



**GRAFİT ESASLI KARBON NANOAKIŞKAN ELDESİ
VE ISI DEĞİŞTİRİCİ SİSTEMLERİNDE
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİLPERİ UYSAL

ESKİŞEHİR 2019

**GRAFİT ESASLI KARBON NANOAKIŞKAN ELDESİ
VE ISI DEĞİŞTİRİCİ SİSTEMLERİNDE
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

NİLPERİ UYSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Esin VAROL

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ocak 2019

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1708S478 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Nilperi UYSAL'ın "Grafit Esaslı Karbon Nanoakışkan Eldesi ve Isı Değiştirici Sistemlerinde Kullanımının Araştırılması" başlıklı tezi 08/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek, "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Unvanı - Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Esin VAROL
Üye : Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY
Üye : Doktor Öğretim Üyesi Yasemin ÇELİK

Prof. Dr. Ersin YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

ÖZET

GRAFİT ESASLI KARBON NANOAKIŞKAN ELDESİ VE ISI DEĞİŞTİRİCİ SİSTEMLERİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Nilperi UYSAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2019

Danışman: Doç. Dr. Esin VAROL

Nanoakışkanlar, geleneksel bir sıvıya yüksek ısı iletkenliğine sahip olan nanoparçacıkların eklenmesiyle elde edilen yeni tip ısı transfer akışkanlarıdır. Sıvıya nanopartiküllerin eklenmesi ile, nanopartiküllerin yüksek yüzey alanına bağlı olarak sıvının ısı kapasitesi artmakta ve ısı transferinde önemli bir iyileşmeye yol açmaktadır. Günümüzde ısıtma/soğutma sistemlerinde kullanılan akışkanlar içerisinde genellikle karbon nanoparçacıklar tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, ısı transfer akışkanı olarak kullanılmak üzere tek veya çok katmanlı grafen içeren karbon nanoakışkanların yüksek verim ile elde edilmesi ve bu akışkanların ısı değiştiricilerde ısı aktarım performansının artırılması amacıyla kullanılması hedeflenmiştir. Sıvı fazda eksfoliasyon ile tabakalara ayırma yönteminde, grafitte uygulanan ön işlem, kullanılan sürfaktan miktarı ve sonikasyon süresinin verime olan etkileri incelenmiş olup, kimyasal ve ısıl işlem ile genişletilmiş grafit:sodyum kolat oranı 5:1 olduğunda, 12 saat sonikasyon sonunda % 4,2 verime ulaşılmıştır. Durgun halde ısıl iletkenlikleri belirlenen akışkanlar, laboratuvar ölçekli çift borulu, zıt akışlı ısı değiştiricisinde sıcak akışkan olarak kullanılmış ve ısı aktarım performans testleri yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, karbon nanoakışkanların ısı değiştirici sistemlerinde alternatif akışkan olarak kullanılabileceği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Grafit, Karbon nanoakışkan, Eksfoliasyon, Isı değiştiricisi

ABSTRACT
INVESTIGATION OF GRAPHENE BASED CARBON NANOFLUIDS
AND THEIR USE IN HEAT EXCHANGER SYSTEMS

Nilperi UYSAL

Programme in Chemical Engineering

Eskişehir Technical University, Graduate School of Sciences, January 2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Esin VAROL

The nanofluids are the new type of heat transfer fluids that are made by adding nano particulates which have high thermal conductivity to a conventional fluid. Adding nanoparticles to the fluid leads to a significant improvement in heat transfer since the heat capacity of the fluid increases due to the high surface area of the nanoparticles. Among the nano-particulates, nano-carbons are usually preferred as the nanofluids in heating/cooling systems.

In this study, it is aimed to produce carbon nanofluid containing single or multilayer graphene with high efficiency and to increase the heat transfer performance of heat exchangers. For the liquid phase exfoliation method, the effects of pretreatment, the amount of the surfactant used and sonication time on the yield were investigated. When the chemical/heat-treated expanded graphite: sodium cholate ratio was 5:1, the yield was obtained as 4.2 % at 12 hours of sonication. Thermal conductivities of the nanofluid in stationary state was determined and these fluids were used as the hot fluid in laboratory-scale double-pipe, counter-flow heat exchanger and heat transfer performance tests were carried out. According to the results, it was found that carbon nanofluid could be used as alternative fluid in heat exchanger systems.

Keywords: Graphite, Carbon nanofluids, Exfoliation, Heat exchanger

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım boyunca danıŐmanlıđımı üstlenerek bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren, zamanını ve ilgisini benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL'a,

Tezimin deneysel kısımlarında; karakterizasyon aşamalarında yardımcı olan Dr. Öğretim Üyesi Yasemin ÇELİK'e, SEM görüntülerinin çekilmesinde emeği geçen Dr. Öğretim Üyesi Gamzenur ÖZSİN'e, ısı değiştiricisi performans testleri aşamasında yardımlarını gördüğüm Dr. Öğretim Üyesi Elif DEMİREL'e, deneysel çalıŐmalarım için gerekli ekipmanların kullanımında yardımcı olan Doç. Dr. Hande Çelebi'ye,

ÇalıŐmalarım sırasında destekleri ile her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım AraÇ. Gör. Handan KÜNKÇÜ'ye,

YaŐamım boyunca bana her konuda en büyük desteği veren, sevgisini ve ilgisini esirgemeyen aileme içtenlikle teşekkür ederim.

NİLPERİ UYSAL

Ocak -2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....
Nilperi UYSAL

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI	i
JURİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. KARBON.....	3
2.1. Karbon Allotropları.....	3
2.2. Grafen Nanoparçacık.....	6
2.3. Grafenin Özellikleri.....	8
2.3.1. Mekanik özellikleri.....	8
2.3.2. Elektriksel özellikleri.....	9
2.3.3. Optik özellikleri.....	10
2.3.4. Isıl özellikleri.....	10
2.4. Grafenin Uygulama Alanları.....	11
2.5. Grafen Üretim Yöntemleri.....	12
2.5.1. Aşağıdan yukarı üretim yöntemleri	13
2.5.2. Yukarıdan aşağı üretim yöntemleri.....	16
3. NANOAKIŞKANLAR.....	22
3.1. Nanoakışkan ve Üretim Yöntemleri	22
3.2. Nanoakışkan Türleri	23
3.3. Nanoakışkanların Isıl İletkenliğini Etkileyen Parametreler.....	24
3.3.1. Parçacık malzemesinin etkisi.....	24
3.3.2. Nanopartikülün miktarının etkisi.....	26

3.3.3. Parçacık boyutu etkisi.....	27
3.3.4. Sıcaklık etkisi.....	28
4. DENEYSEL ÇALIŞMA ve YÖNTEMLER.....	30
4.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler	30
4.2. Sıvı Fazda Katman Ayırma Yöntemi ile Karbon Nanoparçacıkların Üretimi.....	31
4.2.1. Sürfaktan oranı etkisinin incelenmesi.....	32
4.2.2. Sonikasyon süresinin etkisinin incelenmesi.....	32
4.2.3. Grafite uygulanan ön işlemlerin etkisinin incelenmesi.....	33
4.2.4. Grafen/Nanokarbon derişiminin belirlenmesi.....	34
4.2.5. Karbon nanoakışkanların ısı değiştiricisinde kullanımı.....	35
5. DENEYSEL SONUÇLAR	37
5.1. Çalışma Koşullarının Grafen Verimine Etkilerinin İncelenmesi.....	37
5.1.1. Sürfaktan oranı ve sonikasyon süresinin etkisi.....	37
5.1.2. Başlangıç malzemesinin üzerine etkisi	39
5.1.3. Grafite uygulanan ön işlemlerin etkisi.....	40
5.2. Karbon Nanoparçacık/Grafen Karakterizasyonu.....	42
5.2.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri	42
5.2.2. Parçacık boyut dağılım analizi	47
5.3. Karbon Nanoakışkanların Isı Değiştiricisinde Kullanımlarının Araştırılması.....	49
5.3.1. Karbon nanoakışkanların ısl iletkenliklerinin belirlenmesi.....	52
6. SONUÇLAR.....	54
KAYNAKÇA.....	57
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı karbon malzemeler ve grafenin Young modülü.....	9
Çizelge 2.2. Bazı karbon malzemeler ve grafenin termal iletkenlik değerleri.....	11
Çizelge 3.1. Nanoparçacık ve baz akışkanların ısıl iletkenlik değerleri	24
Çizelge 4.1. Deneysel çalışma koşulları.....	34
Çizelge 4.2. Isı değiştirici sisteminde uygulanan deneysel çalışmalar.....	35
Çizelge 4.3. Isı transfer hesaplamalarında kullanılan terimler ve birimleri.....	36
Çizelge 5.1. Çift borulu ısı değiştiricisi sıcak ve soğuk akışkanlar için sıcaklık farkı (ΔT , °C) ve aktarılan ısı (Q_a , W)	49
Çizelge 5.2. Karbon nanoakışkanların farklı sıcaklıklarda ısıl iletkenlik değerleri.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Karbonun Allotropları.....	4
Şekil 2.2. Kübik Elmas Yapısı.....	4
Şekil 2.3. Grafit Yapısı.....	5
Şekil 2.4. Fulleren (C ₆₀) yapısı.....	6
Şekil 2.5. Grafitin yapıtaşı olan grafen.....	6
Şekil 2.6. Grafenin ters örgüsü.....	7
Şekil 2.7. Grafen konusunda yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımları.....	8
Şekil 2.8. Zikzak ve armchair grafen yapıları.....	8
Şekil 2.9. Gerilme yükü altında zikzak ve armchair grafen yapıları.....	8
Şekil 2.10. Grafen Üretim Yöntemleri.....	13
Şekil 2.11. SiC üzerinde epitaksiyel büyütme yöntemi ile grafen eldesi	14
Şekil 2.12. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemi ile grafen eldesi.....	15
Şekil 2.13. Grafen oksit (GO) yapısı.....	19
Şekil 2.14. Grafen oksit (GO) üretim ve indirgenme süreci.....	20
Şekil 2.15. Kimyasal-termal şok ile grafen sentezi metodu.....	21
Şekil 3.1. Etilen glikol için parçacık malzemesinin ısı iletkenliğe etkisi.....	25
Şekil 3.2. Al ₂ O ₃ /su nanoakışkanı içerisinde Al ₂ O ₃ parçacık boyutunun ısı iletkenliğe etkisi	27
Şekil 3.3. TiO ₂ /su nanoakışkanda TiO ₂ parçacık boyutunun ısı iletkenliğe etkisi.....	28

Şekil 3.4. Al ₂ O ₃ /su ve CuO/su nanoakışkanları için sıcaklığın ısı iletkenliğe etkisi ...	29
Şekil 4.1. Sodyum Kolat (NaC) organik yapısı.....	30
Şekil 4.2. Grafen nanoparçacık ve karbon nanoakışkan üretim prosesi.....	31
Şekil 4.3. Genişletilebilir grafit mikrodalga fırın öncesi ve sonrası görüntüsü	33
Şekil 5.1. Soldan sağa sırası ile 1,3,7,11 ve 13 saat sonikasyon sonrası karbon nanoakışkan.....	37
Şekil 5.2. Doğal grafit kullanılarak elde edilen karbon nanoakışkan Derişim-Zaman eğrileri: sonikasyon süresine bağı olarak sürfaktan miktarının etkisinin incelenmesi.....	38
Şekil 5.3. Genişletilebilir grafit kullanılarak elde edilen karbon nanoakışkan Derişim-Zaman eğrileri: sonikasyon süresine bağı olarak sürfaktan miktarının etkisinin incelenmesi	38
Şekil 5.4. Uygun koşullarda elde edilen karbon nanoakışkanlar için Derişim-Zaman eğrileri: Başlangıç malzemesi etkisinin incelenmesi	39
Şekil 5.5. Uygun koşullarda elde edilen karbon nanoakışkanlar için Grafen verimi-Zaman eğrileri.....	39
Şekil 5.6. Mikrodalga fırında ısı işlem sonrası a-) Genişletilebilir b-) 1 Aşama Genişletilmiş c-) 2 Aşama Genişletilmiş Grafit görüntüleri.....	40
Şekil 5.7. Farklı grafit formlarından elde edilen karbon nanoakışkanlar için Derişim-Zaman eğrileri	41
Şekil 5.8. Farklı grafit formlarından elde edilen karbon nanoakışkanlar için verimi-zaman eğrileri.....	41
Şekil 5.9. Doğal grafit SEM görüntüleri (a-)500X b-)2500X c-)10000X yakınlaştırma).....	43

Şekil 5.10. Genişletilebilir grafit SEM görüntüleri (a-) 500X b-)2500X c-) 10000X yakınlaştırma)	44
Şekil 5.11. 1 aşama g. grafit SEM görüntüleri (a-) 78X b-)20000X c-)50000X yakınlaştırma).....	45
Şekil 5.12. 2 aşama g. grafit SEM görüntüleri (a-) 500X b-)2500X c-) 10000X yakınlaştırma)	46
Şekil 5.13. a-) Genişletilebilir b-) 1 aşama genişletilmiş c-) 2 aşama genişletilmiş grafit ile hazırlanan karbon nanoakışkanların parçacık boyut dağılım analizi.....	48
Şekil 5.14. Genişletilebilir grafitten elde edilen karbon nanoakışkanı için Qa-sıcaklık eğrisi.....	51
Şekil 5.15. 1 Aşama genişletilmiş grafitten elde edilen karbon nanoakışkan için Qa-sıcaklık eğrisi.....	51
Şekil 5.16. 2 Aşama genişletilmiş grafitten elde edilen karbon nanoakışkan için Qa-sıcaklık eğrisi	51
Şekil 5.17. Üç farklı karbon nanoakışkan için ısı değiştirici performansları	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
CMG	: Kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen
EG	: Genişletilmiş grafit
GICs	: Genişletilebilir grafit
GO	: Grafen oksit
GNPs	: Grafitik nanoyaprak
k_n	: Nanoakışkan ısı iletkenliği
k_b	: Baz akışkan ısı iletkenliği
PTFE	: Politetrafloroetilen
STCF	: Bilim ve Teknoloji Hizmetleri Konseyi

Simgeler

C	: Örnek konsantrasyonu
T1	: Sıcak akışkan giriş sıcaklığı
T2	: Sıcak akışkan çıkış sıcaklığı
T3	: Soğuk akışkan giriş sıcaklığı
T4	: Sıcak akışkan çıkış sıcaklığı
Qe	: Sıcak akışkan tarafından verilen ısı
Qa	: Soğuk akışkan tarafından alınan ısı
ΔT_h	: Sıcak akışkandaki sıcaklık düşüşü
ΔT_c	: Soğuk akışkandaki sıcaklık yükselmesi
ρ	: Yoğunluk
α	: Soğurma katsayısı
σ	: Sigma

1. GİRİŞ

Teknolojinin ilerlemesi ile bağlantılı olarak sanayideki gelişmeler pek çok sistemdeki ısının bir başka ortama taşınması veya bu ısının atılmasını gerektirmektedir. Elektronik cihazların soğutulması, otoyol ve köprülerde buzlanmanın önlenmesi, nükleer santrallerin soğutulması, bacalardaki atık ısının geri kazanılması gibi pek çok yerde ısının taşınmasına, bazı durumlarda da atık ısının geri kazanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak ısı enerjisinin bir ortamdan başka bir ortama aktarılmasında en önemli konu taşıma işleminin, en az güç harcanarak ve en verimli şekilde yapılmasıdır. Endüstrinin hemen hemen her alanında yer alan ısıtma veya soğutma sistemlerinde ısı transferini iyileştirmeye yönelik çalışmalar, performansa paralel artan soğutma ihtiyacının karşılanması açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu kapsamda literatürde ısı değiştiricilerinin veriminin artırılmasına yönelik birçok yöntem önerilmiştir. Bu yöntemler aktif ve pasif olmak üzere iki grup altında toplanabilir. Aktif metot olarak isimlendirilen yöntemde ısı değiştiricisinin tasarımında değişiklikler yapılarak, kanatçık eklenmesi gibi yöntemler ile ısı transfer yüzeyleri artırılmakta; ya da ısı değiştiricisinde kullanılan çalışma akışkanının akış hidrodinamiği değiştirilerek ısı aktarım hızı artırılmaya çalışılmaktadır. Buna karşın pasif olarak isimlendirilen yöntemde ise, çalışma akışkanı yüksek ısı özelliklerine sahip çalışma akışkanları ile değiştirilmektedir. Maliyet ve zaman göz önüne alındığında pasif yöntem aktif metoda göre daha avantajlıdır [1].

Isı değiştiricilerin ısı transferi performansı ve enerji verimliliğine etki eden en önemli parametrelerden biri ısı transferi akışkanının ısı iletkenliğidir. Günümüzde ısı değiştiricilerde yaygın olarak kullanılan su, mineral yağlar ve etilen glikol gibi geleneksel akışkanların ısı iletkenlikleri oldukça düşüktür. Bu yüzden temel akışkanın ısı geçiş performansını artırmak için katkı maddesi kullanmak ısı geçişini iyileştirmeye yönelik en sık uygulanan pasif yöntemlerden biridir [2]. 1881 yılında Maxwell'in teorik çalışması yayınlandığından bu yana, ısı iletkenliği baz akışkanlardan daha yüksek olan, metal veya metal olmayan katı parçacıkların baz akışkan içerisinde süspansiyon edilmesiyle yeni ısı transfer akışkanları elde edilebilmektedir. Ancak bu çalışmalar mikrometre veya milimetre boyutunda olan süspansiyonlara uygulanmıştır [3]. Bu çalışmalarda, kullanılan büyük boyutlu materyaller süspansiyonlarda; çabuk çökme,

düşük kararlılık, akış direnci, akış kanalında erozyon, tıkanma, kirlenme ve akışkan içerisinde basınç düşmesi gibi problemlerin ortaya çıkmasına neden olmuştur.

Günümüzde ileri fabrikasyon teknikleri sayesinde, ısı iletkenlikte kullanılacak olan materyaller nano boyutlarda üretilebilmektedir. Choi ve Eastman (1995), 100 nm çapından küçük parçacık içeren süspansiyonların, konvansiyonel olarak kullanılan yani mikro ve milimetre katı parçacık içeren süspansiyonlara göre farklı fiziksel özellik gösterdiğinden bahsetmiştir. Bu açıklamaya göre; geleneksel akışkanların yani su, etilen glikol ve makina yağının içerisine, termofiziksel özelliğın artırılması için 100 nm çapından daha küçük parçacık içeren süspansiyonların katılmasına nanoakışkan denilmektedir [4].

Nanoparçacıklar temel akışkanlar içerisinde çok az miktarda dahi olsalar nanoakışkanın termofiziksel özelliklerini oldukça iyileştirirler. Nanoakışkanın temel amacı mümkün olan en az derişimde nanoparçacıklar içerecek şekilde en yüksek ısı iletkenlik kapasitesine ulaşmaktır. Nanoparçacıklar moleküler yapısı sayesinde geleneksel karışımlara göre hem daha geniş alana temas ederler, hem de temel akışkanların içerisinde daha düzgün karışırlar. Teorik olarak ısı iletkenliğı yüksek olan nanoparçacıklar; metal olanlar; Cu, Al, Fe, Au, ve Ag, metal olmayanlar; Al₂O₃, CuO, Fe₃O₄, TiO₂ ve SiC ve karbon nanoparçacıklar; grafen, grafen oksit, karbon nanotüpler olarak temelde üç başlık altında toplanabilmektedir. Bu nanoparçacıklar arasında sahip olduğı geniş yüzey alanı ve yüksek ısı iletkenlik özellikleri ile en yüksek potansiyele sahip olanlar karbon nanoparçacıklardır [5].

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, soğutma sistemlerinde kullanılan ısı değıştiricilerinin performanslarını arttırmak amacı ile grafen nanoparçacıklar içeren nanoakışkanlar hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla, mümkün olabilecek en az maliyet ve en yüksek performanslı karbon nanoakışkanları hazırlayabilmek için öncelikle nanoparçacık üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılacak çok katmanlı grafenin ölçeklendirilebilir miktarlarda üretilebilmesini sağlayacak deney parametreleri belirlenmiş ve ardından bu parçacıkların katman sayılarının azaltılarak ısı özelliklerinin iyileştirilebilmesi için, kimyasal ve ısı ön işlemler ile üç farklı yapıda grafitten elde edilen karbon nanoakışkan hazırlanmıştır. Son olarak hazırlanan karbon nanoakışkanlar laboratuvar ölçekli çift borulu ısı değıştiricisi sistemi içerisinde test edilmiştir.

2. KARBON

Karbon yer kürede ve evrende en fazla bulunan elementlerden biridir. İnsan DNA'sından havadaki karbondioksite, topraktaki gübreden jet yakıtlarına kadar hemen hemen her yerde karbon elementine rastlanabilir.

Periyodik tabloda IV A grubunun ilk elementi olan karbon "C" simgesi ile gösterilir. Atomik ağırlığı 12,011 a.b'dir. Ametal bir elementtir. Dört değerlik elektronu olan karbonun toplam 6 elektronu vardır. Bu dört değerlik elektron, karbonun kovalent bağ yapmasını sağlar.

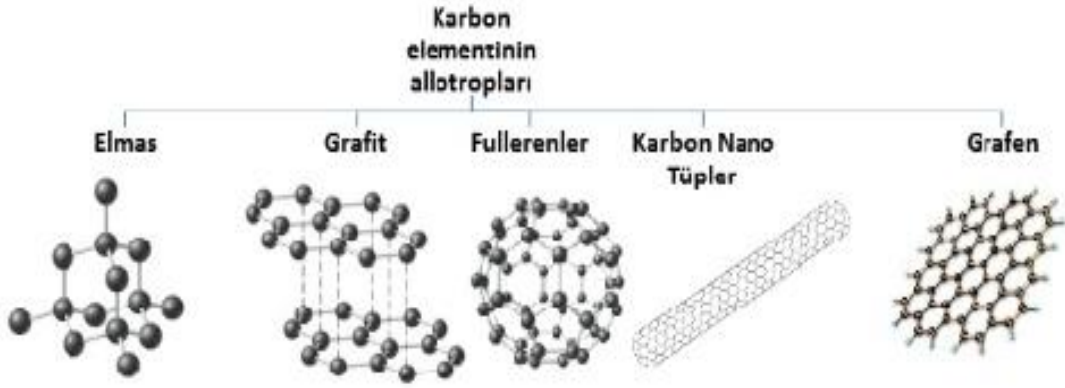
Karbonun elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir ve bilinen bir çok izotopu vardır. Bunlardan doğada en fazla bulunanlar ^{12}C , ^{13}C ve ^{14}C 'dür. ^{12}C ve ^{13}C kararlı haldedir. ^{14}C ise radyoaktif olup, kararlılığa çok yakındır. Yarı ömrü 5730 yıl civarındadır. Karbonun bu radyoaktif izotopu arkeolojik buluntuların ve jeolojik maddelerin yaşını belirlemede kullanılır [6].

Birçok organik ve anorganığın içerisinde bulunan karbon, içinde karbon atomu bulunan bileşikler ile bağ kurma konusunda duyarlıdır. Bu yüzden sayısız farklı formu vardır. Bunun en yaygın hali CO ve CO₂'de görülebilir. Karbon, bunun gibi daha birçok metal ve ametal ile farklı formlarda bağ kurar.

Karbonun yapısında bulunan 6 elektron hibritleşmeye bağlı olarak, farklı şekillerde bağlanabilir. Bu farklı bağlanma şekillerine allotrop denir. Bağlanma şekilleri fiziksel ve kimyasal özellikleri etkilediğinden allotroplar birbirinden farklı kimyasal ve fiziksel davranış sergiler. Karbonun hibritleşme tiplerine göre, grafit, elmas, fulleren, karbon nanotüp ve grafen olmak üzere 5 farklı allotropu vardır [7].

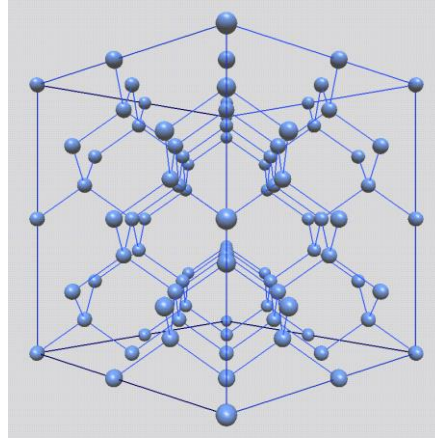
2.1. Karbonun Allotropları

Karbon elementi kimyasal bağlanma esnasında s ve p orbitalleri ile 3 farklı hibritleşme yapabilir. Bunlar sp, sp² ve sp³'tür. Değerlik elektron sayısı (en dış enerji seviyesinde bulunan elektron sayısı) 4 olan karbon elementinin elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. 2porbitallerinde bulunan iki elektron eşlenmemiş vaziyettedir. Eşlenmemiş elektronlar hibritleşerek karbonun farklı yapılarını ortaya çıkarır. Şekil 2.1'de karbon atomunun farklı hibritleşmeleri sonucu oluşan allotropları görülmektedir.



Şekil 2.1. Karbonun Allotropları [8]

sp^3 hibritleşmesinde karbon tetrahedral (dörtüzlü) geometrik yapıdadır. Karbon allotroplarından elmas bu hibritleşme türündedir. Elmas sp^3 hibritleşmesiyle şeffaf, sert ve kristal bir yapıdadır. Karbonlar birbirine eşit uzaklıktadır ve eş dörtgenler halinde bağlanmışlardır. Kübik elmasta C-C bağ uzunlukları 1.54 \AA ve yoğunluğu $3,51 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Elmas bilinen en sert maddedir ve termal iletkenliği çok yüksek olup yaklaşık 2200 W/m K 'dir. Bu özellikler elması kesim ve parlatma işlemlerinde kullanılan bir araç yapmaktadır [9]. Şekil 2.2'de elmasın yapısı gösterilmektedir.

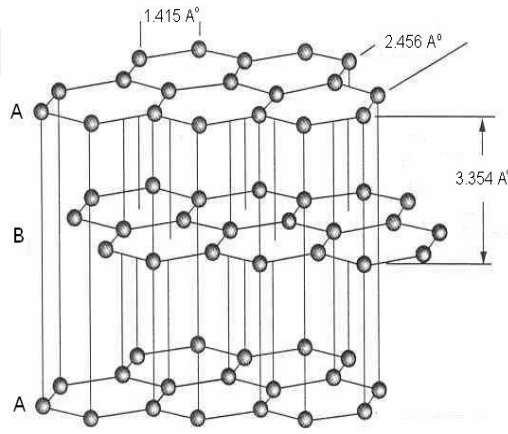


Şekil 2.2. Kübik Elmas Yapısı [7]

Karbonun diğer hibrit modeli ise sp^2 yapısıdır. Hibritleşmiş 2s ve 2p orbitallerinin yapısı üçgensel düzlem geometrisine sahiptir. sp^2 hibritleşme yapısına sahip karbon bileşiklerine grafit, grafen ve karbon nanotüpler örnek olarak verilebilir. Üçgensel düzlem geometrik yapı, karbon atomunun grafitte 3 komşu karbon atomuna sahip olduğunu açıklamaktadır.

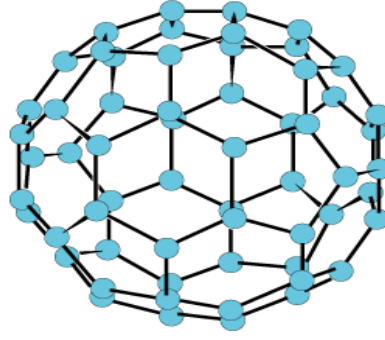
Grafit karbonun doğada en çok bulunan allotropudur. Grafitin yapısı elmasın aksine yüksek derecede anizotropiktir ve bu durum fiziksel özelliklerinin çok farklı olmasına sebep olmaktadır. Grafitin sıcaklığın yükseltilmesi ile mekanik özellikleri gelişir ve grafit bu özellikteki tek maddedir. Karbon atomlarının meydana getirdikleri düzlem içerisinde kovalent bağlar çok kuvvetlidir. Katmanlar arasında ise Van der Waals kuvvetleri etkili olup, bağlar zayıftır. Bu nedenle grafit elmasın aksine oldukça yumuşak bir malzemedir. Grafit tabakaları içerisinde C-C bağ uzunluğu 0,134 nm'dir. Elmasın güçlü C-C bağlarının aksine grafit Sigma (σ) ve Pi (π) bağları olmak üzere 2 tip bağa sahiptir. Grafitte atomlar düzgün altıgen kafesler oluşturarak üst üste katmanlar biçiminde tabakalı bir yapıyı oluşturacak şekilde dizilirler.

Hekzagonal yapıli ağ örgüsüne sahip olan grafitin teorik yoğunluğu $2,26 \text{ g/cm}^3$ olup, $3,354 \text{ \AA}$ mesafeli tabakaları ile iki boyutlu (2D) yapıdadır. Grafitin yapısındaki her bir atomun diğer üç karbon atomuyla bağ yaptığı petek görünümülü $1,42 \text{ \AA}$ kalınlığındaki tabakalar, grafen olarak adlandırılır (Şekil 2.3) [10].



Şekil 2.3. Grafit Yapısı [10]

Fullerenler, elmas ve grafitte göre daha yakın zamanda keşfedilmiş karbon formlarıdır. 'Buckyballs' olarak da bilinirler. Küre formunda 60 karbon atomundan oluşurlar. C_{60} molekülü, 1985 yılında H. Kroto tarafından bulunmuştur. Fullerenin hibritleşmesi genel olarak sp^2 olup, bağları π bağlarıdır. Kavislendiği bölgelerinde sp^3 hibritleşmesi ve C-C bağları arasında σ bağları görülmektedir [11]. Şekil 2.4'te fullerenin yapısı yer almaktadır.

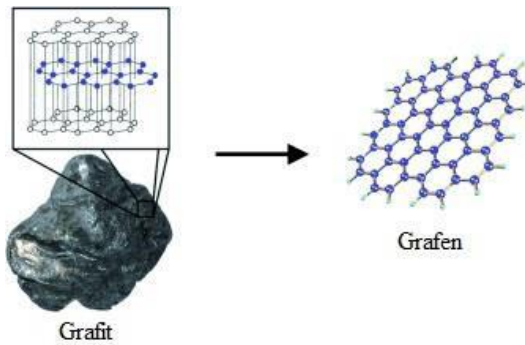


Şekil 2.4. Fulleren (C_{60}) yapısı [7]

2.2. Grafen Nanoparçacık

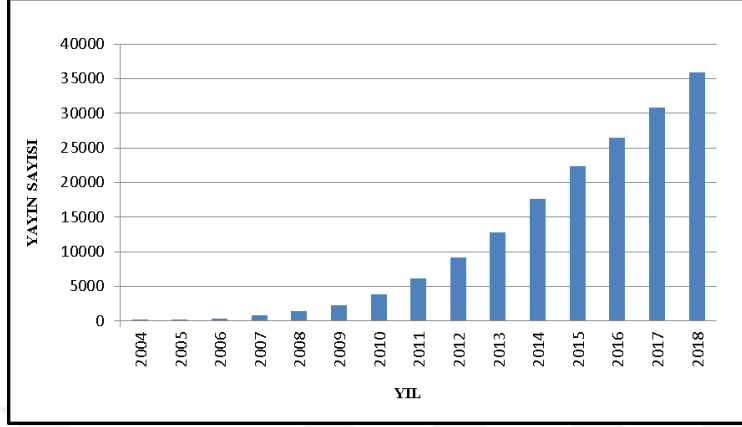
1980'lere kadar yalnızca grafit ve elmas ile tanımlanmakta olan karbon ailesi; fullerenler, karbon nanotüpler ve grafen gibi karbon allotroplarının keşfedilmesiyle genişlemiştir. Grafenin sentezlenmesi geç olsa da, elektronik özelliklerinin araştırılmaya başlanması 1946 yılına kadar uzanmaktadır. İlk grafen çalışmaları P.R. Wallace tarafından yapılmıştır. Wallace (1947) 'tek katmanlı yapı' dediği grafen çalışmasında, grafenin enerji-bant yapısını incelemiştir. Karbonun bu iki boyutlu atomik yapısına grafen adı 1960'da Hanns-Peter Boehm tarafından verilmiştir. Ancak grafen ilk olarak 2004 yılında Manchester üniversitesi'nden Novaselov ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Novaselov ve arkadaşlarının yayınladığı çalışmada tek tabakalı, iki tabakalı ve birkaç tabakalı olarak sentezlenen iki boyutlu malzeme grafen olarak adlandırılmıştır [12].

Grafen, doğada bilinen en yumuşak elementlerden biri olan grafitin yapıtaşısıdır (Şekil 2.5). Grafit grafen levhalarından oluşan tabakalı bir yapıdır. Grafitin aksine, grafenin yapısı bal peteği kristal yapısında yoğun bir şekilde paketlenmiş sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının tek atom kalınlığındaki tabakalarından oluşur [13].



Şekil 2.5. Grafitin yapıtaşısı olan grafen [13]

ilgi görmüştür. Şekil 2.7’de 2004 yılından bu yana uluslararası düzeyde ‘grafen’ üzerine yapılan bilimsel yayın sayısının yıllara göre dağılımı gösterilmiştir.

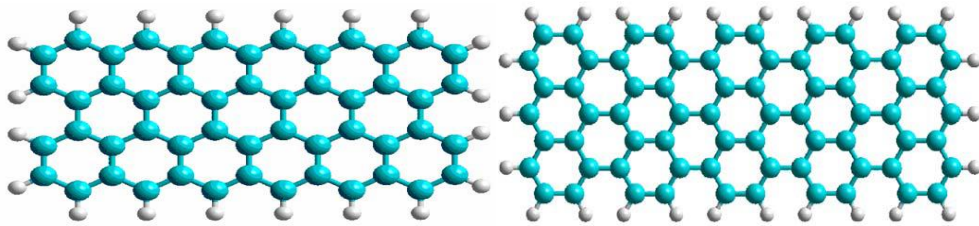


Şekil 2.7. Grafen konusunda yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımları

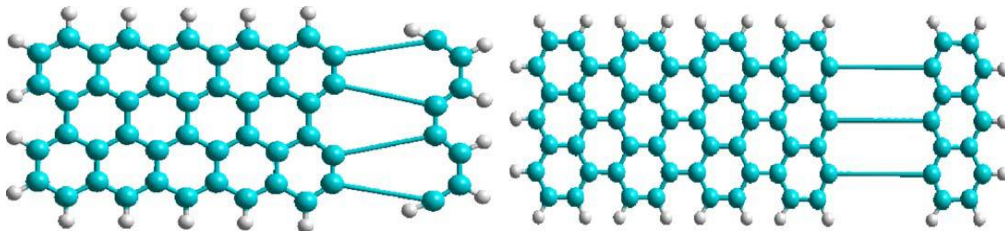
2.3. Grafenin Özellikleri

2.3.1. Mekanik Özellikleri

Grafende C-C bağları arasında kuvvetli kovalent bağlar olduğu için grafen olağanüstü mekanik özelliklere sahiptir. Bir malzemenin mekanik özelliklerini belirlemek için üç parametre gereklidir, Young modülü, Poisson oranı ve kayma modülü. Poisson oranı ve kayma modülü tek tabaka grafen üzerinde henüz deneysel olarak doğrulanamamış olmasına rağmen hesaplamalar ile sonuç elde edilmiştir.



Şekil 2.8. Zikzak ve armchair grafen yapıları [16]



Şekil 2.9. Gerilme yükü altında zikzak ve armchair grafen yapıları [16]

Gerinme ve gerilme arasındaki ilişki Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Eğrilerin eğimi grafen yapıların Young modülünü vermektedir. Tek tabakanın kalınlığı 0,335 nm alındığında, zikzag ve armchair grafenin Young modülleri sırası ile 0,6 TPa ve 1,1 TPa'dır. Sadece tek atom kalınlığına sahip olmasına rağmen, Grafen en yüksek Young modülüne sahip karbonlu malzemedir.[17].

Lawrence vd. (2008), atomik kuvvet mikroskobu kullanarak 5 tabakadan daha az grafen yığınının etkin yay sabitini ölçmüşler ve Young modülünü çıkarabilmişlerdir. Tek tabaka grafen için ise Young modülü 1500 GPa bulunmuştur. Geim'in çalışması esas alınarak Avrupa Topluluğunun oluşturduğu STCF (Bilim ve Teknoloji Hizmetleri Konseyi) tarafından grafen ve diğer farklı malzemeler için termal iletkenlik ve Young modülleri belirlenmiştir (Çizelge 2.1). Çizelgede, Young modülünün diğer malzemelere göre daha yüksek olduğu görülmektedir [17].

Çizelge 2.1. Bazı karbon malzemeler ve grafen Young modülü [18]

<u>Malzeme</u>	<u>Young Modülü (GPa)</u>
Grafen	1500
Elmas	1050 ~ 1200
Grafit	~1020
Karbon Nanotüp	~ 1000
Karbon nanofiber	~200
Karbon köpük	~7

2.3.2. Elektriksel özellikleri

Her ne kadar grafenin sentezlenebilmesi oldukça geç olsa da, grafenin elektronik özelliklerinin araştırılmaya başlanması 1946'lara kadar uzanmaktadır. İlk grafen çalışmalarından birini P. R. Wallace yapmıştır. Wallace grafen kelimesini kullanmayıp yerine "tek katmanlı yapı" dediği çalışmasında grafenin enerji-bant yapısını incelemiş ve bu çalışmasını 3-boyutlu grafitin elektronik özelliklerini anlamaya çalışmakta kullanmıştır [19].

Geniş konjuge sp^2 karbon ağından kaynaklanan elektriksel iletkenliği yaklaşık 64 mS/cm olarak bildirilmiştir. Bu değer tek katmanlı karbon nanotüplerin elektriksel

iletkenliğinin yaklaşık 60 katıdır. Birçok güvenilir enerji uygulamaları için gerekli olan geniş sıcaklık aralığında çalışma koşulunu da sağlayabilmektedir. Sıcaktan bağımsız olarak yüksek yük mobilitesine sahiptir [20].

Grafenin kendine has bir özelliği de oda sıcaklığında elektronların herhangi bir çarpışma olmadan oldukça uzun mesafeleri kat edebildiği bir malzeme olmasıdır. Karbon atomlarının bağ yapmak için dört elektronları vardır. İki boyutlu olan grafende üç bağ yaptıklarından, dördüncü elektron kristalde serbestçe dolaşır ve grafene yüksek iletkenlik kazandırır. Grafendeki yük taşıyıcıları adeta kütleleri yokmuş gibi davranabilmektedirler. Sıradan metallerde, elektron saçılması enerji kaybına ve ısı ortaya çıkmasına sebep olur. Dolayısıyla, grafen geleceğin elektronik aygıtları için umut vericidir [21].

2.3.3. Optik özellikleri

Grafen inanılmaz derecede iletken ve dayanıklı olmasının yanı sıra optik geçirgenliği nedeniyle de dikkat çekmektedir. Grafen ince bir yapıya sahip olduğu için fotonlar içinden kolaylıkla geçebilir. Ayrıca, grafen sadece bir atom kalınlığında olmasına rağmen şaşırtıcı derecede yüksek soğurma oranına sahiptir.

Araştırmacılar deneylerinde farklı kalınlıkta dielektrik kaplı alttaşların üzerinde tek tabaka grafenin görülebileceğini ispatlamışlardır. Görülebilmemenin asıl nedeni, alanın yüzeyi ile alana depolanan grafenin kontrast farklılığıdır. Deneysel gözlemler, tek tabaka grafenlerin çoğu yarıiletken ve metallerin üzerinde de görülebildiğini ortaya çıkarmıştır. Tek tabaka grafen gelen ışığın % 2,3' ünü absorbe edebilmektedir. Işığın emilimi tabaka sayısının artmasıyla, giderek artar ve her bir tabakanın emilimi $\pi\alpha'$ ya eşittir. Burada $\alpha \approx 1/137$ değerinde olup ince yapı sabitidir. Böylelikle tabaka sayısının artması grafenin görünebilirliğini daha da artırmaktadır [22].

2.3.4. Isıl özellikleri

Isıl yönetim, elektronik unsurların güvenilirliği ve daha iyi performansı için anahtar bir faktördür. Bilindiği üzere ısının büyük bir miktarı aygıtın çalışması sırasında oluşmaktadır. Grafit, elmas ve karbon nanotüpler gibi karbon allotropları güçlü bir kovalent bağa ve fonon saçılmasına sahip olduklarından yüksek ısı iletkenliğe sahip malzemelerdir.

Son zamanlarda yapılan çalışmada en yüksek ısı iletkenlik değerinin 5000 W/mK değeri ileaskıda bulunan tek tabaka grafene ait olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2.2). Farklı yöntemlerle üretilen grafenlerin termal iletkenliğinin farklı olduğu araştırmacılar tarafından doğrulanmıştır. Örneğin mikro mekanik yolla üretilen tek tabaka grafenlerin oda sıcaklığında ısı iletkenliği 4840 – 5300 W/mK değerinde olmasına karşın askıda grafenlerin oda sıcaklığında 4100 – 4800 W/mK değerinde olduğu belirlenmiştir [23].

Grafenin termal yönetim için potansiyel uygulamalarından bazıları, grafenin ısıyı dağıtma ve elektronik işlevi optimize etme yeteneğinden büyük ölçüde yararlanabilen elektronik parçaları içerir. Mikro ve nano elektronik sistemlerde, ısı genellikle daha küçük ve daha verimli bileşenler için sınırlayıcı bir faktördür. Bu nedenle, grafen ve benzeri malzemeler, bu tür uygulamalar için büyük bir potansiyel taşıyabilir.

Grafenin ısı iletkenliği, termal arayüz malzemeleri, ısı yayıcıları, termal gresler (genellikle mikroişlemci ve ısı emicisi gibi bir ısı kaynağı arasında ince tabakalar), grafen bazlı nanokompozitler ve daha fazlası dahil olmak üzere birçok şekilde kullanılabilir [24].

Çizelge 2.2. Bazı karbon malzemeler ve grafenin termal iletkenlik değerleri [24]

<u>Malzeme</u>	<u>Termal İletkenlik (W/m K)</u>
Grafen	5000
Tek Duvarlı KNT	3500
Çok Duvarlı KNT	3000
Elmas	2000
Karbon Köpük	150

2.4. Grafenin Uygulama Alanları

Grafen bir çok uygulama alanına konu olmuş ve kullanım alanları genişlemekte olan bir nanomateryaldir. 2010 yılında verilen nobel ödülü ardından çalışmaların bu konu da yoğunlaşması, günümüzde grafenin ticari olarak bir çok ürüne dahil olmasına neden olmuştur.

Grafen ve grafen nanolevhaları elektrokimyasal sensör ve biyosensör için ideal malzemelerdir. Yapılan çalışmalar ile 5-40 grafen katmanlarından oluşan grafen nanolevhaların yüksek ölçüde yönlendirilmiş pirolitik grafitte (HOPG) benzer özellikler gösterdiğini kanıtlanmıştır [25].

Grafen levhaları 2630 m²/g civarında yüzey alanına sahip olması nedeni ile enerji depolama uygulamaları için çok uygundur. Grafen levhalarında bulunan elektrotlar, levhaların yakıt hücreleri, tekrar şarj edilebilir lityum iyon piller ve ultrakapasitörler gibi uygulamalar için kullanılmasında avantaj sağlamaktadır. Kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen (CMG) levhaları ultrakapasitörlerin birim hücrelerinde elektrod materyali olarak kullanılabilir. Genel olarak CMG parçacıkları politetrafloroetilen (PTFE) bağlayıcı madde kullanılan elektrotlardan ve hücreyi onarmak için paslanmaz çelik levhadan oluşmaktadır [26].

Lityum iyon batarya yeniden şarj edilebilir batarya türüdür. Lityum iyon piller anot (eksi elektrot) ve katot (pozitif elektrot) ve elektrolitten oluşur. Anot yaygın olarak grafit gibi karbonlu malzemedan yapılmıştır, katot metal oksittir ve elektrolit ise organik çözücü içeren lityum tuzudur. Bu bataryalar hafiflikleri ve uzun pil ömrü ile hergün kullanılan ve ihtiyaç duyulan en iyi enerji kaynaklarıdır [27]. Yeniden şarj edilebilir lityum iyon bataryalarının enerjilerini, güç yoğunluklarını, maliyetini ve ömrünü geliştirmek için önemli araştırmalar yapılmaktadır. Anot yüksek depolama kapasitesi nedeni ile önemli bir araştırma alanıdır. Silikon; lityum iyon piller için ucuz ve kullanımı kolay olan aynı zamanda yüksek enerji yoğunluğu ile bilinen, gelecek vaat eden anot malzemesidir. Yüksek kapasiteli silikon nanoparçacık-grafen yaprağı anotlar lityum iyon piller için umut verici alternatiflerdir [28].

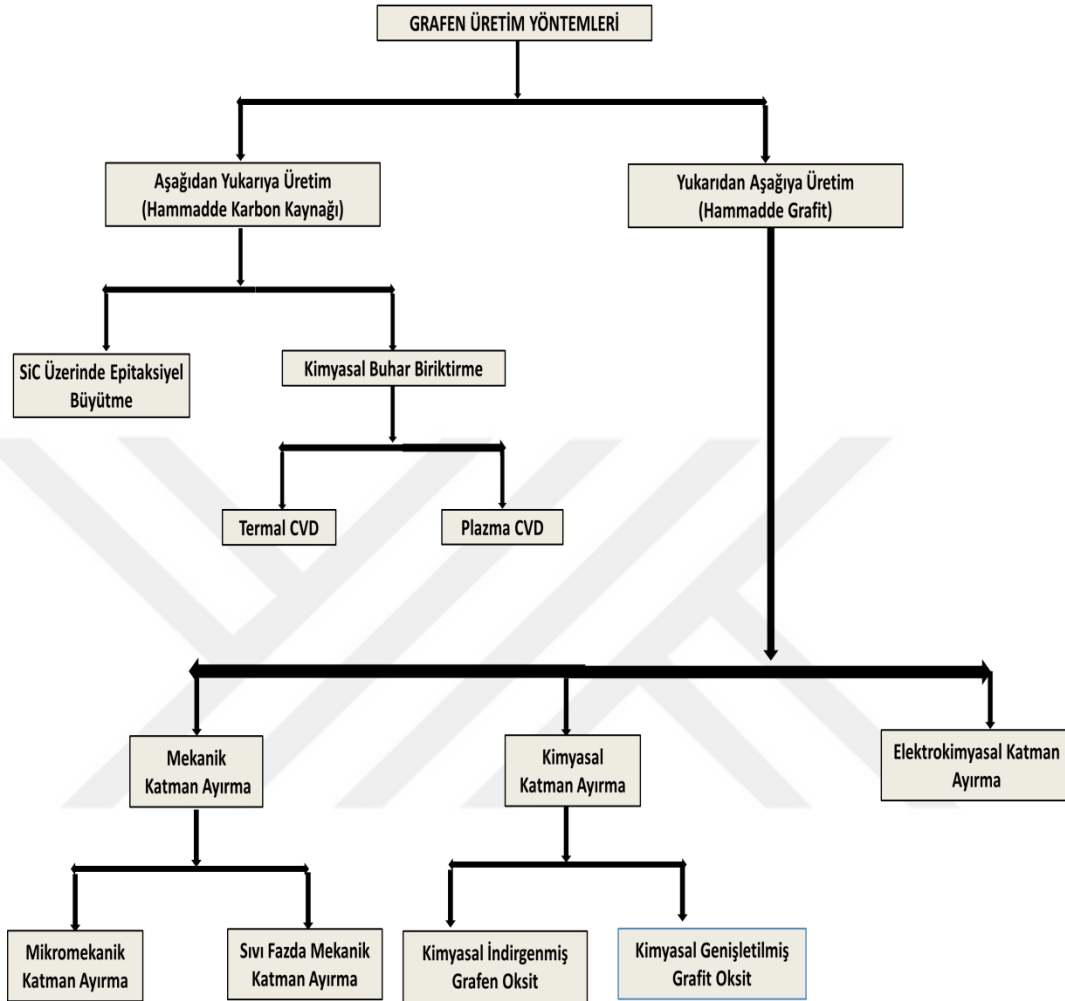
2.5. Grafen Üretim Yöntemleri

Birkaç katmanlı ya da çok katmanlı grafen sentezi temelde,

- i. Aşağıdan yukarıya
- ii. Yukarıdan aşağıya

olarak iki farklı şekilde gerçekleştirilir. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi grafitin hammadde olarak kullanıldığı üretim yöntemleri yukarıdan aşağı üretim yöntemi olarak adlandırılırken, başka bir karbon kaynağı hammadde olarak kullanıldığında ise aşağıdan yukarıya üretim yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışmada grafit hammaddesi

kullanılarak sıvı fazda katman ayırma yöntemi ile kimyasal olarak genişletilmiş grafit türüleri üzerinden grafen üretilecektir.



Şekil 2.10. Grafen Üretim Yöntemleri

2.5.1. Aşağıdan yukarı üretim yöntemleri

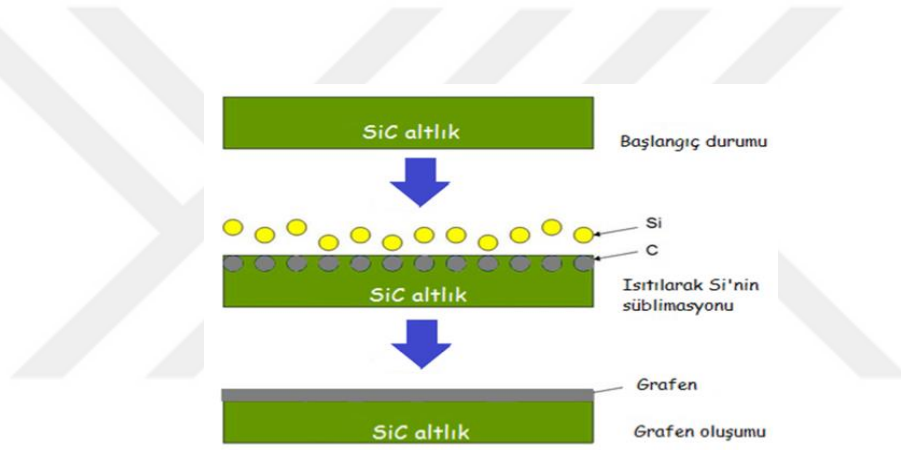
Bu yöntemlerde grafen grafit dışındaki bir karbon kaynağı üzerinden büyütülerek elde edilmektedir.

2.5.1.1. SiC ya da diğer altlıklar üzerinde epitaksiyel büyütme

Tek atom kalınlığındaki homojen grafen örnekleri, 10 mbar basınç düzeyine inebilen ultra yüksek vakum (UHV) epitaksiyel grafen büyütme sistemi yardımıyla, yüzeyden silikon atomu kopartma yöntemiyle, SiC yarı iletken kristali yüzeyinde büyütülebilmektedir. Bu işlemde SiC yarıiletkeni yaklaşık 1500 °C gibi çok yüksek sıcaklığa ısıtılmakta ve bu sıcaklıkta SiC yüzeyinden kopan silikon atomları vakum ortamına salınmaktadır. Yüzeyden kopan her bir silikon atomuna karşın taban

yüzeyinde bir karbon atomu kalmakta ve geride kalan karbon atomları altıgen örgülü, süper simetrik ve homojen grafen yapısını oluşturmaktadır (Şekil 2.11). Bu yöntemle elde edilen tek atom kalınlığındaki grafenler, yüksek hassasiyetli kimyasal ve optik algılayıcılar, süper kapasitörler, saydam elektrotlar gibi mikroelektronik ve optoelektronik endüstrisinin ilgisini çekebilecek aygıtların tasarım ve üretim çalışmalarında kullanılmaktadır.

Bu aygıtların, yüksek manyetik alan altında, krayojen sıcaklıklardan oda sıcaklığına (- 270°C - 25°C) kadar geniş bir sıcaklık aralığında elektronik özelliklerinin belirlenmesi ve bu özelliklerden yararlanarak, katma değer potansiyeli yüksek grafen tabanlı yeni teknolojilerin geliştirilmesi için çalışmalar günümüzde sürdürülmektedir [29].



Şekil 2.11. SiC üzerinde epitaksiyel büyüme yöntemi ile grafen eldesi [30]

Bu yöntemde yüksek saflıkta grafen üretilebilse de, çok yüksek sıcaklık ve ultra yüksek vakumlu sistemler gerektirmektedir. Ayrıca elektron hareketliliği doğal grafitten elde edilen grafen kadar yüksek değildir. Bu yüzden epitaksiyal büyüme yöntemi ölçeklendirilebilir boyutta üretim için günümüz teknolojisi ile uygun değildir [31].

2.5.1.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

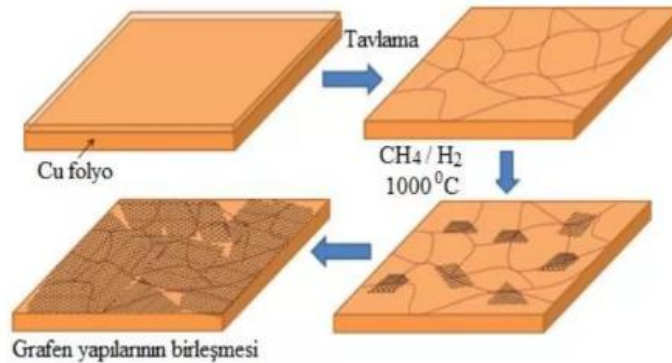
Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) tekniği büyük boyutlarda grafen üretimi için en çok kullanılan tekniklerden biridir. Bu yöntemde grafen çoğunlukla Cu, Ru, Ir ve Ni'inde aralarında bulunduğu metaller üzerinde büyütülebilmektedir. En çok tercih edilen metal alttaş bakırdır. Bakır aşındırılması kolay, ucuz ve grafen ile etkileşiminin fiziksel düzeyde olduğu bir metaldir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi termal CVD ve plazma destekli CVD olmak üzere 2'ye ayrılmaktadır [32].

Termal CVD

Grafen üretmek için karbon kaynağı olarak kullanılan hidrokarbonların Ni, Cu, Co, Pt, Ir gibi metal katalizörler üzerinde biriktirilmesi işlemidir. Karbon kaynağı olarak genelde metan gazı, taşıyıcı ve temizleyici gaz olarak ise argon ve hidrojen kullanılmaktadır. Şekil 2.12'den de görülebileceği gibi 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sentez gerçekleşmektedir. Grafen sentezi metal katalizörler üzerinde yapılabildiği gibi doğrudan kaplanacak model malzeme üzerine de gerekli yüzey hazırlama işlemleri yapıldıktan sonra da yapılabilmektedir. Bu yöntemde karmaşık şekilli parçalar bile yüksek kalite filmler ile kaplanabilmektedir ve aynı anda birden fazla parçanın kaplaması yapılabilmektedir. Ancak yüksek sıcaklık gerektirmesi, sürecin karmaşık ve tehlikeli olması, zehirli gazların açığa çıkması ve sıcaklığa dayanıklı pahalı örnekler gerektirmesi yöntemin dezavantajlarıdır [33].

Plazma Destekli CVD

Plazma destekli CVD yöntemi ile tek ve birkaç katmanlı grafen sentezi ilk defa 2004 yılında gerçekleştirilmiştir. Yöntemde Si, W, Mo, Zr, Ti, Nb, Ta, Cr, SiO₂, Al₂O₃ gibi örnekler üzerinde hiçbir yüzey işlemi yapılmadan ve katalizör yerleştirilmeden radyo frekansı plazma destekli CVD ile grafen yaprakları sentezlenebilmiştir. Ayrıca metan ve hidrojen gazı atmosferinde mikrodalga plazma CVD yöntemi ile paslanmaz çelik numuneler üzerinde 500 °C sıcaklıkta 1, 2 ve 3 katmanlı grafen tabakaları sentezlenebilmiştir. Ancak ileri teknoloji gerektiren sistemler içerisinde sentez sağlanabildiğinden ölçeklendirilebilir boyuta grafen üretimi için uygun ve ucuz bir yöntem değildir [34].



Şekil 2.12. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile grafen eldesi [34]

2.5.2. Yukarıdan aşağı üretim yöntemleri

Bu yöntemde grafen yaprakları grafit tozu üzerinden mekanik ya da kimyasal yöntemler ile elde edilmektedir. Grafite uygulanan işlemler ile grafen oksit, grafit oksit, genişletilmiş grafen oksit gibi ara ürünler elde edildikten sonra uygulanan termal ya da kimyasal indirgeme ile grafen tabakaları elde edilmektedir.

2.5.2.1. Mekanik katman ayırma yöntemleri

a. Mikromekanik katman ayırma

İlk olarak 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nden fizikçiler Andre Geim ve Konstantin Novoselov, mikromekanik ayrıştırma olarak bilinen bir yöntemle, tek atom kalınlığındaki grafen tabakasını bir grafit yığınınından ayrıştırarak yalıtkan bir yüzeye aktarmayı başarmışlardır.

Grafit, zayıf vander waals kuvvetleri tarafından birbirine bağlanmış altıgen formdaki grafen tabakalarından oluşmuştur. Her bir karbon atomunun komşu 3 karbon atomu ile arasındaki mesafe 1.42 Å düzlemler arası mesafe ise 3.35 Å'dur. Eksfoliasyon ve ayrıştırma proseslerinde, katmanlar arası bu zayıf bağları kırarak grafen yapraklarını ayırabilmek için mekanik yada kimyasal enerji gereklidir. Novoselov ve arkadaşları ise selobant kullanarak mekanik enerji ile grafen tabakalarını elde etmişlerdir.

Bu yöntemde grafit tabakası bir yüzey üzerine kaydırılarak grafen katmanlarının ayrışması sağlanmaktadır. 100 mikrometre büyüklükte grafen parçacıkları bu şekilde sentezlenebilmektedir. Ancak grafen yapıştırıcı içeriği ile kısmen kirlenebilmektedir. Mikromekanik ayrıştırmada elde edilen grafenin elektriksel ve yapısal kalitesinin yüksek olması için başlangıçta yüksek kaliteli tek kristal grafit kaynağı kullanılmaktadır. Ancak seri üretim için uygun bir yöntem değildir [35].

b. Sıvı-fazda mekanik katman ayırma

Sıvı fazda katman ayırma yöntemi, uygun çözücü içerisinde grafitin mekanik olarak dağılımını içerir. Grafen tabakalarının başarılı bir şekilde ayrılması için bitişik katmanlar arasındaki Van der Waals kuvvetlerini aşması gerekmektedir. Van der Waals kuvvetlerinin gücünü azaltmak için en etkili yöntemlerden biri, grafiti sıvı ortam içine koymaktır. Grafenin yüzey enerjisi 46,7 mN/m olarak tahmin edilmiştir. Bu nedenle, örneğin N-metilpirolidon (NMP, 40 mN/m), N,N'-dimetilformamid (DMF, 37,1

mN/m), γ -bütürolakton (GBL, 35,4 mN/m), ve orto-diklorbenzen (o-DCB, 37 mN/m) gibi ~ 40 mN/m' lik bir yüzey gerilimine sahip olan çözücüler, grafit katmanlarının ayrılması için en iyi ortamı sağlarlar. Bu yöntem ile elde edilen grafit levhalar kimyasal işlevsellik içermediği için bozulmamış grafit olarak kabul edilir. Katmanlarına ayrılmamış grafiti ortamdan ayırmak için santrifüj uygulandıktan sonra, kalan örnekler % 28 tek katmanlı grafitten oluşur. Ancak, tek-tabakalı grafitin toplam verimi (0,01 mg / mL' lik bir derişiminde yaklaşık olarak ağırlıkça % 1) çok düşüktür. Bu yöntemin diğer dezavantajı ise, uzun ultrasonikasyon işleminden dolayı, sıvı fazda katmanlarına ayrılan grafitin yatay boyutunun küçük ($<3 \mu\text{m}$) olmasıdır. Yine de, düşük verim ve küçük tanecik boyutuna rağmen, sıvı fazda katmanlarına ayrılan grafit yüksek kaliteye sahiptir [36].

Grafiti katmanlarına ayırmada kullanılan diğer yöntem ise, grafitin ara boşlukları içine süperkritik karbon dioksitin eklenmesidir. Bu yöntemde, yaklaşık 100 atm'lik basınçta grafit katmanları arasına karbondioksit eklenir. Kabın basıncı düşürüldüğünde, karbon dioksit gaz haline gelir ve katmanlara doğru büyük bir mekanik kuvvet uygular, böylece katmanlar yıkılır ve birkaç katmanlı grafitte ayrılır. Bu yöntemin en büyük avantajı kimyasal adımları ortadan kaldırmasıdır [37].

Son zamanlarda araştırmacılar mekanik olarak yüksek hızda karıştırma yöntemi üzerine çalışmalar yapmaktadır. Paton ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma bilim dünyasında büyük yankı yaratmıştır. Bu yöntemi diğer yöntemlerden üstün kılan en önemli özelliği ölçeklendirilebilir olmasıdır. Bu yüzden, grafitin sıvı- fazda yüksek hızda karıştırma ile katmanlarına ayrılması yakın gelecekte önemli bir teknoloji haline gelecektir. Yüksek hızda katmanlarına ayırma yöntemi yaygın olarak sıvı içinde nanotanecikleri dağıtmak için kullanılmaktadır. Ancak, grafitten grafit eldesi söz konusu olduğunda bu yöntem, grafitin tabakalar arası zayıf Van der Waals kuvvetinin kırılarak katmanlara ayrışmasını içerir. Bu yöntem ile grafit üretimi sonikasyona göre daha verimlidir.

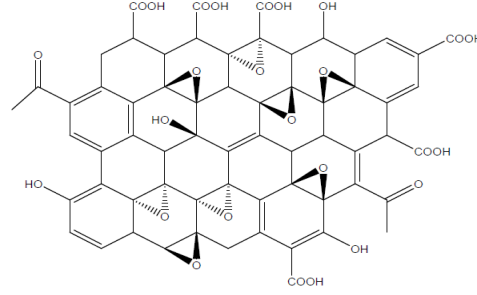
Mekanik olarak yüksek hızda karıştırma yöntemi ile büyük miktarlarda kusursuz, oksitlenmemiş grafit üretilmektedir ve kantitatif olarak süreci açıklayan model Paton ve ark. tarafından geliştirilmiştir. Buna ek olarak, yöntem birçok başka tabakalı kristallerin katmanlarına ayrılması için de kullanılabilir [38].

2.5.2. Kimyasal katman ayırma

Grafen yapraklarını kimyasal yollarla elde etmek için başlangıç malzemesi olarak genellikle grafit kullanılmaktadır. Kimyasal eksfoliasyon yöntemi ile grafen elde etmek için, temelde 2 yöntem kullanılır. İlk yöntemde grafit kimyasal işlemler ile ilk olarak Grafen Oksit formuna dönüştürülür. Ardından çeşitli termal ve kimyasal indirgeme yöntemleri kullanılarak grafen katmanları elde edilir. İkinci yöntemde ise, grafit yine çeşitli kimyasallar ile muamele edilerek genişletilebilir grafit formuna dönüştürülür. Ardından katmanları arasına kimyasal ilave edilmiş genişletilebilir grafitte termal işlemler uygulanarak grafen katmanların arası iyice açılır ve genişletilmiş grafit formu elde edilir. Bu işlem grafitin yapısına göre bir kez uygulanabileceği gibi ardarda birkaç kez uygulanarak daha az katmanlı grafen eldesi sağlanabilir.

a. Kimyasal indirgenmiş grafit oksit üzerinden grafen sentezi

Literatürde grafitin üzerinden tek katmanlı grafen elde etmek için birçok deneme yapılmıştır. İlk çalışmada 1859 yılında Brodie tarafından grafitin potasyum klorat ve nitrik asit karışımı ile muamele edilmesiyle grafit oksit üretilmiştir. Sonra 1898 de, Staudenmaier grafiti, derişik sülfürik asit ve nitrik asit ile birlikte potasyum klorat ekleyerek grafit oksit üretebilmiştir [39]. Ancak bu yöntem çok uzun zaman alan ve tehlikeli bir yöntemdir. Hummers ve Offeman grafiti sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganat ile oksitleyerek hızlı bir yol ile grafit oksit üretmeyi başarmışlardır. Grafit oksit suda sonike edilerek grafen oksit (GO) tabakalarına ayırdıktan sonra kimyasal ya da ısıl işlemler ile indirgenerek indirgenmiş grafen oksite dönüştürülmüştür. Hummers ve Offeman aynı zamanda analitik metotları kullanarak Grafen oksit yapısındaki fonksiyonel grupları ve grafen oksit yapraklarının miktarını belirleyebilmişlerdir. GO yapısı grafitte benzemektedir, yapılan analizler tek farkın karbon atomlarındaki sp^3 hibritleşmesinin bireysel katmanların oldukça kıvrılabilir bir yapıya neden olduğunu göstermektedir. GO yapısı Şekil 2.13’de gösterilmektedir.

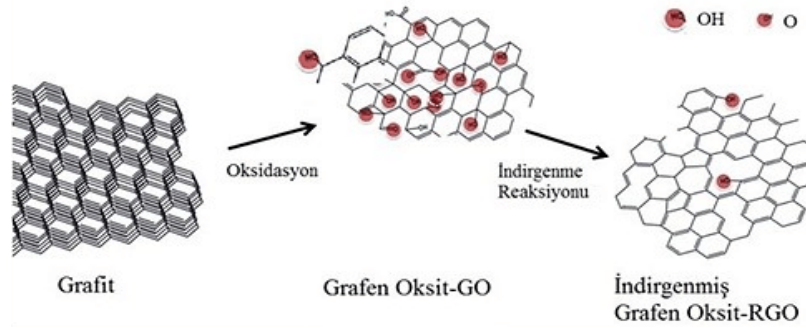


Şekil 2.13. Grafen oksit (GO) yapısı [43]

Grafen oksit sulu çözeltiler içerisindeki koloidal süspansiyonları basit bir sonikasyon işlemi ile elde edilebilmektedir, çünkü GO sahip olduğu hidrofilik özelliklerinden dolayı suda direkt dağıtılarak pul pul dökülmüş hale getirilebilir. Ayrıca, su molekülleri grafen oksitin yüzeyindeki oksijenler ile hidrojen bağı oluşturarak güçlü bir bağlanma yaratmaktadır.

Grafen oksit ayrıca etilen glikol, dimetil formamid (DMF), 1-metil-2-pirolidin (NMP) ve tetrahidrofuran (THF) gibi polar çözücülerde de direkt çözünebilmektedir. GO izosiyanat gruplar ile muamele edilerek izosiyanat modifiye grafen oksit üretildiğinde polar aprotik (reaktif protonu olmayan) çözücülerde de disperse edilebilmektedir. Grafen yapraklarının yüzeyindeki ve köşelerindeki hidroksil ve karboksil gruplarını izosiyanat ile muamele etmek karbamat ve amit fonksiyonel gruplarının oluşmasına yol açmaktadır [40]. Stankovich ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada olduğu gibi oksidasyon ve eksfoliasyon proseslerinden sonra grafen katmanlarının sayısını ayarlamak için çeşitli grafitler kullanılabilir (yüksek ölçüde yönlendirilmiş pirolitik grafit, doğal pul grafit, Kish grafiti, yapay grafit ve pul grafit tozu). Başlangıç grafitinin yanal alanı küçültülüp kristallik azaltıldığı zaman daha az katmanlı grafen yapraklarının üretilebileceğini belirtmişlerdir [41].

Grafen oksit yapraklarının suda ve organik çözücülerde homojen dispersiyonlarını elde etmek için kullanılan en yaygın yöntem ultrasonik işlemdir. İndirgeme işlemi oksijen içeren fonksiyonel grupları bulunan kuvvetli indirgeyiciler ile yapılmaktadır. Bunlar hidrazin, dimetilhidrazin, hidrokinon ve sodyum bor hidrürdür. İndirgeme ve ısıtma işlemlerinin ardından grafen yaprakları ayrılabilir [42]. Şekil 2.14'de grafenin kimyasal eksfoliasyon ile oksidasyon, sonikasyon ve indirgeme adımları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.14. Grafen oksit (GO) üretim ve indirgenme süreci [43]

b. Kimyasal genişletilmiş grafit üzerinden grafen sentezi

Grafit ABAB... gibi gösterilen bir zikzaklı dizi içerisinde yığılmış grafen yaprakları içermektedir. Bu yaprakların aralarına yerleştirilen bazı atom ve moleküller şişerek ağırlıkta bir artışa yol açarlar. Bu atom ve moleküller alkali metaller, toprak alkali metaller, nadir toprak elementleri, halojenler, metal oksitler ve asitler interkalat olarak adlandırılır ve katmanların arasına girerek düzlemler arası mesafeyi genişletirler.

İnterkalasyon teknikleri; buhar fazında gerçekleşen, sıvı fazda gerçekleşen ve elektrokimyasal interkalasyon olarak 3 gruba ayrılmaktadır. Grafen nanoyapraklarını ayırmak için en çok sıvı faz tercih edilmektedir [44].

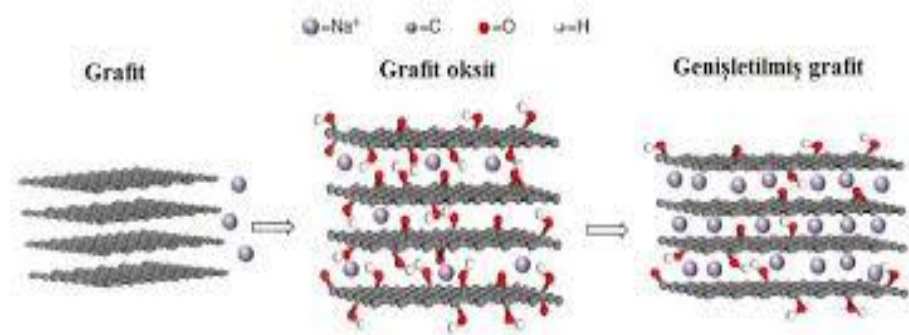
Liang ve arkadaşları $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ üzerinden $1500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta hidrotermal muamele ve eksfoliasyon ile araya ekleme metodu ile genişletilebilir grafit (GICs) sentezlemiştir. Araya ekleme işlemlerinden sonra düzlemler arasındaki uzaklıkları 0.34 nanometreden 0.47 nanometreye genişletebilmişlerdir [45].

Genişletilmiş grafit (EG) ara katmanlarına kimyasal eklenmiş grafit malzemenin termal şoka maruz bırakılması ile elde edilen malzemedir. Termal şok interkalatların buharlaşmasına ve grafit tabakaları arasındaki mesafenin genişlemesine yol açarak ve solucan benzeri yapıları oluşturmaktadır. Ayrıca, GICs'nin hızlıca ısıtılması da çözücü içerisindeki interkalatlar ve karbondioksit gibi gazların buharlaşmasına yol açacağından, grafit içerisinde ayrılırken katmanların ayrışmasını sağlamaktadır. Altıgen yapıda bağlanmış ve araları açılmış bu grafen yaprakları çok zayıf Vander Walls kuvvetleri ile birarada tutulurlar. Sonikasyon işlemi bu bağları kırarak grafitik nanoyaprakların oluşmasını (GNPs) sağlar.

McAllister ve arkadaşları grafitin termal genişlemesi ile fonksiyonlandırılmış grafen sentezlemiş ve eksfoliasyon mekanizmasını detaylı bir şekilde incelemiştir.

Bu çalışmaya göre, eksfoliasyon ancak GO içerisindeki epoksi ve hidroksi gruplarının bozunma hızları, ortaya çıkan gazların difüzyon hızına ulaştığında gerçekleşmektedir, bu da grafen katmanlarını birarada tutan kuvveti kırmak için gerekli basıncı yaratmaktadır. Bu fonksiyonlandırılmış grafen yaprakları ultrasonikasyon ile kolayca disperse edilebilmektedir [46].

Sridhar ve arkadaşları grafiti derişik sülfürik asit ve hidrojen peroksit ile muamele ettikten sonra 200-1000 °C aralığındaki sıcaklıklarda ısıtarak ara katmanlara yerleşen asitlerin bozulmasını sağlamışlar ve elde ettikleri genişletilmiş grafiti (EG) NMP ile sonikasyona ve santrifüje tabi tuttuktan sonra tek ve birkaç katmanlı grafen yaprakları elde etmişlerdir (Şekil 2.15). Bu yöntem ile elde edilen grafenler daha çok polimer kompozitlerin sentezinde termal, elektriksel ve mekanik özelliklerini güçlendirmek için kullanılmaktadır. Ölçeklendirilebilir boyutlarda grafen üretimi için kullanılacak en hızlı, en ekonomik ve pratik yöntem kimyasal eksfoliasyon metodudur [47].



Şekil 2.15. Kimyasal-termal şok ile grafen sentezi yöntemi [48]

3. NANOAKIŞKANLAR

3.1. Nanoakışkanlar ve Üretim Yöntemleri

Nanoakışkan, 100 nm ve daha küçük boyutlardaki metal (Cu, Ni, Al), metal oksit (Al_2O_3 , TiO_2 , CuO, SiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $BaTiO_3$,) ve karbon tabanlı (Grafite, Grafen, Karbon nanotüp,) nanoparçacıkların baz akışkanlar içerisinde belli oranlarda dağıtılması ile üretilen akışkanlara verilen isimdir. Nanoakışkan terimi ilk olarak 1995 yılında Choi tarafından literatüre kazandırılmış ve günümüzün en geniş kapsamlı araştırma konuları arasında yerini almıştır [4].

Nanoakışkanların termal özelliklerinin eklendikleri taban akışkanlarına göre daha yüksek olması, eklendiği taban akışkanın reolojik özelliklerini değiştirmesi ve birçok uygulama alanının bulunması nanoakışkanlara olan ilgiyi arttırmıştır. Özellikle nanoakışkanlar, ısıtma ya da soğutma süreçlerinin olduğu birçok endüstride geleneksel çalışma akışkanı olarak kullanılan su, etilen glikol, makine yağı vb. akışkanların yerine kullanılacak çalışma akışkanları olarak tercih edilmektedir [4].

Nanoparçacıkların katılması ile iş yapan akışkanın ısı transferi performansının önemli derecede iyileşmesine neden olan temel fiziksel olaylar şu şekilde sıralanabilir;

-akışkan içerisine süspansiyon edilen parçacıklar akışkanın yüzey alanını ve ısı kapasitesini büyütür,

-parçacıklar akışkanın termal iletkenliğini artırır,

-parçacıklar arasındaki etkileşim ve çarpışmalar akışkanın ve akış geçişinin yüzeyinin artmasına neden olur,

-akışkanın çalkantıları ve türbülans şiddeti artar [48].

Nano akışkan hazırlanması genel olarak 2 şekilde sınıflandırılmaktadır. Bunlar tek adımda hazırlama ve iki adımda hazırlama yöntemleridir.

Tek Adım Yöntemi; nanopartikül ile nanoakışkanın üretilmesini birleştiren bir yöntemdir. Nanopartiküller doğrudan fiziksel buhar biriktirme tekniğiyle veya sıvı fazda uygulanan kimyasal yöntem ile üretilir. Bu yöntemle, nanopartikülün kurutulması, depolanması, taşınması ve dağılması önlenmediği için topaklanma engellenmiş ve daha stabil bir nanoakışkan hazırlanmış olur.

İki Adım Yönteminde ise, nanopartiküller öncelikle kuru toz halinde üretilir, ardından temel akışkan içerisine eklenir. İki adım yöntemi çalışmalar oldukça çok kullanılmaktadır. Bunun nedeni, nanopartikülleri günümüzde üretilmiş halde hazır alabilmenin mümkün olmasıdır. Ancak bu yöntemde nanopartiküllerin üretilmesi nanoakışkanların hazırlanmasından ayrılır. Bu nedenle nanopartiküller hem üretim aşamasında hem de nanoakışkan hazırlanması aşamasında topaklanabilir. Topaklanma, hem kanallarda tıkanma ve tortulaşmaya hem de ısıl iletkenliğin düşmesine neden olur. Bu nedenle bu yöntem kullanılırken çözülmesi gereken en büyük problem, süspansiyonun stabilitesidir. Süspansiyonun pH değerini değiştirmek, ultrasonik karıştırıcılar kullanmak veya süspansiyona yüzey aktif maddeler eklemek, topaklanmayı engellemek ve nanoakışkanın stabilitesini artırmak için kullanılan yöntemlerdendir. Bu işlemlerde üretim prosesinin uzamasına ve ek malzeme kullanılmasına neden olmaktadır [2].

3.2. Nanoakışkan Türleri

Nanoakışkanlarda hem temel akışkan, hem de nanopartikül çeşitliliği çok fazladır. Nanopartikül türüne göre nanoakışkanlar; seramik (SiC, Al₂O₃, CeO₂, CuO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂, TiO₂, ZnO₂), saf metal (Ag, Au, Cu, Fe, Ni), alaşım (Ag-Cu, Ag-Al, Al-Cu) ve karbon esaslı (Karbon Nano Tüp, Grafen, Grafit) olmak üzere dört gruba ayrılır

Seramik nanoakışkanlar, nanoakışkan hazırlamak için kullanılan ilk partikül türü seramiktir. Çünkü üretimi kolaydır ve solüsyon içerisinde stabildir. Oksitli (Al₂O₃, CuO), oksitsiz (SiC) veya oksitli oksitsiz bileşimi şeklinde 3 gruba ayrılır. Bu 3 grup arasında en çok oksitli seramik nanoakışkanlar kullanılır. Saf metal nanoakışkanlar ikinci grupta incelenebilir. Oksit seramik nanopartikülleriyle hazırlanan nanoakışkanlara göre saf metal nanoakışkanlar çalışmalarda daha az kullanılmıştır. Aynı hacimsel oranlı oksit seramik nanoakışkanlarına kıyasla saf metal nanoakışkanların ısıl iletkenlikleri daha fazladır. Alaşım nanoakışkanlar metalleri farklı metallerle alaşımlamak gereken uygulamalar için, farklı meteryaller geliştirmek için bir yoldur. Ancak alaşım nanoakışkanlar halen geliştirilmekte olan uygulamalar arasındadır ve endüstriyel uygulamaları azdır.

Karbon esaslı nanoakışkanlar son yıllarda karbona olan ilginin artmasıyla birlikte metale göre yüksek ısı iletkenlikleri, düşük yoğunlukları gibi özellikleri göz önünde

bulundurulduğunda karbon esaslı maddelerin nanoakışkanlarda kullanılmasını cazip kılar. Metal ve metal oksitleriyle karşılaştırıldığında, nanotüp, grafen gibi karbon yapıların daha yüksek ısı iletkenlikleri vardır [49].

3.3. Nanoakışkanların Isıl İletkenliğini Etkileyen Parametreler

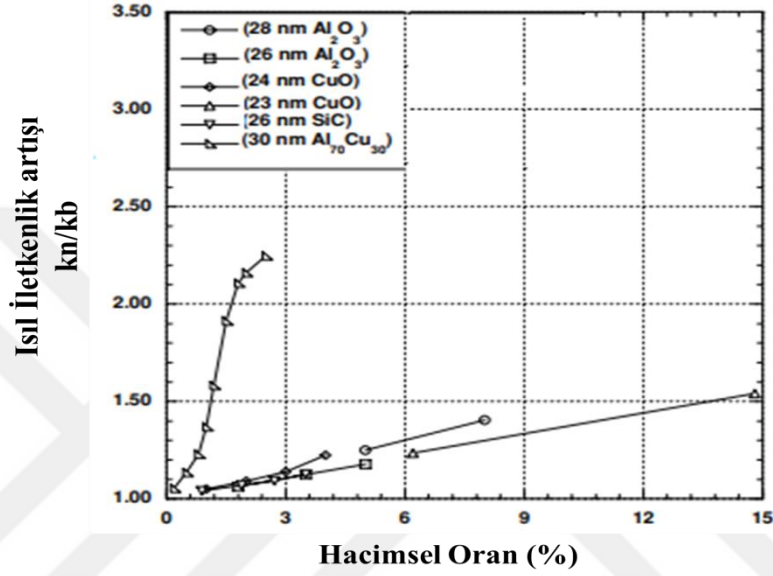
3.3.1. Parçacık malzemesinin etkisi

Nanoparçacıkların ısı iletkenliği, nanoakışkanın ısı iletkenliği üzerinde büyük etkiye sahiptir. Au, Ag, Cu, Fe, vs. gibi yüksek ısı iletkenliğe sahip metal nanoparçacık içeren nanoakışkanların; CuO, Al₂O₃, TiO₂, ZnO, SiC, SiO₂ gibi metal oksit nano parçacıkları içeren nanoakışkanlara göre ısı iletkenlikleri daha fazladır. Grafen, karbon nanotüp gibi karbonlu malzemelerin ısı iletkenlikleri de metallere göre daha yüksektir. Çizelge 3.1’de çeşitli nanoparçacıkların ısı iletkenlik değeri verilmiştir [50].

Çizelge 3.1. Nanoparçacık ve baz akışkanların ısı iletkenlik değeri [50]

Malzeme	Isıl iletkenlik (W/m K)
<u>Metaller</u>	
Altın	315
Gümüş	424
Bakır	398
Alüminyum	273
Demir	80
Çelik	46
Paslanmaz Çelik	10
<u>Metal Oksitler</u>	
Alüminyum Oksit	40
Bakır Oksit	77
Demir Oksit	7
Titanyum Oksit	9
Çinko Oksit	29
<u>Karbonlar</u>	
<i>C₆₀-C₇₀(Fullerenler)</i>	0,4
<i>Amorf Karbon</i>	1,6
<i>Karbon Nanofiber</i>	13
<i>Grafit</i>	470
<i>Elmas</i>	900
<i>Karbon Nanotüp</i>	2200
<i>Grafen</i>	5000
<u>Baz Akışkanlar</u>	
<i>Su</i>	0,6
<i>Etilen Glikol</i>	0,25
<i>Makine Yağı</i>	0,2

Şekil 3.1’de gösterilen ısı iletkenlik artışı sonuçları, karşılaştırma için iki metal parçacığını ve bir metal oksidi içermektedir. Görüldüğü gibi metal parçacıkları, oksit parçacıklarından daha yüksek ısı iletkenlik artışı göstermektedir. Metal parçacıkları daha yüksek ısı iletkenliğe sahip olduğundan dolayı, ısı iletkenlik artışı (kn/kb nanoakışkanlı iletkenlik değeri/baz akışkan ısı iletkenlik değeri) düşük derişimlerde bile oksit parçacıklarından yüksek görülmüştür [51].



Şekil 3.1. Etilen glikol için parçacık malzemesinin ısı iletkenliğe etkisi [58]

Xie vd. (2011) gerçekleştirmiş oldukları deneysel çalışmada MgO, ZnO, SiO₂, Fe₃O₄, TiO₂, metal oksitleri ve elmas, karbon nanotüp ve grafen nanokarbon parçacıkları ile su ve etilen glikol bazlı nanoakışkanlar hazırlamışlardır. %1-5 oranlarında nanoparçacık ilavesi ile hazırlanan etilen glikol bazlı çözeltilerde metal oksitler ile %30 civarında ısı iletkenlik artışı gözlenirken; grafen bazlı etilen glikol çözeltilisinde aynı parçacık oranında %60 artış görülmüştür [52].

Yukarıda verilen kısa literatür özetinden anlaşılacağı üzere nanokarbon parçacıklar ile üretilen nanoakışkanlarda çok düşük hacimsel veya kütleli oranlarda bile yüksek ısı iletkenlik değerlerinin elde edilebileceği farklı araştırma gruplarınca yapılan çalışmalarda gösterilmiştir.

3.3.2. Nanopartikül miktarının etkisi

Nanoakışkanların ısı iletkenliği üzerinde nanopartikülün hacimsel oranının etkisi çok fazladır. Nanopartiküllerin hacimsel oranları ile ısı iletkenliğin değişimini veren çok sayıda çalışma vardır. Nanopartiküllerin hacimsel oranının artışıyla ısı iletkenlik artmaktadır.

Chandrasekar vd. yaptıkları deneysel çalışmada 43 nm parçacık boyutuna sahip Al_2O_3 nanoparçacıklarıyla hazırlanan nanoakışkanların ısı iletim katsayılarını ve viskozite değerlerini belirlemişlerdir. Deneylerde kullanılan nanoakışkanlar % 0,33 ile % 5 hacimsel konantrasyon aralığında hazırlanmıştır. % 1 ve % 6 hacimsel konantrasyona sahip su-alumina nanoakışkanları için ısı iletim katsayısındaki artış sırasıyla % 3,4 ve % 7,5 olarak gözlenmiştir [53].

Nanoakışkanın ısı iletkenliği nano parçacık derişimine doğrudan bağlıdır. Derişim değişiminin etkisini incelemek amacıyla saf metaller (Cu, Ag, Au, Al, Fe), oksitler (TiO_2 , Al_2O_3 , CuO) ve karbon nanotüpler gibi farklı nano parçacık tiplerinde araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Ag/Su nanoakışkanı için yapılan çalışmada, % 0,1 ile % 0,39 hacimsel derişim oranlarında ısı iletkenlik değişimleri incelenmiş ve ısı iletkenlik artışının % 3'ten % 11'e yükseldiği gözlenmiştir. TiO_2 nanoparçacık içeren nanoakışkan ile yapılan başka bir çalışmada da, hacimsel derişimin % 0,2'den % 2'ye artırılması ile, ısı iletkenlik değerinin % 7,2'den % 13,2'ye yükseldiği görülmüştür [54-55].

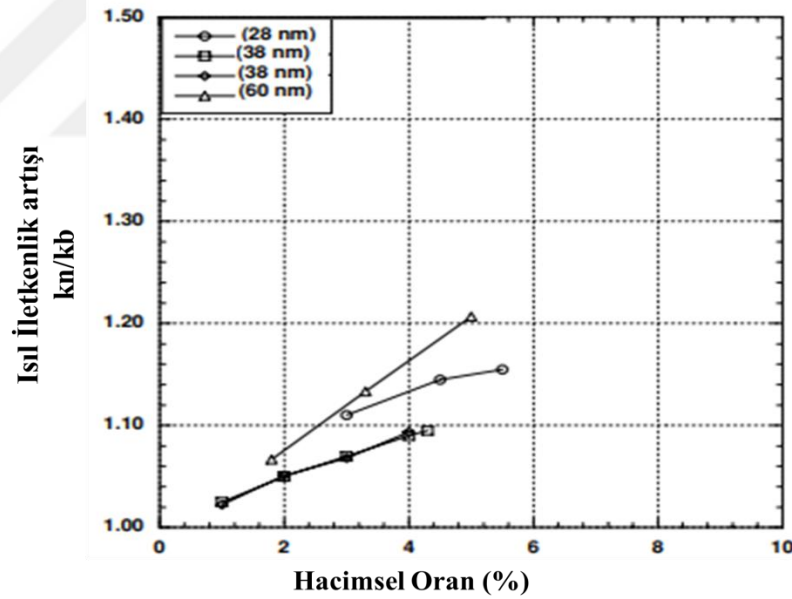
Ghozatloo vd. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada ise, kütlece dağılım oranı %0,05-0,1 aralığında değişen Grafen/su nanoakışkanlarının performansları ısı değiştiricisi nde deneysel olarak incelenmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmada kütlece parçacık dağılım oranı %0,05, %0,075 ve %0,1 olan Grafen/su nanoakışkanlarının ısı iletkenliklerindeki artış miktarlarını, su taban akışkanına göre sırasıyla %15, %29,2 ve %12,6 olarak bulmuşlardır. Bu sonuçlar ışığında kütlece %0,075 oranından sonra ısı iletkenliğin azalma eğiliminde olmasının nedenini belli bir orandan sonra su içerisindeki grafen parçacıklarının çökmesiyle kararlılığın azalması şeklinde açıklamışlardır. Buna karşın aynı kütle oranlardaki Grafen/su nanoakışkanlarının konveksiyon ısı aktarım katsayılarındaki artış miktarlarını su taban akışkanına göre sırasıyla %8,2, %17,1 ve %27,2 olarak elde etmişlerdir. Aradaki bu tezatlığı ısı değiştiricisi içerisinde

nanoakışkanının hareketli olmasından dolayı grafen parçacıklarının çökmemesiyle ifade etmişlerdir [56].

3.3.3. Parçacık boyutu etkisi

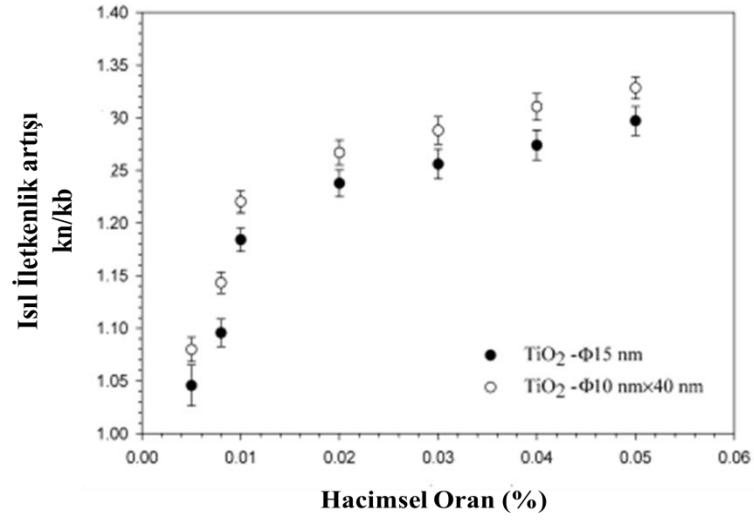
Daha küçük boyutta partikül içeren nanoakışkanın ısı iletkenliği, daha büyük boyutta partikül içerene göre daha fazla artış gösterir. Nanopartiküllerin stokastik hareketi ısı iletkenlikteki artışı açıklamak için olası neden olabilir. Çünkü küçük partiküller daha kolay hareketlendirilebilirler.

Wang ve arkadaşları deneylerini Al_2O_3 /su karışımı nanoakışkan ile yapmışlardır ve 28 nm parçacık boyutunda %12'lik ısı iletkenlik artışı elde etmişlerdir. Masuda ve Lee de, 13 nm ve 38 nm boyutlu Al_2O_3 /su karışımı nanoakışkanlar ile çalışmışlar ve sırasıyla %20 ve %8'lik bir ısı iletkenlik artışı gözlemlemişlerdir. Şekil 3.2 Al_2O_3 /su karışımı nanoakışkanlar ile yapılan parçacık boyutunun etkisinin incelendiği deneysel çalışmaların sonuçlarını göstermektedir [57].



Şekil 3.2. Al_2O_3 /su nanoakışkanı içerisinde Al_2O_3 parçacık boyutunun ısı iletkenliğe etkisi [57]

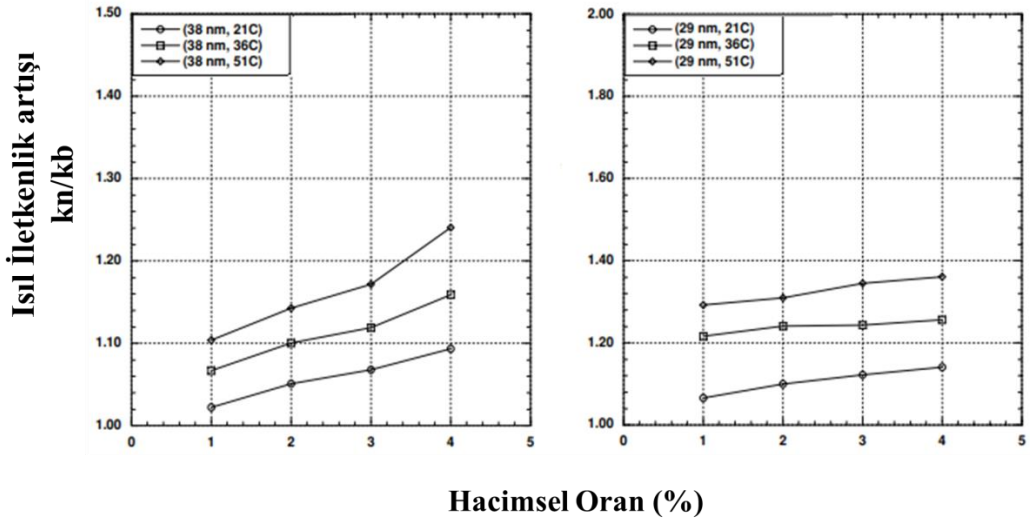
Murshed ve arkadaşları TiO_2 ve deiyonize su ile yapmış oldukları nanoakışkan ısı iletkenlik deneylerinde 15 nm çapa sahip nanoparçacık için %5 hacim oranında maksimum %29,7'lik ısı iletkenlik artışı sağlamışlardır. Aynı hacim oranındaki 10 nm çapa sahip TiO_2 nanoparçacık için ise %32,8'lik bir artış elde etmişlerdir. Şekil 3.3 deneysel sonuçları göstermektedir [58].



Şekil 3.3.. TiO_2/su nanoakışkanda TiO_2 parçacık boyutunun ısı iletkenliğe etkisi [57]

3.3.4. Sıcaklık etkisi

Genel olarak, nanoakışkanların ısı iletkenliği ana akışkanlara göre sıcaklığa daha duyarlıdır. Dolayısıyla, nanoakışkanların ısı iletkenliğinin artışı da göreceli olarak sıcaklığa daha duyarlıdır. Das vd. (2003), Al_2O_3/su ve CuO/su nanoakışkanları için belirli sıcaklık aralığında çalışmışlardır. Nanoakışkanın ısı iletkenliğinin ana akışkanlara göre sıcaklığa daha bağımlı olma nedeni olarak, nanoparçacıkların hareketini öne sürmüşlerdir. Parçacık boyutlarının sabit tutulduğu deneylerde ısı iletkenliğin sıcaklık artışı ile arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.4) [51].



Şekil 3.4. Al_2O_3/su ve CuO/su nanoakışkanları için sıcaklığın ısı iletkenliğe etkisi [57]

Mintsa vd. CuO ve Al₂O₃ gibi iki farklı nanoparçacık içeren su bazlı nanokakışkanlar ile deneysel çalışmalar yapmışlardır. Kullandıkları deney aracının doğru ölçüm yaptığını doğrulamak için ±%5'lik aralıkta verileri yorumlamışlardır. 36 nm çapa sahip nanoparçacık ile çeşitli derişimlerde deneyler yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, 20 °C ile 40 °C arasında yaptıkları deneysel çalışmalarda her nanoakışkan için ısı iletkenlikte yaklaşık %15'lik bir artış sonucuna ulaşmışlardır [59].

Duangthongsuk vd. TiO₂/su karışımı nanoakışkanı ile %0.2, %0.6 ve %1 konsantrasyonlarda 15°C ile 35°C arasında çalışmışlardır ve %0.2 yüzdesi için ısı iletkenlikte %1.3 bir artış gözlemlemişlerdir [54].

Das vd. (2003) yaptıkları çalışmada sıcaklık salınım metodu kullanılarak, deneysel incelemelerle CuO (28.6nm) ve Al₂O₃ (38.4nm) içeren nanoakışkanlar için sıcaklığın ısı iletkenlik artışı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. 21 °C ile 52 °C sıcaklık aralığında, ısı iletkenlikte 2-4 kata kadar artış olabileceği gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta soğutucu akışkanların çalışabileceği yüksek enerji yoğunluklu cihazlar için soğutucu akışkan olarak nanoakışkan uygulaması önerilmiştir [51].

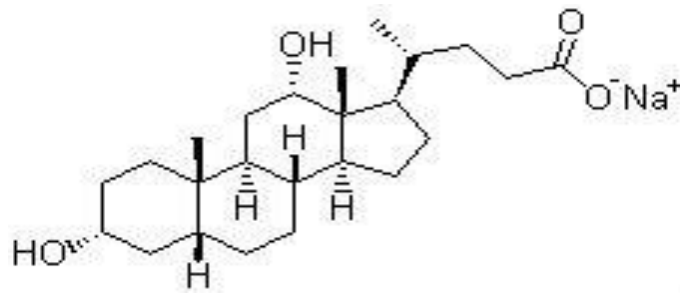
4. DENEYSEL ÇALIŞMA ve YÖNTEMLER

4.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Grafit, temelde grafen tabakalarından oluşan ve bu tabakaların Van der Waals kuvvetleri ile bağlanan, grafen üretimi için en yaygın karbon allotropudur. Grafen sentezi yöntemlerinin çoğu, grafit katmanları arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetlerini kırmaya ve tek tek katmanların stabilize edilmesine dayanmaktadır.

Bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak 2 farklı çap ve yapıda grafit kullanılmıştır: i) %99,5 saflıkta (Sigma Aldrich CAS NO:7782-42-5) 150 mikron çapındaki grafit (Doğal Grafit), ii) %99 saflıkta, Grafen Chemical Industries (Grafen Co.) şirketinden temin edilen, 300 mikron parçacık çapında Genişletilebilir Grafit.

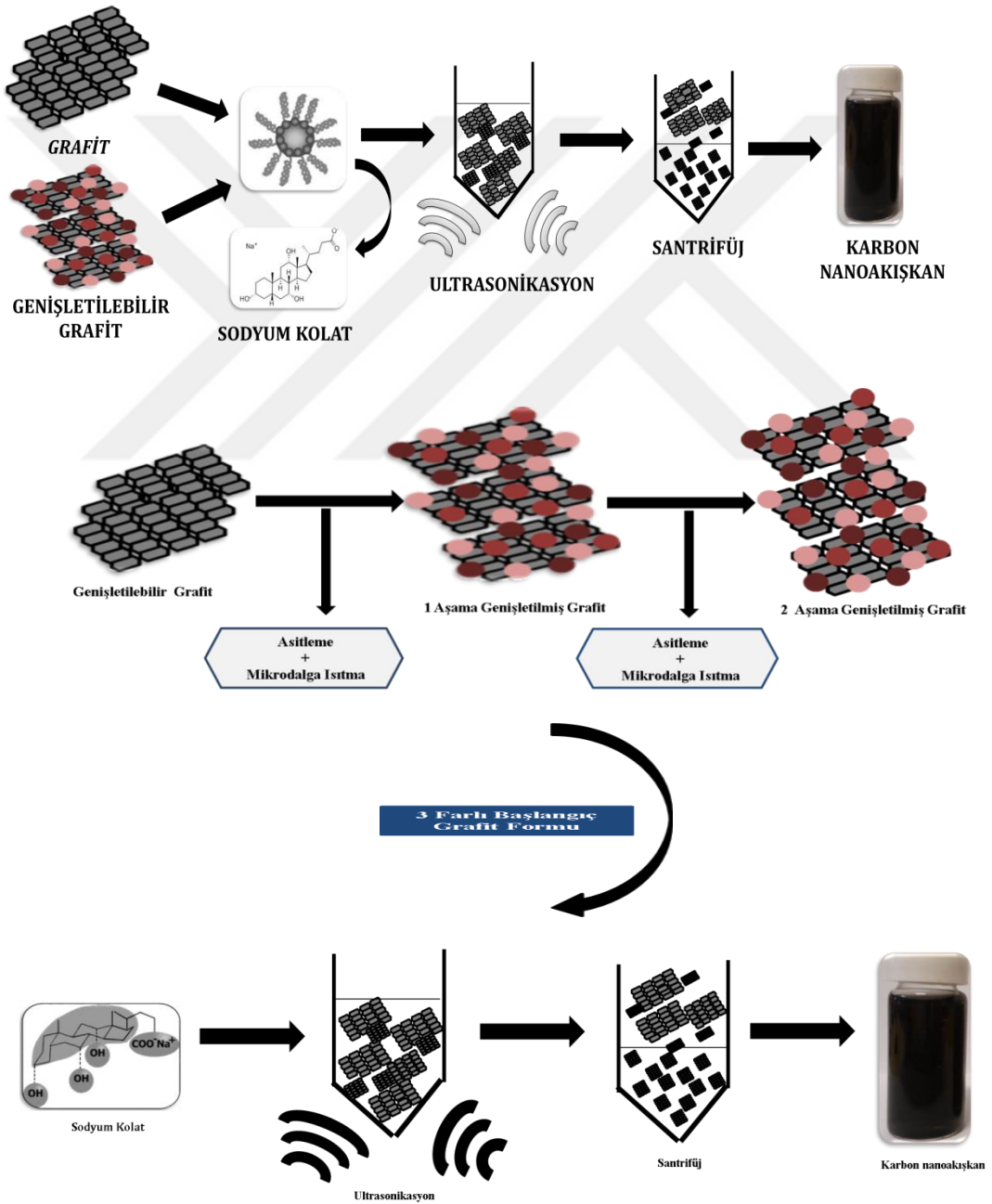
Sıvı fazda katmanlarına ayırma işleminde kullanılmak üzere sodyum kolat (CAS NO:206986-87-0) temin edilmiştir. Sodyum kolat (NaC), zar proteini, lipid izalasyonu ve lipozom preparatları için yaygın olarak kullanılan suda çözünen iyonik çözücüdür. Sodyum kolatın molekül ağırlığı 430,6 g/mol'dür. %99 saflıktadır ve suda çözünürlüğü %40'ın üzerindedir. Organik yapısı Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Sürfaktanlar genellikle uzun zincirli bir hidrokarbon ve suyu emebilen polar bir baş gruptan oluşur. Bu maddeler iki fazlı sistemlerde parçacık ile sıvı arasında teması arttırmak için kullanılır. Böylece parçacıkların sıvı içerisinde topaklanmadan dağılabilmesini sağlar.



Şekil 4.1. Sodyum Kolat (NaC) organik yapısı [7]

4.2. Sıvı Fazda Katman Ayrırma Yöntemi ile Karbon Nanoparçacıkların Üretimi

Ultrasonikasyon yöntemi ile sıvı fazda tabakaların ayrıştırılması işleminde, grafen verimini etkileyen faktörler incelenmiştir. Bu faktörler incelenirken izlenecek deneysel yöntemler ve grafen nanoparçacık ve karbon nanoakışkan üretim prosesi Şekil 4.2 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Grafen nanoparçacık ve karbon nanoakışkan üretim prosesi

4.2.1. Sürfaktan oranı etkisinin incelenmesi

Grafen gibi karbon yapıları malzemeler hidrofobik bir yapıya sahip olduklarından su gibi kendisine yakın yüzey enerjisi olmayan sıvılarda dağılma göstermezler. Yüksek karıştırma hızları veya uzun sonikasyon sürelerinin sonunda bile parçacıklar toplanarak çökmeye meyilli olurlar. Bu durumun önüne geçmek ve stabil çözeltiler hazırlamak için sürfaktan maddelerden veya uygun çözücülerden yararlanılır. Bu çalışmada kullanılacak iyonik sürfaktan Sodyum Kolat ($C_{24}H_{39}NaO_4$) olarak seçilmiştir. Sıvı eksfoliasyon yöntemi ile grafit hammaddesinden başlanılan birçok çalışmada sodyum kolat grafen ile yüzey enerjilerinin birbirine çok yakın olması ve diğer sürfaktanlara oranla düşük maliyetli olması nedenleriyle tercih edilmiştir [38].

Eksfoliasyon yönteminde sürfaktan miktarı dağılma etkinliğini çok fazla etkilemektedir. Çok fazla veya yetersiz kullanılması çözeltinin derişimi ve stabilizasyonu üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Bu yüzden en iyi sonuç için, her bir uygulamada birkaç farklı sürfaktan derişiminin değerlendirilmesi gerekir. Bu nedenle, bu çalışmada, ilk olarak başlangıç grafit derişimi sabit tutularak 3 farklı sürfaktan oranı ile deneyler üçer kez tekrar edilmiş ve grafen nanoparçacık üretimi için en uygun sürfaktan oranı belirlenmiştir.

Deneyler doğal ve genişletilebilir grafit ile eş zamanlı olarak yürütülmüştür. İki grafit türü için sıvı fazda eksfoliasyon yöntemi ile grafen nanoparçacık üretiminde 3 farklı sodyum kolat: grafit oranında (1:10, 1:5 ve 1:2,5) deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. Sonikasyon süresinin etkisinin incelenmesi

Sıvı fazda eksfoliasyon yönteminde, grafit içerisindeki grafen katmanları arasındaki zayıf bağların kırılmasıyla grafen elde edilebilmektedir. Bu zayıf bağların kırılması için mekanik veya kimyasal enerjiler kullanılabilir. Sonikasyon yöntemi tabakaların birbirlerinin üzerinden titreşim etkisi ile kaydırılarak ayrılması prensibine dayanan, sürfaktan eklenerek uygulanan kimyasal enerjiye destek olarak kullanılan, mekanik enerji kullanım yöntemlerindedir.

Bu çalışmada 3 farklı sodyum kolat: grafit oranında, 2 farklı grafit türevi ile hazırlanan akışkanlara 1 saat ile 13 saat aralığında sonikasyon işlemi uygulanmıştır. 50

Hz' lik frekansa ve 230 W' lık maksimum güce sahip Bandalin SONOREX ultrasonikatör cihazı kullanılmıştır.

Çözeltilerin grafen derişimini belirlemek ve hem sonikasyon süresinin hem de sürfaktan miktarının grafen verimi üzerine etkilerini inceleyebilmek için çözeltilerden saat başı örnekler alınmıştır. Her bir deney 3'er kez tekrarlanarak olası hata payları azaltılmıştır. Örneklere, kümelenmenin giderilebilmesi ve tabakalara ayrılmamış grafitlerin çözeltiden uzaklaştırılarak ayrışan grafen yapıların askıda tutulabilmesi için 3000 rpm'de 20 dk SİGMA marka santrifüj cihazında santrifüj işlemi uygulanmıştır.

4.2.3. Grafite uygulanan ön işlemlerin etkisinin incelenmesi

Grafite kimyasal ve ısı işlemler uygulanarak katmanlar arası uzaklıklar açılabilir. Böylelikle daha sonra uygulanacak sonikasyon ya da yüksek hızda karıştırma gibi sıvı fazda tabakalara ayrıştırma işlemi sırasında verimi arttırırken, grafen katman sayısı da azaltılabilmektedir. Bu nedenle, çalışmada grafite ön işlem uygulanarak grafen verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

İlk olarak; genişletilebilir grafit (300µm) etüvde 80 °C sıcaklıkta 24 saat süresince kurutulmuş, mikrodalga fırında 800 Watt enerji altında 10 s tutulmuştur. Grafit işlem sonrası Şekil 4.3'te gösterildiği gibi 0,3-0,5 mm uzunluğunda akordiyon şeklinde bir forma dönüşmüştür. Bu yapı 1 aşama genişletilmiş grafit olarak isimlendirilmiştir (EG).



Şekil 4.3. Genişletilebilir grafit mikrodalga fırın öncesi ve sonrası görüntüsü

İkinci grup ön işlem deneylerinde, 1 aşamalı işlemin yetersiz kaldığının gözlenmesi üzerine genişletilmiş grafit H_2SO_4 ve HNO_3 asit karışımı ile karıştırıldıktan sonra 5 gün süre ile bekletilmiştir. $H_2SO_4:HNO_3$ oranı hacimce 3:1 şeklinde kullanılmıştır. Bekleme süresinin sonunda grafit, saf su ile pH 6-7 olana dek yıkanmış ve etüvde 80 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle kurutulmuştur. Ardından yine mikrodalga

fırında 800 Watt enerji altında 10 s tutularak grafen katmanları arasına yerleştirilen asit moleküllerinin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen grafit, 2 aşama genişletilmiş grafit olarak isimlendirilmiştir.

Sonuç olarak, karbon nanoakışkan üretimi için toplamda 4 farklı grafit formu kullanılmıştır. Sonikasyon süresi 1-13 saat ve santrifüj (3000 rpm 20 dakika) olarak uygulanmıştır. Deneysel çalışma koşulları Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Deneysel çalışma koşulları

<u>Başlangıç Malzemesi</u>	<u>NaC:Grafite Oranı</u> (kütlece)	<u>Grafite</u> <u>Derişimi</u> (g/ml)	<u>NaC Derişimi</u> (g/ml)
Doğal Grafit	(1:10)-(1:5)-(1:2,5)	0,5	(0,05)-(0,1)-(0,2)
Genişletilebilir Grafit	(1:10)-(1:5)-(1:2,5)	0,5	(0,05)-(0,1)-(0,2)
1 Kat Genişletilmiş Grafit	1:5	0,1	0,02
2 Kat Genişletilmiş Grafit	1:5	0,1	0,02

4.2.4. Grafen/Nanokarbon derişiminin belirlenmesi

Su içerisinde dağılmış halde bulunan grafen derişiminin belirlenmesinde UV spektrofotometresi kullanılmıştır. Çözeltilerin absorbands değerleri Varian Carry 100 Bio Spektrofotometresinde 660 nm dalga boyunda okunmuştur. Kullanılan UV küvetlerin genişliği 10 mm’dir. Lambert-Beer Yasası gereğince Eşitlik 4.1 kullanılarak okunan absorbands (A) değeri ile derişim hesaplanmıştır.

$$A = \alpha \times L \times C \quad (4.1) \text{ (Lambert-Beer Yasası)}$$

Burada, A: Absorbans

C: Örneğin derişimi (mol/litre)

L: Işığın küvet içinden geçme yolu (1 cm)

α : Soğurma katsayısı (L/g m)

Grafen için soğurma katsayısı (α), 660 nm dalga boyunda Lotya ve ark. tarafından hesaplanmış değer olan 2460 L/g m olarak alınmıştır [60]

4.2.5. Karbon nanoakışkanların ısı değiştiricisinde kullanımı

Tez alışması kapsamında, başlangıç hammaddesi olarak seçilen 3 farklı grafit formu kullanılarak, belirlenen uygun deney koşullarında hazırlanan karbon nanoakışkanlar, çift borulu ısı değiştiricisi içerisinde sıcak akışkan olarak kullanılmıştır. Çözeltilerin test edildiği ısı değiştirici sistemi Eskişehir Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Armfield marka HT31 ift Borulu Isı Değiştiricisi sistemidir.

Deneyler öncelikle hem soğuk hem sıcak akışkan olarak saf su kullanılması ile başlatılmıştır. Zıt akışın kullanıldığı deneylerde, akışkanların akış hızları 1 L/dk olarak sabit tutulmuş ve 5 farklı sıcaklıkta deneyler tekrarlanmıştır. 3 farklı derişim ve 3 farklı parçacık boyutunda karbon nanoparçacık içeren akışkanların ısı iletimdeki performans artışları incelenmiştir. Karbon nanoakışkanların durgun haldeki ısı iletkenlik değerleri Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Laboratuvarlarında KD2 PRO Termal iletkenlik ölçüm cihazı ile 5 farklı sıcaklıkta belirlenmiştir. Karbon nanoakışkan özelliklerinin sabit ve değişken deney parametreleri izelge 4.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Isı değiştirici sisteminde uygulanan deneysel çalışmalar

<u>Sıcak akışkan içeriği</u>	<u>Karbon nanoakışkan Derişimi (mg/ml)</u>	<u>Akış hızı (L/dk)</u>	<u>Sıcak Akışkan Sıcaklığı (°C)</u>
Saf Su	0	1	25-30-40-50-60
Genişletilebilir Grafit+Su	0,0546	1	25-30-40-50-60
1 Aşama Genişletilmiş Grafit+Su	0,0257	1	25-30-40-50-60
2 Aşama .Genişletilmiş Grafit +Su	0,0422	1	25-30-40-50-60

Çift borulu ısı değiştiricisinde yürütölen deneysel çalışmalardan elde edilen veriler ısı aktarımı temel yasaları kullanılarak irdelenmiş, 4.2 4.3 Eşitlikleri ile gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalarda ısı değiştiricisinde çevreye olan ısı kaybı ihmal edilmiş, sıcak akışkandan verilen ısının, soğuk akışkan tarafından alındığı varsayılmıştır.

Hesaplamalarda kullanılan kısaltmalar izelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Isı transfer hesaplamalarında kullanılan kısaltmalar ve birimleri

İsim	Sembol	SI Birim
Sıcak akışkan giriş sıcaklığı	T_1	$^{\circ}\text{C}$
Sıcak akışkan çıkış sıcaklığı	T_2	$^{\circ}\text{C}$
Soğuk akışkan giriş sıcaklığı	T_3	$^{\circ}\text{C}$
Sıcak akışkan çıkış sıcaklığı	T_4	$^{\circ}\text{C}$
Sıcak akışkandaki sıcaklık düşüşü	ΔT_h	$^{\circ}\text{C}$
Soğuk akışkandaki sıcaklık yükselmesi	ΔT_c	$^{\circ}\text{C}$
Sıcak akışkan tarafından verilen ısı	Q_e	W
Soğuk akışkan tarafından alınan ısı	Q_a	W
Yoğunluk	ρ	kg/m^3

$$Q_e = (q_{m_h}) \times (C_{p_h}) \times (T_1 - T_2) \quad (4.2)$$

$$Q_a = (q_{m_c}) \times (C_{p_c}) \times (T_4 - T_3) \quad (4.3)$$

4.2 ve 4.3 eşitliklerinde kullanılan kısaltmalar Çizelge 4.3'de açıklanmıştır. Hesaplamalarda soğuk suyun giriş sıcaklığının sabit olduğu varsayımı yapılmış ve $\rho = 998,9 \text{ kg/m}^3$, $C_p = 4,1846 \text{ kJ/kg K}$ değerleri kullanılmıştır. Soğuk suyun kütleli akış hızı $0,01668 \text{ kg/s}$ olarak alınmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Sıvı fazda tabakalara ayırma yöntemiyle çok katmanlı grafen eldesinde çalışma koşullarının grafen verimine etkisinin ve bu parçacıklar ile hazırlanan karbon nanoakışkanların ısı iletkenlik artışı testlerinin sonuçlarının incelendiği bu çalışmada elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

5.1. Çalışma Koşullarının Grafen Verimine Etkilerinin İncelenmesi

Sıvı fazda eksfoliasyon ile grafitin tabakalarına ayrıştırılması sürecinde grafen verimini etkileyen çalışma koşullarından, sürfaktan miktarı, sonikasyon süresi, başlangıç maddesinin özellikleri çalışmada incelenmiş olup sonuçları açıklanmıştır.

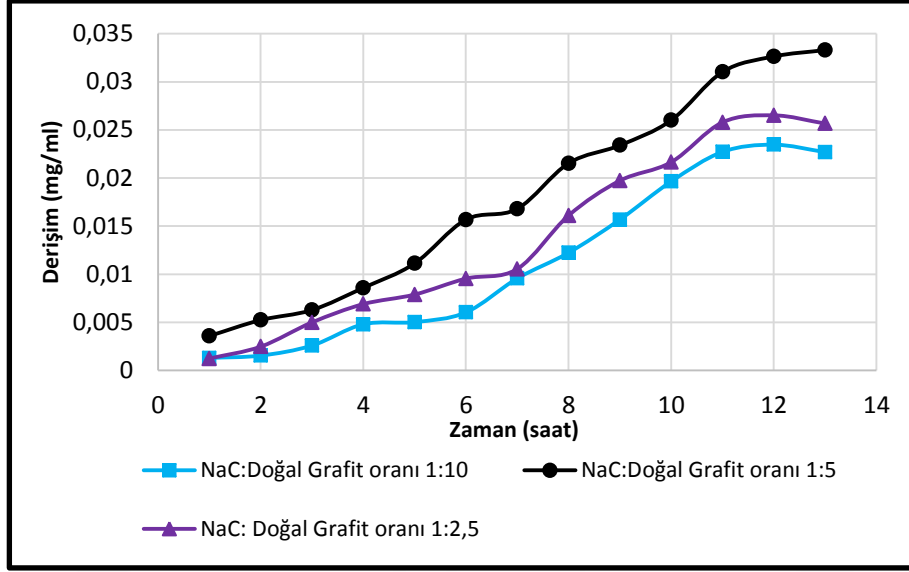
5.1.1. Sürfaktan oranı ve sonikasyon süresinin grafen verimine etkisi

Bu çalışmada 3 farklı sodyum kolat:grafit oranında, 2 farklı grafit türevi üzerinden hazırlanan çözeltilere 1 -13 saat aralığında sonikasyon işlemi uygulanmıştır. 50 Hz' lik frekansa ve 230 W'lık maksimum güce sahip ultrasonikatör cihazı kullanılmıştır. Grafen-su karışımı derişimlerinin değişimi gözle görülür bir şekildedir ve rengi t=0 anında şeffaf iken, zaman ilerledikçe önce gri daha sonra siyaha dönüşmektedir. Şekil 5.1'de 1,3,7,11 ve 13 saat sonikasyon sonunda elde edilen nanoakışkan görüntüleri verilmiştir.

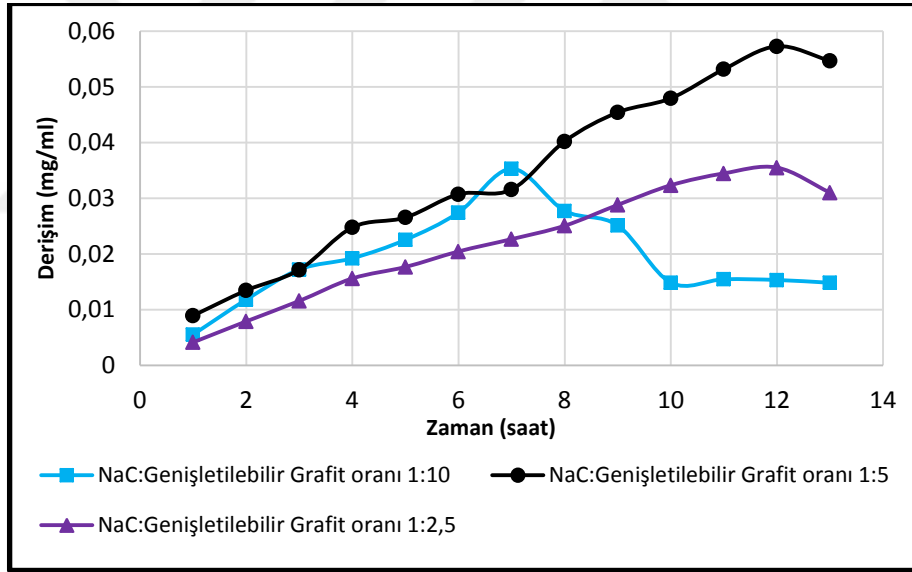
Sodyum kolat:grafit oranının çok katmanlı grafen derişimine etkisinin incelendiği bu bölümde, 13 saat süresince uygulanan sonikasyon sırasında alınan örneklerin absorbans değerleri UV spektroskopisinde ölçülerek absorbans-zaman grafikleri hazırlanmıştır. Absorbans değerleri kullanılarak, grafen derişimi hesaplanmış ve sonikasyon zamanının etkisinin görülebilmesi için derişim-zaman eğrileri çizilmiştir. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'de sırasıyla doğal grafit ve genişletilebilir grafit için 3 farklı NaC:Grafit oranında Derişim-Zaman eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.1. Soldan sağa sırası ile 1,3,7,11 ve 13 saat sonikasyon sonrası karbon nanoakışkan



Şekil 5.2. Doğal grafit kullanılarak elde edilen karbon nanoakışkan Derişim-Zaman eğrileri: sonikasyon süresine bağlı olarak sürfaktan miktarının etkisinin incelenmesi

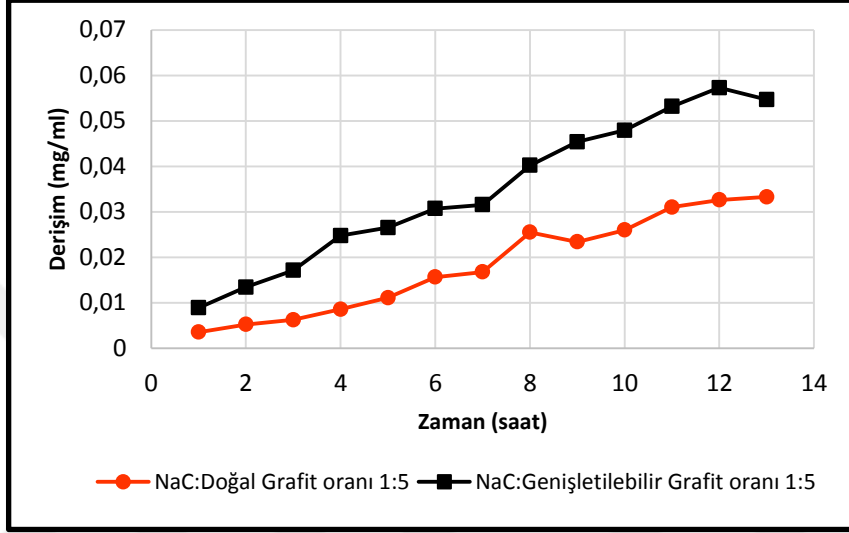


Şekil 5.3. Genişletilebilir grafit kullanılarak elde edilen karbon nanoakışkan Derişim-Zaman eğrileri: sonikasyon süresine bağlı olarak sürfaktan miktarının etkisinin incelenmesi

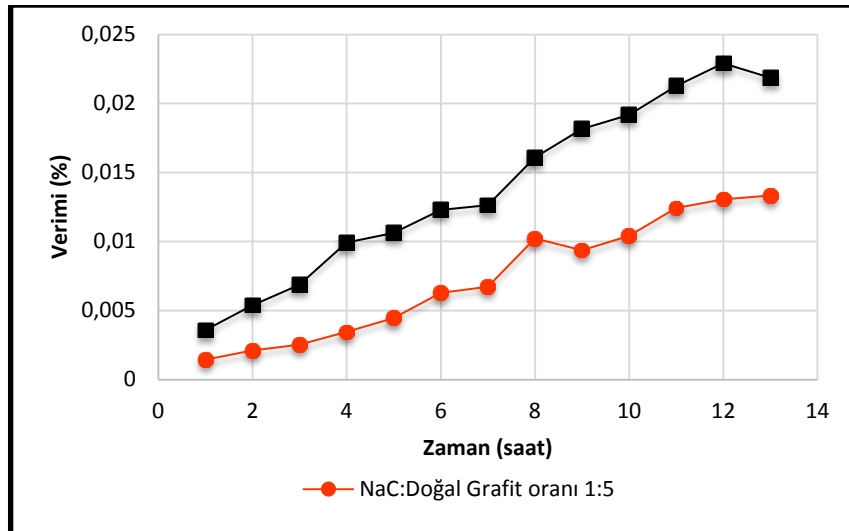
Derişim-zaman eğrilerinden görüldüğü üzere, sıvı fazda eksfoliasyon ile grafen üretimi için en uygun sürfaktan:grafit oranı kütlece 1:5 olarak belirlenmiştir. Beklenildiği üzere artan sonikasyon süresi ile grafen derişimi artmıştır. Ancak 12 saat sonrasında artış oldukça düşük miktarlarda gerçekleştiğinden, en uygun sonikasyon süresinin 12 saat olduğuna karar verilmiştir.

5.1.2. Başlangıç malzemesinin grafen verimi üzerine etkisi

Çalışmada seçilen doğal grafit ve genişletilebilir grafit için NaC: başlangıç maddesi oranı 1:5 alındığında elde edilen sonuçlar Şekil 5.4 ve 5.5’de karşılaştırılmıştır. Kimyasal ön işlem görmüş 300 µm parçacık boyutundaki genişletilebilir grafitin tabakalar arası uzaklığının fazla olması nedeniyle, sonikasyon sonunda ayrışmanın doğal grafitte göre daha fazla olduğu belirlenmiştir.



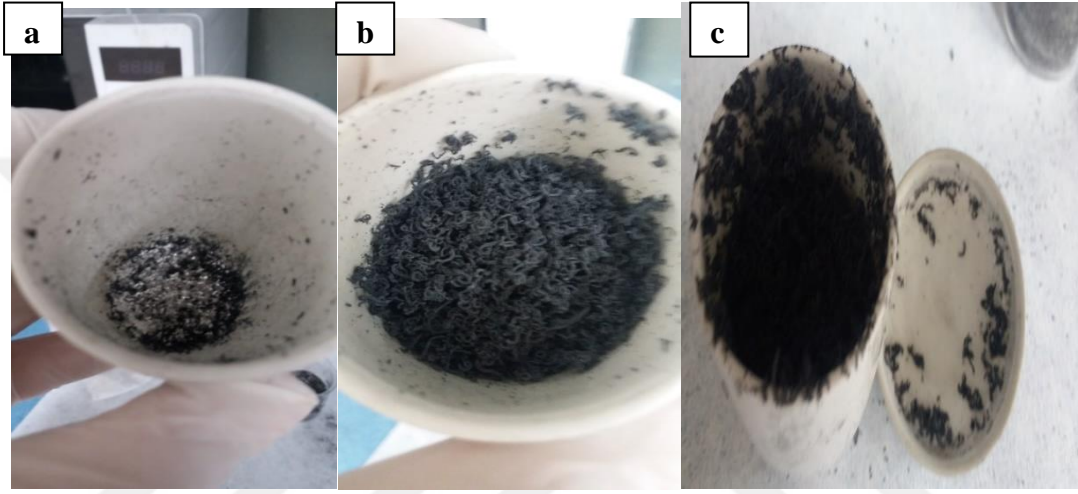
Şekil 5.4. Uygun koşullarda elde edilen karbon nanoakışkanlar için Derişim-Zaman eğrileri: Başlangıç malzemesi etkisinin incelenmesi



Şekil 5.5. Uygun koşullarda elde edilen karbon nanoakışkanlar için Grafen verimi-Zaman eğrileri

5.1.3. Grafite uygulanan ön işlemlerin grafen verimine etkisi

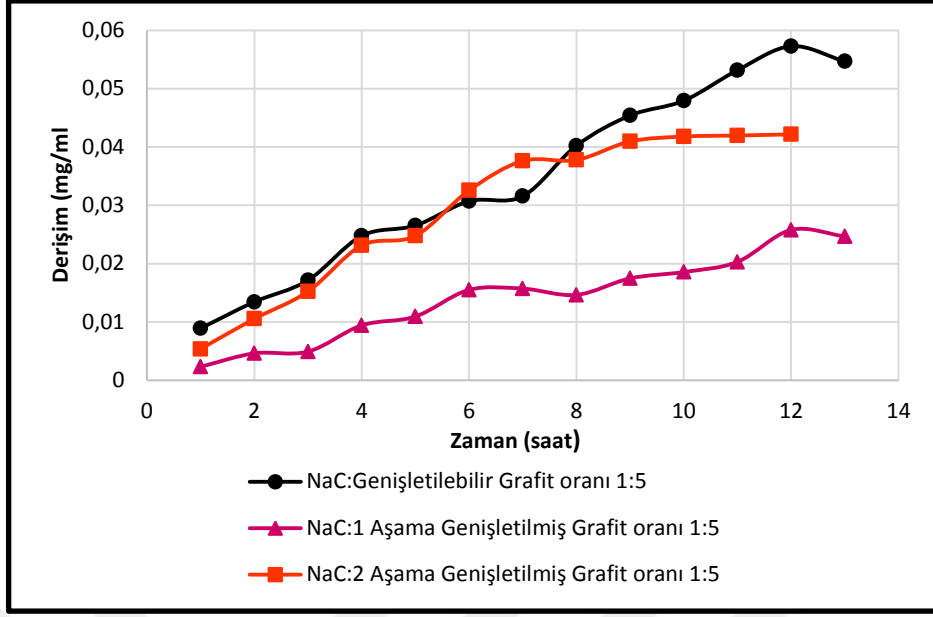
Deney sonuçları ışığında grafen verimini arttırmak için, genişletilebilir grafit grafen katmanları arası uzaklığı daha çok açabilmek için kimyasal ve ısı işlemlere tabi tutulmuştur. Genişletilebilir grafite ilk aşamada mikrodalga fırında ısı işlem uygulanmış, ikinci aşamada ise genişletilmiş grafit tekrar asit ile muamele edilerek yıkanmış ve yeniden mikrodalga fırında ısı işlem uygulanmıştır. Grafitin işlemler sonrası aldığı görüntüler Şekil 5. 6’de verilmiştir.



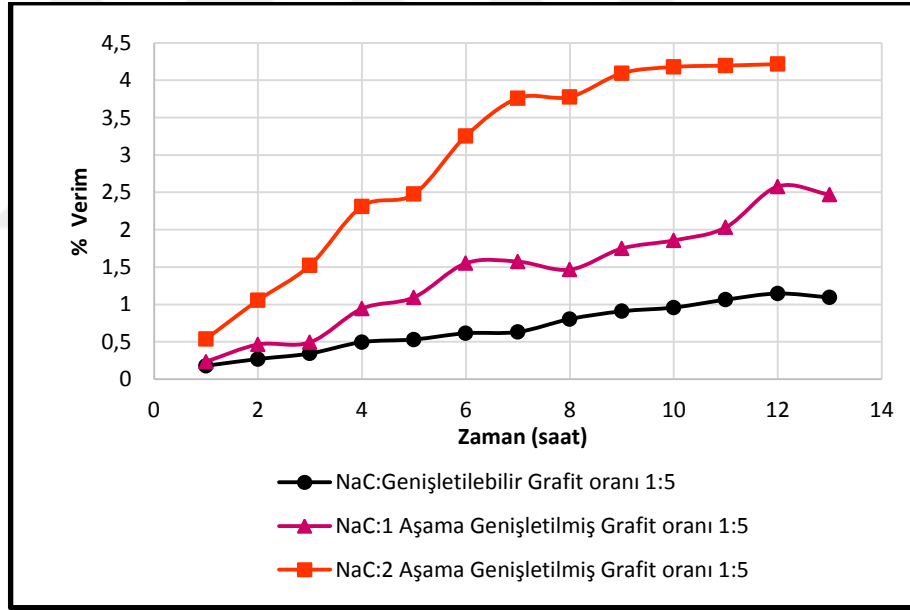
Şekil 5.6. Mikrodalga fırında ısı işlem sonrası a-) Genişletilebilir b-) 1 Aşama Genişletilmiş c-) 2 Aşama Genişletilmiş Grafit görüntüleri

1 ve 2 aşama genişletilmiş grafitler ile aynı şekilde belirlenen uygun deney koşullarında deneyler yapılarak karbon nanoakışkanlar hazırlanmıştır. Şekil 5.6’den görüldüğü gibi genişletilmiş grafitler başlangıçtaki grafite oranla daha hafif ve hacimlidir. Oldukça hidrofobik yapıda olan bu parçacıklar ile nanoakışkan hazırlanırken, ilk deneylere kıyasla, sürfaktan:grafit oranı sabit kalmak şartı ile, 5 kat daha az malzeme kullanılmıştır.

Genişletilmiş grafitler için 1-13 saat sonikasyon sürelerinde saat başı alınan örneklerin, UV spektroskopisinde absorbands değerleri ölçülerek, zamanla değişen grafen derişimleri belirlenmiştir. Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de sırası ile her iki genişletilmiş grafit türevi için Derişim-Zaman ve % Verim-Zaman eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.7. Farklı grafit formlarından elde edilen karbon nanoakışkanlar için Derişim-Zaman eğrileri



Şekil 5.8. Farklı grafit formlarından elde edilen karbon nanoakışkanlar için Verim-Zaman eğrileri

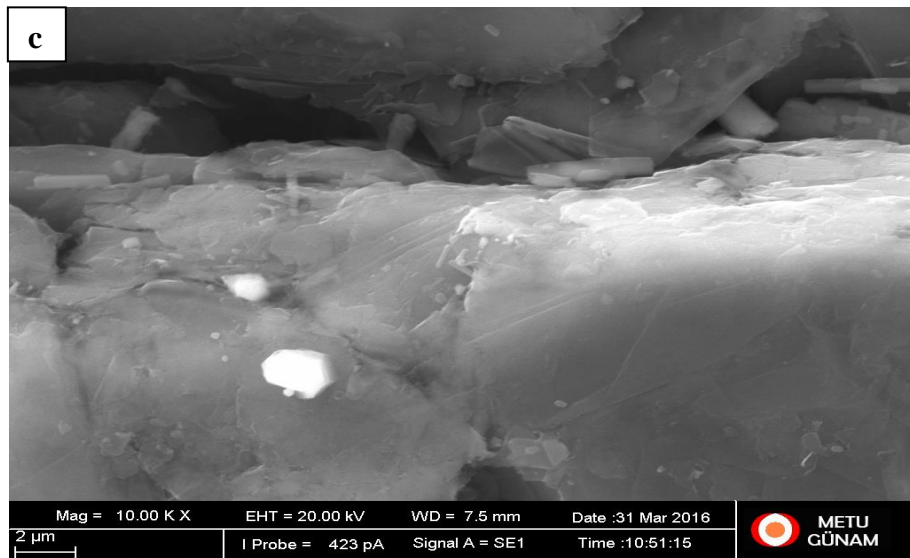
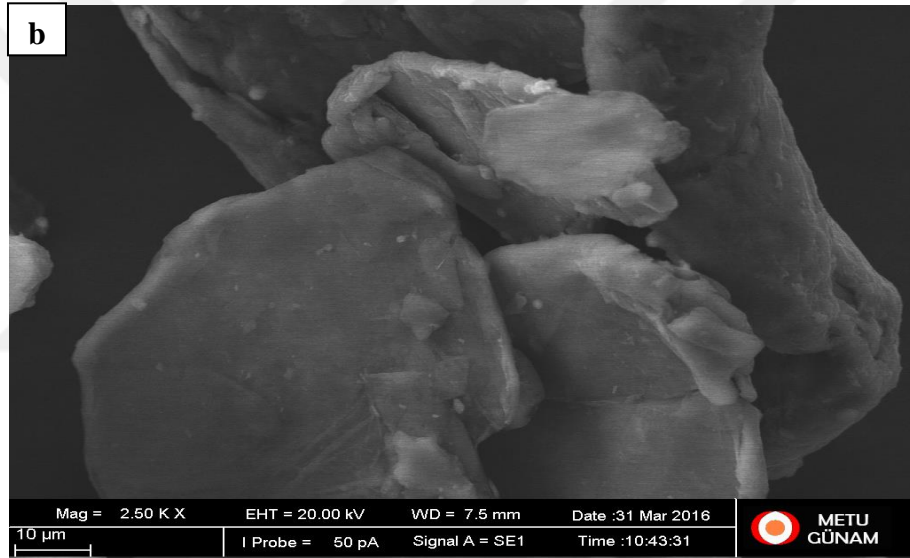
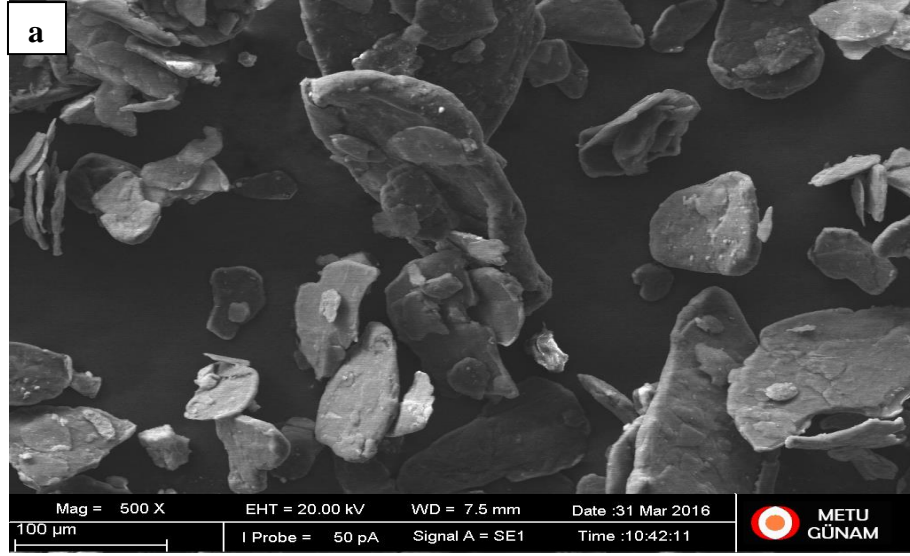
Derişim ve % verim eğrilerinden görüldüğü üzere, genişletilmiş grafit türevlerinde grafen katmanları arası mesafelerin arttırılması ile beraber aynı sonikasyon süresinde daha fazla karbon nanoparçacık üretilebilmiştir. Ön işlem uygulamasının grafen verimi açısından oldukça etkili olduğu saptanmıştır. Genişletilmiş grafit kullanıldığında %1,14 olan grafen verimi, ön işlemlerin ardından 2 aşama genişletilmiş grafit ile %4,22'ye kadar yükseltilebilmiştir.

5.2. Karbon Nanoparçacık/Grafen Karakterizasyonu

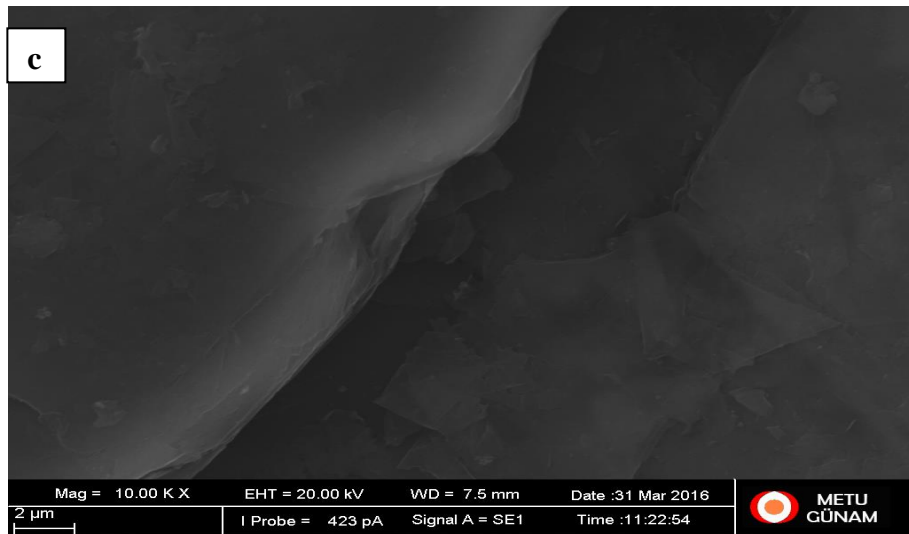
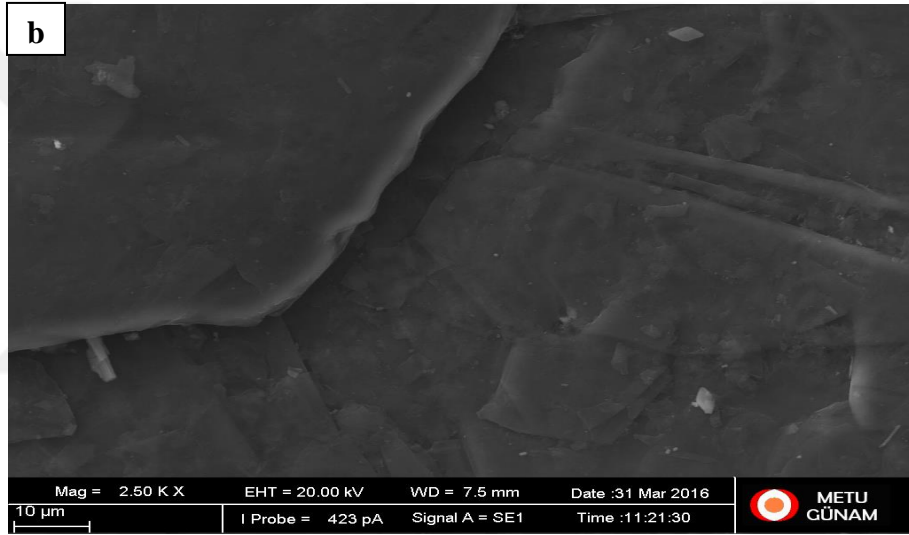
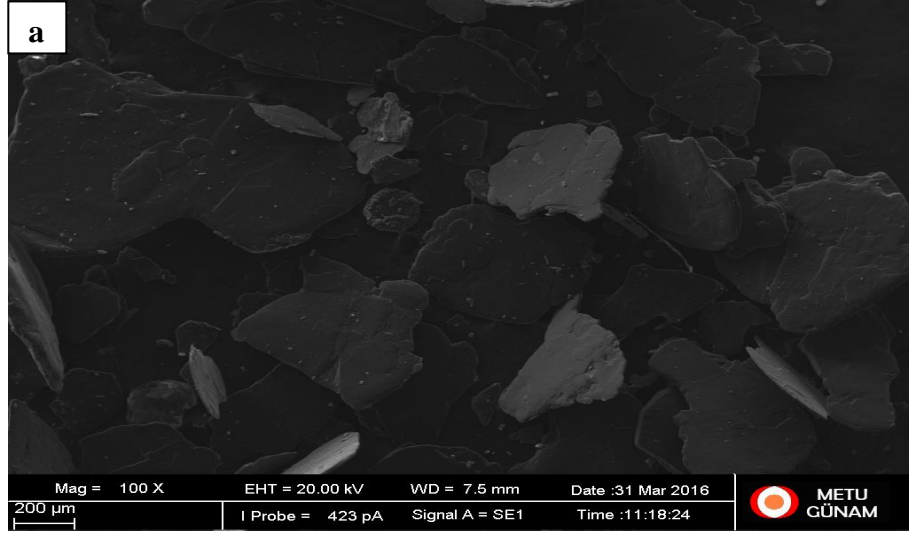
Deneysel çalışmalarda başlangıç malzemesi olarak kullanılan farklı grafit türevleri ve grafen veriminin en yüksek elde edildiği koşullarda üretilen nanoakışkanlar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Parçacık boyut dağılım analizi ile karakterize edilmiştir.

5.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

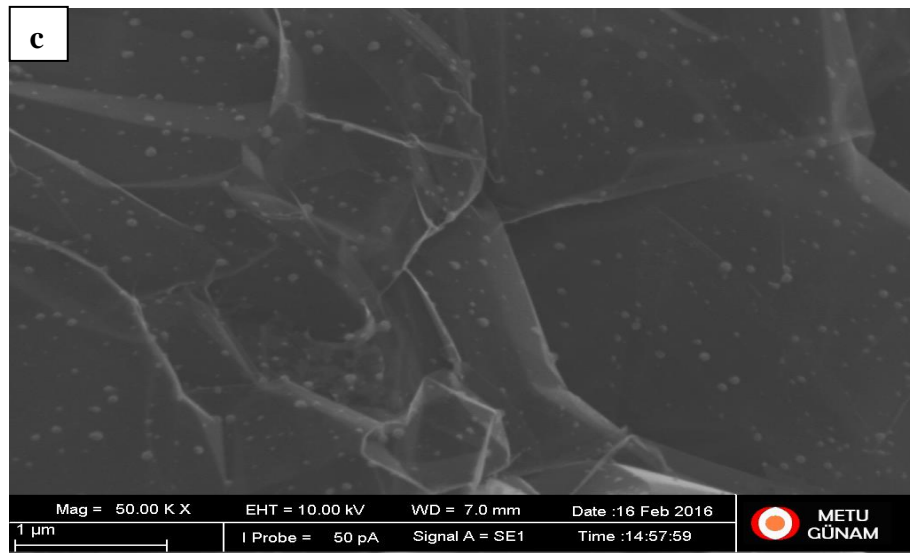
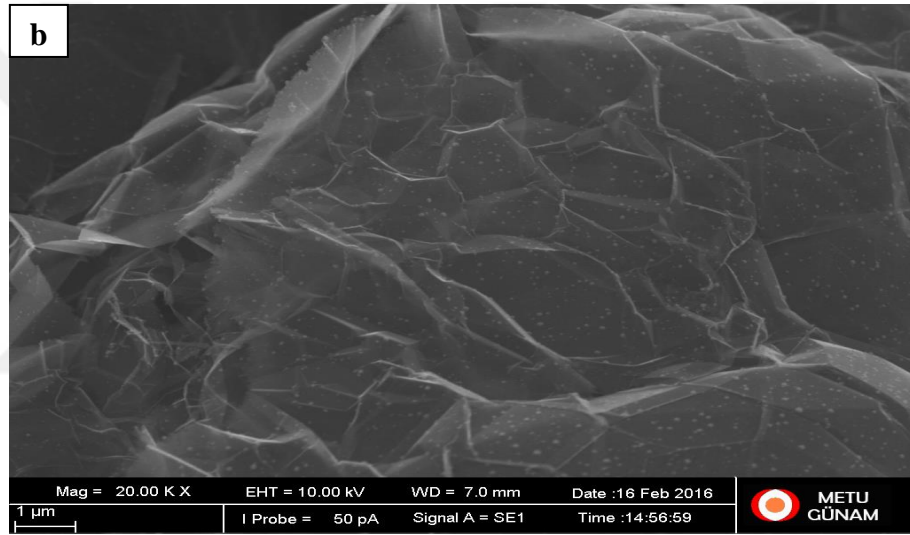
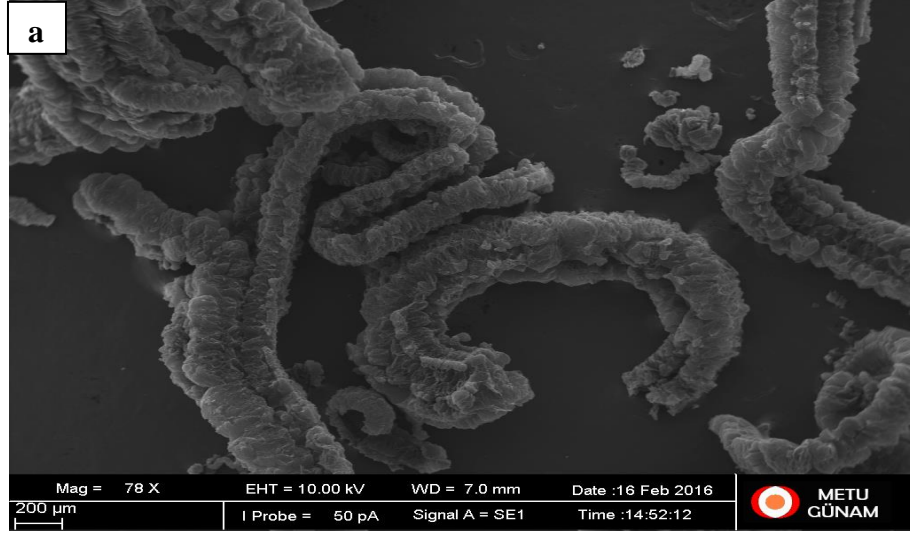
Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da sırası ile 150 µm parçacık boyutundaki doğal grafit ve 300 µm parçacık boyutundaki genişletilebilir grafit için SEM görüntüleri verilmiştir. Yüksek büyütmede alınan görüntülerde grafitteki tabakalı yapı görülebilmektedir. 300 µm parçacık boyutundaki genişletilebilir grafitte uygulanan ön işlemlerden sonra elde edilen 1 aşama genişletilmiş grafit örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 5.11 ile verilmiştir. 1 aşama genişletilmiş grafitte uygulanan kimyasal+ısı ön işlemlerden sonra elde edilen 2 aşama genişletilmiş grafitte ait SEM görüntüleri Şekil 5.12 ile verilmiştir. Ön işlemler sonucunda genişleyen yapı 5.11 ve 5.12'de açıkça görülmektedir. Parçacıkların 150-250 µm çapında yakaşık 1500 µm uzunluğunda şeritlere dönüştüğü, akordiyon yapısına ulaştığı görülmektedir.



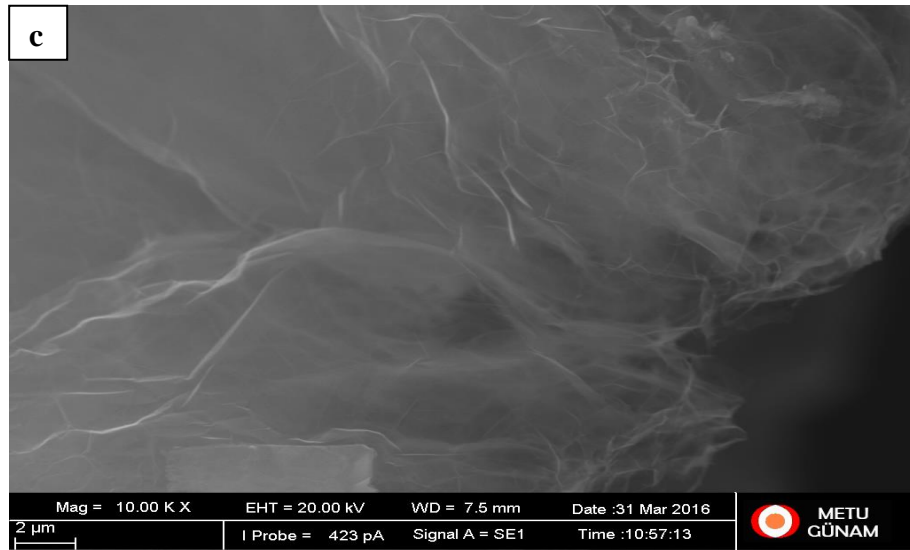
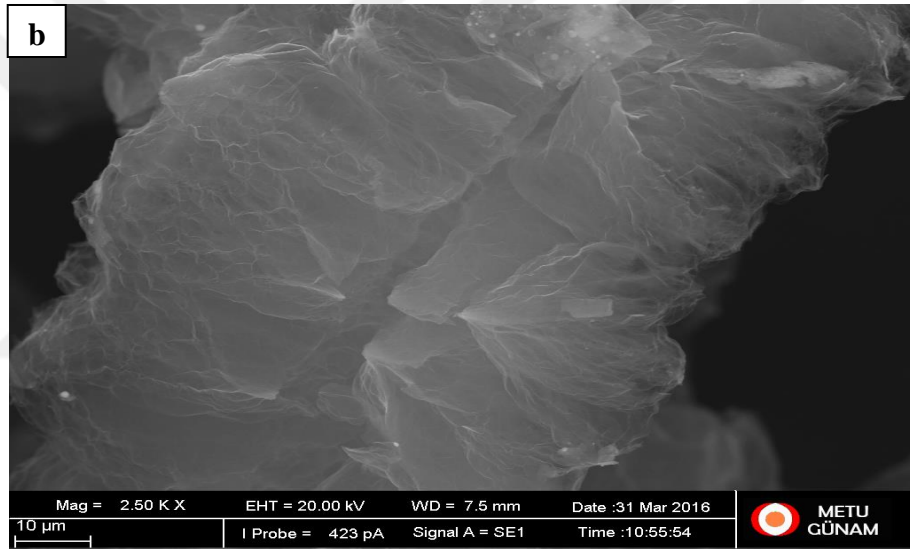
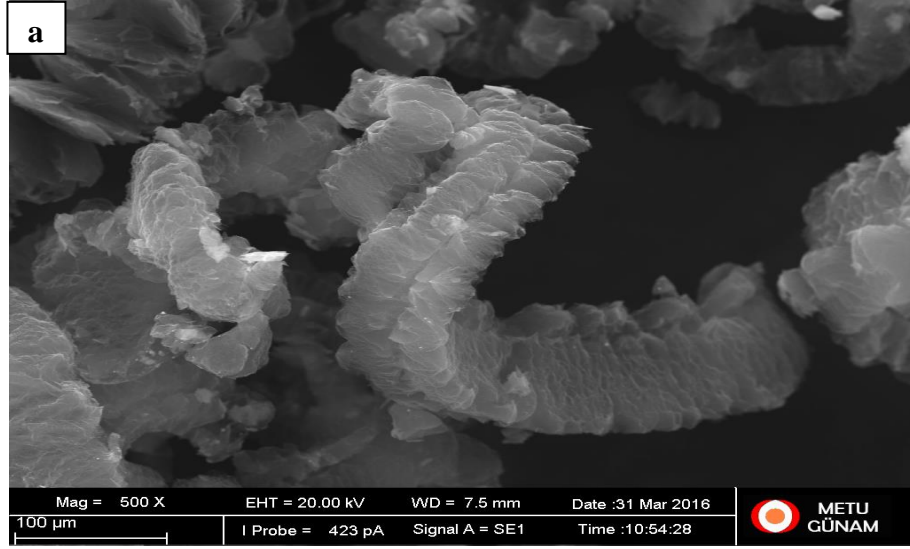
Şekil 5.9. Doğal grafit SEM görüntüleri a-)500X b-)2500X c-)10000X yakınlaştırma



Şekil 5.10. Genişletilebilir grafit SEM görüntüleri a-) 500X b-)2500X c-) 10000X yakınlaştırma.



Şekil 5.11. 1 aşama genişletilmiş grafit SEM görüntüleri a-) 78X b-)20000X c-)50000X yakınlştırma

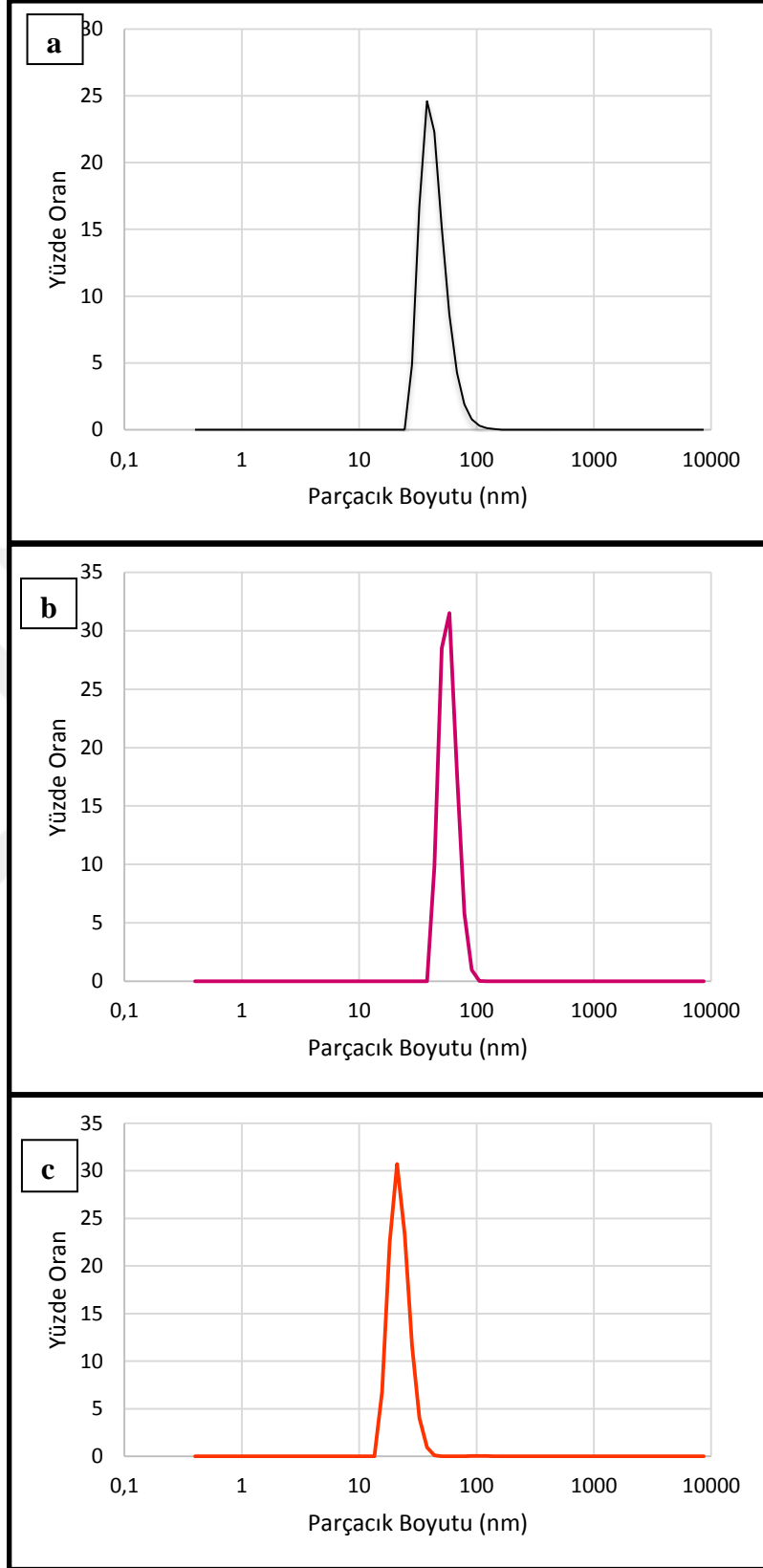


Şekil 5.12. 2 aşama genişletilmiş grafit SEM görüntüleri a-) 500X b-)2500X c-) 10000X yakınlaştırma

5.2.2. Parçacık boyut dağılım analizi

Belirlenen uygun koşullarda genişletilebilir, 1 aşama genişletilmiş ve 2 aşama genişletilmiş grafit kullanılarak sonikasyon işlemi uygulandığında, elde edilen karbon nanoakışkanların parçacık boyut dağılımları belirlenmiştir (Şekil 5.13). Su içerisinde disperse edilen tek ve çok katmanlı grafen nanoparçacıkların parçacık boyut dağılımlarının 20-100 nm arasında olduğu saptanmıştır.

Şekil 5.13'te verilen parçacık boyut dağılımları incelendiğinde, grafitte uygulanan kimyasal ve ısıl ön işlemlerin, sonikasyon sonrasında elde edilen tek ve/veya çok katmanlı grafen parçacıkların ortalama boyutunda etkili olduğu görülmektedir. Genişletilebilir grafitten elde edilen karbon nanoakışkanlarda parçacık boyutu 50-150 nm arasında değişirken, 2 aşama grafitten elde edilen nanoakışkanda bu değer 10-50 nm arasındadır. Ayrıca, dağılım aralığının daralması parçacık boyutunda daha homojen dağılım olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.13. a-) Genişletilebilir b-) 1 aşama genişletilmiş c-) 2 aşama genişletilmiş grafit ile hazırlanan karbon nanoakışkanların parçacık boyut dağılım analizi

5.3. Karbon Nanoakışkanların Isı Değiştiricisinde Kullanımlarının Araştırılması

Borulu ısı değiştiricilerinin, en basit şekli olan çift borulu ısı değiştirici sistemleri, rafinerilerde ve diğer büyük kimyasal prosesler içeren tesislerde en yaygın kullanılan ısı değiştiricileridir. Sistem dış tarafta büyük bir boru ve onun içinde dolaşan daha küçük çapta bir boru içerir. Farklı sıcaklıklardaki 2 akışkan borular boyunca zıt veya paralel olarak akabilir. Genel amaç, ısıyı bir akışkandan diğerine transfer etmektir. Bu yüzden kullanılan sıvıların ısıl iletkenlik değerleri ne kadar yüksekse o kadar fazla miktarda ısı transferi sağlanarak atık ısının tekrar kullanılmasına olanak sağlanır.

Bu çalışmada da farklı grafit formlarından elde edilen karbon nanoakışkanlar çift borulu, zıt akışlı ısı değiştirici sisteminde kullanılmak üzere değerlendirilmiştir. Bu amaçla, sıcak akışkan olarak seçilen karbon nanoakışkan farklı sıcaklıklarda, sabit akış hızında yürütülen deneylerde kullanılmıştır. Çift borulu ısı değiştiricisinde soğuk ve sıcak akışkanlar tarafından aktarılan ısının hesaplanabilmesi için gerekli olan sıcaklık farkları deney süresince kaydedilmiştir. Yatışkın koşullara ulaşıldığında, sıcak ve soğuk akışkanlarda meydana gelen sıcaklık farkı verileri ve bu veriler ile hesaplanan Q_a (Soğuk akışkan tarafından alınan ısı) değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Çift borulu ısı değiştiricisi sıcak ve soğuk akışkanlar için sıcaklık farkı (ΔT , °C) ve aktarılan ısı (Q_a , W)

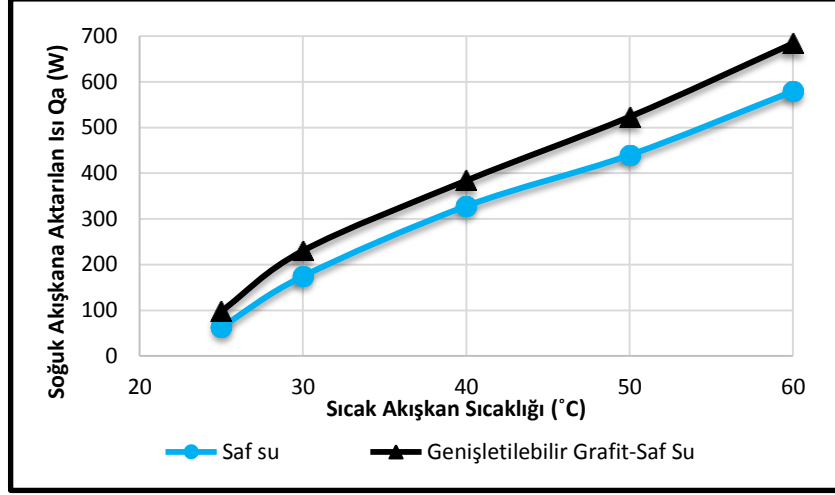
Sıcak Akışkan Sıcaklık (°C)	Saf Su		Genişletilebilir Grafit+Su		1 Aşama Genişletilmiş Grafit+Su		2 Aşama Genişletilmiş Grafit+Su	
	ΔT_c	Q_a	ΔT_c	Q_a	ΔT_c	Q_a	ΔT_c	Q_a
25 °C	0,9	62,82	1,4	97,72	1,4	87,72	1,5	104,7
30 °C	2,5	174,5	3,3	230,34	2,7	188,46	2,8	195,44
40 °C	4,7	328,06	5,5	383,89	4,8	335,03	5,3	369,93
50 °C	6,3	439,73	7,5	523,5	6,8	474,64	7,3	509,54
60 °C	8,3	579,33	9,8	684,03	9,3	649,13	10	697,99

Çizelge 5.1’de verilen sonuçlar Şekil 5.14-5.17’de özetlenmiştir. İlk olarak genişletilebilir grafitten elde edilen nanoakışkanın ısı verimi hesaplanmış ve 5 farklı sıcaklıkta saf suya oranla daha yüksek performans gösterdiği görülmüştür (Şekil 5.14).

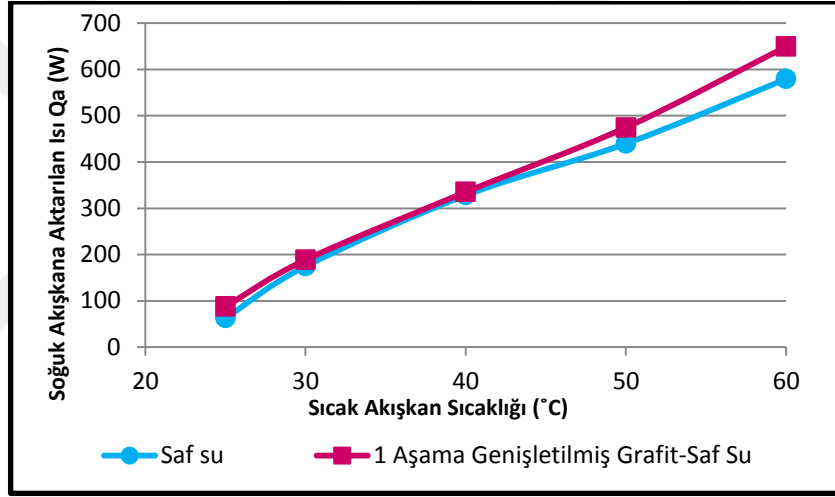
Şekil 5.15’de ise 1 aşama genişletilmiş grafitten elde edilen nanoakışkanın ısı iletim performansının düşük sıcaklıklarda saf su ile benzer özellikler gösterdiği ancak sıcaklık artışı ile performansın arttığı görülmektedir. Bu durum hidrofobik yapıda olan genişletilmiş grafitin diğer grafit başlangıç maddelerine göre düşük nanoparçacık derişimine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Karbon nanoakışkan düşük derişimde olmasına rağmen, içerisindeki grafen parçacıkların daha az katmanlı ve daha küçük parçacık boyutuna sahip olması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda ısı iletimde artış sergileyebileceği gözlenmiştir.

2 aşama genişletilmiş grafitten elde edilen nanoakışkanın ısı iletim performansı Şekil 5.16’da verilmiştir. En yüksek grafen verimine ve en küçük parçacık boyutuna sahip bu karbon nanoakışkan; genişletilebilir grafit ile hazırlanan karbon nanoakışkandan daha düşük derişime sahip olmasına rağmen, daha yüksek ısı iletim performansı göstermiştir. Bunun nedeni ise kimyasal ve ısı ışılemlerin grafenin katman sayısını azaltarak parçacık boyutunu küçültmesi olarak yorumlanmıştır.

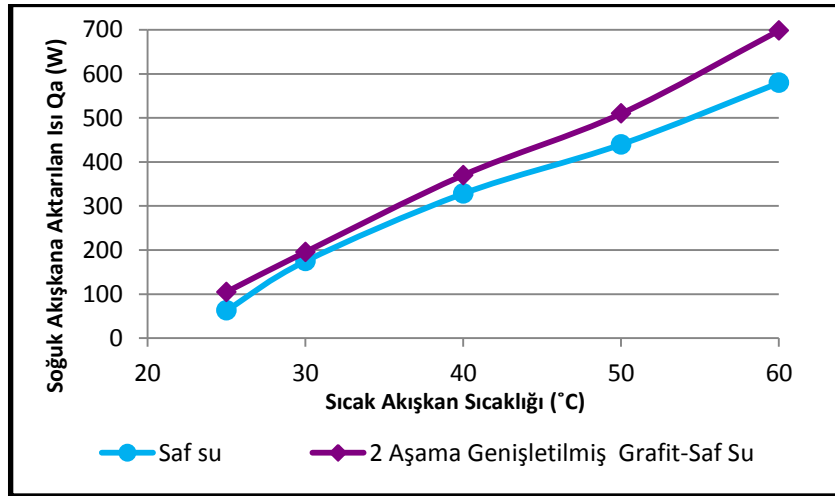
Son olarak ısı değiştiricisinde test edilmiş 4 akışkanın Derişim-Isıl iletim grafiği çizilmiştir. Şekil 5.17’de saf su değerleri ile karbon nanoakışkanların ısı iletim değerleri karşılaştırıldığında, 60 °C’de performansların genişletilebilir grafit nanoakışkanı için %18,1, 1 aşama genişletilmiş grafit nanoakışkanı için %12 ve 2 aşama genişletilmiş grafit nanoakışkanı için %20,5 oranında arttığı görülmüştür.



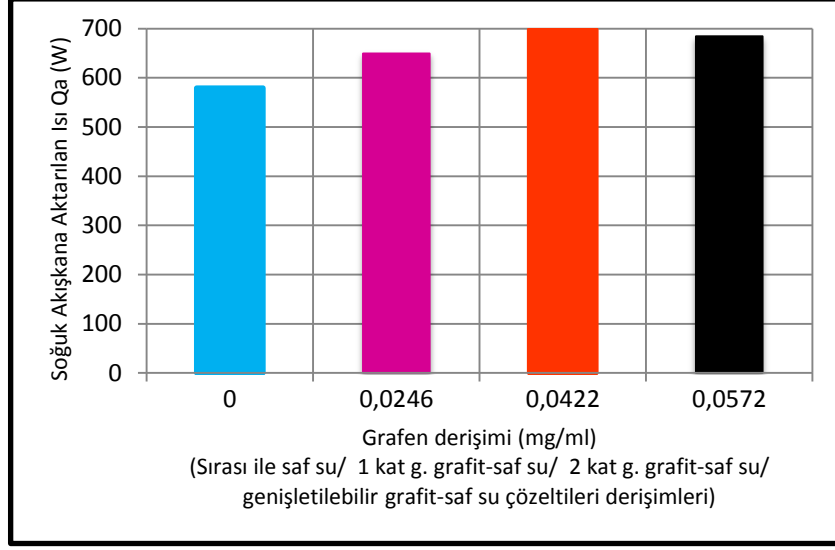
Şekil 5.14. Genişletilebilir grafitten elde edilen karbon nanoakışkanı için Q_a -Sıcaklık grafiği



Şekil 5.15. 1 Aşama genişletilmiş grafitten elde edilen karbon nanoakışkanı için Q_a -Sıcaklık grafiği



Şekil 5.16. 2 Aşama genişletilmiş grafitten elde edilen karbon nanoakışkanı için Q_a -Sıcaklık grafiği



Şekil 5.17. Üç farklı karbon nanoakışkan için ısı değiştirici performansları

5.3.1. Karbon nanoakışkanların ısı iletkenlik değerlerinin belirlenmesi

Karbon nanoparçacık içeren 3 akışkanın durağan halde ısı iletkenlikleri KD2 PRO Isıl İletkenlik Cihazı ile 5 farklı sıcaklıkta ölçülmüştür (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2. Karbon nanoakışkanların farklı sıcaklıklarda ısı iletkenlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Isıl İlekenlik (W/m.K)			
	Saf su	Genişletilebilir Grafit+Saf su	Isıl İlekenlik 1 aşama Genişletilmiş Grafit+Saf su	Isıl İlekenlik 2 aşama Genişletilmiş Grafit+ Saf su
25 °C	0,599	0,611	0,601	0,608
30 °C	0,606	0,622	0,617	0,614
40 °C	0,624	0,627	0,644	0,664
50 °C	0,640	0,687	0,667	0,725
60 °C	0,651	0,817	0,742	0,753

Çizelge 5.2'den görüldüğü üzere saf su değerleri ile karbon nanoakışkanların ısı iletim değerleri karşılaştırıldığında, 60 °C'de performansların sırası ile saf sudan, genişletilebilir grafit nanoakışkanı için %25,5, 1 aşama genişletilmiş grafit nanoakışkanı

için %13,9 ve 2 aşama genişletilmiş grafit nanoakışkanı için %15,6 fazla olduğu görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar literatürde verilen değerler ile karşılaştırılmıştır. Ghoozloo vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada olduğu gibi, kütlece dağılım oranı %0.05-0.1 aralığında değişen Grafen/su nanoakışkanlarının performansları gövde-borulu ısı değiştiricisinde deneysel olarak incelenmiştir.

Gerçekleştirilen bu çalışmada, kütlece parçacık dağılım oranı %0,05, %0,075 ve %0,1 olan Grafen/su nanoakışkanlarının ısı iletkenliklerindeki artış miktarları, su taban akışkanına göre, sırasıyla %15, %29,2 ve %12,6 olarak bulunmuştur. Buna karşın aynı kütle oranlardaki Grafen/su nanoakışkanlarının ısı aktarım katsayılarındaki artış miktarlarını su taban akışkanına göre sırasıyla %8,2, %17,1 ve %27,2 olarak elde etmişlerdir. Aradaki bu tezatlığı ısı değiştiricisi içerisinde nanoakışkanının hareketli olmasından dolayı grafen parçacıklarının çökmemesiyle ifade etmişlerdir. Bu çalışmada da benzer şekilde genişletilmiş grafit türevleri durgun haldeki ölçümler sırasında istenilen sıcaklığa ulaşılan kadar geçen süre içerisinde çökme göstermiş olabilecekleri için durgun haldeki ısı iletim katsayıları daha düşük bulunmuştur [63].

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada grafitten sıvı fazda tabakalarına ayırma yöntemi ile grafen üretimine çalışma koşullarının etkileri incelenerek, ölçeklendirilebilir boyutta grafen nanoparçacık üretimi için ideal şartlar belirlenmiştir. Ardından belirlenen şartlarda 3 farklı grafit formu ile üretilen çok katmanlı grafen nanoparçacıkları içeren karbon nanoakışkanlar çift borulu ısı değiştirici içerisinde test edilmiştir. Karbon nanoakışkanların ısı değiştiricisi içerisindeki ısı performans testleri, durgun halde ölçülen ısıl iletkenlik değerleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada elde edilen genel sonuçlar şu şekildedir:

*Grafitten karbon nanoakışkan eldesi çalışmalarında:

-Sürfaktan oranının grafen verimine etkisi incelendiğinde 3 farklı Sodyum kolat: Grafit oranında uygulanan deneysel çalışmalar sonunda doğal grafit ve genişletilebilir grafit için en yüksek derişime 1:5 oranında ulaşılmıştır.

-Sonikasyon süresinin grafen verimine etkisi incelendiğinde ise, 1-13 saat süre ile uygulanan sonikasyon için $t=0$ anında nanoboyutta parçacık görülmezken, 3 saat sonra nanoparçacıklar görülmeye başlamış ve nanoakışkan gri renk almıştır. 10 saatten sonra nanoakışkanın içerdiği çok veya tek katmanlı grafen derişiminin artarak siyah renk aldığı görülmüştür. Derişim değerleri incelendiğinde; çok katmanlı grafen derişimleri doğal grafit için 3 saat sonunda 0,0063 mg/ml ölçülürken, 12 saat sonunda 0,033 mg/ml ölçülmüştür. Aynı koşullarda genişletilebilir grafit için çok veya tek katmanlı grafen derişimleri 3 saat sonunda 0,0171 mg/ml ölçülürken, 12 saat sonunda 0,0572 mg/ml ölçülmüştür. Sürfaktan: grafit oranının 1:5 olarak alındığı bu deney koşullarında en yüksek grafen verimine %1,14 ile genişletilebilir grafit kullanıldığında ulaşılmıştır.

-Genişletilmiş grafit, kimyasal ve ısıl ön işlemler ile içerisindeki grafen tabakaları arası uzaklıkların arttırıldığı grafit türüdür. Elde edilen deney verilerinde bu grafit türünün sıvı fazda tabaka ayırma yöntemi ile grafen üretimine daha uygun olduğu görülmüştür. Bu nedenle grafen tabakaları arası bu uzaklıkların daha da açılarak grafen verimini arttırması amacı ile, genişletilmiş grafit başlangıç malzemesine sırası ile ısıl+kimyasal+ısıl ön işlemler uygulanmıştır. Asitleme şeklinde yapılan kimyasal ön işlem ve ardından mikrodalga fırında ani ısıtma şeklinde uygulanan ısıl ön işlemler sonrası grafen verimi genişletilebilir grafit için %1,14'ten, 1 aşama genişletilmiş grafit için %2,47'ye, 2 aşama genişletilmiş grafit için %4,22'ye kadar yükseltilebilmiştir.

-Grafite ön işlem uygulama grafen katmanları arası mesafeleri açarken parçacık boyutunun da azalmasına neden olmuştur. 1 aşama genişletilmiş grafit ile hazırlanan karbon nanoakışkan içerisindeki nanoparçacık boyut dağılımları, genişletilebilir grafit ile hazırlanan çözeltiden daha düşük çıkmıştır. 2 aşama genişletilmiş grafit ile hazırlanan nanoakışkan parçacık ise en küçük boyut dağılımına sahiptir.

-Deneylerde kullanılan genişletilebilir grafit ve 2 farklı genişletilmiş grafit türevi için SEM görüntüleri incelendiğinde ön işlem uygulanarak genişletilen grafitlerin 0,2-0,5 mm boyutlarında akordiyon benzeri yapılara dönüşerek grafen katmanları arası uzaklıkların açılabilirdiği görülmüştür. Ayrıca ön işlem etkisi oluşan parçacık boyutundaki azalma da gözlenebilmiştir.

*Karbon nanoakışkan ısı iletim performansı belirleme aşamasında:

-Sıvı fazda katman ayırarak grafen üretimi yöntemi ile hazırlanan sulu çözeltiler ısı değiştiricisi sistemi içerisinde ısı performansı arttırmak üzere değerlendirilmiştir. Deneyler zıt akışlı çift borulu ısı değiştiricisi içerisinde 5 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. İlk olarak hem sıcak hem soğuk akışkan olarak saf suyun kullanıldığı çalışmada, karbon nanoakışkanlar sıcak akışkan olarak kullanılmış ve ısı performans sonuçları saf su ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca nanoakışkanların durgun haldeki ısı iletkenlik değerleri benzer şekilde 5 farklı sıcaklıkta ölçülerek saf su ile karşılaştırılmıştır.

-3 farklı grafit türevi ile hazırlanan karbon nanoakışkanların ısı değiştiricisi sisteminde soğuk akışkana verdiği ısı miktarı sıcaklık artışı ile artmıştır. Saf su değerleri ile karbon nanoakışkanların ısı iletim değerleri karşılaştırıldığında, 60 °C'de nanoakışkanların performansının saf suya göre genişletilebilir grafit nanoakışkanı için %18,1, 1 aşama genişletilmiş grafit nanoakışkanı için %12 ve 2 aşama genişletilmiş grafit nanoakışkanı için %20,5 daha etkin olduğu görülmüştür. Derişimi diğer nanoakışkan çözeltilerinden düşük olmasına rağmen 2 aşama genişletilmiş grafit ile hazırlanan nanoakışkanın ısı iletim değerleri daha yüksek ölçülmüştür. Bunun nedeni olarak ön işlem etkisi ile grafen katman sayısının ve parçacık boyutunun azalmasının ısı performansı arttırması gösterilmiştir.

-Durgun haldeki ısı iletkenlik değerleri ölçülen 3 farklı karbon nanoakışkan için, 60 °C'de ısı iletkenlikleri saf su ile karşılaştırıldığında, genişletilebilir grafit

nanoakışkanının %25,5, 1 aşama genişletilmiş grafit nanoakışkanının %13,9 ve 2 aşama genişletilmiş grafit nanoakışkanının % 15,6 daha yüksek olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak; hem grafen verimini arttırma, hem de karbon nanoakışkanların ısıl iletkenliğini arttırma konusunda grafitte kimyasal ve ısıl ön işlem uygulamanın faydalı olduğu görülmüştür. Sıvı fazda tabakalarına ayırma yöntemi ile grafit üzerinden hazırlanan karbon nanoakışkanların ısıtma ve soğutma sistemlerinde ısı iletkenliğini arttırarak enerji ve maliyet tasarrufu sağlayabileceği görülmüştür.



KAYNAKÇA

- [1] Sarviya, R. M. Fuskele, V. (2017). Review on Thermal Conductivity of Nanofluids, *Materials Today: Proceedings*, 4, 4022–4031.
- [2] Ganvir, R.B. Walke, P.V. Kriplani, V.M. (2017). Heat transfer characteristics in nanofluid-A review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, 75, 451-460.
- [3] Maxwell, J.C. 1873, *Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, Oxford.
- [4] Choi, S.U.S. Eastman, J.A. 1995. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, *ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition*, San Francisco, CA.
- [5] Li, Y. Zhou, J. Tung, S. Schneider, E. Xi, S. (2009). A review on development of nanofluid preparation and characterization, *Powder Technology*, 196, 89-101.
- [6] Burchell, Timothy D. (1999). Carbon Materials for Advanced Technologies, Oak Ridge, IL, U.S.A, Pergamon.
- [7] Pierson, Hugh O. (1993). Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes, Albuquerque, New Mexico, USA..
- [8] <http://www.graphene.manchester.ac.uk/> (Erişim Tarihi: 04.03.2017)
- [9] Heimann, R.B. Evsvukov, S.E. Kogac, Y. (1997). Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization, *Carbon*, 35, 1654-1658.
- [10] Topçu, Ahmet Alptekin (2012). A Green Pathway for the Production of Chemically Exfoliated Graphene Sheets with the Assistance of Microwave Irradiation, Yüksek Lisans Tezi, Koç Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] Ruoff R.S. Tse D. S. Malhotra R. Lorents D.C. (1993). Solubility of C₆₀ in a Variety of Solvents, *Phys. Chem*, 97, 3379-3383.
- [12] Alanyalıoğlu, M. Segura, J. J. Oro-Sole, J. and Casan-Pastor, N. (2012). The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes, *Carbon*, 50, 142-152.

- [13] Terrones, M. Botello-Méndez, R. A. Campos-Delgado, J. Charlier, J. Terrones, H. (2010). Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications, *Nanotoday*, 5, 351-372
- [14] Jin C. Lan H. Peng L., Suenaga K. Iijima S. (2009). Deriving Carbon Atomic Chains from Graphene, *Physical Review Letters*, 102, 205501.
- [15] <https://login.webofknowledge.com> (Erişim Tarihi: 13.11.2018)
- [16] Papageorgiou, D. G. Kinloch, I. A. Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Progress in Materials Science*, 90, 75–127.
- [17] Gao Y. Hao P. (2009). Mechanical properties of monolayer graphene under tensile and compressive loading, *Physica E:Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41, 1561-1566.
- [18] Lawrence J.G. Berhan L.M. Nadarajah A. (2008). Elastic Properties and Morphology of Individual Carbon Nanofibers, *ACS Nano*, 2, 1230-1236.
- [19] Wallace, P. R. (1946). The Band Theory of Graphite, National Research Council of Canada, 71, 622-634.
- [20] Brownson D. A.C. Kampouris D.K. Banks C. E. (2011). An Overview Of Graphene In Energy Production And Storage Applications, *Journal of Power Sources*, 196, 4873–4885.
- [21] Bolotin K.I. Sikes K.J. Jiang Z. D. Klima M. Fudenberg G. Hone J. Kim P. Stormer H.L. (2008). Ultrahigh Electron Mobility In Suspended Graphene, *Solid State Communications*, 146, 351–355.
- [22] Jung, I. (2007). Optical and Electrical Characterization of Graphene-Based Material, Degree Doctor of Philosophy, Northwestern University.
- [23] Kim, P. Shi, L. Majumdar, A. McEuen, P. L. (2001). Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes, *Phys. Rev. Letters*, 87, 215502.
- [24] Balandin, A. A. (2011). Thermal Properties of Graphene, Carbon Nanotubes and Nanostructured Carbon Materials, *Nature Materials*, 10, 569-81.

- [25] Lin Y.M. Dimitrakopoulos C. Jenkins K.A. Farmer D.B. Chiu H.Y. Grill A. Avouris P. (2010). 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene, *Science*, 327, 662.
- [26] Liu Z. Zheng Q. Liu J. Z. (2010). Stripe/kink microstructures formed in mechanical peeling of highly orientated pyrolytic graphite, *Applied Physics Letters*, 96, 20.
- [27] Brouce, P.G. Scrosati, B. Tarascon, J.M. (2008). Nanomaterials for rechargeable lithium batteries, *Angew chem. IntEd*, 47, 2930-46.
- [28] Lian, P. Zhu, X. Liang, S. Yang, W. Wang, H. (2010). Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries, *ElectrochimAct*, 55, 3909- 14.
- [29] First, P. N. de Heer, W. A. Seyller, T. Berger, C.,Stroscio, J. A. and Moon, J. S. (2010). Epitaxial graphenes on silicon carbide, *MRS Bull.*, 35, 296-305.
- [30] Kumar, P. Wani, M.F. (2017). Synthesis and tribological properties of graphene: A review, *Jurnal Tribologi Malaysian Tribology Society*, 13, 36-71.
- [31] Sutter, P. (2009). Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene, *Nat Mater.*, 8, 171-172.
- [32] Coraux, J. A. Engler, M. Busse, C. Wall, D. Buckanie, N, (2009). Growth of graphene on Ir(111), *New J. Phys.*, 11, 023006.
- [33] Li, X. Cai, W. An, J. Kim, S. Nah, J. Yang, D, (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science*, 324, 1312-1314.
- [34] Azam, M. A. Zulkapli, N. N. Dorah, N. Seman, R. Ani, M. H, Sirat, M. S., Ismail, E. Fauzi, F. B. Mohamed, M. A. Majlis, B. Y. (2017). Review—Critical Considerations of High Quality Graphene Synthesized by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Electronic and Energy Storage Devices, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6, 3035-3048.
- [35] Novoselov, K. S. Geim, A. K. Morozov, S. V. Jiang, D. Zhang, Y. Dubonos, S. V. Grigorieva, I. V.,Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 666-669.

- [36] Park, J. S. et. al. (2009). G band Raman spectra of single, double and triple layer graphene, *Carbon*, 47, 1303.
- [37] Kailian Ang, P. Wang, S. Bao, Q. Ping Loh, K. (2009). High-Throughput Synthesis of Graphene by Intercalation Exfoliation of Graphite Oxide and Study of Ionic Screening in Graphene Transistor , *ACS Nano*, 3 , 3587–3594.
- [38] Paton K. R. et al. (2014). Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids, *Nature Materials*, 13, 624-630.
- [39] Brodie, B. C. (1859). On the atomic weight of graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 249-259.
- [40] Hummers, W. S. and Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339.
- [41] Stankovich, S. Dikin, D.A. Piner, R. D. Kohlhaas, K. A. Kleinhammes, A. Jia, Y. Wu, Y. Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45, 1558–1565.
- [42] Nekahi A. Marashi P.H. Haghshenas D. (2014). Transparent Conductive Thin Film Of Ultra Large Reduced Graphene Oxide Monolayers, *Applied Surface Science*, 295, 59– 65.
- [43] www.graphene-uses.com (Erişim Tarihi: 12.12.2018)
- [44] Dhakate, S.R. Chauhan, N. Sharma, S. Tawale, J. Singh, S. Sahare, P.D. Mathur, R. (2011). An approach to produce single and double layer graphene from re-exfoliation of expanded graphite, *Carbon*, 49, 1946 – 1954.
- [45] Liang, C. Che, R. Tian, H. Shi, H. Li, J. (2007). Structure Characterization of $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ Graphite Intercalation Compounds, *Chinese Journal Of Chemical Physics*, 20, 806-810.
- [46] McAllister, M. J. Li, J. Adamson, D. H. Schniepp, H. C. Abdala, A. Liu, J. Milius, D. L. Car, R. Aksay, I. A. (2007). Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, *Chem. Mater*, 19, 4396-4404.

- [47] Sridhar, V. Jung, J.-H. Oh, I.-K. (2011). Microwave Syntheses of Graphene and Graphene Decorated with Metal Nanoparticles, *Carbon*, 49, 4449-4457.
- [48] Xuan, Y. Li O. (2000). Heat transfer enhancement of nanofluids, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 21, 58-64.
- [49] AKYÜREK, Eda Feyza, (2014). Nanoakışkanların Ve Türbülatorlerin İç İçe Borulu Isı Değiştirici Isıl Performansına Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [50] Chamsa-ard, W. Brundavanam, S. Fung, C. Fawcett, D. Poinern, G. (2017). Nanofluid Types, Their Synthesis, Properties and Incorporation in Direct Solar Thermal Collectors: A Review, *Nanomaterials*, 7, 13.
- [51] Das, S. K. Putra, N. Thiesen, P. and Roetzel, W. (2003). Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids, *Transactions of the ASME, Journal of Heat Transfer*, 125, 567–574.
- [52] Yu, W. Xie, H. Wang, X. Wang, X. (2011). Significant thermal conductivity enhancement for nanofluids containing graphene nanosheets, *Physics Letters A*, 375, 1323–1328.
- [53] Chandrasekar, M. Suresh, S. Chandra Bose, A. (2009). Experimental investigations and theoretical determination of thermal conductivity and viscosity of Al₂O₃/water nanofluid, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34, 210–216.
- [54] Duanghongsuk, W. Wongwises, S. (2009). Measurement of Temperature Dependent Thermal Conductivity and Viscosity of TiO₂-water Nanofluid, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 33, 706-714.
- [55] Karami, M. Bahabadi, M. A. Delfani, S. Ghozatloo, A. (2014). A new application of carbon nanotubes nanofluid as working fluid of low-temperature direct absorption solar collector, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, V 121, 114–118.
- [56] Ghozatloo, A. Rashidi, A. Shariety-Niagvar, M. (2014). Convective Heat Transfer Enhancement of Graphene Nanofluids in Shell and Tub Heat Exchanger, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 53, 136-141.

[57] YU, W. France, D. M. Routbort, J. L. Choi, U. S. (2008). Review and Comparison of Nanofluid Thermal Conductivity and Heat Transfer Enhancements, *Heat Transfer Engineering*, 29, 432-460.

[58] Murshed, S.M.S.. Leong, K.C. Yang, C.(2005). Enhanced thermal conductivity of TiO₂-water based nanofluids, *IJTS*, 44, 367-373.

[59] Mintsa, H. A. Roy, G. Nguyen, C. T. Doucet, D. (2009). New temperature dependent thermal conductivity data for water-based nanofluids, *International Journal of Thermal Sciences* 48, 363–371

[60] Lotya, M. Hernandez, Y. Nicolosi, V, Blighe, F. M. Sun, Z. (2009). High Yield Production of Graphene by Liquid Phase Exfoliation of Graphite, *Nature Nanotechnology*, 3, 563-568.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nilperi Uysal

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir / 1989

E-Posta : nilperi2009@hotmail.com

Eğitim Geçmişi:

*2014, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği

*2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Anabilim Dalı

Mesleki Geçmişi:

*2014-2017 Apak Endüstri Mühendislik Makine Sanayi Ve Ticaret Ltd.Şti., ARGE Mühendisi

Bilimsel Yayın ve Projeler:

* TÜBİTAK 1507 " Isı Borulu Nano Akışkanlı Endirek Evaporatif Soğutma Sistemi Tasarımı " Projesi (2015)

* TÜBİTAK 1507 " Alüminyum Üzeri Karbon Nanoparçacık Kaplamalı Güneş Işınımı Seçici Soğurucu Yüzeyleli Yansıtıcı Hava Kolektörlü Gıda Kurutma Sistemi Tasarımı " Projesi (2017)

*YÜKSEL, R., UYSAL, N., Aydın, A., ÜNALAN, H. E., 'Paper Based, Expanded Graphite/Polypyrrole Nanocomposite Supercapacitors Free from Binders and Current Collectors', *Journal of The Electrochemical Society*, 165(2):A283-A290 (2018).

Ödülleri:

*Tübitak 1507 Fikir Sahibi Araştırmacı Teşvik Ödülü (2017)

Bildiriler:

*Nilperi UYSAL, Esin APAYDIN VAROL, Isıtma ve Soğutma Sistemlerinde Kullanılmak Üzere Termal İletkenliği Arttırılmış Karbon Nanoakışkanların Hazırlanması, 2. Ulusal Karbon Konferansı, İstanbul, Karbon Derneği.

*Nilperi UYSAL, Esin APAYDIN VAROL, Effect Of Pretreatment On The Characteristics And Thermal Properties Of Carbon Nanofluids For Use In Heating And Cooling Systems, Carbon2018, Spain.