, monoaminler sınıfında bulunur ve monoaminler küçük, suda çözünebilen, amino asitlerin dekarboksilasyona maruz kalmış türevleridir. Monoaminler, yüksek derişimlerde salgılayıcı granüllerde depo edilirler. Bu granüller, yapıları metabolik enzimlerin parçalamasından korurlar ve salınımlarının kontrollü bir şekilde yapılmasını sağlarlar. Diğer nörotransmitterler gibi monoaminler de çok hızlı reaksiyon gösterirler (Ben-Jonathan, 2001).



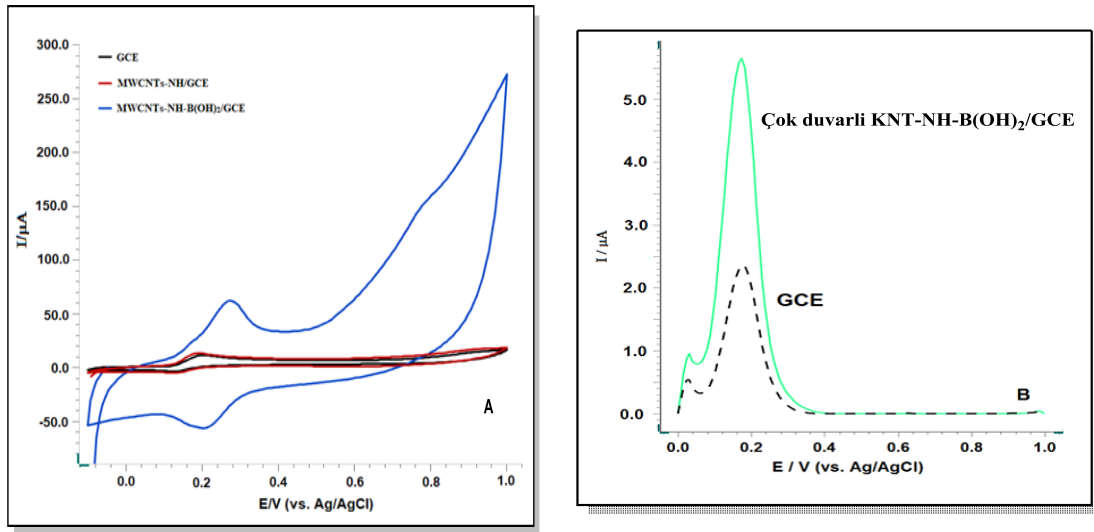
Şekil 4.55. Dopamin molekülünün şematik gösterimi.

Analtitik bazı metotlar dopamine karşı yüksek duyarlılık, basit ve daha ekonomik olanaklar sağlamıştır. Genellikle, elektrokimyasal metotlar bütün bu avantajlara olanak sağlamaktadır. Reaksiyon potansiyelleri genellikle fizyolojik tamponlar altındaki karbon ve metal elektrotların potansiyel pencerelerinde yer aldığından nörotransmitterler elektrokimyasal tespit için en uygun türdür. 40/GC’ nin

dopamine bağlanmasıyla ilgili problem elektrota uygulanan elektrokimyasal çalışmalarda dönüşümlü voltammogramlarda gözlemlendi (Şekil 4.57). Bu bağlanma sorunu, borik asidin indirgeme potansiyelini daha olumsuz yönde değiştiren, karbon nano tüp ile borik asidin indirgeme potansiyelini azaltan karmaşık bir tersinir yapıda da ortaya çıkmaktadır (Live ark., 2015). Nano molekülün yüzeyine bağlı moleküllerin yük durumunu bilmek çok önemlidir, çünkü ortamın pH'ı yüzeyin yük durumunu belirleyecektir. Dopamin molekülü üç tane pKa değerine sahiptir: $pK_{a1}=8.89$ (hidroksil grupları için); $pK_{a2}=10.41$ ($-NH_3^+$ grupları için); $pK_{a3}=13.10$ (ikinci hidroksil grupları için). Mümkün olabilecek bir elektrokatalitik etki durumunda, dopamin molekülü fizyolojik pH'da (kasyon olarak $-NH_3^+$ grubu) pozitif yüklenirken, **40**'nolu molekül aynı durumda negatif yüklenir. Bu nedenle, dopamin molekülünün protonlanmış amin grubu ile negatif yüklü borik asit grubu arasındaki elektrostatik etkileşim, ilgili moleküllerin konsantrasyonlarının elektrot yüzeyi üzerinde birikmesine ve dolayısıyla elektron aktarım hızlarının artmasına neden olur. **40**/GC elektrotunun dopaminin oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivite gösterdiği belirlendi. 0.1 M fosfat tamponunda (pH 7.4) yalın GC, **39**/GC ve **40**/GC elektrotlarındaki dopaminin CV' si Şekil 4.57-A'da gösterilmiştir.



Şekil 4.56. **40**'nolu molekülünün sentezlenmesine ait şematik gösterimi.



Şekil 4.57. A-20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ dopaminin CV'si 0.1M fosfat tamponunda (pH 7.4); GC elektrot(siyah), 39/GC elektrot(kırmızı), 40/GC (mavi) ile eşleştirildi ve tarama hızı 100 mV s^{-1} , B-0.5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ dopaminin Kare Dalga Voltametrasisi 0.1M fosfat tamponunda (pH 7.4).

Destek çözelti içinde **40**/GC elektrotu üzerine yapılan çalışmada herhangi bir önemli akım pik (tepe) noktası olmadığını gösterdi, bu durum sensörün üst üste binmeden dopamini tespit etmek için ideal bir potansiyel görüntüsü sağlayabileceği anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, yalnız GC ve **39** / GC elektrotları çözelti içerisinde yer alan dopamine karşı önemli bir duyarlılık göstermemektedir. Fakat çözeltide dopamin bulunduğunda **40**/GC elektrotunun mevcut pik akımını daha da geliştirdiği gözlemlendi (Şekil 4.57). Yalnız GC elektrodunda dopaminin elektro-oksidasyon piki, 0.201 V'de (9.167 μA) bir eş oldukça geniş tepe noktası ve 0.130 V'de (3.78 μA) bir katodik tepe noktası belirlendi. Ayrıca, yalnız GC ve **39**/GC elektrotlar benzer özellikler gösterdiği belirlendi. Fakat, **40**/GC elektrotunda dopaminin elektro-oksidasyonunda 0.273 V'de (49.027 μA) keskin bir anodik oksidasyon piki ve 0.21 V'de (28.609 μA) katodik bir pik belirlendi (Şekil 4.57-A). **40**/GC elektrotunun sahip olduğu anodik pik akımı, yalnız GC ve **39**/GC elektrotlarının anodik pik akımlarından yaklaşık olarak on kat daha fazla olduğu belirlendi. Dopamin CV'leri üzerinde yapılan çalışma, o-hidroksifenol (katekol) / o-benzokinin redoks çiftine karşılık gelen bir çift iyi tanımlanmış redoks piki meydana getirdiği belirlenmiştir (Pınar ve ark., 2018).

Yalnız GC'de 0.5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ DA için Kare Dalga Voltametrasi ve 0.1 M fosfat tamponunda (pH 7.4) **40** / GC elektrotları Şekil 14.8-B'de gösterilmektedir. Yalnız GC

ve **39** / GC elektrotları için 0.175 V (2.36 μA) ve 0.175 V (5.65 μA) 'da iki özdeş anodik oksidasyon piki doğrulandı.

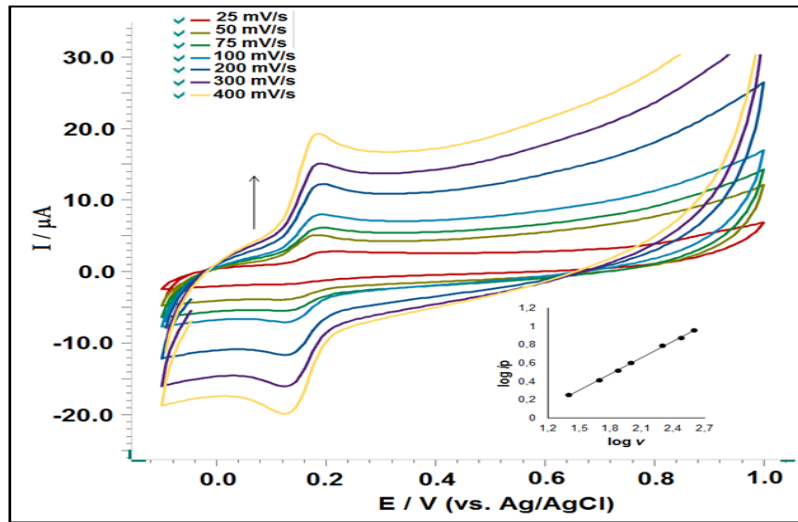
Şekil 4.58'deki voltamogramlardan görüldüğü gibi, tarama hızının 2.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ DA'nın elektrokimyasal tepkisi üzerindeki etkisi, pH 7.4'te 0.1 M fosfat tamponunda CV ile belirlendi. Tarama hızı (v) 25 ile 400 mV s^{-1} arasında değiştiğinde, mevcut yanıt (I_p) tarama hızının ($\sqrt{v}$) karekökü ile doğrusal olarak artarak bir difüzyon davranışı gösterdi. Denklem aşağıda gösterilmiştir (Eş.3):

$$I_p (\mu\text{A}) = 0.489\sqrt{v} - 0.816 \quad (r = 0.999) \quad (3)$$

Fizyolojik pH'ta Çok duvarlı **40**/GC elektrotunda DA oksidasyonunu daha iyi analiz etmek için pik akım logaritması ($\log I_p$) ve tarama hızı logaritması ($\log v$) arasında grafikler çizilmiştir. O sırada 25-400 mV s^{-1} arasında aşağıdaki denklemlere göre doğrusal bir ilişki elde edildi (Eş.4):

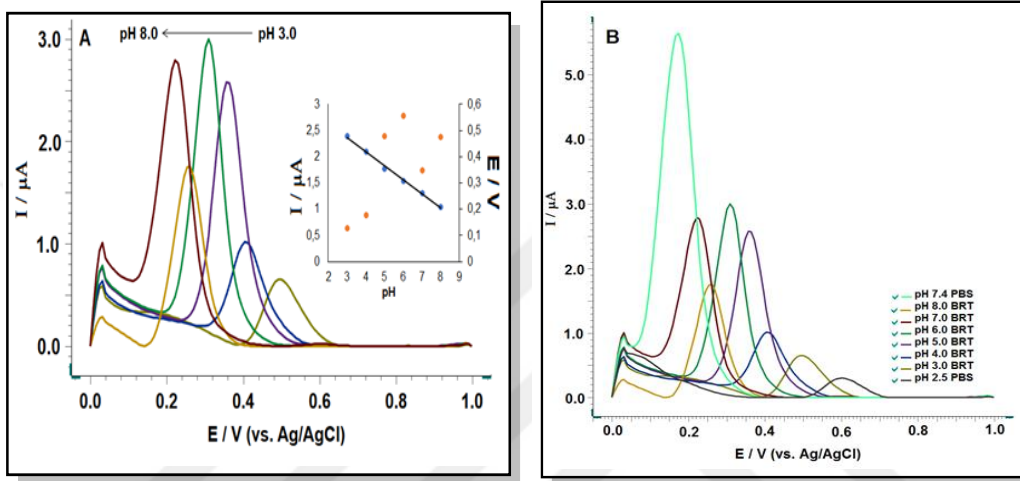
$$\log I_p (\mu\text{A}) = 0.59 \log v (\text{mV s}^{-1}) - 0.579 \quad (r = 0.999) \quad (4)$$

Denklem, difüzyon kontrollü işlemlere dayandırılarak bulunan 0,5 teorik değere yakın veriler elde ettiğimizi göstermektedir (Pınar ve ark., 2020).



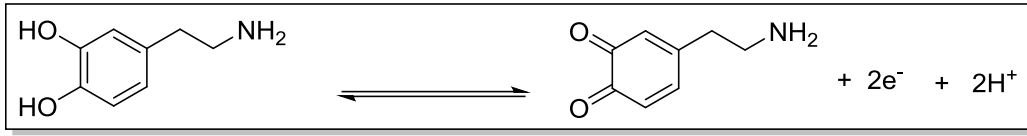
Şekil 4.58.Farklı tarama hızlarında fosfat tamponu pH 7,4 içinde 2,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ DA CV'ler. Elektrot, 40/GC elektrodu. Tarama hızlarının logaritmasına karşı tepe akımı logaritmasının grafiğini gösterir.

Organik moleküllerin belirlenmesinde kullanılan önemli bir yöntem olan kare dalga voltametri tekniği kullanılarak DA'nın daha keskin ve iyi tanımlanmış pik noktaları elde edildi. PH değişiminin DA'nın tepe akımı üzerindeki etkisi, $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ DA solüsyonu +0.0 ve +1.0 V üzerinde 0.1 M Britton-Robinson tamponunun (Şekil 4.59) pH aralığı 3.0-8.0'da incelendi.



Şekil 4.59. A- Farklı pH değerlerinde 0.1 M Britton-Robinson tampon solüsyonunda $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ DA için kare dalga voltamogramlar B- 0.1M Britton-Robinson ve fosfat tamponunda $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ DA için kare dalga voltamogramlar farklı pH değerlerinde çözümler.

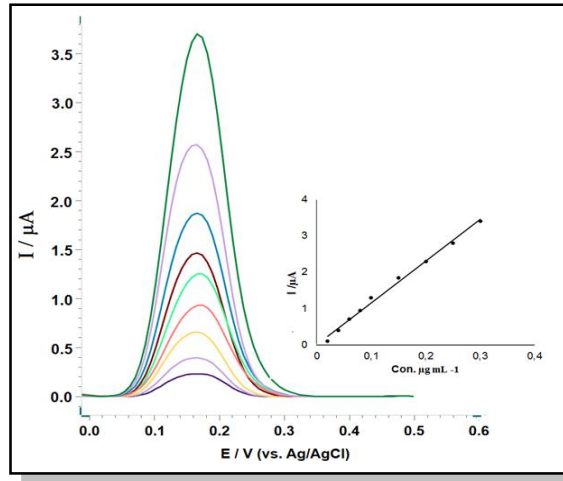
PH değeri arttırıldığında, DA anodik tepe noktasındaki potansiyelleri daha az pozitif değerlere doğru geçtiği belirlendi (Şekil 4.59-A). DA'nın **40**/GC elektrotundaki elektro-oksidasyonu, $E_p (\text{mV}) = -53\text{pH} + 633.9$, $r = 0.998$ doğrusal regresyon denklemi kullanılarak tanımlanan pH'ya bağlı bir reaksiyondur ve bu denklem anodik tepe potansiyeli ile çözeltinin pH değeri arasındaki ilişkiyi gösterir. DA'nın **40**/GC elektrotundaki elektro-oksidasyonu, $E_p (\text{mV}) = -53\text{pH} + 633.9$, $r = 0.998$ doğrusal regresyon denklemi kullanılarak tanımlanan pH'ya bağlı bir reaksiyondur ve bu denklem anodik tepe potansiyeli ile çözeltinin pH değeri arasındaki ilişkiyi gösterir. Eğim, -59mV/pH teorik değerine yakın olduğundan, Şekil 4.60'de (Turunc ve ark., 2020; Shashikumara ve ark., 2020) olduğu gibi, DA'nın önerilen redoks mekanizmasını çizmemiz için bize ipucu veren, aktarılan elektron ve proton sayıları ikidir (Turunc ve ark., 2020; Shashikumara ve ark., 2020).



Şekil 4.60. 40/ GC elektrotunda DA'nın önerilen oksidasyon mekanizması

Çeşitli destek elektrolitlerindeki Kare Dalgı Voltamogramları Şekil 4.60-B'de gösterilmektedir. 0.1 M fosfat tamponu pH 2.5 ve pH 7.4 kullanılarak sırasıyla anodik tepe potansiyelleri ve +0.603 V (0.303 μA) ve 0.175 V (5.65 μA) pik akımları elde edildi. Bulgular ve Britton-Robinson tamponunda elde edilen sonuçlar arasında iyi bir ilişki vardır. Şekil 4.59-A ve B 'de görüldüğü gibi, maksimum anodik tepe akımı, pH 7.4'te fosfat tamponu kullanılarak elde edildi. Belirlenen bu ortam koşulları, aşağıdaki ölçümlerde analitik işlemlerde kullanıldı.

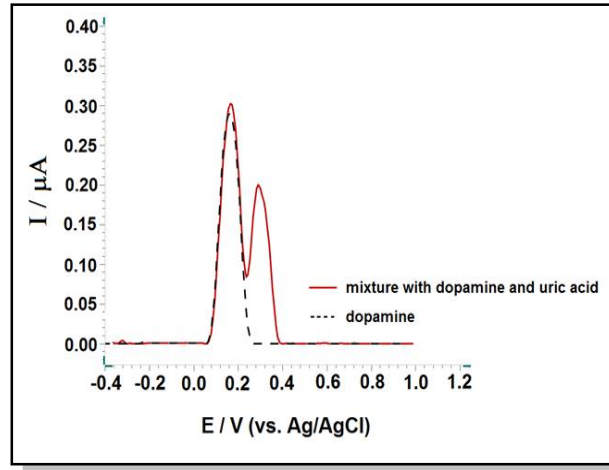
Bir sonraki adımda, yukarıda belirtilen koşullar altında darbe parametrelerinin (frekans, $f = 25\text{-}150\text{ Hz}$; adım potansiyeli, $\Delta E_s = 4\text{-}20\text{ mV}$; kare dalga genliği, $\Delta E_{sw} = 10\text{-}60\text{ mV}$) etkisini optimize etmeye çalıştık. Bir sonraki adımda, yukarıda belirtilen koşullar altında titreşim parametrelerinin (frekans, $f = 25\text{-}150\text{ Hz}$; adım potansiyeli, $\Delta E_s = 4\text{-}20\text{ mV}$; kare dalga genliği, $\Delta E_{sw} = 10\text{-}60\text{ mV}$) etkisini optimize etmeye çalıştık. En yüksek duyarlılığı elde etmek ve tam analiz için optimize edilmiş değerler f , 50 Hz; 8,8 mV; ve ΔE_{sw} , 40 mV. İncelenen voltammetrik yöntemin duyarlılığı, seçiciliği, tekrarlanabilirliği ve doğrusallık aralığı ayrıntılı olarak incelenmiştir. $1.05 \times 10^{-7} - 1.60 \times 10^{-6}\text{ M}$ ($0.02\text{-}0.3\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$) çalışma aralığında standart dopamin solüsyonunun fosfat tamponu (pH 7.4) solüsyonunda elde edilen oksidasyon tepe akımı voltamogramları ve ilgili kalibrasyon Şekil 4.61'de verilmiştir. Oksidasyon tepe akım değerleri konsantrasyona karşı kalibrasyon grafiğine aktarıldığında elde edilen doğrusallık denkleminin denklemleri aşağıdaki gibidir; [$I_p (\mu\text{A}) = 11.489 C (\mu\text{g mL}^{-1}) + 0.0001$], $r = 0.997$ burada I_p oksidasyon tepe akımı, C dopamin konsantrasyonu, r korelasyon katsayısıdır. Analitik eğriye göre tanımlama (LOD) ve kantifikasyon (LOQ) limitleri sırasıyla $5,1 \times 10^{-9}$ ve $1,7 \times 10^{-8}\text{ M}$ olarak bulundu. LOD ve LOQ, en düşük konsantrasyonun (doğrusallık aralığında) standart sapmasının üç ve on katı kalibrasyon eğrisinin eğimine bölünmesiyle hesaplandı.



Şekil 4.61. Farklı DA konsantrasyonlarında 40/GC elektrodu kullanılarak elde edilen 0.1 M fosfat tampon çözeltisindeki (pH 7.4) Kare Dalga voltamogramları: 1.05×10^{-7} - 1.60×10^{-6} M.

İdrar örneğinde tespit sınır limiti 5.1 nM olan dopamini tespit etmek için oldukça duyarlı bir boramidik asit-bağlı karbon nanotüp sensörü tasarladık. Tespit çalışmasının sınırı, boramidik asit biriminin boronik aside göre duyarlılık açısından bir avantaja sahip olduğunu göstermiştir.

Kesinlik, art arda $0,02 \mu\text{g mL}^{-1}$ DA ölçümleri ile gün içi tekrarlanabilirlik (n: 6) ile hesaplanmıştır. Oksidasyon anodik pik akımı için bağıl standart sapma (RSD) değerleri % 3,52 olarak hesaplandı. Biyomolekölün, idrar örneklerinde yaygın olarak bulunan ürik asit ve aynı ortamdaki sensör üzerindeki dopamin gibi girişim etkileri, fosfat tampon çözeltisi pH 7,4'te $0,04 \mu\text{g mL}^{-1}$ DA'nın elektrokimyasal oksidasyonu ile belirlendi. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- ve I^- gibi inorganik iyonların 10 kat fazlası ve glikoz ve fruktoz gibi şekerler DA'nın mevcut yanıtını önemli ölçüde etkilememiştir. Şekil 4.62'te gösterildiği gibi, dopamin ve ürik asidin oksidasyon anodik zirveleri yaklaşık +0.160 ve +0.30 V'de gözlemlendi. Sonuçlara göre, geliştirilen DA tayini yöntemi 40/GC elektrotu idrar numunelerini analiz etmek için de uygulanabileceği belirlendi.



Şekil 4.62. pH 7.4'te fosfat tampon çözeltisi içinde dopamin ve ürik asidin Kare Dalga Voltomogramı.

Önerilen yöntemin analitik duyarlılığı idrar örneğinde de araştırıldı. Alkollü idrar örneğinde DA'nın belirlenmesi, standart ekleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Yaklaşık +0.160 V'ta dopaminin oksidasyon piki gözlemlendi. DA'nın yokluğunda çalışma potansiyeli aralığında saptanabilir oksidasyon pikleri gözlenmedi. Ürik asidin oksidasyon pikleri yaklaşık +0.30 V'de boş idrar örneklerinde gözlemlendi. Tablo 7'de, tatmin edici geri kazanımın sonuçları ve RSD, geliştirilen yöntemin doğruluğunun kanıtıdır.

Çizelge 4.6. İdrarda dopamin için gerçek örnek çalışma. İyileşme ve bağımlılık sonuçları.

Ek/ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Bulunan ^a / ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Geri kazanım ^a % $\pm$ RS D%
0.04	0.043	107.5 $\pm$ 4.65
0.08	0.082	102.5 $\pm$ 2.08

^aStandart ekleme yöntemi kullanılarak hesaplanır. Bildirilen değerler, aynı numunenin üç bağımsız analizinin ortalamasıdır.

Karimi-Maleh ve ark., (2013), bir karbon macunu elektrotunu (9,10-dihidro-9,10-etanoantrasen-11,12-dicarbox-imido)-4-etilbenzen-1,2-diol (DEDE) ve NiO/KNT ile modifiye etmişlerdir. Bu elektrot sisteamin (CA), nikotinamid adenin dinükleotid (NADH) ve folik asit (FA) gibi moleküllere duyarlı şekilde tasarlanmıştır. Sentezlenen materyali XRD, EIS, Dönüşümlü Voltametri, Kare Dalga Voltametrisi ile karakterize

etmişlerdir. Sonuç olarak; modifiye edilmiş elektrot, güçlü ve kalıcı bir elektron taşıma davranışı ve ardından CA, NADH ve FA'nın iyi ayrılmış oksidasyon piklerini göstermiştir. Üst pik akımları 0,01–250, 1,0–500 ve 3,0–550 $\mu\text{mol L}^{-1}$ aralığındaki kare dalga voltametrisi (SWV) yöntemidir. Bu yöntem CA, NADH ve FA konsantrasyonlarına lineer olarak bağlı ve saptama sınırları sırasıyla 0,007, 0,6 ve 0.9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Modifiye edilmiş elektrot, CA, NADH ve FA'nın biyolojik ve farmasötik örneklerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Karakterizasyonda EIS sisteminden de yararlanılmışlardır. EIS'den NiO / KNT / DEDED / CPE üzerindeki CA, NADH ve FA'nın oksidasyonunu incelemek için elektrokimyasal bir araç olarak yararlanılmıştır. Empedans spektrumları ile uyumlu CA, NADH ya da AC'nin yokluğunda ve varlığında modifiye edilmiş elektrottan elektriksel eşdeğer devreler elde edilmiştir. Bu devrede, R_s , Q ve R_{ct} sırasıyla çözelti direncini, çift katmanlı kapasitansa karşılık gelen sabit bir faz elemanını ve düşük değerli uzlaştırıcı türlerin oksidasyonu ile ilişkili yük transfer direncini temsil etmektedir. W , R_{ct} 'ye bağlı belirli uzunlukta bir Warburg kısa devre terimidir. Nyquist diyagramında, yüksek frekanslarda çemberde bir çökme gözlemleniyor. Bu durum, elektrot yüzeyindeki elektroaktif malzemenin yük aktarma direncinin ve çift katmanlı kapasitansın kombinasyonu ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, yaklaşık 45°'lik eğime sahip düz bir çizgi, Nyquist diyagramlarında, elektroaktif bileşiğin difüzyonu vasıtasıyla kütle taşıma işlemiyle ilgili olduğunu göstermektedir. Ayrıca CA'nın varlığında çemberin çapı azaldığı belirlenmiştir.

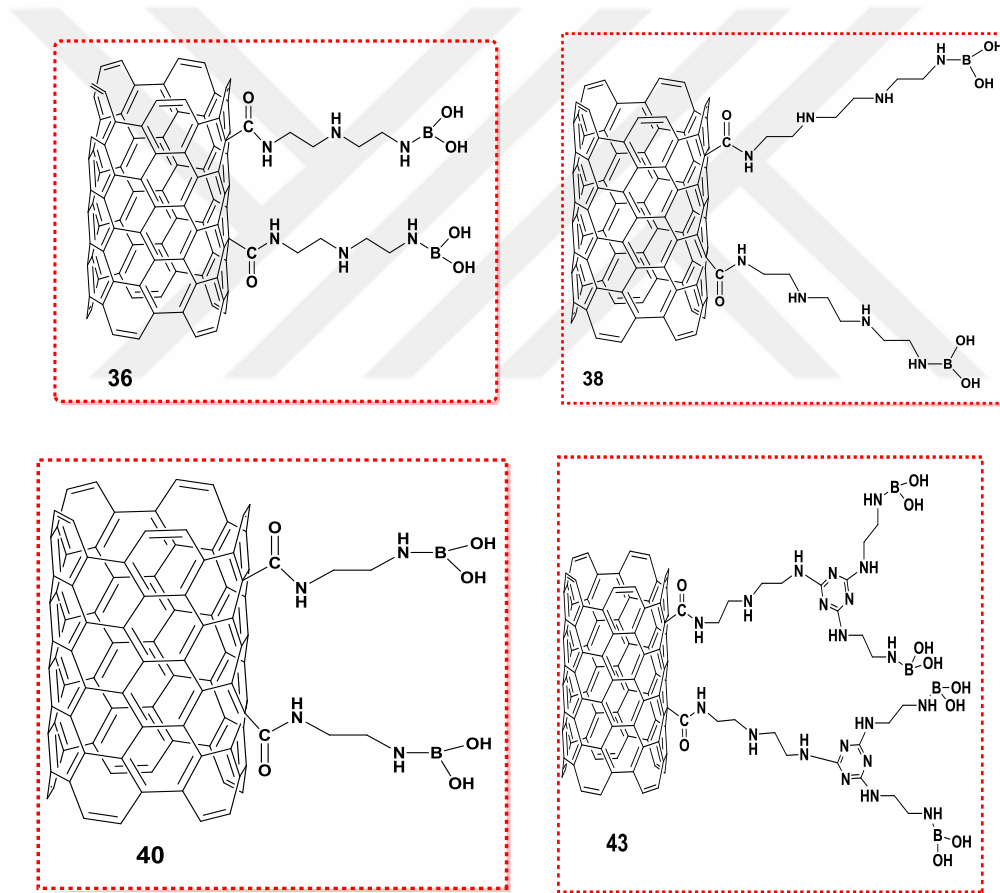
Ensafi ve Karimi-Maleh, (2010), 6-tiyoguanin (TG) ve folik asidin aynı anda belirlenmesi için bir amperometrik sensör olarak kullanılacak ve aracı olarak ferrosendikarboksilik asit kullanılarak çok duvarlı KNT'lerle modifiye edilmiş bir elektrot tasarlamışlardır. Bu modifiye edilmiş elektrottaki bileşiklerin elektrokimyasal yönelimleri ve davranışları; siklik voltametrisi, diferansiyel nabız voltametrisi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Sonuç olarak; kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotun, pH 9.0'da 6-tiyoguanin ve folik asidin oksidasyonuna doğru ve etkili bir elektrokatalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Karakterizasyonda EIS'den yararlanılmıştır. EIS'de 6-TG ve folik asidin oksidasyonu üzerine çalışmışlardır. 6-TG yokluğunda, Nyquist diyagramı yüksek frekanslarda çökmüş bir yarım daire gözlenmiştir. Bu durum ferrosendikarboksilik asit elektro-

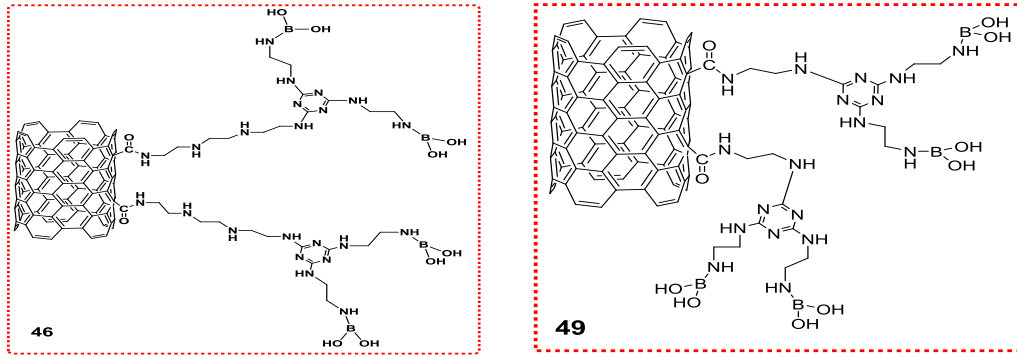
oksidasyonu ve çift tabakanın yük transfer direncinin kombinasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Diyagramda devamında yaklaşık 45° 'lik düz bir çizgiyle devam ettiği gözlenmiştir. İkinci durum olarak ise, difüzyon yoluyla toplu taşıma işleminin ortaya çıkmasından da kaynaklanacağı da düşünülmektedir. Bu devrede, R_s , Q ve R_{ct} , sırasıyla çözelti direncini (R_s), çift katmanlı kapasitansa karşılık gelen sabit bir faz elemanını (Q) ve düşük değerlikli ferrosendikarboksilik asit türlerinin oksidasyonu ile ilişkili yük transfer direncini (R_{ct}) temsil eder. W ise, Nernstian difüzyonunu açıklayan R_{ct} 'ye bağlı sonlu uzunluklu bir Warburgun kısa devre terimidir. 6-TG'nin varlığında, yarım dairenin çapı azalır ve 6-TG'nin oksidasyonu için bahsedilen elektrokatalizörün elektrokatalitik kapasitesinin varlığını teyit etmiştir.



5. SONUÇ

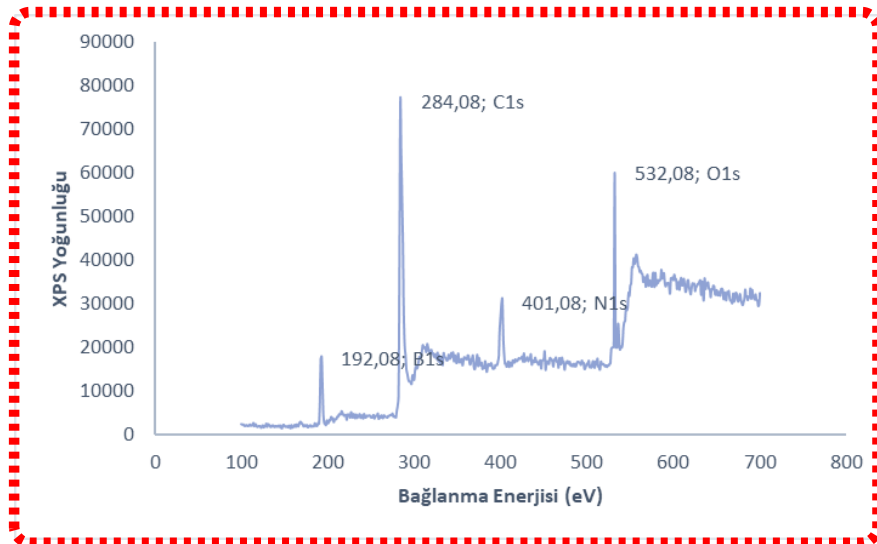
Bu çalışmada çeşitli fonksiyonel gruplarla modifiye edilen çok duvarlı karbon nano tüplerin (KNT) eldesi gerçekleştirilmiştir. Kovalent bağlar ile KNT'nin yan duvarlarına fonksiyonlandırılan dietilen triamin, trietilen tetraamin ve etilen diamin gibi organik moleküllerin yanı sıra antiseptik özellik gösterebilecek siyanürik klorür, borik asit gibi moleküller de yüzeye fonksiyonlandı. Modifikasyon işlemiyle yüzeyinde borik asit ve siyanürik klorür modifiye edilmiş (36, 38, 40, 43, 46 ve 49 nolu moleküller) altı molekül sentezlendi (Şekil 5.1.).





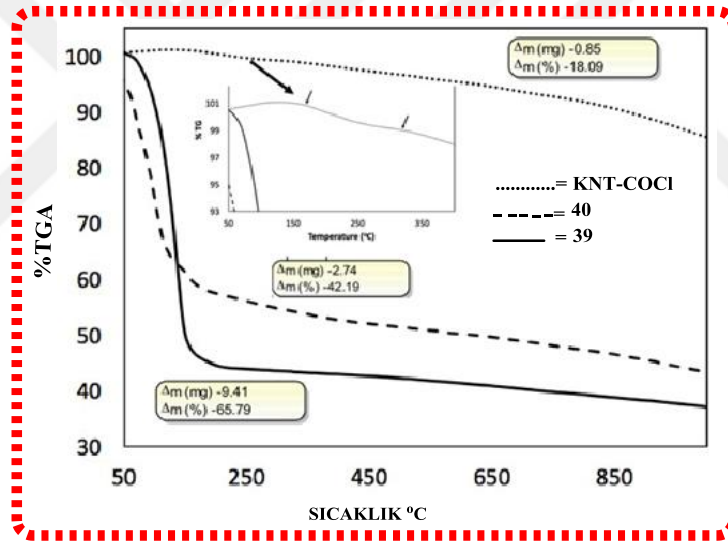
Şekil 5.1. Çalışma kapsamında sentezlenen 36, 38, 40, 43, 46 ve 49 nolu moleküllere ait şematik gösterim.

Yüzeye modifiye edilen moleküllere ait karakterizasyonlar FT-IR, SEM, TEM, XRD, XPS ve TGA-DTA cihazlarıyla görüntülendi. XPS ile 40' nolu molekül üzerinde herhangi bir noktasındaki genel taramada B1s bölgesinde B-N (192.6 eV) ve B-OH (193.2 eV), C1s bölgesinde C=C ve C-C (284.4 eV,) C-N (285.2 eV,) N-C=O (286.4 eV), C=O (287.2 eV), N1s bölgesinde CO-NH (400.3 eV) ve CH₂NH (401.8 eV) ve O1s bölgesinde N-C=O (532.1 eV) ve C=O (532.9 eV) gibi pikler elde edildi ve uygun yapılarla eşleştirildi. Bu eşleşmeler, KNT'lerin etilen diamin ve borik asit ile hedeflendiği gibi işlevselleştirildiğini doğruladı (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Etilen diamin modifiye edilmiş çok duvarlı KNT'nin ucuna etilen diamin ve borik asit fonksiyonlanmasına ait XPS spektrum taraması.

Bunun yanısıra KNT-Cl, 39 ve 40 nolu moleküller için TGA analizleri yapıldı. TGA-Sıcaklık grafiğinde (Şekil 5.3) görüldüğü üzere 10°C/dakika doğrusal sıcaklık artışı ile 50°C -1000 °C arasında sıcaklık değiştirilerek kütlece değişim belirlendi. KNT-Cl' nin kütle kaybının 1000°C'de % 18 olduğu belirlendi. 168-319°C arasında gerçekleşen ilk kütle kaybı, COCl'nin bozulmasına bağlanabilir. 350-1000°C arasında meydana gelen ikinci ağırlık kaybı, karbon yapısının ayrışmasına ve oksijenin uzaklaştırılmasıyla ilişkilendirildi. 39 ve 40'nolu moleküller için, iki farklı adımda 50-250°C arasında keskin kütle kayıpları gözlemlendi. 39 ve 40'nolu moleküller adına toplam kütle kayıplarının sırasıyla% 65.79 ve 42.19 olduğu belirlendi. 39'nolu molekül için, 50-165°C arasında ortaya çıkan ilk kütle kaybı, KNT'lerdeki etilen diaminin kopmasına bağlandı. Benzer şekilde, 50-145°C arasında gerçekleşen ilk kütle kaybı, hem etilen diamin hem de borik asidin bozunmasıyla ilişkilendirildi.



Şekil 5.3. KNT'nin ucuna yapılan modifikasyonlarla elde edilen KNT-COCl, 39, 40 moleküllerine ait TGA-DTA eğrisi.

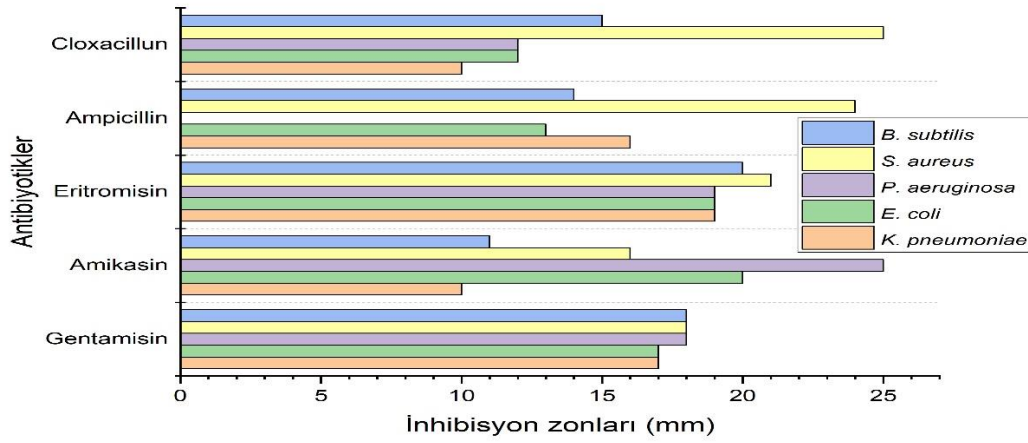
Nano malzemelerin sentezi ve karakterizasyonundan sonra elde edilen bu malzemelerle ilgili uygulamalar yürütüldü. Bu sayede nano malzemelerin uygun antimikrobiyal etkinliklerinin olduğu tespit edildi. Bunun tespiti için, üç farklı Gram-negatif bakteri (*Klebsiella pneumoniae* AATC 13883, *Escherichia coli* ATCC 36218, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027), iki farklı Gram-pozitif bakteri (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Listeria monocytogenes*) mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktiviteleri disk difüzyon yöntemiyle zon ölçümü ile araştırıldı. Pozitif

kontrol grubu olarak Gentamisin, Eritromisin, Amikasin, Ampicillin ve Cloxacillun kullanılırken negatif kontrol olarak DMSO (Dimetilsülfoksit) kullanıldı (Şekil 5.4). Amin grupları ve farklı fonksiyonel grupların fonksiyonladığı çok duvarlı KNT'lerin antimikrobiyal aktivitelerini belirlemek için disk difüzyon yöntemi kullanıldı. Negatif kontrol grubunda ise kullanılan DMSO'nun mikroorganizmalar üzerinde ki etkisini belirlemek için dört farklı (5, 10, 15 ve 20 µl) konsantrasyonda çalışılmış ve herhangi bir aktivitenin oluşmadığı tespit edildi.

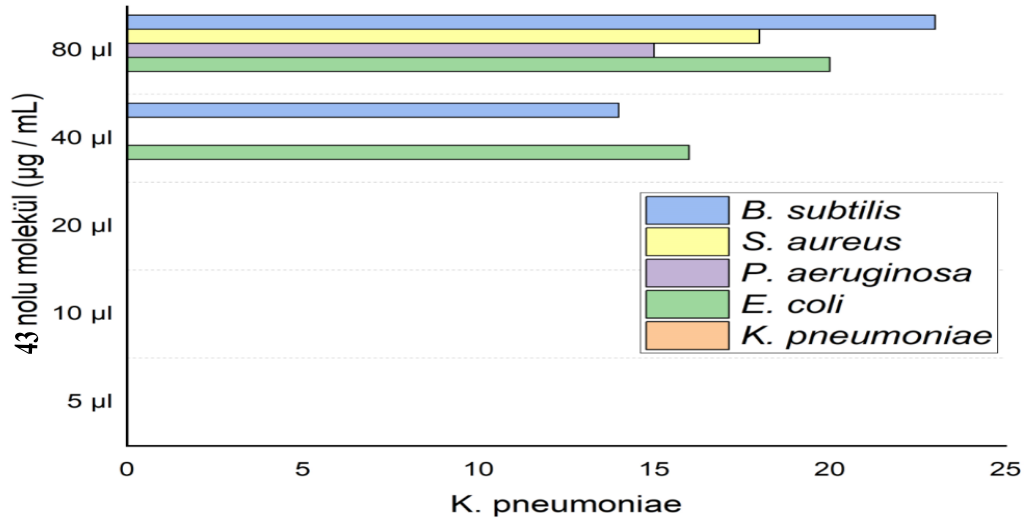
Sonuç olarak, 43'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite çalışmasında en yüksek dozlar olan 40 µg/mL, 80 µg/mL'de *Klebsiella pneumoniae*, *Esheria coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* mikroorganizmalarına karşı yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlendi. Fakat, 43'nolu molekülünün *Pseudomonas aeruginosa* mikroorganizmasına karşı herhangi bir mikrobiyal aktivitesi belirlenemedi. 43'nolu molekülünün en yüksek doz olan 80 µg/mL'de en yüksek mikrobiyal aktivite gösterdiği belirlendi (Çizelge 5.1.) (Şekil 5.4,5.5.5.6).

Çizelge 5.1.43'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktivitelerine ait zonların çapları.

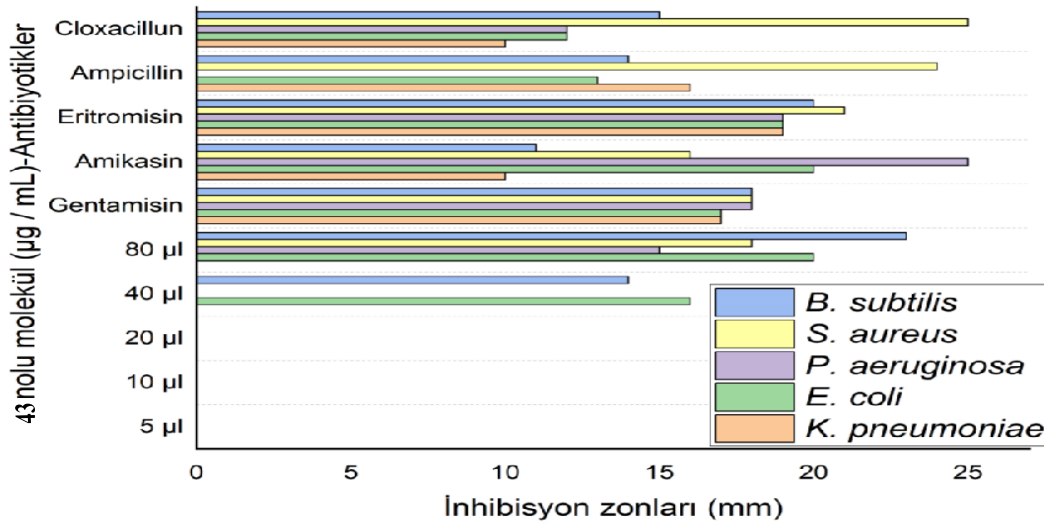
Bakteriler ve Maddeler	Minimum İnhibisyon Zon (mm)				
		Gram negatif bakteri			Gram pozitif bakteri
43'nolu Maddesi	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Esheria coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
1.Doz (mg/mL)-5µl	-	-	-	-	-
2.Doz (mg/mL)-10µl	-	-	-	-	-
3.Doz (mg/mL)-20µl	-	-	-	-	-
4.Doz (mg/mL)-40µl	20mm	18mm	-	-	15mm
5. Doz (mg/mL)-80µl	24mm	25mm	-	13mm	24mm



Şekil 5.4. Antibiyotik disklerin Gr pozitif ve Gr negatif mikroorganizmalarına karşı gösterdiği antimikrobiyal aktivitesine ait zon alanlarının boyutlarının grafiksel gösterimi.



Şekil 5.5.43'nolu molekülünün K.Peumoniae mikroorganizmasına karşı verdiği antimikrobiyal aktiviteye ait zonların grafiksel gösterimi.



Şekil 5.6. 43'nolu molekülünün mikroorganizmalara karşı verdiği antimikrobiyal aktiviteye ait zonların grafiksel gösterimi.

Tez kapsamında yapılan diğer bir uygulama çalışması vücudumuzda önemli bir nörotransmitter olan dopamin molekülüne spesifik bir sensörün geliştirilmesi olmuştur. Bu çalışma için 39 ve 40 nolu nano malzemeler kullanıldı. Sensör çalışmaları kapsamında Nernst diyagramına dayanan EIS (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi) çalışması, kovalent bağlanma ile bağlanan karbon nanotüp yüzeyindeki boramidik asit modifikasyonunun çözeltideki dopamin molekülünü algıladığını ve arayüzler arasında elektron transfer kinetiğini artırdığını gösterdi. Bu çalışmada, literatürde bilinmeyen ilk defa bu tez kapsamında elde edilen nano boramidik asit yapıları sentezlenmiş ve bu yapının dopamine için iyi ve seçici bir yapı olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu tür nano malzemenin uygun ve ucuz reaktifler kullanılarak yapılması endüstriyel bir uygulamanın da ortaya çıkabileceğini düşündürmektedir. Zira literatürde var olan nano boronik asit yapıları neredeyse bütün örneklerde kenetlenme reaksiyonu üzerinden pahalı metal tuzları ile elde edilmektedir. Kare dalga voltomogramı ile düşük konsantrasyonlarda dopaminin elektrokimyasal karakterizasyonu ve voltametrik olarak belirlenmesi için, çok duvarlı karbon nanotüpler, 40 / GC elektrot kullanılarak camsı bir karbon elektrota başarıyla uygulandığı. Tez kapsamında sentezlenen nano boramidik asitin gerçek numune çalışmasında idrar örneğindeki dopamini belirlemek için analitik yöntem uygulandı. Belirleme sınırı literatürde nano bor türevleri arasındaki en iyi değer olan 5,1 nM olarak hesaplandı.

Diğer taraftan interferans çalışması için dopamine ve askorbik asitin bulunduğu aynı çözeltide de nano boramidik asit ile modifiye edilmiş sensörün farklı pikler verdiği ve bu durumda dopamine için seçici bir sensor olduğu da gösterilmiş oldu. Tasarlanan sensör, bor atomunun kovalent olarak -NH grubuna bağlı olduğu boramidik asitle işlevselleştirilmiş karbon nanotüplerin ilk örneğini temsil etmesinden ötürü önem taşımaktadır. Belirlediğimiz algılama değeri (LOD), diğer fenilboronik asit bağlı karbon nanotüp çalışmalarına göre çok daha iyi bir değere sahiptir. Nitrojen atomunun bor atomunun elektronik yapısını değiştirebileceğini ve böylelikle (B-OH) bağının daha kolay ayrılmasına katkıda bulunarak boronik asit türevlerinden türetilen sensörlere daha duyarlı hale getirebileceğini tahmin ediyoruz. Dahası ve en önemlisi -NH grubu, katalizör kararlılığını ve herhangi bir solüsyondaki hayati moleküllerin daha hassas tespiti gibi daha fazla uygulama alanı için tasarlanmış bir nano yapıyı olumlu yönde etkileyebilecek hidrojen bağı verici ve reseptör özelliklerine sahip olabileceği ön görülmektedir.

Bu tez kapsamında literatürde yer almayan nano boramidik asit türevlerinin sentezi ve önemli iki uygulamasının detaylı olarak çalışılması sonucunda nano malzeme alanine önemli katkılar sağlandığı düşünülmektedir. Elde edilecek bilgilerin daha ileri araştırmalara ve hatta uygun ve önemli endüstriyel uygulamalara da kapı aralayacağı ön görülmektedir.



KAYNAKLAR

- Abrahamson, J., Wiles, P. G., & Rhoades, B. L. ,1999. Structure of carbon fibres found on carbon arc anodes. ***Carbon (New York, NY)***, **37** (11): 1873-1874.
- Acet, T., & Özcan, K. ,2018. Investigation of some biological activities of horsetail (equisetum arvense) plant used for medicinal purposes in Gümüşhane Province. ***Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology***, **5** (13): 1810-1814.
- Adibkia, K. H., Barzegar-Jalali, M., Nokhodchi, A., Siah Shadbad, M. R., Omid, Y. A., Javazadeh, Y., & Mohammadi, G. H. ,2009. A review on the methods of preparation of pharmaceutical nanoparticles. ***Pharmaceutical Sciences***, **15** (4): 303-314.
- Adibkia, K., Javazadeh, Y., Dastmalchi, S., Mohammadi, G., Niri, F. K., & Alaei-Beirami, M. ,2011. Naproxen-eudragit[®] RS100 nanoparticles: Preparation and physicochemical characterization. ***Colloids and Surfaces B: Biointerfaces***, **83** (1): 155-159.
- Adibkia, K., Omid, Y., Siah, M. R., Javazadeh, A. R., Barzegar-Jalali, M., Barar, J., ... & Nokhodchi, A. ,2007. Inhibition of endotoxin-induced uveitis by methylprednisolone acetate nanosuspension in rabbits. ***Journal of Ocular Pharmacology and Therapeutics***, **23** (5): 421-432.
- Ago, H., Kugler, T., Cacialli, F., Salaneck, W. R., Shaffer, M. S., Windle, A. H., & Friend, R. H. ,1999. Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes. ***The Journal of Physical Chemistry B***, **103** (38): 8116-8121.
- Ahmad, A., Zardini, H.Z., Shanbedi,M., Maghrebi,M., Baniadam, M., Tolueinia, B.,2012 Efficient method for functionalization of carbon nanotubes by lysine and improved antimicrobial activity and water-dispersion. ***Materials Letters*** **72** : 153–156.
- Ahn, S., Lee, I. H., Kang, S., Kim, D., Choi, M., Saw, P. E., ... & Jon, S. ,2014. Gold nanoparticles displaying tumor associated self antigens as a potential vaccine for cancer immunotherapy. ***Advanced healthcare materials***, **3** (8): 1194-1199.

- Ajayan, P. M., Ebbesen, T. W., Ichihashi, T., Iijima, S., Tanigaki, K., & Hiura, H. ,1993. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*, **362** (6420): 522-525.
- Akasaka, T., & Watari, F. ,2009. Capture of bacteria by flexible carbon nanotubes. *Acta biomaterialia*, **5** (2): 607-612.
- Akhavan, O., Abdolahad, M., Abdi, Y., & Mohajerzadeh, S. ,2011. Silver nanoparticles within vertically aligned multi-wall carbon nanotubes with open tips for antibacterial purposes. *Journal of Materials Chemistry*, **21** (2): 387-393.
- Akhavan, O., Azimirad, R., & Safa, S. ,2011. Functionalized carbon nanotubes in ZnO thin films for photoinactivation of bacteria. *Materials Chemistry And Physics*, **130** (1-2): 598-602.
- Allahverdiyev, A. M., Abamor, E. S., Bagirova, M., & Rafailovich, M. ,2011. Antimicrobial effects of TiO₂ and Ag₂O nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites. *Future Microbiology*, **6** (8): 933-940.
- Anar, M., Orhan, F., Alpsoy, L., Gulluce, M., Aslan, A., Agar, G., 2016. The antioxidant and antigenotoxic potential of methanol extract of *Cladonia foliacea* (Huds.) Willd, *Toxicology and Industrial Health*, **32** (4): 721-729.
- Anonimim, 2021. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database <http://srdata.nist.gov/xps/>. Erişim Tarihi: 21.04.2021
- Arias, L. R., & Yang, L. ,2009. Inactivation of bacterial pathogens by carbon nanotubes in suspensions. *Langmuir*, **25** (5): 3003-3012.
- Aslan, S., Deneufchatel, M., Hashmi, S., Li, N., Pfefferle, L. D., Elimelech, M., ... & Van Tassel, P. R. ,2012. Carbon nanotube-based antimicrobial biomaterials formed via layer-by-layer assembly with polypeptides. *Journal of colloid and interface science*, **388** (1): 268-273.
- Aslan, S., Määttä, J., Haznedaroglu, B. Z., Goodman, J. P., Pfefferle, L. D., Elimelech, M., ... & Van Tassel, P. R. ,2013. Carbon nanotube bundling: influence on layer-by-layer assembly and antimicrobial activity. *Soft Matter*, **9** (7): 2136-2144.
- Atta, N. F., & El-Kady, M. F. ,2009. Poly (3-methylthiophene)/palladium sub-micro-modified sensor electrode. Part II: Voltammetric and EIS studies, and analysis of catecholamine neurotransmitters, ascorbic acid and acetaminophen. *Talanta*, **79** (3): 639-647.

- Aydin, I., Akgun, H., & Pinar, P. T. ,2019. Analytical Determination of the Oxazolidinone Antibiotic Linezolid at a Pencil Graphite and Carbon Paste Electrodes. *ChemistrySelect*, **4** (34): 9966-9971.
- Azam, A., Ahmed, A. S., Oves, M., Khan, M. S., Habib, S. S., & Memic, A. ,2012. Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study. *International journal of nanomedicine*, **7**: 6003.
- Azizian, J., Hekmati, M., & Dadras, O. G. ,2014. Functionalization of carboxylated multiwall nanotubes with dapson derivatives and study of their antibacterial activities against E. coli and S. aureus. *Oriental Journal of Chemistry*, **30** (2): 667-673.
- Azizian, J., Tahermansouri, H., Biazar, E., Heidari, S., & Khoei, D. C. ,2010. Functionalization of carboxylated multiwall nanotubes with imidazole derivatives and their toxicity investigations. *International Journal of Nanomedicine*, **5**: 907.
- Bahr, J. L., & Tour, J. M. ,2002. Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, **12** (7): 1952-1958.
- Bahrami, K., Nazari, P., Nabavi, M., Golkar, M., Almasirad, A., & Shahverdi, A. R. ,2014. Hydroxyl capped silver-gold alloy nanoparticles: characterization and their combination effect with different antibiotics against Staphylococcus aureus. *Nanomedicine Journal*, **1** (3): 155-161.
- Bai, Y., Wang, C., Gao, J., Su, J., Ma, W., 2015. A study on dispersion and antibacterial activity of functionalizing multi-walled carbon nanotubes with mixed surfactant. *Surfactant Deterg.* **18** (6): 957–964.
- Balasubramanian, K., & Burghard, M. ,2005. *Chemically Functionalized Carbon Nanotubes*. *Small*, **1**(2): 180-192.
- Banu, H., Sethi, D. K., Edgar, A., Sheriff, A., Rayees, N., Renuka, N., ... & Vasanthakumar, G. ,2015. Doxorubicin loaded polymeric gold nanoparticles targeted to human folate receptor upon laser photothermal therapy potentiates chemotherapy in breast cancer cell lines. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **149**: 116-128.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. ,1980. *Electrochemical methods: fundamentals and applications (Vol. 2, p. 1)*. New York: wiley.

- Ben-Jonathan, N., & Hnasko, R. ,2001. Dopamine as a prolactin (PRL) inhibitor. *Endocrine reviews*, **22** (6): 724-763.
- Berber, İ. 2013. Sinop’da yetişen bazı bitkilerin metanolik ekstraktlarının antibakteriyal ve antifungal aktivitelerinin belirlenmesi. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, **3** (1): 10-16.
- Bergeret, C., Cousseau, J., Fernandez, V., Mevellec, J. Y., & Lefrant, S. ,2008. Spectroscopic evidence of carbon nanotubes’ metallic character loss induced by covalent functionalization via nitric acid purification. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (42): 16411-16416.
- Besinis, A., De Peralta, T., & Handy, R. D. ,2014. The antibacterial effects of silver, titanium dioxide and silica dioxide nanoparticles compared to the dental disinfectant chlorhexidine on Streptococcus mutans using a suite of bioassays. *Nanotoxicology*, **8** (1): 1-16.
- Bettinger, H. F., Kudin, K. N., & Scuseria, G. E. ,2001. Thermochemistry of fluorinated single wall carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, **123** (51): 12849-12856.
- Bond, A. M. ,1980. Modern polarographic methods in analytical chemistry (Vol. 4). *CRC Press*.
- Breyer, B., & Bauer, H. H. ,1963. *Alternating current polarography and tensammetry (No. 543.85). Interscience Publishers*.
- Bronikowski, M. J., Willis, P. A., Colbert, D. T., Smith, K. A., & Smalley, R. E. ,2001. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **19** (4): 1800-1805.
- Buzea, C., Pacheco, I. I., & Robbie, K. ,2007. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases*, **2**(4): MR17-MR71.
- Carlsson, A., Lindqvist, M., & Magnusson, T. O. R. ,1957. 3, 4-Dihydroxyphenylalanine and 5-hydroxytryptophan as reserpine antagonists. *Nature*, **180**(4596): 1200-1200.
- Cataldo, F., & Da Ros, T. (Eds.). ,2008. Medicinal chemistry and pharmacological potential of fullerenes and carbon nanotubes (Vol. 1). *Springer Science & Business Media*.

- Cermignani, W., Paulson, T. E., Onneby, C., & Pantano, C. G. ,1995. Synthesis and characterization of boron-doped carbons. **Carbon**, **33**(4): 367-374.
- Chaudhari, A. A., deb Nath, S., Kate, K., Dennis, V., Singh, S. R., Owen, D. R., ... & Pillai, S. R. ,2016. A novel covalent approach to bio-conjugate silver coated single walled carbon nanotubes with antimicrobial peptide. **Journal of nanobiotechnology**, **14**(1): 58.
- Chen, C. S., Chen, X. H., Xu, L. S., Yang, Z., & Li, W. H. ,2005. Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive. **Carbon**, **43**(8): 1660-1666.
- Chen, C. W., Chan, Y. C., Hsiao, M., & Liu, R. S. ,2016. Plasmon-enhanced photodynamic cancer therapy by upconversion nanoparticles conjugated with Au nanorods. **ACS applied materials & interfaces**, **8**(47): 32108-32119.
- Chen, G. X., & Shimizu, H. ,2008. Multiwalled carbon nanotubes grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and its dispersion in poly (L-lactide) matrix. **Polymer**, **49**(4): 943-951.
- Chen, H., Wang, B., Gao, D., Guan, M., Zheng, L., Ouyang, H., ... & Feng, W. ,2013. Broad- spectrum antibacterial activity of carbon nanotubes to human gut bacteria. **Small**, **9**(16): 2735-2746.
- Chen, Q., Xue, Y., & Sun, J. ,2013. Kupffer cell-mediated hepatic injury induced by silica nanoparticles in vitro and in vivo. **International journal of nanomedicine**, **8**: 1129.
- Chen, R. J., Zhang, Y., Wang, D., & Dai, H. ,2001. Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization. **Journal of the American Chemical Society**, **123**(16): 3838-3839.
- Chen, Y., Star, A., & Vidal, S. ,2013. Sweet carbon nanostructures: carbohydrate conjugates with carbon nanotubes and graphene and their applications. **Chemical Society Reviews**, **42**(11): 4532-4542.
- Cho, H. H., Wepasnick, K., Smith, B. A., Bangash, F. K., Fairbrother, D. H., & Ball, W. P. ,2010. Sorption of aqueous Zn [II] and Cd [II] by multiwall carbon nanotubes: the relative roles of oxygen-containing functional groups and graphenic carbon. **Langmuir**, **26**(2): 967-981.

- Chopra, N. G., Luyken, R. J., Cherrey, K., Crespi, V. H., Cohen, M. L., Louie, S. G., & Zettl, A. ,1995. Boron nitride nanotubes. **Science**, **269**(5226): 966-967.
- Chrzanowska, J., Hoffman, J., Małolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Kowalewski, T. A., Szymanski, Z., & Stobinski, L. ,2015. Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength. **physica status solidi (b)**, **252**(8): 1860-1867.
- Dai, K., Shi, L., Fang, J., & Zhang, Y. ,2007. Synthesis of silver nanoparticles on functional multi-walled carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering: A**, **465**(1-2): 283-286.
- Dalila, A. R., Suriani, A. B., Rosmi, M. S., Rosazley, R., Rosli, J., & Rusop, M. ,2014. Carbon nanotubes: A brief outlook on history, synthesis methods and various bio-hydrocarbon sources. **In Advanced Materials Research (Vol. 832, pp. 792-797). Trans Tech Publications Ltd.**
- Das, R., Ali, M. E., Hamid, S. B. A., Ramakrishna, S., & Chowdhury, Z. Z. ,2014. Carbon nanotube membranes for water purification: a bright future in water desalination. **Desalination**, **336**: 97-109.
- Datsyuk, V., Guerret-Piécourt, C., Dupin, J. C., Flahaut, E., Peigney, A., & Laurent, C. ,2004. **Double walled carbon nanotube/polymer composites via in-situ nitroxide mediated polymerisation of amphiphilic block copolymers.**
- Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., ... & Galiotis, C. ,2008. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, **46**(6): 833-840.
- Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., ... & Galiotis, C. ,2008. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, **46**(6): 833-840.
- Deepak, F. L., Vinod, C. P., Mukhopadhyay, K., Govindaraj, A., & Rao, C. N. R. ,2002. Boron nitride nanotubes and nanowires. **Chemical physics letters**, **353**(5-6): 345-352.
- Delahay, P. ,1965. Double layer and electrode kinetics. **John Wiley & Sons Inc.**
- Dementev, N., Feng, X., & Borguet, E. ,2009. Fluorescence labeling and quantification of oxygen-containing functionalities on the surface of single-walled carbon nanotubes. **Langmuir**, **25**(13): 7573-7577.

- Desimoni, E., Casella, G. I., Salvi, A. M., Cataldi, T. R. I., & Morone, A. ,1992. XPS investigation of ultra-high-vacuum storage effects on carbon fibre surfaces. **Carbon**, 30(4): 527-531.
- Dettlaff-Weglikowska, U., Benoit, J. M., Chiu, P. W., Graupner, R., Lebedkin, S., & Roth, S. ,2002. Chemical functionalization of single walled carbon nanotubes. **Current Applied Physics**, 2(6): 497-501.
- Dinç, B., 2019, *Fonksiyonel Hale Getirilmiş ve Protein Bağlanmış Karbon Nano Tüplerin Biyolojik Ortamda Araştırılması, (Doktora Tezi)*. İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dizaj, S. M., Mennati, A., Jafari, S., Khezri, K., & Adibkia, K. ,2015. Antimicrobial activity of carbon-based nanoparticles. **Advanced pharmaceutical bulletin**, 5(1): 19.
- Dong, L., Henderson, A., & Field, C. ,2012. Antimicrobial activity of single-walled carbon nanotubes suspended in different surfactants. **Journal of Nanotechnology**, 2012.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Eklund, P. C. ,1996. **Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications**. Elsevier.
- Duesberg, G. S., Blau, W. J., Byrne, H. J., Muster, J., Burghard, M., & Roth, S. ,1999. Experimental observation of individual single-wall nanotube species by Raman microscopy. **Chemical physics letters**, 310(1-2): 8-14.
- Dunitz, J. D., & Taylor, R. ,1997. Organic fluorine hardly ever accepts hydrogen bonds. **Chemistry–A European Journal**, 3(1): 89-98.
- Dursun, Z., & Gelmez, B. ,2010. Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid at Pt nanoparticles decorated multiwall carbon nanotubes modified GCE. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, 22(10): 1106-1114.
- Emami-Karvani, Z., & Chehrizi, P. ,2011. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle on gram-positive and gram-negative bacteria. **Afr J Microbiol Res**, 5(12): 1368-1373.
- Endo, M., Saito, R., Dresselhaus, M. S., & Dresselhaus, G. ,1997. From carbon fibers to nanotubes (pp. 35-110). **CRC Press**.

- Endo, M., Takeuchi, K., Igarashi, S., Kobori, K., Shiraishi, M., & Kroto, H. W. ,1993. production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **54**(12): 1841-1848.
- Engel, M., Hadar, Y., Belkin, S., Lu, X., Elimelech, M., & Chefetz, B. ,2018. Bacterial inactivation by a carbon nanotube–iron oxide nanocomposite: a mechanistic study using *E. coli* mutants. *Environmental science: nano*, **5**(2): 372-380.
- Ensafi, A. A., & Karimi-Maleh, H. ,2010. Modified multiwall carbon nanotubes paste electrode as a sensor for simultaneous determination of 6-thioguanine and folic acid using ferrocenedicarboxylic acid as a mediator. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **640**(1-2): 75-83.
- Ernst, W. A., Thoma-Uszynski, S., Teitelbaum, R., Ko, C., Hanson, D. A., Clayberger, C., ... & Modlin, R. L. ,2000. Granulysin, a T cell product, kills bacteria by altering membrane permeability. *The Journal of Immunology*, **165**(12): 7102-7108.
- Esteve, W., Budzinski, H., & Villenave, E. ,2004. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. *Part 1: PAHs adsorbed on 1–2 µm calibrated graphite particles. Atmospheric Environment*, **38**(35): 6063-6072.
- Fan, Y., Su, F., Li, K., Ke, C., & Yan, Y. ,2017. Carbon nanotube filled with magnetic iron oxide and modified with polyamidoamine dendrimers for immobilizing lipase toward application in biodiesel production. *Scientific reports*, **7**(1): 1-13.
- Feller, J. F., Linossier, I., & Grohens, Y. ,2002. Conductive polymer composites: comparative study of poly (ester)-short carbon fibres and poly (epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties. *Materials Letters*, **57**(1): 64-71.
- Feller, J. F., Linossier, I., & Levesque, G. ,2002. Conductive polymer composites (CPCs): comparison of electrical properties of poly (ethylene- co- ethyl acrylate)- carbon black with poly (butylene terephthalate)/poly (ethylene- co- ethyl acrylate)- carbon black. *Polymers for advanced technologies*, **13**(10- 12): 714-724.
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., & Orfao, J. J. M. ,1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *CARBON*, **37**(9): 1379-1389.

- Foo, M. E., Anbu, P., Gopinath, S. C., Lakshmipriya, T., Lee, C. G., Yun, H. S., ... & Yaakub, A. R. W. ,2018. Antimicrobial activity of functionalized single- walled carbon nanotube with herbal extract of Hemptedu bumi. *Surface and Interface Analysis*, **50**(3): 354-361.
- Gabriel, G., Sauthier, G., Fraxedas, J., Moreno-Manas, M., Martinez, M. T., Miravittles, C., & Casabo, J. ,2006. Preparation and characterisation of single-walled carbon nanotubes functionalised with amines. *Carbon*, **44**(10): 1891-1897.
- Gabrielli, C. ,1984. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. *Technical Report*, **15**.
- Ge, J. J., Zhang, D., Li, Q., Hou, H., Graham, M. J., Dai, L., ... & Cheng, S. Z. ,2005. Multiwalled carbon nanotubes with chemically grafted polyetherimides. *Journal of the American Chemical Society*, **127**(28): 9984-9985.
- Gojny, F. H., Nastalczyk, J., Roslaniec, Z., & Schulte, K. ,2003. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites. *Chemical physics letters*, **370**(5-6): 820-824.
- Government, U. S. ,2015. *National action plan for combating antibiotic-resistant bacteria*.
- Graham, D C. ,1947. *Chem. Rev.*, **41**: 441.
- Gromov, A., Dittmer, S., Svensson, J., Nerushev, O. A., Perez-García, S. A., Licea-Jiménez, L., ... & Campbell, E. E. ,2005. Covalent amino-functionalisation of single-wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, **15**(32): 3334-3339.
- Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. ,1995. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical physics letters*, **243**(1-2): 49-54.
- Gurunathan, S., Han, J. W., Dayem, A. A., Eppakayala, V., & Kim, J. H. ,2012. Oxidative stress-mediated antibacterial activity of graphene oxide and reduced graphene oxide in *Pseudomonas aeruginosa*. *International journal of nanomedicine*, **7**: 5901.
- Hajipour, M. J., Fromm, K. M., Ashkarran, A. A., de Aberasturi, D. J., de Larramendi, I. R., Rojo, T., ... & Mahmoudi, M. ,2012. Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in biotechnology*, **30**(10): 499-511.

- Halamová, D., Badaničová, M., Zelenák, V., Gondová, T., & Vainio, U. ,2010. Naproxen drug delivery using periodic mesoporous silica SBA-15. *Applied Surface Science*, **256**(22): 6489-6494.
- Hattori, Y., Noguchi, N., Okino, F., Touhara, H., Nakahigashi, Y., Utsumi, S., ... & Kaneko, K. ,2007. Defluorination-enhanced hydrogen adsorptivity of activated carbon fibers. *Carbon*, **45**(7): 1391-1395.
- Hauser, A. R., Mecsas, J., & Moir, D. T. ,2016. Beyond antibiotics: new therapeutic approaches for bacterial infections. *Clinical Infectious Diseases*, **63**(1): 89-95.
- Hayashi, T., Terrones, M., Scheu, C., Kim, Y. A., Rühle, M., Nakajima, T., & Endo, M.,2002. NanoTeflons: structure and EELS characterization of fluorinated carbon nanotubes and nanofibers. *Nano Letters*, **2**(5): 491-496.
- Hayden, H., Gun'ko, Y. K., & Perova, T. S. ,2007. Chemical modification of multi-walled carbon nanotubes using a tetrazine derivative. *Chemical physics letters*, **435**(1-3): 84-89.
- Heidari, S., Manayi, A., Saeidnia, S., Mighani, H., Esfahani, H. R. M., Gohari, A. R., & Setzer, W. N. ,2018. Chemical constituents of cymbocarpum erythraeum (dc.) boiss., and evaluation of its anti-helicobacter pylori activity. *The Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, **15**(1): 103-106.
- Hendrickson, D. N., Hollander, J. M., & Jolly, W. L. ,1969. Nitrogen ls electron binding energies. Correlations with molecular orbital calculated nitrogen charges. *Inorganic Chemistry*, **8**(12): 2642-2647.
- Hirsch, A., Vostrowsky, O. ,2007. *Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications*.
- Hou, P. X., Bai, S., Yang, Q. H., Liu, C., & Cheng, H. M. ,2002. Multi-step purification of carbon nanotubes. *Carbon*, **40**(1): 81-85.
- Hu, H., Zhang, T., Yuan, S., & Tang, S. ,2017. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with phenylenediamine for enhanced CO₂ adsorption. *Adsorption*, **23**(1): 73-85.
- Iijima, S. ,1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, **354**(6348): 56-58.
- Iijima, S. ,1991. *Nature (London) Phys. Sci*, **354**: 56.
- Iijima, S., Ichihashi, T. ,1993. Nature 363 603 Bethune DS, Kiang CH, deVries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J and Beyers R 1993. *Nature*, **363**: 605.

- Ilie, I., Ilie, R., Mocan, T., Tabaran, F., Iancu, C., & Mocan, L. (2013). Nicotinamide-functionalized multiwalled carbon nanotubes increase insulin production in pancreatic beta cells via MIF pathway. *International journal of nanomedicine*, **8**, 3345.
- İlçim, A., Dığrak, M., & Bağcı, E. ,1998. Bazı bitki ekstraktlarının antimikrobiyal etkilerinin araştırılması. *Turkish Journal of Biology*, **22**(1998): 119-125.
- Jain, S., Hirst, D. G., & O'sullivan, J. M. ,2012. Gold nanoparticles as novel agents for cancer therapy. *The British journal of radiology*, **85**(1010): 101-113.
- Jansen, R. J. J., & Van Bakkum, H. ,1995. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon*, **33**(8): 1021-1027.
- Ji, H., Sun, H., & Qu, X. ,2016. Antibacterial applications of graphene-based nanomaterials: recent achievements and challenges. *Advanced drug delivery reviews*, **105**: 176-189.
- Ji, H.; Sun, H.; Qu, X. Antibacterial applications of graphene-based nanomaterials: Recent achievements and challenges. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**;**105**, 176–189.
- Jiang, Y., Huo, S., Mizuhara, T., Das, R., Lee, Y. W., Hou, S., ... & Rotello, V. M. ,2015. The interplay of size and surface functionality on the cellular uptake of sub-10 nm gold nanoparticles. *Acs Nano*, **9**(10): 9986-9993.
- Jung, M. J., Jeong, E., & Lee, Y. S. ,2015. The surface chemical properties of multi-walled carbon nanotubes modified by thermal fluorination for electric double-layer capacitor. *Applied Surface Science*, **347**: 250-257.
- Jurewicz, K., Babel, K., Pietrzak, R., Delpeux, S., & Wachowska, H. ,2006. Capacitance properties of multi-walled carbon nanotubes modified by activation and ammoxidation. *Carbon*, **44**(12): 2368-2375.
- Kang S, Pinault M, Pfefferle LD, Elimelech M. Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity. *Langmuir* **2007**; **23**(17):8670-3.
- Kang, S., Herzberg, M., Rodrigues, D. F., & Elimelech, M. ,2008. Antibacterial effects of carbon nanotubes: size does matter!. *Langmuir*, **24**(13): 6409-6413.
- Kang, S., Herzberg, M., Rodrigues, D. F., & Elimelech, M. ,2008. Antibacterial effects of carbon nanotubes: size does matter!. *Langmuir*, **24**(13): 6409-6413.

- Kang, S., Mauter, M. S., & Elimelech, M. ,2008. Physicochemical determinants of multiwalled carbon nanotube bacterial cytotoxicity. *Environmental science & technology*, **42**(19): 7528-7534.
- Kang, S., Pinault, M., Pfefferle, L. D., & Elimelech, M. ,2007. Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity. *Langmuir*, **23**(17): 8670-8673.
- Kannan, R. R., Jerley, A. J. A., Ranjani, M., & Prakash, V. S. G. ,2011. Antimicrobiasilver nanoparticle induces organ deformities in the developing Zebrafish (Danio rerio) embryos. *Journal of Biomedical Science and Engineering*, **4**(04): 248.
- Kassem, A., Ayoub, G. M., & Malaeb, L. ,2019. Antibacterial activity of chitosan nanocomposites and carbon nanotubes: a review. *Science of the total environment*, **668**: 566-576.
- Katz, E., & Willner, I. ,2004. Biomolecule- functionalized carbon nanotubes: applications in nanobioelectronics. *ChemPhysChem*, **5**(8): 1084-1104.
- Kaya, B. ,2016. Alchemilla cimilensis' in Farklı Polaritedeki Ekstraktlarının Antioksidan Ve Antimikrobiyal Etkinliklerinin Belirlenmesi. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*.
- Keithley, R. B., & Wightman, R. M. ,2011. Assessing principal component regression prediction of neurochemicals detected with fast-scan cyclic voltammetry. *ACS chemical neuroscience*, **2**(9): 514-525.
- Kelly, K. F., Chiang, I. W., Mickelson, E. T., Hauge, R. H., Margrave, J. L., Wang, X., ... & Halas, N. J. ,1999. Insight into the mechanism of sidewall functionalization of single-walled nanotubes: an STM study. *Chemical physics letters*, **313**(3-4): 445-450.
- Khabashesku, V. N. ,2005. Functionalization of Carbon Nanomaterials for Bio-Medical Applications, in *'Extending the Life Span'*, eds. K. Sames, S. Sethe, and A.Stolzing.
- Khabashesku, V. N., & Pulikkathara, M. X. ,2006. Chemical modification of carbon nanotubes. *Mendeleev Communications*, **16**(2): 61-66.
- Khabashesku, V. N., Billups, W. E., & Margrave, J. L. ,2002. Fluorination of single-wall carbon nanotubes and subsequent derivatization reactions. *Accounts of chemical research*, **35**(12): 1087-1095.

- Khabashesku, V. N., Margrave, J. L., & Barrera, E. V. ,2005. Functionalized carbon nanotubes and nanodiamonds for engineering and biomedical applications. ***Diamond and Related Materials***, **14**(3-7): 859-866.
- Khabashesku, V. N., Margrave, J. L., & Barrera, E. V. ,2005. Functionalized carbon nanotubes and nanodiamonds for engineering and biomedical applications. ***Diamond and Related Materials***, **14**(3-7): 859-866.
- Khabashesku, V. N., Margrave, J. L., & Nalwa, H. S. ,2004. ***Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*** (Editörler: HS Nalwa, Stevenson Ranch), CA: American Scientific Publ, 849.
- Kholmanov, I. N., Stoller, M. D., Edgeworth, J., Lee, W. H., Li, H., Lee, J., ... & Barrick, J. E. ,2012. Nanostructured hybrid transparent conductive films with antibacterial properties. ***ACS nano***, **6**(6): 5157-5163.
- Knözinger, H., & Weitkamp, J. ,1997. ***Handbook of Heterogeneous Catalysis: Volume 3***.
- Kong, H., Gao, C., & Yan, D. ,2004. ***Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes by in situ atom transfer radical polymerization***. Journal of the American Chemical Society, **126**(2): 412-413.
- Kouklin, N., Tzolov, M., Straus, D., Yin, A., & Xu, J. M. ,2004. Infrared absorption properties of carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition. ***Applied Physics Letters***, **85**(19): 4463-4465.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. ,1985. C60: Buckminsterfullerene. ***nature***, **318**(6042): 162-163.
- Kudin, K. N., Bettinger, H. F., & Scuseria, G. E. ,2001. Fluorinated single-wall carbon nanotubes. ***Physical Review B***, **63**(4): 045413.
- Langley, L. A., Villanueva, D. E., & Fairbrother, D. H. ,2006. Quantification of surface oxides on carbonaceous materials. ***Chemistry of Materials***, **18**(1): 169-178.
- Lee, G. W., Kim, J., Yoon, J., Bae, J. S., Shin, B. C., Kim, I. S., ... & Ree, M. ,2008. Structural characterization of carboxylated multi-walled carbon nanotubes. ***Thin Solid Films***, **516**(17): 5781-5784.
- Lee, S. M., & Lee, Y. H. ,2000. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes. ***Applied Physics Letters***, **76**(20): 2877-2879.

- Lei, W., Zhang, H., Wu, Y., Zhang, B., Liu, D., Qin, S., ... & Chen, Y. ,2014. Oxygen-doped boron nitride nanosheets with excellent performance in hydrogen storage. *Nano Energy*, **6**: 219-224.
- Li, M., Boggs, M., Beebe, T. P., & Huang, C. P. ,2008. Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound. *Carbon*, **46**(3): 466-475.
- Li, Q., Zhang, J., Yan, H., He, M., & Liu, Z. ,2004. Thionine-mediated chemistry of carbon nanotubes. *Carbon*, **42**(2): 287-291.
- Li, Z., Biris, A. S., Dervishi, E., Saini, V., Xu, Y., Biris, A. R., & Lupu, D. ,2007. Influence of impurities on the x-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectra of single-wall carbon nanotubes. *The Journal of chemical physics*, **127**(15): 154713.
- Liang, F., Sadana, A. K., Peera, A., Chattopadhyay, J., Gu, Z., Hauge, R. H., & Billups, W. E. ,2004. A convenient route to functionalized carbon nanotubes. *Nano Letters*, **4**(7): 1257-1260.
- Ling, X. L., Wei, Y. Z., Zou, L. M., & Xu, S. ,2013. Preparation and characterization of hydroxylated multi-walled carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **421**: 9-15.
- Lisdat, F., & Schäfer, D. ,2008. The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. *Analytical and bioanalytical chemistry*, **391**(5): 1555.
- Liu, J., Rinzler, A. G., Dai, H., Hafner, J. H., Bradley, R. K., Boul, P. J., ... & Rodriguez-Macias, F. ,1998. Fullerene pipes. *Science*, **280**(5367): 1253-1256.
- Liu, L., & Ye, Z. ,2009. Effects of modified multi-walled carbon nanotubes on the curing behavior and thermal stability of boron phenolic resin. *Polymer Degradation and Stability*, **94**(11): 1972-1978.
- Liu, L., & Ye, Z. ,2009. Effects of modified multi-walled carbon nanotubes on the curing behavior and thermal stability of boron phenolic resin. *Polymer Degradation and Stability*, **94**(11): 1972-1978.
- Liu, S., Ng, A. K., Xu, R., Wei, J., Tan, C. M., Yang, Y., & Chen, Y. ,2010. Antibacterial action of dispersed single-walled carbon nanotubes on Escherichia coli and Bacillus subtilis investigated by atomic force microscopy. *Nanoscale*, **2**(12): 2744-2750.

- Liu, S., Wei, L., Hao, L., Fang, N., Chang, M. W., Xu, R., ... & Chen, Y. ,2009. Sharper and faster “nano darts” kill more bacteria: a study of antibacterial activity of individually dispersed pristine single-walled carbon nanotube. *ACS nano*, **3**(12): 3891-3902.
- Liu, Y. X., Du, Z. J., Li, Y., Zhang, C., Li, C. J., Yang, X. P., & Li, H. Q. ,2006. Surface covalent encapsulation of multiwalled carbon nanotubes with poly (acryloyl chloride) grafted poly (ethylene glycol). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **44**(23): 6880-6887.
- Liu, Z., Shen, Z., Zhu, T., Hou, S., Ying, L., Shi, Z., & Gu, Z. ,2000. Organizing single-walled carbon nanotubes on gold using a wet chemical self-assembling technique. *Langmuir*, **16**(8): 3569-3573.
- Loh, J. Y., & Kherani, N. P. ,2019. X-ray Photospectroscopy and Electronic Studies of Reactor Parameters on Photocatalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide by Defect-Laden Indium Oxide Hydroxide Nanorods. *Molecules*, **24**(21): 3818.
- M. X. Pulikkathara and V. N. Khabashesku, *Abstracts of the Rice Quantum Institute 19th Annual Summer Research Colloquium, 2005, p. 8.*
- Ma, P. C., Mo, S. Y., Tang, B. Z., & Kim, J. K. ,2010. Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. *Carbon*, **48**(6): 1824-1834.
- Macdonald, D. D. ,2006. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, **51**(8-9): 1376-1388.
- Macdonald, D. D., & McKubre, M. C. ,1982. Impedance measurements in electrochemical systems. *In Modern aspects of electrochemistry* (pp. 61-150). Springer, Boston, MA.
- MacDonald, D. D., & Roberts, B. ,1978. A potentiostatic transient study of the passivation of carbon steel in 1 M NaOH. *Electrochimica Acta*, **23**(6): 557-564.
- MacDonald, J. R. ,1987. Impedance Spectroscopy--Emphasizing Solid Materials and Systems. *Wiley-Interscience, John Wiley and Sons,, 1-346.*
- Manke, A., Wang, L., & Rojanasakul, Y. ,2013. Mechanisms of nanoparticle-induced oxidative stress and toxicity. *BioMed research international*, **2013**.

- Marambio-Jones, C., & Hoek, E. M. ,2010. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research*, **12**(5): 1531-1551.
- Martinez, M. T., Callejas, M. A., Benito, A. M., Cochet, M., Seeger, T., Anson, A., ... & Maser, W. K. ,2003. Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments. *Nanotechnology*, **14**(7): 691.
- Masheter, A. T., Xiao, L., Wildgoose, G. G., Crossley, A., Jones, J. H., & Compton, R. G. ,2007. Voltammetric and X-ray photoelectron spectroscopic fingerprinting of carboxylic acid groups on the surface of carbon nanotubes via derivatisation with aryl nitro labels. *Journal of Materials Chemistry*, **17**(33): 3515-3524.
- Mawhinney, D. B., Naumenko, V., Kuznetsova, A., Yates, J. T., Liu, J., & Smalley, R. E. ,2000. Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K. *Journal of the American Chemical Society*, **122**(10): 2383-2384.
- Meldrum, B. J., & Rochester, C. H. ,1990. In situ infrared study of the surface oxidation of activated carbon in oxygen and carbon dioxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **86**(5): 861-865.
- Mickelson, E. T., Huffman, C. B., Rinzler, A. G., Smalley, R. E., Hauge, R. H., & Margrave, J. L. ,1998. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, **296**(1-2): 188-194.
- Mocan L, Ilie I, Tabaran FA, Dana B, Zaharie F, Zdrehus C, Puia C, Munteanu V, Pop T, Mosteanu O, Marcel T, Iancu C ,2013. Surface plasmon resonance-induced photoactivation of gold nanoparticles as mitochondria-targeted therapeutic agents for pancreatic cancer. *Expert Opin Ther Targets* **17**:1–11
- Mocan, L., Ilie, I., Matea, C., Tabaran, F., Kalman, E., Iancu, C., & Mocan, T. ,2014. Surface plasmon resonance-induced photoactivation of gold nanoparticles as bactericidal agents against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *International journal of nanomedicine*, **9**: 1453.
- Mocan, L., Matea, C., Tabaran, F. A., Mosteanu, O., Pop, T., Mocan, T., & Iancu, C. ,2015. Photothermal treatment of liver cancer with albumin-conjugated gold nanoparticles initiates Golgi Apparatus–ER dysfunction and caspase-3 apoptotic

- pathway activation by selective targeting of Gp60 receptor. *International journal of nanomedicine*, **10**: 5435.
- Mocan, T., Matea, C. T., Cojocaru, I., Ilie, I., Tabaran, F. A., Zaharie, F., ... & Mocan, L. ,2014. Photothermal treatment of human pancreatic cancer using PEGylated multi-walled carbon nanotubes induces apoptosis by triggering mitochondrial membrane depolarization mechanism. *Journal of Cancer*, **5**(8): 679.
- Mocan, T., Matea, C., Tabaran, F., Iancu, C., Orasan, R., & Mocan, L. ,2015. In vitro administration of gold nanoparticles functionalized with MUC-1 protein fragment generates anticancer vaccine response via macrophage activation and polarization mechanism. *Journal of Cancer*, **6**(6): 583.
- Mohammadi, G., Nokhodchi, A., Barzegar-Jalali, M., Lotfipour, F., Adibkia, K., Ehyaei, N., & Valizadeh, H. (2011). Physicochemical and anti-bacterial performance characterization of clarithromycin nanoparticles as colloidal drug delivery system. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **88**(1), 39-44.
- Mohan, R., Shanmugharaj, A. M., & Sung Hun, R. (2011). An efficient growth of silver and copper nanoparticles on multiwalled carbon nanotube with enhanced antimicrobial activity. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **96**(1), 119-126.
- Mohan, R., Shanmugharaj, A. M., & Sung Hun, R. (2011). An efficient growth of silver and copper nanoparticles on multiwalled carbon nanotube with enhanced antimicrobial activity. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **96**(1), 119-126.
- Mohilner, D. M. (1966). *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 1, Bard. AJ, Ed., NY: Dekker, 241.
- Mondal, K. C., Strydom, A. M., Erasmus, R. M., Keartland, J. M., & Coville, N. J. (2008). Physical properties of CVD boron-doped multiwalled carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, **111**(2-3), 386-390.
- Moon, J. M., Thapliyal, N., Hussain, K. K., Goyal, R. N., & Shim, Y. B. (2018). Conducting polymer-based electrochemical biosensors for neurotransmitters:A review. *Biosensors and Bioelectronics*, **102**, 540-552.
- Moravsky, A. P., Wexler, E. M., & Loufty, R. O. (2004). *Carbon Nanotubes: Science and Applications* (ed: M Meyyappan). Boca Raton, FL: CRC.

- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1992). ***Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Edited by J. Chastain)***. J., Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA.
- Murray, A. R., Kisin, E. R., Tkach, A. V., Yanamala, N., Mercer, R., Young, S. H., ... & Shvedova, A. A. (2012). Factoring-in agglomeration of carbon nanotubes and nanofibers for better prediction of their toxicity versus asbestos. ***Particle and fibre toxicology*, 9(1), 10.**
- Murugan, E., & Vimala, G. ,2011. Effective functionalization of multiwalled carbon nanotube with amphiphilic poly (propyleneimine) dendrimer carrying silver nanoparticles for better dispersability and antimicrobial activity. ***Journal of colloid and interface science*, 357(2): 354-365.**
- Nasrı, A., 2015. ***Conductive Polyamide /Carbon Black, Carbon Fiber And Carbon Nanotubes Composites For Electrostatic Painting*** (Y.Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Nefedov, V. I., & Salyn, Y. V. ,1980. ', IB Baranovskii, and AG Maiorova. ***Zh. Neorg. Khim*, 25(1): 216.**
- Ngo, C. L., Le, Q. T., Ngo, T. T., Nguyen, D. N., & Vu, M. T. ,2013. Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds. ***Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4(3): 035017.**
- Nikolaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, F., Colbert, D. T., Smith, K. A., & Smalley, R. E. ,1999. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. ***Chemical physics letters*, 313(1-2): 91-97.**
- Niu, A., Han, Y., Wu, J., Yu, N., & Xu, Q. ,2010. Synthesis of one-dimensional carbon nanomaterials wrapped by silver nanoparticles and their antibacterial behavior. ***The Journal of Physical Chemistry C*, 114(29): 12728-12735.**
- O'Connell, M. J., Boul, P., Ericson, L. M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., ... & Smalley, R. E. ,2001. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. ***Chemical physics letters*, 342(3-4): 265-271.**
- O'Connell, M. J., Boul, P., Ericson, L. M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., ... & Smalley, R. E. ,2001. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. ***Chemical physics letters*, 342(3-4): 265-271.**

- Oki, A., Adams, L., & Luo, Z. ,2008. Solvothermal synthesis of carbon nanotube-B₂O₃ nanocomposite using tributyl borate as boron oxide source. *Inorganic Chemistry Communications*, **11**(3): 275-278.
- Okpalugo, T. I. T., Papakonstantinou, P., Murphy, H., McLaughlin, J., & Brown, N. M. D. ,2005. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. *Carbon*, **43**(1): 153-161.
- Onbaşılı, D., Altuner, E. M., & Çelik, G. Y. ,2011. Mniun marginatum özütlerinin antimikrobiyal aktivitesi. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, **11**(2): 205-208.
- Onbaşılı, D., Altuner, E.M., Çelik, G.Y. 2011. Mniun marginatum Özütlerinin antimikrobiyal aktivitesi, *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, **11** (2): 205-208.
- Osswald, S., Havel, M., & Gogotsi, Y. ,2007. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, **38**(6): 728-736.
- Ozensoy, E., Peden, C. H., & Szanyi, J. ,2006. Low temperature H₂O and NO₂ coadsorption on θ -Al₂O₃/NiAl (100) ultrathin films. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**(15): 8025-8034.
- Pacurari, M., Qian, Y., Fu, W., Schwegler-Berry, D., Ding, M., Castranova, V., & Guo, N. L. ,2012. Cell permeability, migration, and reactive oxygen species induced by multiwalled carbon nanotubes in human microvascular endothelial cells. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, **75**(2): 112-128.
- Pal, S., Tak, Y. K., & Song, J. M. ,2007. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli. *Appl. Environ. Microbiol.*, **73**(6): 1712-1720.
- Pantarotto, D., Partidos, C. D., Hoebeke, J., Brown, F., Kramer, E. D., Briand, J. P., ... & Bianco, A. ,2003. Immunization with peptide-functionalized carbon nanotubes enhances virus-specific neutralizing antibody responses. *Chemistry & biology*, **10**(10): 961-966.

- Park, J. B., Choi, G. S., Cho, Y. S., Hong, S. Y., Kim, D., Choi, S. Y., ... & Cho, K. I. ,2002. Characterization of Fe-catalyzed carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, **244**(2): 211-217.
- Parsons, R. ,1954. Equilibrium properties of electrified interfaces. *In Modern aspects of electrochemistry (Vol. 1, pp. 103-179)*. Butterworths London.
- Pekker, S., Salvetat, J. P., Jakab, E., Bonard, J. M., & Forro, L. ,2001. Hydrogenation of carbon nanotubes and graphite in liquid ammonia. *The journal of physical chemistry B*, **105**(33): 7938-7943.
- Pelaz, B., del Pino, P., Maffre, P., Hartmann, R., Gallego, M., Rivera-Fernandez, S., ... & Parak, W. J. ,2015. Surface functionalization of nanoparticles with polyethylene glycol: effects on protein adsorption and cellular uptake. *ACS nano*, **9**(7): 6996-7008.
- Peng, H., Alemany, L. B., Margrave, J. L., & Khabashesku, V. N. ,2003. Sidewall carboxylic acid functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, **125**(49): 15174-15182.
- Peng, Q., Li, Y., He, X., Lv, H., Hu, P., Shang, Y., ... & Du, S. ,2013. Interfacial enhancement of carbon fiber composites by poly (amido amine) functionalization. *Composites science and technology*, **74**: 37-42.
- Petravic, M., Peter, R., Kavre, I., Li, L. H., Chen, Y., Fan, L. J., & Yang, Y. W. ,2010. Decoration of nitrogen vacancies by oxygen atoms in boron nitride nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**(47): 15349-15353.
- Pinar, P. T., Yardım, Y., & Şentürk, Z. ,2018. Electrochemical oxidation of ranitidine at poly (dopamine) modified carbon paste electrode: Its voltammetric determination in pharmaceutical and biological samples based on the enhancement effect of anionic surfactant. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **273**: 1463-1473.
- Pinar, P. T., Yardım, Y., & Şentürk, Z. ,2020. Simple and sensitive electrochemical determination of higenamine in dietary supplements using a disposable pencil graphite electrode. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, **1-7**.
- Postole, G., Caldararu, M., Ionescu, N. I., Bonnetot, B., Auroux, A., & Guimon, C. ,2005. Boron nitride: A high potential support for combustion catalysts. *Thermochimica acta*, **434**(1-2): 150-157.

- Povstugar, V. I., Mikhailova, S. S., & Shakov, A. A. ,2000. Chemical derivatization techniques in the determination of functional groups by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Analytical Chemistry*, 55(5): 405-416.
- Qin, L. C., Zhao, X., Hirahara, K., Miyamoto, Y., Ando, Y., & Iijima, S. ,2000. The smallest carbon nanotube. *Nature*, 408(6808): 50-50.
- Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Khalili, S., Mollahosseini, A., Zirepour, A., & Rajaeian, B. ,2012. Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane. *Desalination*, 286: 99-107.
- Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Khalili, S., Mollahosseini, A., Zirepour, A., & Rajaeian, B. ,2012. Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane. *Desalination*, 286: 99-107.
- Raj, V., Vijayan, A. N., & Joseph, K. ,2015. Cysteine capped gold nanoparticles for naked eye detection of E. coli bacteria in UTI patients. *Sensing and bio-sensing research*, 5: 33-36.
- Rangel-Vega, A., Bernstein, L. R., Mandujano Tinoco, E. A., García-Contreras, S. J., & García-Contreras, R. ,2015. Drug repurposing as an alternative for the treatment of recalcitrant bacterial infections. *Frontiers in microbiology*, 6: 282.
- Rao, A. M., Chen, J., Richter, E., Schlecht, U., Eklund, P. C., Haddon, R. C., ... & Tomanek, D. ,2001. Effect of van der Waals interactions on the Raman modes in single walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 86(17): 3895.
- Ravishankar Rai V, Jamuna Bai A. Nanoparticles and their potential application as antimicrobials. A Méndez-Vilas A, editor. *Mysore: Formatex; 2011*.
- Raymundo-Pinero, E., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Find, J., Wild, U., & Schlögl, R. ,2002. Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin. *Carbon*, 40(4): 597-608.
- Rengan, A. K., Bukhari, A. B., Pradhan, A., Malhotra, R., Banerjee, R., Srivastava, R., & De, A. ,2015. In vivo analysis of biodegradable liposome gold nanoparticles as efficient agents for photothermal therapy of cancer. *Nano letters*, 15(2): 842-848.

- Rinzler, A. G., Liu, J., Dai, H., Nikolaev, P., Huffman, C. B., Rodriguez-Macias, F. J., ... & Lee, R. S. ,1998. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **67**(1).
- Roberts, J. G., & Sombers, L. A. 2018. Fast-scan cyclic voltammetry: chemical sensing in the brain and beyond. *Analytical chemistry*, **90**(1): 490-504.
- Roberts, J. G., Moody, B. P., McCarty, G. S., & Sombers, L. A. ,2010. Specific oxygen-containing functional groups on the carbon surface underlie an enhanced sensitivity to dopamine at electrochemically pretreated carbon fiber microelectrodes. *Langmuir*, **26**(11): 9116-9122.
- Rodriguez, N. M., Anderson, P. E., Wootsch, A., Wild, U., Schlögl, R., & Paál, Z. ,2001. XPS, EM, and catalytic studies of the accumulation of carbon on Pt black. *Journal of Catalysis*, **197**(2): 365-377.
- Rosca, I. D., Watari, F., Uo, M., & Akasaka, T. ,2005. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon*, **43**(15): 3124-3131.
- Ryge, T. S., & Hansen, P. R. ,2005. Novel lysine- peptoid hybrids with antibacterial properties. *Journal of peptide science: an official publication of the EuropeanPeptide Society*, **11**(11): 727-734.
- Salam, M. A., & Burk, R. ,2017. Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes modified with octadecylamine and polyethylene glycol. *Arabian Journal of Chemistry*, **10**: S921-S927.
- Salam, M. A., Obaid, A. Y., El-Shishtawy, R. M., & Mohamed, S. A. ,2017. Synthesis of nanocomposites of polypyrrole/carbon nanotubes/silver nano particles and their application in water disinfection. *RSC advances*, **7**(27): 16878-16884.
- Sami, S., & Rahimpour, E. ,2015. Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes by 1-Amino-2-Naphthol-4-Sulfonic Acid and Study of Their Antimicrobial Activity Against The Gram-negative and Gram-positive Bacterias. *Oriental Journal of Chemistry*, **31**(4): 2195-2200.
- Sami, S., & Rahimpour, E. ,2015. Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes by 1-Amino-2-Naphthol-4-Sulfonic Acid and Study of Their Antimicrobial Activity Against The Gram-negative and Gram-positive Bacterias. *Oriental Journal of Chemistry*, **31**(4): 2195-2200.

- Sano, M., Kamino, A., Okamura, J., & Shinkai, S. 2001. Ring closure of carbon nanotubes. *Science*, **293**(5533): 1299-1301.
- Savage, T., Bhattacharya, S., Sadanadan, B., Gaillard, J., Tritt, T. M., Sun, Y. P., ... & Ajayan, P. M. ,2003. Photoinduced oxidation of carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **15**(35): 5915.
- Sepunaru, L., Tschulik, K., Batchelor-McAuley, C., Gavish, R., & Compton, R. G. ,2015. Electrochemical detection of single E. coli bacteria labeled with silver nanoparticles. *Biomaterials science*, **3**(6): 816-820.
- Serpi, M., OZDEMİR, Z., & Salman, Y. ,2012. Bazı Bitki Ekstrelerinin *Propionibacterium acnes* üzerine antibakteriyel etkilerinin araştırılması. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, **15**(1): 7-12.
- Sharma, R., Sharma, A. K., & Sharma, V. ,2015. Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge and chemical vapor deposition method with analysis of its morphology, dispersion and functionalization characteristics. *Cogent Engineering*, **2**(1): 1094017.
- Shashikumara, J. K., Swamy, B. K., & Madhuchandra, H. D. ,2020. Poly (amido black) modified carbon paste electrode sensor for dopamine in the presence of uric acid. *Materials Science for Energy Technologies*, **3**: 390-396.
- Shen, J., Huang, W., Wu, L., Hu, Y., & Ye, M. ,2007. Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, **464**(1-2): 151-156.
- Shen, J., Huang, W., Wu, L., Hu, Y., & Ye, M. ,2007. Thermo-physical properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **38**(5): 1331-1336.
- Sheng, Z. H., Gao, H. L., Bao, W. J., Wang, F. B., & Xia, X. H. ,2012. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, **22**(2): 390-395.
- Shvedova, A. A., Pietroiusti, A., Fadeel, B., & Kagan, V. E. ,2012. Mechanisms of carbon nanotube-induced toxicity: focus on oxidative stress. *Toxicology and applied pharmacology*, **261**(2): 121-133.

- Silva, W. M., Ribeiro, H., Seara, L. M., Calado, H. D., Ferlauto, A. S., Paniago, R. M., ... & Silva, G. G. ,2012. Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(6): 1078-1086.
- Sluyters-Rehbach, M., & Sluyters, J. H. ,1970. *Electroanalytical Chemistry* (Editör:AJ Bard), **Vol. 4**.
- Smith, B., Wepasnick, K., Schrote, K. E., Bertele, A. R., Ball, W. P., O'Melia, C., & Fairbrother, D. H. ,2009. Colloidal properties of aqueous suspensions of acid-treated, multi-walled carbon nanotubes. *Environmental science & technology*, 43(3): 819-825.
- Smith, B., Wepasnick, K., Schrote, K. E., Cho, H. H., Ball, W. P., & Fairbrother, D. H. ,2009. Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: A structure– property relationship. *Langmuir*, 25(17): 9767-9776.
- Smith, D. ,1966. *AC Polarography and Related Techniques. Theory and Practice. Electroanalytical chemistry*.
- Smith, D. E. ,1966. *Electroanalytical chemistry'*, vol. 1,(Editör:AJ Bard).
- Smith, D. E. ,1971. Computers in Chemical Instrumentation: Application of On- Line Digital Computers to Chemical Instrumentation. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2: 248.
- Smith, D. E. ,1976. The acquisition of electrochemical response spectra by on-line fast fourier transform. Data processing in electrochemistry. *Analytical Chemistry*, 48(2): 221A-240.
- Sokolov, V. I., & Stankevich, I. V. ,1993. The fullerenes—new allotropic forms of carbon: molecular and electronic structure, and chemical properties. *Russian Chemical Reviews*, 62(5): 419.
- Sombra, L., Moliner- Martínez, Y., Cárdenas, S., & Valcárcel, M. ,2008. Carboxylic multi- walled carbon nanotubes as immobilized stationary phase in capillary electrochromatography. *Electrophoresis*, 29(18): 3850-3857.
- Song, C., Pehrsson, P. E., & Zhao, W. ,2005. Recoverable solution reaction of HiPco carbon nanotubes with hydrogen peroxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(46): 21634-21639.
- Song, Z., Sheng, G., Cui, Y., Li, M., Song, Z., Ding, C., & Luo, X. ,2019. Low fouling electrochemical sensing in complex biological media by using the ionic liquid-

- doped conducting polymer PEDOT: application to voltammetric determination of dopamine. **Microchimica Acta**, **186**(4): 1-9.
- Star, A., Stoddart, J. F., Steuerman, D., Diehl, M., Boukai, A., Wong, E. W., ... & Heath, J. R. ,2001. Preparation and properties of polymer- wrapped single- walled carbon nanotubes. **Angewandte Chemie International Edition**, **40**(9): 1721-1725.
- Stevens, J. L., Huang, A. Y., Peng, H., Chiang, I. W., Khabashesku, V. N., & Margrave, J. L. ,2003. Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines. **Nano Letters**, **3**(3): 331-336.
- Stevens, J. L., Kini, U. V., Huang, A. Y., Chiang, I. W., Derrien, G. A., Khabashesku, V. N., & Margrave, J. L. ,2003. Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through CN bond forming substitution reactions of fluoronanotubes. **Nano Tech**, **3**: 169-172.
- Su, F., Lu, C., Cnen, W., Bai, H., & Hwang, J. F. ,2009. Capture of CO₂ from flue gas via multiwalled carbon nanotubes. **Science of the total environment**, **407**(8): 3017-3023.
- Sugime, H., Noda, S., Maruyama, S., & Yamaguchi, Y. ,2009. Multiple “optimum” conditions for Co–Mo catalyzed growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube forests. **Carbon**, **47**(1): 234-241.
- Sun, Y. P., Fu, K., Lin, Y., & Huang, W. ,2002. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. **Accounts of chemical research**, **35**(12): 1096-1104.
- Tavana, T., Khalilzadeh, M. A., Karimi-Maleh, H., Ensafi, A. A., Beitollahi, H., & Zareyee, D. ,2012. Sensitive voltammetric determination of epinephrine in the presence of acetaminophen at a novel ionic liquid modified carbon nanotubes paste electrode. **Journal of Molecular Liquids**, **168**: 69-74.
- Tavana, T., Khalilzadeh, M. A., Karimi-Maleh, H., Ensafi, A. A., Beitollahi, H., & Zareyee, D. ,2012. Sensitive voltammetric determination of epinephrine in the presence of acetaminophen at a novel ionic liquid modified carbon nanotubes paste electrode. **Journal of Molecular Liquids**, **168**: 69-74.
- Tekeli, Y. ,2008. Konya bölgesindeki bazı Centaurea türlerinin bazı kimyasal ve biyolojik özelliklerinin belirlenmesi (Doctoral dissertation, **Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**).

- Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., ... & Colbert, D. T. ,1996. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. **Science**, **273**(5274): 483-487.
- Thomas, B. J., Shaffer, M. S., & Boccaccini, A. R. ,2009. Sol–gel route to carbon nanotube borosilicate glass composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, **40**(6-7): 837-845.
- Tiwari, P. M., Vig, K., Dennis, V. A., & Singh, S. R. ,2011. Functionalized gold nanoparticles and their biomedical applications. **Nanomaterials**, **1**(1): 31-63.
- Tsang, S. C., Harris, P. J. F., & Green, M. L. H. ,1993. Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide. **Nature**, **362**(6420): 520-522.
- Tsierkezos, N. G., Ritter, U., Thaha, Y. N., Downing, C., Szroeder, P., & Scharff, P. ,2016. Multi-walled carbon nanotubes doped with boron as an electrode material for electrochemical studies on dopamine, uric acid, and ascorbic acid. **Microchimica Acta**, **183**(1): 35-47.
- Turunc, E., Gumus, I., & Arslan, H. ,2020. Redox active Co (II) complex modified carbon paste electrode for the determination of dopamine. **Materials Chemistry and Physics**, **243**: 122597.
- Usman, M. S., El Zowalaty, M. E., Shameli, K., Zainuddin, N., Salama, M., & Ibrahim, N. A. ,2013. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles. **International journal of nanomedicine**, **8**: 4467.
- Vaizogullar, H. E. ,2016. *Bazı yağlı tohumlu bitkilerde gama radyasyonun (CS137) M1 generasyonlarında oluşturduğu modifikasyonların fizyolojik özellikleri ile yağ verimine etkisinin belirlenmesi ve antimikrobiyal aktivitelerinin araştırılması*. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- Vecitis, C. D., Zodrow, K. R., Kang, S., & Elimelech, M. ,2010. Electronic-structure-dependent bacterial cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes. **ACS nano**, **4**(9): 5471-5479.
- Vigolo, B., Penicaud, A., Coulon, C., Sauder, C., Pailler, R., Journet, C., ... & Poulin, P. ,2000. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. **Science**, **290**(5495): 1331-1334.

- Vione, D., Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Harrison, M. A., Olariu, R. I., & Arsene, C. ,2006. Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter. *Chemical Society Reviews*, **35**(5): 441-453.
- Vuković, G., Marinković, A., Obradović, M., Radmilović, V., Čolić, M., Aleksić, R., & Uskoković, P. S. ,2009. Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, **255**(18): 8067-8075.
- Wang, J. T., Chen, C., Wang, E., & Kawazoe, Y. ,2014. A new carbon allotrope with six-fold helical chains in all-sp² bonding networks. *Scientific reports*, **4**: 4339.
- Wang, J., Wu, X., Wang, C., Rong, Z., Ding, H., Li, H., ... & Wang, S. ,2016. Facile synthesis of Au-coated magnetic nanoparticles and their application in bacteria detection via a SERS method. *ACS applied materials & interfaces*, **8**(31): 19958-19967.
- Wang, N., Tang, Z. K., Li, G. D., & Chen, J. S. ,2000. Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays. *Nature*, **408**(6808): 50-51.
- Wang, P., Zhao, Y., Tian, Y., & Jiang, X. ,2016. Multiple strategies to activate gold nanoparticles as potent antibacterial agents. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **2**(12): 527-528.
- Wang, Z., Wang, Y., Huang, Y., Li, S., Feng, S., Xu, H., & Qiao, M. ,2010. Characterization and application of hydrophobin-dispersed multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, **48**(10): 2890-2898.
- Wepasnick, K. A., Smith, B. A., Bitter, J. L., & Fairbrother, D. H. ,2010. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. *Analytical and bioanalytical chemistry*, **396**(3): 1003-1014.
- Xia, W., Wang, Y., Bergsträßer, R., Kundu, S., & Muhler, M. ,2007. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption. *Applied surface science*, **254**(1): 247-250.
- Xiao, J. ,2007. *Study of factors affecting the synthesis of carbon nanotubes by spray pyrolysis. The University of Texas at El Paso.*

- Xu, Z. Q., Flavin, M. T., & Flavin, J. ,2014. Combating multidrug-resistant Gram-negative bacterial infections. *Expert opinion on investigational drugs*, **23**(2): 163-182.
- Yabe, Y., Ohtake, Y., Ishitobi, T., Show, Y., Izumi, T., & Yamauchi, H. ,2004. Synthesis of well-aligned carbon nanotubes by radio frequency plasma enhanced CVD method. *Diamond and Related Materials*, **13**(4-8): 1292-1295.
- Yan, L., Zhao, F., Li, S., Hu, Z., & Zhao, Y. ,2011. Low-toxic and safe nanomaterials by surface-chemical design, carbon nanotubes, fullerenes, metallofullerenes, and graphenes. *Nanoscale*, **3**(2): 362-382.
- Yan, L., Zhao, F., Li, S., Hu, Z., & Zhao, Y. ,2011. Low-toxic and safe nanomaterials by surface-chemical design, carbon nanotubes, fullerenes, metallofullerenes, and graphenes. *Nanoscale*, **3**(2): 362-382.
- Yang, C., Mamouni, J., Tang, Y., & Yang, L. ,2010. Antimicrobial activity of single-walled carbon nanotubes: length effect. *Langmuir*, **26**(20): 16013-16019.
- Yang, D. Q., & Sacher, E. ,2008. Strongly enhanced interaction between evaporated Pt nanoparticles and functionalized multiwalled carbon nanotubes via plasma surface modifications: Effects of physical and chemical defects. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**(11): 4075-4082.
- Yang, K., Gu, M., Guo, Y., Pan, X., & Mu, G. ,2009. Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon*, **47**(7): 1723-1737.
- Yang, L., Jiang, S., Zhao, Y., Zhu, L., Chen, S., Wang, X., ... & Hu, Z. ,2011. Boron-doped carbon nanotubes as metal- free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**(31): 7132-7135.
- Yang, Z., Chen, X., Nie, H., Zhang, K., Li, W., Yi, B., & Xu, L. ,2008. Direct synthesis of ultralong carbon nanotube bundles by spray pyrolysis and investigation of growth mechanism. *Nanotechnology*, **19**(8): 085606.
- Yeaman, M. R., & Yount, N. Y. ,2003. Mechanisms of antimicrobial peptide action and resistance. *Pharmacological reviews*, **55**(1): 27-55.
- Yu, A., 2008. *Processing and Applications of Carbon Based Nano-Materials, Ph.D. Thesis* (Doktora Tezi). University of California, Riverside, California, USA.

- Yu, H. R., Kim, J. G., Im, J. S., Bae, T. S., & Lee, Y. S. ,2012. Effects of oxyfluorination on a multi-walled carbon nanotube electrode for a high-performance glucose sensor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**(2): 674-679.
- Yuen, S. M., Ma, C. C. M., Lin, Y. Y., & Kuan, H. C. ,2007. Preparation, morphology and properties of acid and amine modified multiwalled carbon nanotube/polyimide composite. *Composites Science and Technology*, **67**(11-12): 2564-2573.
- Zardini, H. Z., Amiri, A., Shanbedi, M., Maghrebi, M., & Baniadam, M. ,2012. Enhanced antibacterial activity of amino acids-functionalized multi walled carbon nanotubes by a simple method. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **92**: 196-202.
- Zarei, M., Jamnejad, A., & Khajehali, E. ,2014. Antibacterial effect of silver nanoparticles against four foodborne pathogens. *Jundishapur Journal of Microbiology*, **7**(1).
- Zhang, L., Kiny, V. U., Peng, H., & Zhu, J.,2004. Lobo, FM Rui, JL Margrave, VN Khabashesku. *Chem. Mater*, **16**: 2055.
- Zhang, L., Zhang, J., Schmandt, N., Cratty, J., Khabashesku, V. N., Kelly, K. F., & Barron, A. R. ,2005. AFM and STM characterization of thiol and thiophene functionalized SWNTs: pitfalls in the use of chemical markers to determine the extent of sidewall functionalization in SWNTs. *Chemical communications*, **(43)**: 5429-5431.
- Zhang, N., Xie, J., & Varadan, V. K. ,2002. Functionalization of carbon nanotubes by potassium permanganate assisted with phase transfer catalyst. *Smart materials and structures*, **11**(6): 962.
- Zhang, Y. ,2008. *Physical properties investigation of nanostructured materials and their applications* (Editor: Y. Zhang). University of California, Santa Cruz.
- Zhang, Y., Shi, Z., Gu, Z., & Iijima, S. ,2000. Structure modification of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, **38**(15): 2055-2059.
- Zhao, Z., Yang, Z., Hu, Y., Li, J., & Fan, X. ,2013. Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups. *Applied surface science*, **276**: 476-481.

- Zhou, J., & Qi, X., 2011. Multi- walled carbon nanotubes/epsilon- polylysine nanocomposite with enhanced antibacterial activity. ***Letters in applied microbiology***, 52(1): 76-83.
- Zhou, W., Ooi, Y. H., Russo, R. A. A., Papanek, P., Luzzi, D. E., Fischer, J. E., ... & Smalley, R. E. ,2001. Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO. ***Chemical Physics Letters***, 350(1-2): 6-14.
- Zhu, H. W., Xu, C. L., Wu, D. H., Wei, B. Q., Vajtai, R., Ajayan, P. M. ,2002. Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands. ***Science***, 296(5569): 884-886.
- Zinjarde, S. S. ,2012. Bio-inspired nanomaterials and their applications as antimicrobial agents. ***Chronicles of Young Scientists***, 3(1): 74.
- Zschoerper, N. P., Katzenmaier, V., Vohrer, U., Haupt, M., Oehr, C., & Hirth, T. ,2009. Analytical investigation of the composition of plasma-induced functional groups on carbon nanotube sheets. ***Carbon***, 47(9): 2174-2185.

ÖZ GEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Van'da tamamladı. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2009 yılında Kimyager unvanıyla bölümden mezun oldu. 2014 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü'nde Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimini bitirdi. 2016 yılı Eylül ayında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü'nde Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora öğrenimine başladı. Halen aynı üniversitede ve aynı bilim dalında doktora öğrenimini sürdürmektedir. 2015 yılından itibaren Iğdır Üniversitesi ALUM'da (Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi) Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 24.10.2021

Tez Başlığı / Konusu:

Organik Moleküllerle Modifiye Edilen Karbon Nano Tüplerin Tasarımı, Eldesi, Karakterizasyonu Ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 190 sayfalık kısmına ilişkin, 24.10.2021 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından TURNİTİN intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 2 (İKİ) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Adı Soyadı: AYBEK YİĞİT

Öğrenci No: 169102032

Anabilim Dalı: KİMYA ANABİLİM DALI

Programı: Doktora

Statüsü: Y. Lisans ☐ Doktora ☒

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR