

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL YÜKLENMİŞ KARBON NANOTÜPLERİN NO SENSÖRÜ OLARAK  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Selin DEMİR**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**KASIM 2019**



**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL YÜKLENMİŞ KARBON NANOTÜPLERİN NO SENSÖRÜ OLARAK  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİİLE  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Selin DEMİR  
(171080502)**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH**

**KASIM 2019**

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 171080502 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Selin DEMİR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "METAL YÜKLENMİŞ KARBON NANOTÜPLERİN NO SENSÖRÜ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ"başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN** .....  
Kocaeli Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Derya ÜNLÜ** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Savunma Tarihi :** 5 Kasım 2019

**FBE Müdürü :** **Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....

Bursa Teknik Üniversitesi ...../...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı : Selin DEMİR

İmzası :



*Canım Aileme,*

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında değerli bilgilerini her zaman benimle paylaşan, bana her konuda sabırla ve büyük bir ilgiyle destek olan, yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, mesleki hayatımda da çalışma prensibini örnek alacağım çok saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH'a,

Sundukları altyapı ve çalışma imkanlarından dolayı, TÜBİTAK ULAKBİM Yüksek Başarımlı ve Grid Hesaplama Merkezi'ne ve Bursa Teknik Üniversitesi'ne,

Lisans ve lisansüstü çalışma sürecinde manevi desteğiyle yanımda olan çalışma arkadaşım Nazmiye SERİNÇAY'a,

Hayatımın her aşamasında bana destek olan, her zaman yanımda olan kıymetli annem Ayşe DEMİR'e, değerli babam Niyazi DEMİR'e, abim Onur DEMİR'e, ablam Selin DEMİR'E, bir tanemiz Miray Duru DEMİR'e ve sevgili nişanlım Mustafa Sefa VELİPAŞAOĞLU'na sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum.

KASIM 2019

Selin DEMİR

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>v</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vi</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>vii</b>
<b>SEMBOLLER</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>3</b>
2.1 Karbon Nanotüpler .....	3
2.1.1 Karbon yapıları .....	3
2.1.2 Karbon nanotüpler .....	7
2.1.2.1 Karbon nanotüplerin kristal yapısı .....	7
2.1.2.2 Karbon nanotüp çeşitleri .....	10
2.1.2.3 Karbon nanotüplerin özellikleri .....	12
2.1.2.4 Karbon nanotüplerin üretim yöntemleri.....	14
2.1.3 Literatür araştırması .....	17
2.2 Azot Oksit .....	19
2.3 Gaz Sensör Mekanizmaları .....	24
2.3.1 Yüzeğe adsorbe edilmiş oksijen iyonları mekanizması .....	26
2.3.2 Yük transfer mekanizması .....	26
2.4 Hesaplamalı Kimya .....	27
2.4.1 Moleküler mekanik yöntemler .....	29
2.4.2 Moleküler dinamik yöntemler.....	30
2.4.3 Elektronik yapı yöntemleri.....	30
2.4.3.1 Yarı-deneysel yöntemler .....	31
2.4.3.2 Ab-İnitio yöntemler.....	31
2.4.3.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (dft) yöntemleri .....	31
<b>3.YÜZEY MODELİ VE YÖNTEM</b> .....	<b>33</b>
<b>4.BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>38</b>
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	<b>53</b>
5.1 Sonuçlar .....	53
5.2 Öneriler .....	54
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>76</b>



## KISALTMALAR

<b>CC</b>	: Yığın teorisi
<b>CI</b>	: Konfigürasyon etkileşimi
<b>CNTFET</b>	: Carbon nanotube field-effect transistor
<b>CVD</b>	: Kimyasal buhar biriktirme
<b>ÇDKNT</b>	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
<b>DFT</b>	: Density functional theory
<b>DOS</b>	: Density of states-durum yoğunluğu
<b>EG</b>	: Equilibrium geometry
<b>ESP</b>	: Elektrostatik potansiyel
<b>Freq</b>	: Frekans anahtar kelimesi
<b>HAADF</b>	: Yüksek açılı açısız karanlık alan
<b>HF</b>	: Hartree-Fock
<b>HLG</b>	: HOMO ile LUMO arasındaki enerji boşluğu
<b>KNT</b>	: Karbon Nanotüp
<b>MAADF</b>	: Orta açılı halka şeklindeki karanlık alan taramalı transmisyon elektron mikroskopisi
<b>MP</b>	: Møller-Plesset Perturbation Theory
<b>NBO</b>	: Natural Bond Orbital
<b>Ni- TDKNT</b>	: Nikel katkılı tek duvarlı karbon nanotüp
<b>Pd –TDKNT</b>	: Paladyum katkılı tek duvarlı karbon nanotüp
<b>Pt–TDKNT</b>	: Platin katkılı tek duvarlı karbon nanotüp
<b>SCR</b>	: Seçici Katalitik İndirgeme
<b>SM</b>	: Spin Multiplicity
<b>SPE</b>	: Single point energy
<b>STEM</b>	: Taramalı-geçirimli elektron mikroskobu
<b>TDKNT</b>	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
<b>TEM</b>	: Geçirimli elektron mikroskobu
<b>VASP</b>	: Vienna ab initio simulation package
<b>ZPE</b>	: Zero Point Energy Correction

## SEMBOLLER

$\eta$	: Kimyasal sertlik
$A$	: Elektron ilgisi
$S$	: Kimyasal yumuşaklık
$Y$	: Young modülü
$\Delta G$	: Relatif gibbs serbest enerji
$\Delta E$	: Relatif enerji
$\Delta H$	: Relatif entalpi
$\eta$	: Kimyasal sertlik
$\mu$	: Kimyasal potansiyel
$\chi$	: Elektronegatiflik
$\omega$	: Elektrofiliklik
$I$	: İyonizasyon potansiyeli
$X$	: Elektronegatiflik

## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 2.1</b> : Karbon bazlı malzemelerin fizikokimyasal özellikleri .....	<b>5</b>
<b>Çizelge 2.2</b> : Grafen tabakasının (n, m) rulo oryantasyonuna bağlı olarak, tek duvarlı karbon nanotüplerin teorik elektronik iletkenliği.....	<b>8</b>
<b>Çizelge 2.3</b> : KNT üretim yöntemleri .....	<b>16</b>
<b>Çizelge 2.4</b> : NO adsorpsiyonu üzerine yapılmış teorik ve deneysel çalışmalar .....	<b>23</b>
<b>!Unexpected End of Formula</b>	
<b>Çizelge 4.1</b> : Metal katkılı KNT üzerine adsorbe edilip optimize edilen azot oksit için yapısal parametreler. ....	<b>39</b>
<b>Çizelge 4.2</b> : Metal atomları ile en yakın üç C atomunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası açılış değerleri. ....	<b>39</b>
<b>Çizelge 4.3</b> : Metal yüklü KNT yapılarının sahip oldukları toplam termal enerji, termal entalpi ve Gibbs serbest enerjisi .....	<b>42</b>
<b>Çizelge 4.4</b> : Metal katkılı KNT üzerine adsorbe edilip optimize edilen azot oksit için enerji değerleri. ....	<b>43</b>
<b>Çizelge 4.5</b> : Mulliken popülasyon analizi.....	<b>43</b>
<b>Çizelge 4.6</b> : NBO analizi. ....	<b>44</b>
<b>Çizelge 4.7</b> : Ni, Pd, Pt katkılı TDKNT(6,0) yapıları için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG (HOMO ile LUMO arasındaki enerji boşluğu) değerleri. ....	<b>46</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Karbon elementi.....	3
Şekil 2.2 : Karbon hibridizasyonu a) Dört sp <sup>3</sup> orbitali b) Üç sp <sup>2</sup> orbitali c) İki sp orbitali.....	4
Şekil 2.3 : a) fulleren, b) nanotüp, c) grafit, d) grafen, e)elmas yapıları. ....	6
Şekil 2.4 : Grafen yapısı üzerinde birim hücre vektörü ve kiral vektör gösterimi.....	7
Şekil 2.5 : Elektriksel iletkenliklerine göre sınıflandırılmış periyodik cetvel. ....	9
Şekil 2.6 : Tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler.....	10
Şekil 2.7: TDKNT a) SEM görüntüsü, b) TEM görüntüsü.....	11
Şekil 2.8 : ÇDKNT a) SEM görüntüsü, b) TEM görüntüsü.....	11
Şekil 2.9 : Grafen yapısına yüklenmiş P atomu, a) STEM (Taramalı-Geçirimli Elektron Mikroskobu )/MAADF (Orta açılı halka şeklindeki karanlık alan taramalı transmisyon elektron mikroskopisi) görüntüsü, b) renkli STEM/MAADF görüntü, c) model yapısı, d) model yapısının yandan görünüşü. ....	18
Şekil 2.10 : Fe, Pd, Co, Mn metallerinin KNT üzerinde tekli atom şeklinde a) yüksek çözünürlüklü TEM b) STEM /MAADF görüntüleri. ....	18
Şekil 2.11 : Azot oksit (NO) gaussview görüntüsü. ....	19
Şekil 2.12 : Farklı metal nano malzemeler ile dekore edilmiş CNTFET cihazı görüntüsü. ....	27
Şekil 2.13 : Hesapsal kimya ile elde edilebilecek veriler. ....	28
Şekil 2.14 : Hesaplamalı kimya çözüm yöntemleri.....	29
Şekil 3.1 : (6,0) karbon nanotüp yapısı. ....	34
Şekil 3.2 : a) Ni, b) Pd, c) Pt metal katkılı (6,0) KNT yapıları. ....	34
Şekil 4.1 : NO molekülü IR spektrumu.....	38
Şekil 4.2 : Adsorpsiyon öncesi; Ni katkılı KNT üzerine a) nitrojen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, b) oksijen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, Pd katkılı KNT üzerine c) nitrojen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, d) oksijen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, Pt katkılı KNT üzerine e) nitrojen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, f) oksijen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü.....	40
Şekil 4.3 : Adsorpsiyon sonrası; Ni katkılı KNT üzerine a) nitrojen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, b) oksijen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, Pd katkılı KNT üzerine c) nitrojen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, d) oksijen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, Pt katkılı KNT üzerine e) nitrojen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, f) oksijen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü.....	41
Şekil 4.4 : Ni-TDKNT üzerinde NO adsorpsiyonu öncesi ve sonrası, alfa ve beta olarak HOMO-LUMO gösterimleri. ....	47
Şekil 4.5 : Pd-TDKNT üzerinde NO adsorpsiyonu öncesi ve sonrası, alfa ve beta olarak HOMO-LUMO gösterimleri. ....	48
Şekil 4.6 : TDKNT üzerinde NO adsorpsiyonu öncesi ve sonrası, alfa ve beta olarak HOMO-LUMO gösterimleri. ....	49
Şekil 4.7 : Ni-TDKNT a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası, Pd-TDKNT c) adsorpsiyon öncesi d) adsorpsiyon sonrası, Pt-TDKNT e) adsorpsiyon öncesi f) adsorpsiyon sonrası DOS grafikleri. ....	51
Şekil 4.8 : Ni-TDKNT a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası, Pd-TDKNT c) adsorpsiyon öncesi d) adsorpsiyon sonrası, Pt-TDKNT e) adsorpsiyon öncesi f) adsorpsiyon sonrası ESP grafikleri. ....	52

# METAL YÜKLENMİŞ KARBON NANOTÜPLERİN NO SENSÖRÜ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

## ÖZET

Azot oksit (NO) ve azot dioksit (NO<sub>2</sub>) birlikte azot oksitler (NO<sub>x</sub>) olarak adlandırılır. NO<sub>x</sub>'in büyük oranı azot oksit (NO) halinde olup, daha sonra atmosfer sıcaklığında NO<sub>2</sub> kolayca oksitlenebilir. NO renksiz, kokusuz bir gazdır; bitki, insan ve hayvanların solunum sistemine zararlıdır veya canlı vücudundaki oksijeni tüketebilirler. Bu sebeple NO'nun tespiti ve NO konsantrasyonunu en aza indirmek oldukça önemlidir. NO sensörlerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ancak, geleneksel NO sensörlerinin yüksek çalışma sıcaklığı ve düşük algılama gibi birçok kusuru vardır.

1990'lı yılların başındaki keşfedilişlerinin ardından karbon nanotüpler ile ilgili üstün ve benzersiz özellikleri hakkında çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Hezagonal sistemde bazal düzlemlerde C-C bağları oluşturulup (Grafen yapısı), bu bağların yuvarlatılıp silindirik şekil elde edilmesiyle oluşuriz. Düşük yoğunlukları, yüksek mukavemeti, yüksek akım taşıma kapasitesi, yüksek ısı iletimi, yüksek sıcaklık kararlılığı, insan saçından 10.000 kez daha ince yapısı, mekanik olarak sağlamlığı, kovalent bağ ile bağlı yapıları, farklı yarıçaplarda çok katlı olabilen ve çok kararlı yapıları sayesinde pek çok kullanım alanları vardır. Son yıllarda, karbon nanotüp gaz sensörleri olarak, yüksek hassasiyet, hızlı yanıt, küçük boyut ve düşük çalışma sıcaklığı gibi mükemmel algılama yetenekleri sayesinde yoğun ilgi görmüştür. Kullanılan nano malzemeler son yıllarda elektrikli cihazlardaki hassasiyeti yüksek miktarda arttırmış ve tek molekül algılama seviyesine getirebilmiştir.

NO adsorpsiyonu (NO sensör çalışması) çeşitli adsorbanlar üzerinde deneysel ya da teorik çalışılmış olmasına rağmen metal yüklenmiş karbon nanotüpler üzerinde çok sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Bu tez çalışmasının amacı Ni, Pd, Pt yüklenmiş (6,0) tek duvarlı karbon nanotüplerinoda sıcaklığında NO sensörü olarak, dünyada yaygın bir şekilde çalışılmalarının yapıldığı kuantum kimyasal metotlardan biri olan DFT (Density Functional Theory - Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) yardımıyla tespit edilerek incelenmesi ile ülkemizin bilim dünyasına ve literatürüne bir katkı vermesi ve olası deneysel çalışmalara öncülük etmesine olanak sağlayacak araştırmalara yöneliktir.

Tez kapsamında yapılan bu kuantum kimyasal hesaplarda WB97XD/6-31G(d,p) metodu kullanılmıştır. Yapı (cluster) modellemesi ile tasarlanan karbon nanotüp yapıları üzerindeki bir karbon atomunun yerine metal yükleme işlemleri yapılmıştır. NO molekülü karbon nanotüp üzerindeki metal atomunun üzerine hem nitrojen hem de oksijen tarafından yerleştirilerek kuantum kimyasal hesaplamalar

yapılmıştır. Sistemin tercih edeceği minimum enerji konfigürasyonu, Ni-TDKNT için O tarafından yaklaşan NO molekülü, Pd –TDKNT ve Pt-TDKNT yapıları için ise N tarafından yaklaşan NO molekülüdür. Bu yapılar için enerji değerleri ve yapısal parametreler kuantum kimyasal hesaplar ile NO adsorpsiyonu öncesi ve sonrası olarak hesaplanmış ve bu yapılar için karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon enerji değerleri sırası ile Ni-CNT, Pd-CNT ve Pt-CNT yapılarında sırasıyla -57,0, -82,6, -82,1 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Kimyasal kararlılık hakkında önemli bilgi veren HOMO ve LUMO enerji boşluğu (HLG) sadece Pt katkılı TDKNT yapısında NO adsorpsiyonu sonrası azalmıştır.

Sonuç olarak, Pt katkılı (6,0) TDKNT yapısının oda sıcaklığında azot oksit algılama potansiyeli vardır.

**Anahtar Kelimeler:** Karbon nanotüp, NO, Metal Yükleme, Sensör, Adsorpsiyon, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.

# **A DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) STUDY OF METAL DOPED CARBON NANOTUBES AS NO SENSOR**

## **SUMMARY**

Nitric oxide (NO) and nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) are referred to as nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>). The large proportion of nitrogen oxides exist as nitric oxide but also, NO is easily oxidized to NO<sub>2</sub> at atmospheric temperature. NO is a colorless, odourless gas; harmful to the respiratory system of plants, humans and animals or it can consume oxygen in living body. Therefore, it is very important to minimize NO concentration. Some studies had carried out to develop NO sensors. However, conventional NO sensors have many defects such as high operating temperature and low detection.

There are many research on carbon nanotubes about their superior and unique characteristics after the discoveries of the early 1990s. C-C bonds (graphene structure) are formed and these bonds are rounded after that a cylindrical shape are obtained in (basal) plane of hexagonal system. They have low density, high strength, high current carrying capacity, high heat conduction, high temperature stability, 10,000 times thinner structure than human hair, mechanical strength, covalent bonded structures, multi-layer structures with different radius and very stable structures so there are many application areas. In recent years, carbon nanotube has attracted great attention as gas sensors thanks to excellent sensing capabilities such as high sensitive, quick response, low operating temperature and small size. The nano materials used have increased the sensitivity of electrical devices in recent years and they have been able to increase the level of single molecule detection.

Although NO adsorption (NO sensor) has been studied on various adsorbents experimentally or theoretical, there are a very few studies on metal doped carbon nanotubes. The aim of the thesis is to produce the carbon nanotubes (6.0) doped with Ni, Pd, Pt metals at room temperature as NO sensor by using DFT (Density Functional Theory), which is one of the quantum chemical methods that widely used in the world to contribute the scientific world and literature of our country and to lead the possible experimental studies.

WB97XD/6-31G(d, p) method will be used for quantum chemical calculations in this thesis. Carbon nanotube will be designed with cluster modeling and the selected metal atom was replaced by removing one carbon atom. The NO molecule with both Nitrogen and oxygen sides will be placed on the metal atom of the carbon nanotube.

Minimum energy configuration preferred by the system, Oxygen sides configuration is used for Ni-SWCNT. Nitrogen sides configuration is used for Pd-SWCNT and Pt-SWCNT. On these clusters, structural properties and energy values obtained by quantum chemical methods calculations for the initial configuration and after NO

adsorption. The results obtained were compared. Adsorption energy values were calculated for Ni-CNT, Pd-CNT and Pd-CNT cluster as -57,0, -82,6, -82,1 kcal / mol, respectively.

HOMO and LUMO energy gap, which gives important information about chemical stability, decreased only in Pt doped SWCNT structure after NO adsorption.

As a result, Pt doped (6,0) TDKNT has the potential to detect nitrogen oxide at room temperature.

**Keywords:** Carbon Nanotube, NO, Metal Doping, Sensor, Adsorption, Density Functional Theory.





## 1. GİRİŞ

Azot oksitler (nitrojen oksitler –NO<sub>x</sub>), azot ve oksijenden oluşan bileşiklerdir. En yaygın ve tehlikeli iki azot oksidi, azot oksit ve azot dioksittir. Azot oksit (Nitrik oksit veya azot monoksit), NO formülüne sahip renksiz bir gazdır. Çalışmalar, nitrojen oksitlerin (NO<sub>x</sub>), insanların zatürree ve bronşit ve diğer solunum yolu enfeksiyonlarına karşı direncini düşürmenin yanı sıra akciğer tahrişine neden olabileceğini göstermiştir. Güneş ışığında, NO<sub>x</sub> bir fotokimyasal sis oluşturabilecek reaksiyona girebilir. Hidrokarbonlar da mevcutsa, NO<sub>x</sub>'e benzer sağlık etkisi olan ozon üretilebilir. Şehir bölgelerinde daha yüksek NO<sub>x</sub> konsantrasyonları bulunsa da, kırsal alanlarda da yüksek olma eğiliminde olduğu ozon konsantrasyonlarının, mahsul verimi azalttığı görülmektedir. Emisyon oranı yakıttan yakıt ve sektörden sektöre değişmekle birlikte, tüm yakıtlardan emisyonlar meydana gelir. Taşımacılık kaynakları ve enerji ve imalat sanayileri en önemli kaynaklardır. Son yıllarda NO<sub>x</sub> emisyonlarına katkıları karayolu taşımacılığı için %32, diğer taşımacılık türleri için %21 (arazi araçları ve mobil makineler dahil), elektrik santrallerinden ve diğer enerji üreticilerinden %21 ve diğer sanayi sitelerinden %7 idi. Karayolu taşımacılığı emisyonlarının çoğu dizel araçlardan kaynaklanmaktadır. Yanma kaynaklarından kaynaklanan emisyonların tahmini karmaşıktır, azot ya yakıttan (katı yakıtlar söz konusu olduğunda) ya da atmosferik azottan kaynaklanabilir Emisyon, yanma koşullarına, özellikle de büyük ölçüde değişebilen sıcaklık ve hava oranına bağlıdır.

1990'dan beri, genel NO<sub>x</sub> emisyonları %72 oranında azalmıştır. Bu düşüş, yukarıda belirtilen tüm geniş sektörlerden kaynaklanan emisyonlardaki azalma nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Karayolu taşımacılığında kaynaklanan emisyonlar %77 oranında düştü. Katalitik konvertörlerin ve daha katı düzenlemelerin getirilmesinden dolayı (Euro Standartları gibi) bu düşüş meydana geldi. Diğer ulaştırma kaynaklarından kaynaklanan emisyonlar, tarımsal ve diğer arazi taşıtlarından kaynaklanan nakliye ile yakılan akaryakıtlardaki emisyonlardaki azalma nedeniyle %52 düştü. Büyük ölçüde santrallerde kömür kullanımının azalması, bu santrallerden kaynaklanan emisyonların daha iyi kontrolü, endüstriyel yakıt olarak yakıt

kullanımının azaltılması ve çimento fırınlarından kaynaklanan emisyonların azaltılması nedeniyle enerji ve imalat sanayinden kaynaklanan emisyonlar sırasıyla % 78 ve % 63 oranında düşmüştür [1]. Ancak bu düşme oranları hayati önem taşıyan bu kirleticiler için yeterli seviyede olmayıp, hala insan sağlığını tehdit etmeye devam etmektedirler. Hava kirliliği ile ilgili önemli anlaşmalardan biri olan Göteborg Protokolü 2010'da 2020'ye kadar dört kirletici madde için kükürt (SO<sub>2</sub>), azot oksitler (NO<sub>x</sub>), uçucu organik bileşikler (VOC'ler) ve amonyak (NH<sub>3</sub>), ulusal emisyon tavanları belirlemektedir [2]. Çok yüksek seviyelerde olumsuz sağlık etkisine sebep olan bu parçacıklar için bağlayıcı sınır değerleri içeren bir yönetmelik henüz Türkiye'de kabul edilmemiştir. Temiz Hava Girişimi'nin çağrısı doğrultusunda, hava kirliliği seviyesini limitlerin altına indirmesi için gerekli önlemlerin hızla alması gerekmektedir.

1990'lı yılların başındaki keşfedilişlerinin ardından karbon nanotüpler ile ilgili üstün ve benzersiz özellikleri hakkında çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Son yıllarda, karbon nanotüp gaz sensörleri olarak, yüksek hassasiyet, hızlı yanıt, küçük boyut ve düşük çalışma sıcaklığı gibi mükemmel algılama yetenekleri sayesinde yoğun ilgi görmüştür. NO renksiz, kokusuz bir gazdır; bitki, insan ve hayvanların solunum sistemine zararlıdır veya canlı vücudundaki oksijeni tüketebilirler. Bu sebeple NO konsantrasyonunu en aza indirmek oldukça önemlidir. NO sensörlerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ancak, geleneksel NO sensörlerinin yüksek çalışma sıcaklığı ve düşük algılama gibi birçok kusuru vardır. NO adsorpsiyonu çeşitli adsorbanlar üzerinde deneysel ya da teorik olarak çalışılmış olmasına rağmen metal yüklenmiş karbon nanotüpler üzerinde çok sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Yapılan tez çalışmasının amacı Ni, Pd ve Pt metallerinin yüklendiği (6,0) tek duvarlı karbon nanotüplerinin oda sıcaklığında NO sensörü olarak, dünyada yaygın bir şekilde çalışılmalarının yapıldığı kuantum kimyasal metotlardan biri olan DFT (Density Functional Theory - Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) yardımıyla tespit edilerek incelenmesidir.

## 2. GENEL BİLGİLER

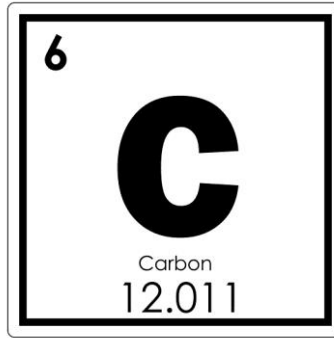
### 2.1 Karbon Nanotüpler

#### 2.1.1 Karbon yapıları

Karbon adının kökeni Latince kömür anlamına gelen 'carbo' kelimesinden gelmektedir. Canlıların temel taşı olarak kabul edilen karbon bütün canlı maddelerde bulunmaktadır.

Hayvanları ve bitkileri oluşturan yapıların çoğu üç temel molekülden oluşur; amino asitler, karbonhidratlar ve lipitler (yağ asitleri) ve bu malzemelerin tümü karbon içerir [3,4].

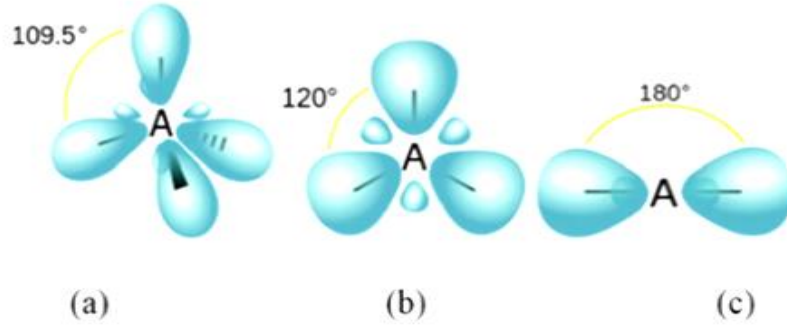
Doğada birçok alanda ve yaygın olarak bulunan karbon, yediğimiz yiyeceklerin, giydiğimiz kıyafetlerin, kullandığımız kozmetiklerin ve petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtların ana elementidir. Sonuç olarak, karbon (C), doğadaki en çok bulunan altıncı element ve Dünya'nın kabuğundaki kütle sırasındaki 19. elementtir.



Şekil 2.1 : Karbon elementi.

Atom numarası (Z) ve elektron sayısı 6, atom ağırlığı 12 olan karbon elementinin periyodik tablodan alınan görüntüsü Şekil 2.1'dedir. Periyodik tablonun 4A grubunda yer alan ilk element karbon atomu, ametal bir elementtir. Karbonun sınıflandırma şeması, karbondaki kimyasal bağların çeşidine dayanır ve her değerlik durumu, belirli bir basit maddenin formuna karşılık gelir. Karbon Şekil 2.2'de görüldüğü üzere, atomik orbitallerin sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> ve sp<sup>1</sup> hibridizasyonuna karşılık

gelen üç bağlanma durumunda bulunabilir[5]. 6 adet elektron bulundurmasından dolayı karbon atomunun eşsiz özellikleri vardır. Bu sayede çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip karbon atomlarından oluşan malzeme bulunmaktadır.



**Şekil 2.2 :** Karbon hibridizasyonu a) Dört sp<sup>3</sup> orbitali b) Üç sp<sup>2</sup> orbitali c) İki sp orbitali.

Karbon atomu karbon atomu ya da diğer atomlarla tekli, ikili ve üçlü bağ yapabilir. C-C kovalent bağların kuvvetli olmasından dolayı karbon atomları uzun karbon zincirleri oluşturabilirler. Bu zincirler, dallanabilir ve halka oluşturabilir.

Halkalar da kendi içlerinde, üç, dört, beş, altı ya da daha çok karbon atomundan oluşan çokgenler oluşturarak pek çok çeşit bulundurmaktadır. Kararlı halka bileşikler ve uzun zincirler oluşturma yeteneğine sahip olması karbon atomunu organiklerin ana elementi yapmıştır.

Oluşan kovalent bağların yapısı karbon allotroplarının çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Saf karbon bazlı materyaller sadece yaygın olarak bilinen elmas ve grafit allotropları olarak değil, aynı zamanda fullerenler, karbon nanotüpler (KNT'ler) ve grafen gibi daha egzotik varlıklar olarak da mevcuttur; bu son allotroplar nanoteknolojide kendilerini önemli materyaller olarak kanıtlamışlardır[6]. Allotroplar, bir elementin atomlarının farklı bir şekilde birbirine bağlanarak oluşan ve doğal haliyle bulunan formlarıdır.

Allotroplar, bir elementin farklı yapısal modifikasyonlarıdır ve her biri farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Sayısız karbon formu arasından en iyi bilinen karbonun beş allotropu sırasıyla fulleren, nanotüp, grafit, grafen, elmas fizikokimyasal özellikleriyle çizelge2.1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.1** : Karbon bazlı malzemelerin fizikokimyasal özellikleri.

Özellikler	Boyut				
	0B	1B	2B	2B	3B
İzomer	Fulleren	Nanotüp	Grafit	Grafen	Elmas
Bağ Şekli	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup> (sp <sup>1</sup> )	sp <sup>2</sup>	p <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>
Yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> )	1,72	1,2-2,0	2,26	>1,0	3,515
Bağ Uzunluğu(A <sup>0</sup> )	1,40(C=C)	1,44(C=C)	1,42(C=C)	1,42(C=C)	1,54(C-C)
Elektronik Özellikleri	Yarı iletken Eg=1,9 eV	Metal veya yarı iletken	Yarı metal(metalimsi)	Yarı iletken	Yalıtkan Eg=5,47 eV

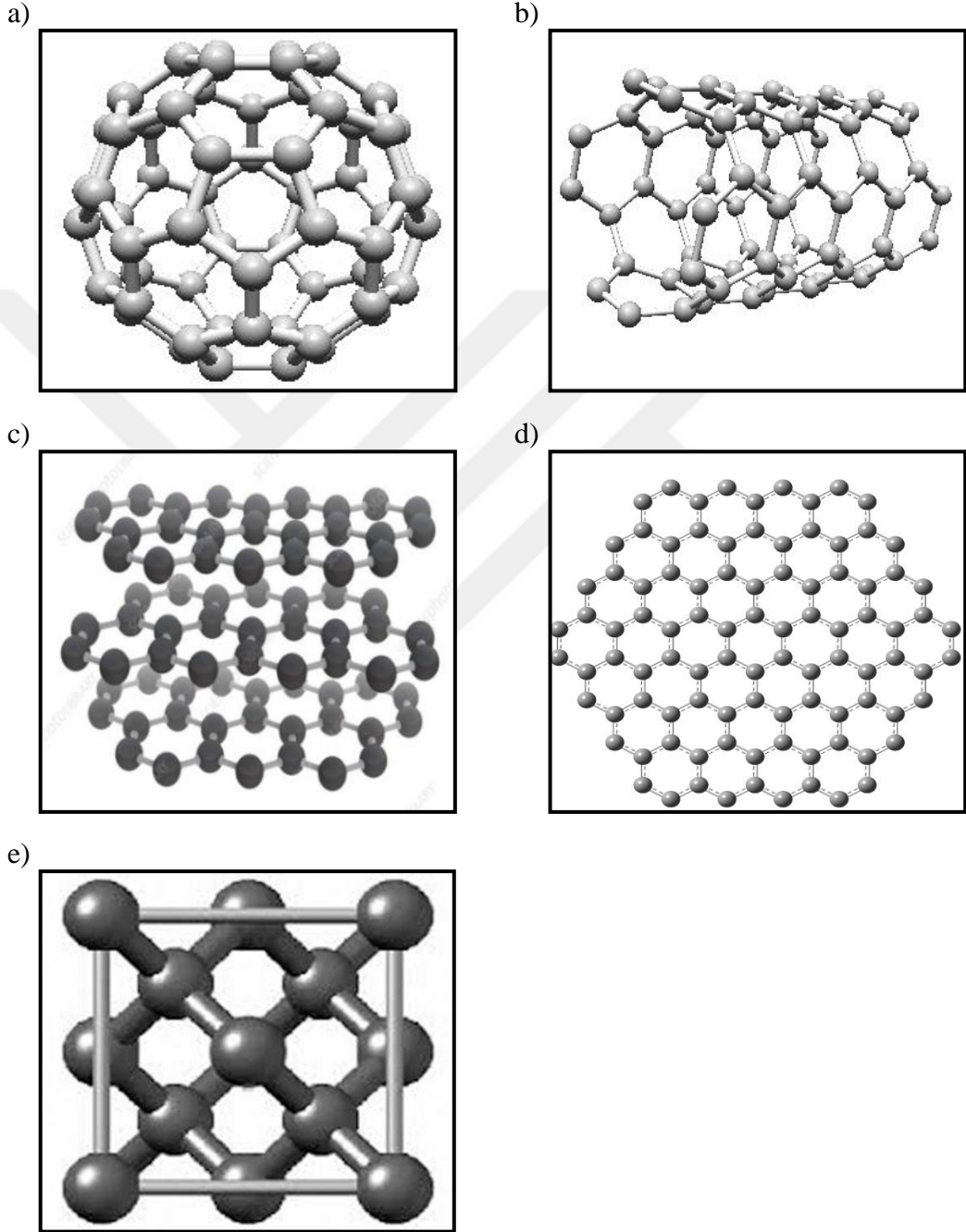
Fulleren yapısında da bulunan karbon atomları sp<sup>2</sup> hibritlenir. Yarıiletken özelliktedir. İçi boş bir kürenin şeklini üretmek üzere spesifik bir şekilde etkileşime giren hem altıgen hem de beşgen karbon halkalardan oluşur.

Karbon nanotüp yapısında bulunan karbon atomları sp<sup>2</sup> hibritlenir. Karbon nanotüpler (KNT'ler) silindirik ve yapısal olarak fullerene benzemektedir ve her ikisi de karbon halkalardan (altıgen, beşgen ve heptagonal) oluşur. Tek duvarlı nanotüpler (TDKNT) ve çok duvarlı nanotüpler (ÇDKNT) olarak sınıflandırılır.

Grafit yapısında bulunan karbon atomları sp<sup>2</sup> hibritlenir ve birbirine hexagonal biçiminde kovalent bağ ile bağlanmasıyla oluşmuştur. Bu bağlanma şekli grafitte kaygan, opak, elektriksel olarak iletkenlik ve yumuşak olma özelliklerine sahip olmasına sebep olmuştur.

Grafen yapısında da bulunan karbon atomları sp<sup>2</sup> hibritlenir. Bal peteği örgüsü adı verilen düzenli altıgen bir düzende düzenlenmiş, tek atom kalınlığında karbon atomlarıdır [7,8]. Ayrıca, grafen en kararlı iki boyutlu karbon malzemesidir. Grafen, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek dayanıklılık, daha büyük yüzey alanı ve kimyasal ve termal kararlılık dahil olmak üzere olağanüstü kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Elmas yapısında bulunan karbon atomları sp<sup>3</sup> hibritlenir ve

birbirine tetrahedral biçiminde bağlanmasıyla oluşmuştur. Her bir karbon atomları kendilerine komşu olan dört karbon atomuna bağlanmıştır. Bu kristal yapı elmasa bilinen en sert doğal madde olma özelliğini kazandırmıştır. Elektriksel yalıtkan ve optik saydımlığa sahip olup, yüksek ısı iletme özelliğine sahiptir[9]. Karbonun allotrop yapıları şekil 2.3'te gösterilmiştir.



**Şekil 2.3** : Karbonun allotrop yapıları a) fulleren, b) nanotüp, c) grafit, d) grafen, e)elmas.

## 2.1.2 Karbon nanotüpler

Nanoteknoloji malzemelerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla mikro teknolojiden daha küçük, atomik ölçekte gerçekleştirilen işleme teknolojisidir. Bir boyutu 100 nm'den küçük olan maddesel sistemlere nanomalzeme denir. Model sistem olarak karbon nanotüpler, nanoteknoloji için önemli bir malzemedir.

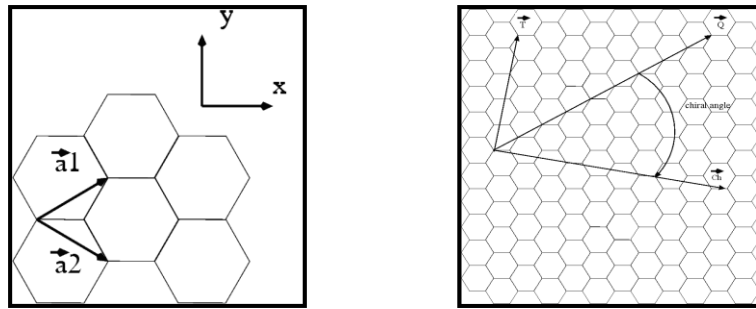
Karbon nanotüpler, karbon atomlarından oluşan tüp yapısında nanometre ölçeğinde çapa sahip malzemelerdir. Hekzagonal sistemde grafen düzlemlerinden türetilen karbon nanotüpler, grafenin silindir biçiminde yuvarlatılmasıyla oluşur. Farklı kalınlıkta, spiral tipte ve uzunlukta ve çok katmanlı olmak üzere çok çeşitli yapılarıdır. Çapları birkaç nanometre veya 25-30 nanometre arasında, boyları ise genelde belirsiz olup mikron civarındadır. Uzunluk-çap oranını 1.000.000'dan fazla olan bir nanoyapıya sahip olan karbon allotroplardır [10]. Elektriksel özellikleri geometrisine göre değişerek iletken ya da yarıiletkenlik özelliği gösterebilirler.

### 2.1.2.1 Karbon nanotüplerin kristal yapısı

Silindir yapısında olan TDKNT'leri oluşturan grafen katmanının yönlenmesine göre nanotüplerin kristal yapısı üç çeşittir. Zigzag, koltuk ve kiral nanotüpler olarak altıgen paketlenmiş halatlar olarak elde edilirler. Bu çeşitlerin tanımlamada kiral vektör kullanılır. Kiral vektör, taban vektörleri ile aşağıdaki denklem şeklinde oluşturulur [11,12]. Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

$$C = na + ma \quad (2.1)$$

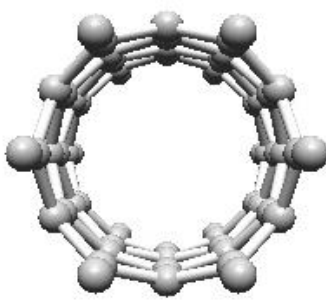
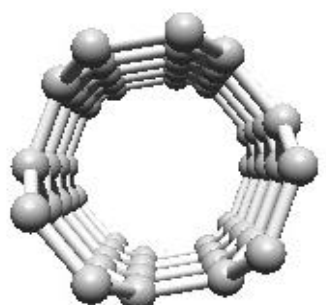
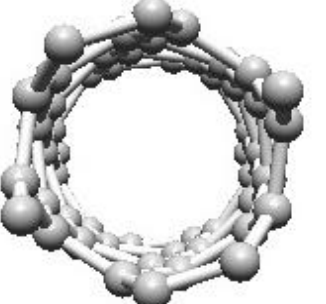
T harfi ile gösterilen birim hücre vektörü kiral vektör ile 90 derecelik açı yapacak şekilde aynı noktadan başlayarak çizilir [13].



Şekil 2.4 : Grafen yapısı üzerinde birim hücre vektörü ve kiral vektör gösterimi.

Nanotüp yapısını belirlemede kiral vektör özgün bir rol aldığı için KNT'ler, (n,m) olarak adlandırılırlar. Çizelge 2.2'de karbon nanotüp formlarının kiral açısı vektörüne göre zigzag, koltuk ve kiral formlarında olan karbon nanotüpler ve bu formlardaki elektriksel iletkenlik arasındaki bağlantı gösterilmiştir [14-18].

**Çizelge 2.2 :** Grafen tabakasının (n, m) rulo oryantasyonuna bağlı olarak, tek duvarlı karbon nanotüplerin teorik elektronik iletkenliği.

(n,m)	Kiral açısı	TDKNT formları	Elektriksel iletkenlik
(n, 0) zigzag	$\theta = 0^\circ$		n, 3'ün katı olduğu zaman yarımetalik; diğer durumlarda yarı iletken
(n, n) koltuk	$\theta = 30^\circ$		metalik
(n, m) m ≠ 0, & m ≠ n kiral	$0^\circ < \theta < 30^\circ$		$(2n + m) / 3$ , bir tam sayı olduğu zaman metalik; diğer durumlarda yarı iletken

Bu özelliklerin geniş bir skalada periyodik cetvel üzerinde gösterimi şekil 2.5'te çizilmiştir [19].



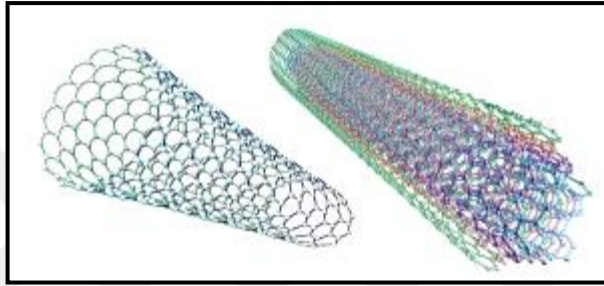


Şekil 2.5 : Elektriksel iletkenliklerine göre sınıflandırılmış periyodik cetvel.

### 2.1.2.2 Karbon nanotüp çeşitleri

Karbon Nanotüpler, Şekil 2.6’da gösterildiği gibi tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) ve çok duvarlı (ÇDKNT) olmak üzere iki ana formdan oluşmaktadır. TDKNT, tek yüzeyli karbon nanotüplerdir ve özellikle elektronik özelliklerden yararlanmak için kiralite özelliklerinde çeşitlilik gösteren TDKNT kullanmanız gerekir.

ÇDKNT ise çok yüzeyli malzemelerdir ve özel elektronik özelliklerini kaybedebilirler. Tüm kiral tüplerin ortalama etkisini göstereceklerdir. Bu nedenle bunların mekanik ve termodinamik özelliklerde kullanımı iyi olacaktır.



Şekil 2.6 : Tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler.

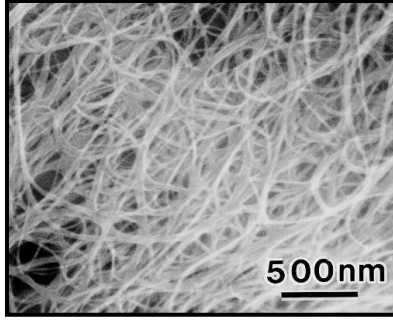
#### 2.1.2.2.1 Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT’ler)

Tek duvarlı karbon nanotüpler, sentezlendikleri sıcaklığa bağlı olarak, çapı 0.4 ila 2 nm arasında olan tek bir silindirik karbon katmanından oluşur. Büyüme sıcaklığı ne kadar yüksek olursa, KNT'lerin çapı da o kadar büyüktür [20].

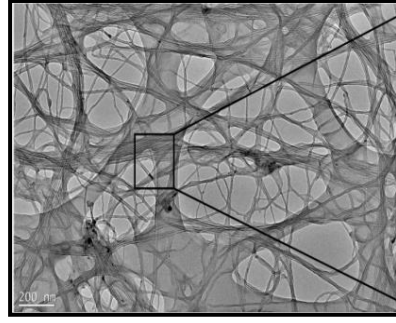
TDKNT’ler çoğu zaman Van der Waals bağları ile birbirine tutunan, sayıları 100-500 arasında değişen TDKNT demetler şeklinde bulunurlar. Bu karbon nanotüp çeşidi daha esnek bir yapıya sahiptir. Çok duvarlı karbon nanotüplere göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir ve Molekül yükleme kapasitesi bu sebeple daha yüksektir.

Koltuk, zigzag ve kiral çeşitleriyle birlikte farklı elektronik özelliklere sahip TDKNT yapılarının TEM cihazı ile görüntüleri elde edilir. Metalik, yarı metalik, yarı iletken özellikleri farklı çaplara ve sarmal düzenlemelere göre farklılık gösterir. Bu yapıların bükülürken kırılma riski daha az ve daha esnek yapılanmaya sahiptir [21- 24]. TDKNT’lerin SEM ve TEM görüntüleri şekil 2.7’de gösterilmiştir [25,26].

a)



b)



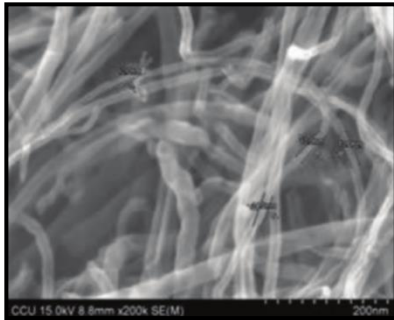
Şekil 2.7 : TDKNT a) SEM görüntüsü, b) TEM görüntüsü.

#### 2.1.2.2.2 Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT'ler)

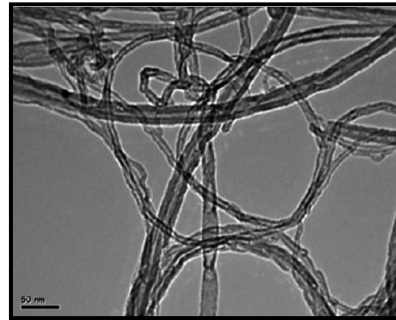
Tek duvarlı karbon nanotüplerden daha değişik özelliklere sahip bu yapılar, tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçmesiyle oluşan nanotüplerdir.

ÇDKNT'lerin dış çapı 2-100 nm arasında değişirken, iç çap 0,4-5 nm arasındadır ve uzunlukları bir ila birkaç mikrometre arasındadır [10]. Kuramsal hesaplamalarla ÇDKNT'leri oluşturan grafen duvarlarının birbirlerine olan mesafeni 0.339 nm olarak elde edilmiştir [27]. ÇDNT'lerde duvarlar arası uzaklıkları TEM ve XRD analizlerinde ise 0,34 ila 0,39 nm aralığında bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar ÇDNT'lerde duvarların birbiriyle olan etkileşimlerin çok fazla olmadığını ve bu sebeple öteleme ve dönme ve hareketleri birbirlerinden etkilenmeden yapabileceğine işaret etmektedir [28-30]. ÇDKNT'lerin SEM ve TEM görüntüleri şekil 2.8'de sunulmuştur [31,32].

a)



b)



Şekil 2.8 : ÇDKNT a) SEM görüntüsü, b) TEM görüntüsü.

### 2.1.2.3 Karbon nanotüplerin özellikleri

#### 2.1.2.3.1 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri

Nanotüplerin nano ölçekli cihazlarda veya kompozit malzemelerde en güçlü veya en sert elemanlar olarak kullanılması, bu alandaki araştırmalar için güçlü bir motivasyon olmaya devam etmektedir.

Karbon nanotüpler, aksenel bir yüke karşı çok yüksek sertlik veya rekor derecede yüksek verimli lineer elastik modüllere karşılık gelen küçük genlik bükülmesini gösterir. Daha büyük gerilme kuvvetlerinde ise (özellikle TDKNT'ler) nanotüpler içi boş kabuk benzeri yapı nedeniyle oluşumuna eğilimlidir ve esnek yapıları vardır.

Young'ın bir malzemenin çeşitli uygulamalar için yapısal bir eleman olarak kullanılmasına yönelik bilgi için başvuru ilk adımdır. Uygulamada, yapısal mühendislik büyük ölçüde esneklik teorisine dayanmaktadır ve tasarım elastik sınırın altındaki baskılarla ilgilidir, güvenli yükler elastik sınırın yarısı veya daha azdır [33]. Young modülü  $Y$  (elastisite modülü olarak da bilinen), katının birleşmesi ve dolayısıyla kurucu atomların kimyasal bağlanması ile doğrudan ilgilidir. Daha doğrusu, kovalent olarak bağlanmış bir katı durumunda, ideal bir kristalin katının elastik özelliklerini belirleyen parçacıklar arası fonksiyon olarak bir çift atomun potansiyel enerjisinin şeklidir [34].

Bir malzemenin  $Y$ 'si doğrudan bağların sertliği ile ilgilidir ve  $Y \propto k/r_0$  şeklinde yazabilir, burada  $k$  bağın yay sabitesi ve  $r_0$  atomlar arası mesafedir. Atomlar arası mesafe farklı bağlar için fazla değişmez, fakat  $k$  değeri değişir. Metaller ve iyonik katılar için  $k$ , 15-100 N/m arasında değişir ve kovalent katılar için 20- 200 N/m arasında değişir. Karbon - karbon bağı için bilinen en yüksek değerler 500 - 1000 N/m arasındadır [35].

Nanotüplerin mekanik özellikleri oluşum yapılarına göre farklılıklar gösterebilmektedir. Günlük hayatta çeşitli kullanım alanlarında dayanıklılığı ile bilinen çelikten, nanotüplerin mekanik özellikleri daha yüksektir. Ayrıca Kevlar® lifleri olarak bilinen kurşun geçirmez malzeme imalatında kullanılan yapıdan nanotüplerin mekanik özellikleri önemli ölçüde yüksektir [36].

### 2.1.2.3.2 Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri

Karbon nanotüpleri ilginç iletken malzemeler olarak ortaya çıkar. Çünkü elektron dalgaları birbirini güçlendirebilir veya yok edebilir. Tüm muhtemel elektron dalga boylarından veya düz grafit bir levhada mevcut olan kuantum durumlarından, bu grafit levha bir nanotüp şeklinde yuvarlandığında bu durumlar sadece küçük bir altküme oluşturur. Bu alt küme nanotübün çevresine ve aynı zamanda nanotübün kirallığına (bükülmesine) bağlıdır.

Nanotüplerin diğer birçok ilginç elektronik özelliği, alan emisyonlarıdır; elektrik alana yerleştirildiğinde uçlarından elektronlar yayarlar. Diğer birçok malzemedeki yapılan elektrotlardan daha düşük voltajlarda elektronlar yayar ve güçlü karbon bağları nanotüplerin hasarsız olarak daha uzun süre çalışmasına izin verir [37],

Geometrik yapılarına bağlı olarak nanotüpler elektronik özelliklerini değiştirebilmektedir. TDKNT (n,m) yapıları için nanotüpler metalik, yarı metalik ve yarı iletken olarak sınıflandırılabilir. Hiçbir malzemede olmayan üstün özelliklerinden biri geniş bir iletkenlik bandına sahip olmasıdır, bu iletkenlik aralığı metallere silisyuma kadar değişebilir. ÇDKNT'lerde ise elektronik davranış nanotübü oluşturan grafit katmanlarının farklı kristal yapıyla çeşitlenmesinden dolayı daha karmaşıktır [18].

### 2.1.2.3.3 Karbon Nanotüplerin Isısal Özellikleri

Karbon nanotüpler, güçlü mekanik ve elektronik özelliklerinin haricinde ısısal özellikleriyle de araştırmalara konu olmuştur. Karbon nanotüplerin termal özelliklerine fononlar hâkimdir. TDNT'lerin ölçülen özgül ısı, izole nanotüplerin fonon bant yapısına dayanan hesaplamaları ile yakından eşleştirir ve bu fonon yapısının 1-D miktarının ölçülmesinin doğrudan kanıtını gösterir. Bu, bir demet içindeki nanotüpler arasındaki bağlanmanın nispeten zayıf olduğunu göstermektedir.

Ölçümlere göre grafit ve elmasın daha yüksek ısısal iletkenliğe sahip tek duvarlı nanotüplerin oda sıcaklığında, tek duvarlı nanotüplerde 200 W/mK üzerinde ve çok duvarlı nanotüpler için 3000 W/mK üzerinde bir termal iletkenlik değerleri vardır [38].

#### **2.1.2.4 Karbon nanotüplerin üretim yöntemleri**

İlk kez KNT üretmek için kullanılan ark deşarjı veya lazer ablasyonu gibi yöntemler çok yüksek sıcaklıkta uygulanan tekniklerdir. Ancak günümüzde bu yöntemler düşük sıcaklıkta uygulama imkânı sağlayan kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleriyle (<800 °C) değiştirilmiştir. Bu yöntem sayesinde, KNT'lerin oryantasyonu, hizalaması, nanotüp uzunluğu, çapı, saflığı ve yoğunluğu tam olarak kontrol edilebilir [39].

Bu yöntemlerin çoğu destekleyici gazlar ve vakum gerektirir. Bununla birlikte, gaz fazı yöntemleri hacimseldir ve bu nedenle ekonomik olarak uygulanabilir hale getirmek için büyük miktarlarda nanotüp gerektiren bileşik malzemeler ve endüstriyel ölçekli sentez yöntemleri gibi uygulamalar için uygundur. Öte yandan, gaz fazı sentez yöntemlerinin dezavantajları düşük katalizör verimidir, sadece küçük bir katalizör yüzdesinin nanotüplerden dönüşümü mevcuttur dolayısıyla kısa katalizör ömrüne sahiptir [40].

Yukarıda belirtilen tekniklerde üretim sırasında knt'lerde bir takım safsızlığa sebep olan, grafit, amorf karbon, fullerenler ve sentez sırasında katalizör olarak eklenen farklı metaller (tipik olarak Fe, Co, Mo veya Ni) gibi yapılarda bulunmaktadır. Tüm bu kirlilikler CNT'lerin istenen özelliklerinin çoğuna müdahale eder ve karakterizasyon ve uygulamalarda ciddi bir engel oluşturur. Bu nedenle, CNT bilimindeki en temel zorluklardan biri, saf KNT verimi ve basit arıtma yöntemlerinin geliştirilmesidir. En yaygın saflaştırma yöntemleri, sentezlenen KNT'lerin asit muamelesine dayanır.

#### **Plazma bazlı sentez yöntemi veya ark deşarj buharlaşma yöntemi**

Ark deşarj yöntemlerinde genellikle diğer tekniklerle karşılaştırıldığında daha az yapısal kusurlu KNT'lerin büyümesine neden olan KNT sentezi için daha yüksek sıcaklıklarda (1700 °C'nin üzerinde) üretim yapılmaktadır. Başlangıçta C60 fullerenleri üretmek için kullanılan elektrik ark yöntemi, KNT'leri üretmenin en yaygın ve belki de en kolay yoludur. ÇDKNT'ler 1991 yılında ark deşarj buharlaşma tekniği ile Iijima tarafından keşfedildi. TDKNT'ler daha sonra 1993 yılında aynı yöntem ile elde edildi [41].

Bu yöntemde, C60 üretim yönteminden farklı olarak inert gaz (helyum, argon gibi) temassız olacak şekilde iki grafit elektrot arasında bir elektrik ark boşaltımı meydana gelir. Uygulanan akım iki elektrot arasında bir akışa sebep olup, yüksek sıcaklıkta buharlaşan karbon atomlarınınun bir kısmı anottan katot kısmına ilerler ve burada silindirik olarak tekrar yoğunlaşır. Karbon buharları soğuduğunda ve yoğunlaştığında ÇDKNT'ler veya TDKNT'ler oluşabilir. Genel olarak, ÇDKNT, iki grafit elektrot arasında katalizör parçacığı olmadığı zaman oluşur; TDKNT'ler ise katalizörler olarak Fe, Ni veya Co gibi metal parçacıkları (ağırlıkça %1) ilave edilerek üretilebilir[42,43]. Elde edilen ürünlerde nanotüpler ve de nanoparçacıklar bulunabilir. Sıcaklık ve plazma akımının düzenliliğine bağlı olarak üretilen KNT verimi değişim göstermektedir[44]. Bu metodun dezavantajlarından biri ürünlerin sistemden çıkarılması için KNT büyümesinin kesilmesi gerekmektedir ancak iyi bir grafit yapısı oluşturmaktadır.

### **Lazer aşındırma yöntemi**

Lazer aşındırma yöntemi, çok yüksek sıcaklıkta çalışma, benzer optimum arka plan gazları ve katalizör gereksinimi bakımından ark deşarj yöntemine benzerlik göstermektedir.

Lazer ablasyon yönteminde, bir grafit hedefini bir fırında buharlaştırmak için 500 Tor basınç altında yaklaşık 1200 °C sıcaklıkta lazer ünitesi kullanır. Bu basıncı sabit tutmak için sistem helyum veya argon gazı ile doldurulur [42]. Buhar haline getirilen karbon yapıları helyum ve argon içeren su soğutmalı kuvars tüpün üzerinde toplanır. Elde edilen ürünler nano parçacıklar ve nano tüplerdir. Saf grafit hedefiyle katalizör parçacığı olmadığı zaman ÇDKNT oluşur. TDKNT'ler ise katalizörler olarak Co, Ni, Fe, Y gibi katalizör ilave edilerek üretilebilir. Nd-Yag ve CO<sub>2</sub> olmak üzere İki çeşit lazer kullanılmaktadır. Nd-Yag lazer yöntemi 1200 °C, CO<sub>2</sub> lazer çeşidi ise oda sıcaklığında karbon çubuğunun aşındırılma metodudur.

Fırın sıcaklığı, kullanılan katalizör ve basınç parametreleri üretimin verimine ve özellikle çap boyutlarının sabitliğine etki etmektedir. Büyük çaplı nanotüp üretiminde, yüksek lazer şiddeti önemli bir faktördür. Yüksek saflıkta karbon nanotüp elde edilmesi için en etkili yöntem olan lazerle buharlaştırma metodu yüksek maliyet ve düşük üretim kapasitesi nedeniyle çok fazla tercih edilememektedir[45-54].

### Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi

Kimyasal buhar biriktirm yönteminde gaz fazında karbon moleküllerinin ısıtılmasıyla, kaynak elde edilir. Isıtma işlemi dirençli bir bobin ve ya plazma ile gerçekleşir. Isı, molekülü atomik karbona parçalama amacı ile kullanılır. etilen, asetilen, metan, etan, ksilen ve bunlardan oluşan izobutan veya etanol benzeri hidrokarbonlar, bu yöntemde karbon kaynağı olarak kullanılır. Karbon nanotüplerin üretim sıcaklık aralığı 500-1200°C arasındadır. Sentezlenen karbon nanotüplerin oluşum hızı ve büyüme oranları, hidrokarbon ayrışmasının bir sonucu olarak reaktif türler reaktivitesine ve konsantrasyonuna bağlıdır[55-58].

**Çizelge 2.3 : KNT üretim yöntemleri.**

Yöntem	Ark Boşalım	Lazer Aşındırma	Kimyasal Buhar Birikimi
Verim (%)	30 - 90	20 - 100	>70
TDKNT	-Çap uzunluğu: 0,5-1,4nm -Kısa nanotüpler	-Çap uzunluğu: 0,5-4 nm -Uzun nanotüpler	-Çap uzunluğu: 1-2 nm -5 µm uzunluğunda nanotüpler
ÇDKNT	-Çap uzunluğu: 1-10nm -Kısa nanotüpler	-Çap uzunluğu: 10-240 nm -Uzun nanotüpler	ÇDKNT üretimi için uygun
Avantajları	-Ucuz, -Katalizör kullanılmadan ÇDKNT üretimi	-Oldukça yüksek saflıkta üretim -istenilen ölçülerde çap uzunluğu	-Yüksek saflık -Yüksek verim, -istenilen ölçülerde çap uzunluğu
Dezavantajları	-Yüksek sıcaklık -safsızlıklar	-ÇDKNT üretimi için uygun değildir	-Pahalı
Tek Duvarlı ve Çok Duvarlı Yapılar	-Her ikisi için uygun	-TDKNT için uygun	-Her ikisi için uygun



### 2.1.3 Literatür araştırması

1990'lı yılların başındaki keşfedilişlerinin ardından karbon nanotüpler ile ilgili üstün ve benzersiz özellikleri hakkında çok sayıda araştırma bulunmaktadır [59]. Hekzagonal sistemde bazal düzlemlerde C-C bağları oluşturulup(Grafen yapısı), bu bağların yuvarlatılıp silindirik şekil elde edilmesiyle oluşur.

Düşük yoğunlukları, yüksek mukavemeti, yüksek akım taşıma kapasitesi, yüksek ısı iletimi, yüksek sıcaklık kararlılığı, insan saçından 10.000 kez daha ince yapısı, mekanik olarak sağlamlığı, kovalent bağ ile bağlı yapıları, farklı yarıçaplarda çok katlı olabilen ve çok kararlı yapıları sayesinde pek çok kullanım alanları vardır.

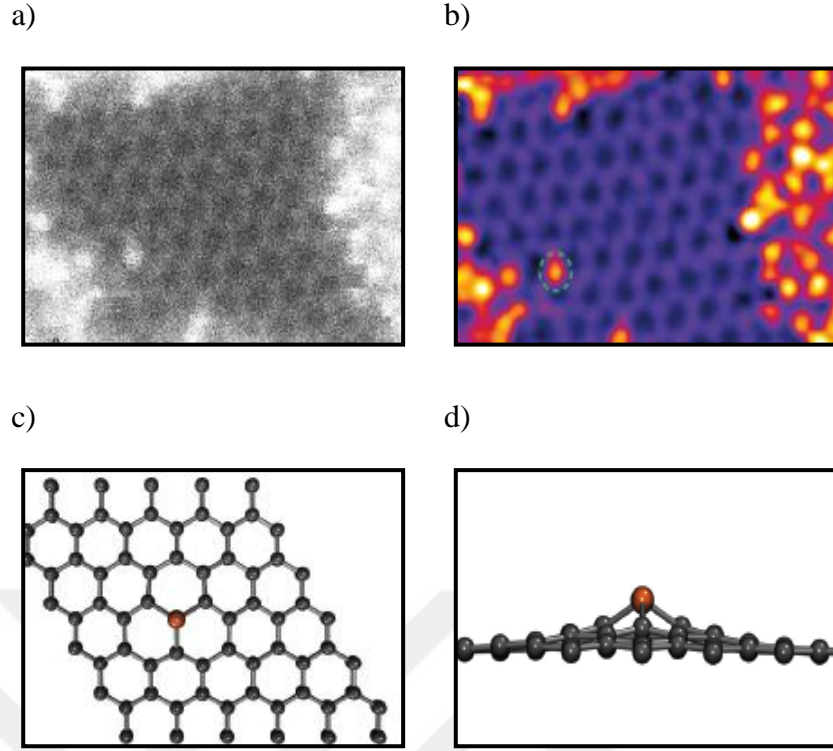
Son yıllarda, karbon nanotüp (KNT-CNT) gaz sensörleri olarak, yüksek hassasiyet, hızlı yanıt, küçük boyut ve düşük çalışma sıcaklığı gibi mükemmel algılama yetenekleri sayesinde yoğun ilgi görmüştür[60-63].

Gaz adsorpsiyonu, elektronik cihazlar ve katalizör gibi alanlarda kullanılabilen karbon nanotüpün benzersiz özellikleri sayesinde, KNT tabanlı kimyasal gaz sensörlerini geliştirme amaçlı çok çalışma yapılmıştır[64,65].

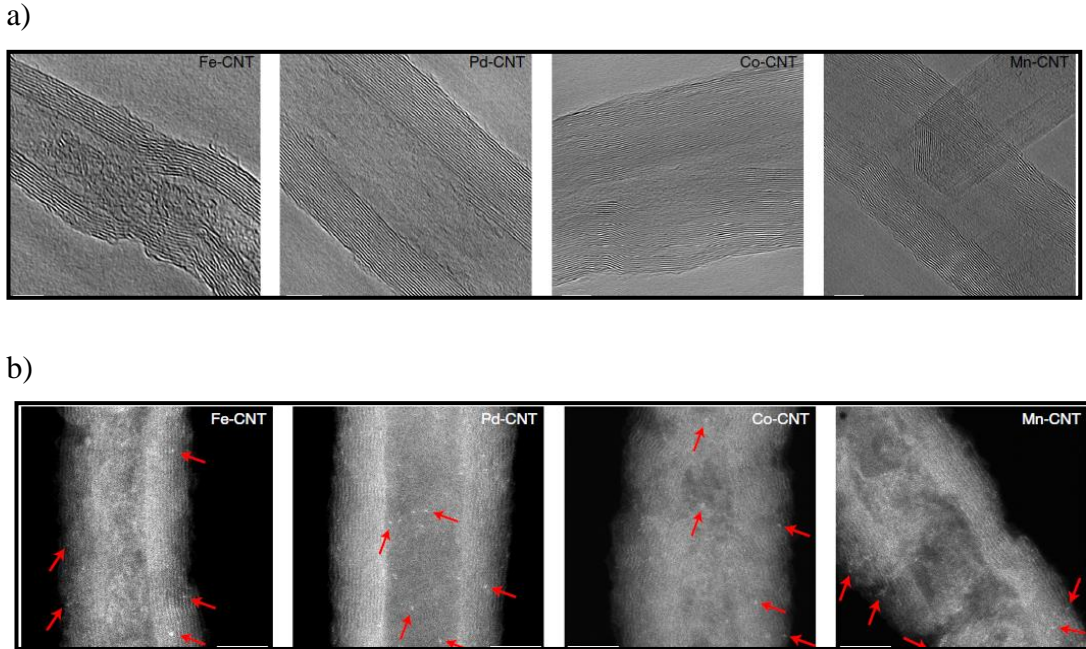
Karbon nanotüplerin bu alanlardaki başarısının sebeplerinden biri, elektronik özelliklerinin uyarlanabilir olmasıdır. Hem büyüme sırasında hem de büyüme sonrası yöntemler kullanılarak heteroatomlar karbon nano malzemelere eklenebilir.

Nanotüp üzerinde bir karbon yerine tek bir metal atomu gelebileceği deneysel verilerle de kanıtlanmıştır. Grafen fosfor iyonları ile implante ettirilip, beklenen konfigürasyonunun tersine çevrilemez spektral kanıtları elde edilmiştir [66]. Şekil 2.9'da görüntüleri bulunmaktadır.

Ayrıca yapılan başka bir çalışmada ise geçiş metalleri KNT yüzeyine gerekli işlemler ile dağıtılarak, tek atomlu katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonları, deneysel olarak incelenmiştir. Fe, Pd, Co ve Mn geçiş metallerinin kullanıldığı KNT numunelerinin türleri elde edilmiştir. Elde edilen yapıların geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve yüksek açılı açılal karanlık alan (HAADF) dedektörüne sahip taramalı-geçirimli elektron mikroskobu (STEM) görüntüleri şekil 2.10'da gösterilmiştir [67].

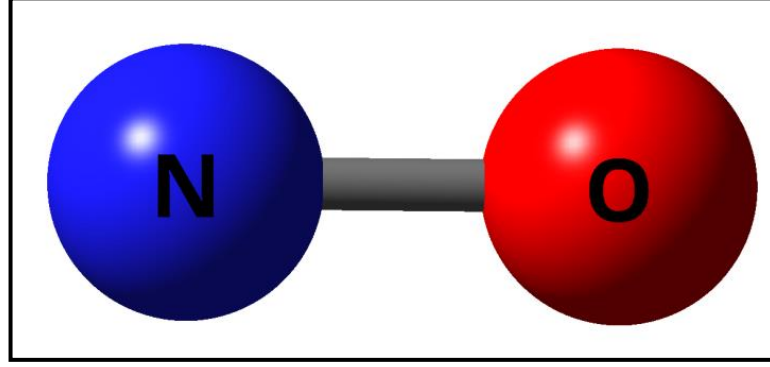


**Şekil 2.9** : Grafen yapısına yüklenmiş P atomu, a) STEM (Taramalı-Geçirimli Elektron Mikroskobu )/MAADF (Orta açılı halka şeklindeki karanlık alan taramalı transmisyon elektron mikroskopisi) görüntüsü, b) renkli STEM/MAADF görüntü, c) model yapısı, d) model yapısının yandan görünüşü.



**Şekil 2.10** : Fe, Pd, Co, Mn metallerinin KNT üzerinde tekli atom şeklinde a) yüksek çözünürlüklü TEM b) STEM /MAADF görüntüleri.

## 2.2 Azot Oksit



**Şekil 2.11** : Azot oksit (NO) gaussview görüntüsü.

Azot oksitlerin (NO ve NO<sub>2</sub>) emisyonları atmosferin ve toprağın asitlenmesine ve fotokimyasal sisin oluşmasına sebep olmaktadır. Havada bulunan önemli kirleticiler arasında NO ve NO<sub>2</sub> gazlarından oluşan NO<sub>x</sub> gazları yer alır. Bu gazlar doğal kaynaklardan oluşabildiği gibi önemli bir miktarı ise insan faktöründen dolayı atmosfere salınmaktadır. NO<sub>x</sub> emisyonlarının insan yapımı ana kaynakları, ulaşım cihazlarındaki sıvı ve fosil yakıtların yanması, elektrik üretimi için enerji santralleri ve sanayi prosesleri, kimya ve azotlu gübre endüstrisidir. Atmosfere verilen NO<sub>x</sub> gazlarının doğal kaynaklarını ise orman yangınları, toprakta oluşan mikrobiyolojik olaylar, ve yıldırımdır [68].

Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği atmosferde Uzun Vadeli Sınırlar olarak NO<sub>2</sub> için 100 µg/m<sup>3</sup>, Kısa Vadeli Sınır olarak NO<sub>2</sub> için 300, µg/m<sup>3</sup> görmektedir[69].

Yanma sıcaklıklarında NO<sub>x</sub>' in büyük oranı azot oksit (NO) halinde olup, daha sonra atmosfer sıcaklığında zehirli olan NO<sub>2</sub> kolayca oksitlenebilir. NO renksiz, kokusuz bir gazdır; bitki, insan ve hayvanların solunum sistemine zararlıdır veya canlı vücudundaki oksijeni tüketebilirler[70-72]. Bu sebeple NO konsantrasyonunu en aza indirmek oldukça önemlidir.

NO sensörlerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ancak, geleneksel NO sensörlerinin yüksek çalışma sıcaklığı ve düşük algılama gibi birçok kusuru vardır. Yüksek çalışma sıcaklığı da yüksek güç tüketimine sebep olmaktadır[73,74].

Sonuç olarak, sensörlerin tasarımı için NO'ya oda sıcaklığında ölçülebilir bir cevap hayati bir önem taşımaktadır.

Günümüz teknolojisi Seçici Katalitik İndirgeme (SCR) yöntemi emisyonlarının kontrolü için kullanılır. Bu metotun dezavantajları mevcuttur. Yüksek enerji

tüketimleri, yatırım giderleri çok yüksektir. Sürekli emisyonların gideriminde kullanım zorlukları, kurulum ve işletme maliyetleri oldukça yüksektir. Atık gazlardaki NO için iki genel yaklaşım vardır. İlki NO'yu kaynağında işlemek ikincisi ise hiç üretmemektir.

NO sensörlerindeki bir diğer çözülmesi gereken problem ise, farklı yüzeylerde yapılan çalışmalardan elde edilen verilere göre, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon gerçekleştiriyor olmasıdır[75-77]. Çalışma sıcaklığının yüksek oluşu güç tüketimindeki artışa ve proses zorluğunun oluşmasına sebep olur.

NO sensör çalışmalarında düşük maliyet sağlayabilmek için, çalışılan sıcaklık önemli bir ölçüdür ve bu konuda yapılan çalışmalar artmaktadır. Kullanılan nano malzemeler son yıllarda elektrikli cihazlardaki hassasiyeti yüksek miktarda arttırmış ve tek molekül algılama seviyesine getirebilmiştir.

Fakat bazı molekülleri tanımlamada çeşitli engeller meydana gelebilmektedir. Cihazlardaki elektriksel iletkenlik ve ya dalga boyu farklılıklarından kaynaklı bazı sistemler hatalar oluşabilir ya da sensör olarak cihaz kullanımını engelleyebilir[78].

Bu tarz problemlere yol açan sebeplerin önüne geçip önlem olabilmek için, sensör mekanizmalarında daha yüksek hassasiyet, iyi seçicilik, düşük güç tüketimi, daha iyi stabilite ve hızlı tepki verebilmeyi sağlayan malzemelerin kullanılması gerekir.

Belirtilmiş olduğu gibi karbon nanotüplerin gaz sensörü olarak kullanılma alanları yoğun ilgi ve talep görmüştür. Ancak NO adsorpsiyonu (NO sensör çalışması) çeşitli adsorbanlar üzerinde çalışılmış olmasına rağmen metal katkılı karbon nanotüpler üzerinde çok sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır.

Literatürde Ni, Pd, Pt metallerinin yüklendiği (6,0) karbon nanotüplerinin NO sensörü olarak kullanılabilirliğinin araştırıldığı ve karşılaştırıldığı herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Adsorban yüzey olarak kullanacağımız karbon nanotüplere dayanan kimyasal sensörler, hızlı tepki süresi, yüksek hassasiyet ve oda sıcaklığında çeşitli gaz moleküllerini tespit etmek için kullanılmıştır[79].

Metal atomları katkılı karbon nanotüplerin NO sensörü olarak kullanılabilirliğinin araştırılarak mevcut problemlere çözüm olması ve bu alanlardaki eksikliklerin giderilmesi amaçlanmaktadır.

Literatür araştırması yapıldığında, NO adsorpsiyonu üzerine yapılmış çeşitli teorik ve deneysel çalışmalar bulunmaktadır. Bu araştırmalar özet olarak çizelge 2.5'te sunulmuştur.

Pei(polietilenimin) ile modifiye edilen ÇDKNT (çok duvarlı karbon nanotüp) ile deneysel olarak yapılan çalışmada yapıların karakterizasyonu ve NO adsorpsiyonu ele alınmıştır [80].  $\beta$ -siklodekstrin ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp Li Ve Shi çalışmalarında deneysel olarak incelenmiştir. NO adsorpsiyonu ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır [81]. Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, floresan tabanlı TDKNT (tek duvarlı karbon nanotüp) NO konsantrasyonlarını belirleme yeteneği için, tek sarmallı d (AT) 15 DNA oligonükleotid sarılmıştır. Elektronik ve yapısal özellikler incelenmiştir [82]. Hidrokarbonlar ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT Jimenez ve arkadaşları tarafından deneysel olarak incelenmiştir. NO'nun hidrokarbonlar ile işlevselleştirilmiş metal katkılı çok katlı karbon nanotüp katalizörler üzerindeki seçici katalitik indirgenmesi, kinetik ve adsorpsiyon ölçümleri araştırılmıştır. Reaksiyon aktivitesi ve sıcaklık etkileri karşılaştırılmıştır [83]. Li ve arkadaşları tarafından teorik olarak Vienna ab initio simulation package (VASP) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı boyut ve yapıdaki karbon silikon nanotüpler üzerinde CO (karbon monoksit) ve NO sensör çalışmaları yapılmıştır [84]. Li ve arkadaşları tarafından teorik olarak Vienna ab initio simulation package (VASP) kullanılarak yapılan diğer çalışmada Metal (Pt,Pd) katkılı TDKNT araştırması yapılmıştır. Farklı konfigürasyonlarda Pt ve Pd katkılı karbon nanotüpler üzerinde CO (karbon monoksit) ve NO adsorpsiyonları, elektronik ve yapısal özellikleri, enerji hesapları ve bağ uzunlukları incelenmiştir [85]. Vermisoglou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma deneysel olarak yapılmıştır. Rh katkılı polietilen glikol ile fonksiyonelleştirilmiş TDKNT kullanılmıştır. Bu çalışmalar, reaksiyon kinetikleri ve katalizörün ömrünü, verimli NO uzaklaştırması için optimum reaksiyon koşullarını tanımlanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları yapılarak sıcaklık etkileri karşılaştırılmıştır [86]. Sen ve arkadaşları tarafından yapılan deneysel çalışmada nitrik oksit (NO) sensörü ve NO duyarlılığının araştırılması yapılmıştır, TDKNT incelenmiştir [87]. Yapısal ve elektronik özellikler karşılaştırılmıştır. SO<sub>2</sub> katkılı Fe–Cu–OX / CNTs– TiO<sub>2</sub> yapısı deneysel olarak Ma ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Adsorpsiyon, karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve NO'nun NO<sub>2</sub>'ye oksidasyonu incelenmiştir. Sıcaklık etkisi ve fiziksel

özellikleri karşılaştırılmıştır [88]. Liang ve arkadaşları tarafından adsorpsiyon deneysel olarak çalışılmıştır. NO sensörlerdeki hassasiyet, tespit limiti ve zaman optimizasyonunu sağlanmıştır [89]. Germanyum (Ge) katkılı tek duvarlı bor nitrid nanotüpler Wang ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Teorik olarak yapılan araştırmada NO adsorpsiyonu, yapısal ve elektronik özellikleri elde edilip kararlı yapı karşılaştırılması yapılmıştır [90]. Vasylenko ve arkadaşları tarafından yoğunluk fonksiyonel teorisi(dft) ile teorik olarak çalışma yapılmıştır. Bu yapılan çalışmada karbon nanotüplerin boşluklu yapılarının adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Elektronik özellikler, enerji hesapları, bağ açıları ve uzunlukları elde edilmiştir [91]. Ir4 katkılı tek duvarlı karbon nanotüp çalışması Du ve diğerleri tarafından yapılmıştır. NO adsorpsiyonu yoğunluk fonksiyonel teorisi (dft) ile teorik olarak çalışılmıştır. Farklı konfigürasyon karşılaştırılması yapılmıştır. Yapının elektronik özellikleri, enerji hesapları, bağ açıları ve uzunlukları elde edilmiştir [92]. Karbon nanotüpler üzerine modifiye edilmiş nanolevha MnO<sub>2</sub> üzerinde NO adsorpsiyonu Zhang ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Yapılan çalışma deneyseldir. Karakterizasyon verileri elde edilmiş ve NO 'nun O<sub>2</sub> ve NO<sub>2</sub>'ye dönüşümü incelenmiştir [93]. Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma teorik olarak çalışılmıştır. Kalsiyum ve potasyum katkılı TDKNT ve katkısız TDKNT çalışmaları NO adsorpsiyonu için incelenmiştir. Yapıların optimizasyonu yapıp, elektronik özellikleri, enerji hesapları, bağ açıları ve uzunlukları elde edilmiştir [94].

**Çizelge 2.4** : NO adsorpsiyonu üzerine yapılmış teorik ve deneysel çalışmalar.

<b>Adsorban</b>	<b>Deneysel / Teorik</b>	<b>İncelenen Özellikler</b>	<b>Kaynakça</b>
pe1(polietilenimin) ile modifiye edilen ÇDKNT (çok duvarlı karbon nanotüp)	Deneysel	-karakterizasyon -adsorpsiyon	[80]
$\beta$ -siklodekstrin ile modifiye edilmiş ÇDKNT	Deneysel	-karakterizasyon -adsorpsiyon	[81]
d (at) 15 DNA oligonükleotid ile sarılmış tdknt	Deneysel	-adsorpsiyon -elektronik özellikler - yapısal özellikler	[82]
Hidrokarbonlar ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT	Deneysel	-adsorpsiyon -reaksiyon aktivitesi -sıcaklık etkileri -kinetik veriler - adsorpsiyon	[83]
Silikon nanotüp	Teorik (DFT)	- Optimize Geometrik Parametreler ve elektronik özellikler -Çeşitli Konfigürasyonlar için Enerji hesaplamaları	[84]
Metal (Pt,Pd) katkılı TDKNT	Teorik	-adsorpsiyon -elektronik özellikler -enerji hesapları, bağ uzunlukları - yapısal özellikler	[85]
Rh katkılı Polietilen glikol ile fonksiyonelleştirilmiş TDKNT	Deneysel	-adsorpsiyon -karakterizasyon -sıcaklık etkisi	[86]
d (at) 15 DNA oligonükleotid ile sarılmış tdknt	Deneysel	-adsorpsiyon -yapısal özellikler -elektronik özellikler	[87]
SO <sub>2</sub> katkılı Fe–Cu–OX/CNTs–TiO <sub>2</sub>	Deneysel	-adsorpsiyon -karakterizasyon -sıcaklık etkileri -fiziksel özellikler	[88]
nanotüp ve grafen	Deneysel	-adsorpsiyon -sensör	[89]

**Çizelge 2.4 (devam) :** NO adsorpsiyonu üzerine yapılmış teorik ve deneysel çalışmalar.

germanyum (Ge) katkılı tek duvarlı bor nitrid nanotüpler	Teorik (DFT)	- adsorpsiyon -yapısal özellikler -elektronik özellikler -kararlı yapı karşılaştırılması	[90]
boşluklu TDKNT	Teorik (DFT)	-adsorpsiyon -elektronik özellikler -enerji hesapları, bağ açıları ve uzunlukları	[91]
Ir <sub>4</sub> katkılı TDKNT (tek duvarlı karbon nanotüp)	Teorik (DFT)	-adsorpsiyon -elektronik özellikler -enerji hesapları, bağ açıları ve uzunlukları	[92]
karbon nanotüpler (knt) üzerine modifiye edilmiş nanolevha MnO <sub>2</sub>	Deneysel	-adsorpsiyon -karakterizasyon -NO 'nun O <sub>2</sub> ve NO <sub>2</sub> 'ye dönüşümü	[93]
kalsiyum ve potasyum katkılı TDKNT	Teorik (DFT)	-adsorpsiyon -elektronik özellikler -enerji hesapları, bağ açıları ve uzunlukları	[94]

### 2.3 Gaz Sensör Mekanizmaları

International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC tarafından verilen gaz sensörünün tanımına göre, belirli bir numune bileşeninin konsantrasyonundan değişen kimyasal bilgileri bir sinyale dönüştüren cihazdır.

Tipik olarak, kimyasal sensör cihazları bir reseptör ve bir transdüser olmak üzere iki ana bölümden oluşur. Reseptör, kimyasal bilgiyi bir enerji formuna dönüştürürken, transdüser tarafından ölçülebilir. Transdüser bu enerjiyi kullanışlı, elektriksel bir analitik sinyale dönüştürür [95].

Kimyasal sensörler, transduserin çalışma sistemine göre çeşitli sınıflara ayrılabilir. Bu sınıflandırmaya göre; termal, katalitik, elektrokimyasal, optik, kızılötesi, yarıiletken ve yüzey akustik dalga çeşitleri olarak ayrılabilirler [96]. Tez kapsamında yapılan Ni, Pd, Pt katkılı karbon nanotüplerin üzerinde NO adsorpsiyon çalışması elektrokimyasal metod olarak sınıflandırılabilir. Gaz sensör tiplerinin avantajları ve dezavantajlarıyla birlikte karşılaştırılması şeklinde bir özet Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.



**Çizelge 2.5 : Gaz sensor tiplerinin avantajları ve dezavantajları.**

Sensör Tipi	Avantajları	Dezavantajları
Termal	<ul style="list-style-type: none"><li>-Oksijensiz ortamda kullanımı kolaydır.</li><li>-Ölçüm aralığı çok geniştir.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Isıtma teli nedeniyle reaksiyon oluşabilir.</li></ul>
Katalitik	<ul style="list-style-type: none"><li>-Basit, gazların yanıcılığını ölçer.</li><li>-Düşük maliyetli teknolojidir.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Çalışması için hava veya oksijen gerekir.</li><li>-Kurşun, klor ve silikon ile zehirlenebilir.</li></ul>
Elektrokimyasal	<ul style="list-style-type: none"><li>-Toksik gazları nispeten düşük konsantrasyonlarda ölçer.</li><li>-Çok çeşitli gazlar algılanabilir.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Arıza sebepleri, gelişmiş izleme tekniği kullanılmadıkça ortaya çıkarılamaz.</li></ul>
Optik	<ul style="list-style-type: none"><li>-Oksijensiz ortamda kullanımı kolaydır.</li><li>-Elektromanyetik parazitlerden etkilenmez.</li><li>-İzleme alanı çok geniştir.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Ortamdaki ışık girişiminden etkilenir.</li></ul>
Kızılötesi	<ul style="list-style-type: none"><li>-Sadece fiziksel teknik kullanır.</li><li>-Görülmeyen hata modları yoktur.</li><li>-İnert atmosferlerde kullanılabilir.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Her gazın IR emilimi yoktur.</li><li>-Daha fazla kullanıcı uzmanlığı gerekir.</li></ul>
Yarı İletkenler	<ul style="list-style-type: none"><li>-Mekanik olarak sağlam, sürekli yüksek nem koşulunda iyi çalışır.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Kirleticilere ve çevre koşullarından kaynaklanan değişikliklere karşı hassastır.</li><li>-Doğrusal olmayan yanıt karmaşıklığa sebep olur.</li></ul>
Yüzey Akustik Dalga	<ul style="list-style-type: none"><li>-Aküsüz ve kablosuz uygulamalar için kullanılabilir.</li><li>-Sert ve dönen parçalara yerleştirilebilir.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Küçük boyutlu olması nedeniyle imalat işlemi sırasında kullanım zorluğu vardır.</li></ul>

### **2.3.1 Yüze adsorbe edilmiş oksijen iyonları mekanizması**

Geleneksel metal oksit bazlı gaz sensörlerinde (ZnO, SnO<sub>2</sub> vb.), algılama mekanizması yüzeyleri negatif yüklenmiş oksijen iyonlarıyla ilgilidir. Normal çalışma sıcaklığı aralığında (200 °C - 500 °C), O ve O<sub>2</sub> gibi oksijen negatif iyonlar metal oksitlerin yüzeyine adsorbe edilir ve negatif olarak yüklenir.

Metal oksitleri ile reaksiyona giren çeşitli gazlar, oksijen negatif iyonları ile etkileşime girecek ve metal oksitlerin iletkenliğini değiştirecektir. İndirgeyici bir gaza maruz kaldıktan sonra, metal oksitlerin iletkenliğini artırarak, oksidasyon nedeniyle negatif bir yüke sahip olurlar. Ancak eğer adsorbe edilen gaz elektron kabul edilen bir gaz mevcutsa, metal oksitlerin iletkenliği azalır [97].

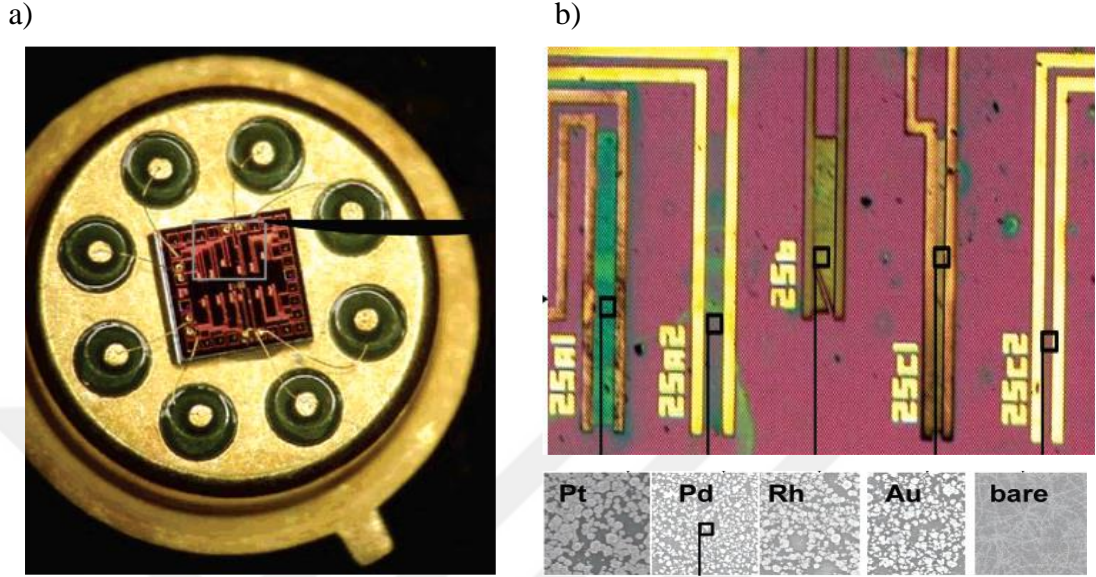
### **2.3.2 Yük transfer mekanizması**

Geçtiğimiz birkaç on yıl boyunca, yüksek hassasiyet ve nispeten düşük maliyetli olması nedeniyle, metal oksit yarı iletkenleri, geleneksel kimyasal algılama malzemeleri olarak uygulanmıştır. Ancak yine de bazı kritik dezavantajları vardır. İlk olarak, metal oksit yarı iletkenleri oda sıcaklığında zayıf hassasiyet ve seçicilik sergiler. Bu engel, karbon nanotüpler, grafen gibi alternatif malzemelerin geliştirilmesine yol açmıştır [98]. Geleneksel metal oksitlerden farklı olarak yük transfer mekanizmasında, grafen ve ilgili katmanlı yapıların gaz algılaması temel olarak yük transfer işlemlerine dayanır, Yük transferinin olduğu sensörler yük alan ya da veren taraf olabilirler. Genel olarak, KNT'lerin gaz moleküllerine maruz kalması üzerine elektronik özellik değişiklikleri, moleküller ve nanotüpler arasındaki yük transferine bağlıdır.

Tez kapsamında yapılan Ni, Pd, Pt katkılı karbon nanotüplerin üzerinde NO adsorpsiyon çalışması yük transfer metodu ile yapılmıştır.

Bir karbon nanotüp alan etkili transistörü (carbon nanotube field-effect transistor - CNTFET), kanal malzemesi olarak geleneksel yapıdaki dökme silikon yerine tek bir karbon nanotüp veya bir dizi karbon nanotüp kullanan transistörünü belirtir. İlk 1998'de gösterildi, CNTFET'lerde o zamandan beri önemli gelişmeler oldu [99,100]. Sp<sup>2</sup> konfigürasyonundaki güçlü kovalent karbon-karbon bağı nedeniyle, karbon nanotüpler kimyasal olarak inert olup, büyük miktarda elektrik akımı taşıyabilirler. Teoride, karbon nanotüpler aynı zamanda neredeyse elmas veya safir gibi ısı da iletirler ve minyatür boyutlarından dolayı CNTFET silikon bazlı bir cihazdan çok

daha az güç kullanarak güvenilir bir şekilde geçiş yapmalıdır [101]. Bu yöntemle aynı çip üzerinde farklı metal nano malzemeler ile dekore edilmiş CNTFET cihazı görüntüsü şekil 2.12’de gösterilmiştir [102].



**Şekil 2.12 :** Farklı metal nano malzemeler ile dekore edilmiş CNTFET cihazı görüntüsü.

## 2.4 Hesaplamalı Kimya

Hesaplamalı kimya, moleküllerin ve katıların yapı ve özelliklerini hesaplamak ve bu programları gerçek kimyasal problemlere uygulamak için teorik kimyanın sonuçlarını kullanan bilgisayar programları üzerinde hesaplamaların yapıldığı ve simüle edildiği bir kimya dalıdır. Kimyagerler ve fizikçilerin birlikte yaptıkları teorik çalışmalarda, atomik ve moleküler özelliklerini ve kimyasal reaksiyonlarda reaksiyon yollarını tahmin etmek için algoritmalar ve bilgisayar programları geliştirirler. Hesaplamalı kimya çok önemli problem çözümlerinde kullanılan etkin ve en önemli uygulamalarından biridir.

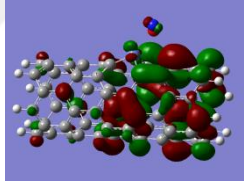
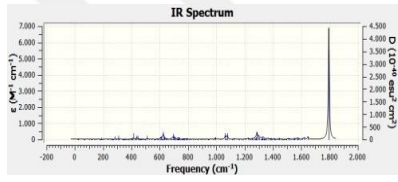
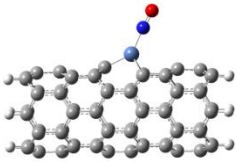
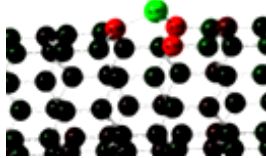
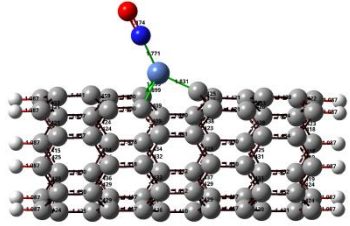
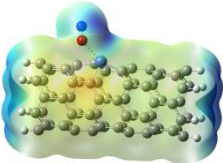
- Deneysel sonuçların desteklenmesini ve molekülün tüm spektroskopik özelliklerinin incelenmesini sağlayan bu yöntem sayesinde daha hızlı ve kolay veri elde edilebilir.
- Fizikokimyasal problemlere yeni bakış açıları getirilmesini sağlar.
- Moleküler özelliklerin eldesi deneysel olarak, teorik hesaplamalara kıyasla daha zordur. Sentezlenememiş maddelerin incelenbilmesini ve laboratuvarında

sentezlenmesine yol gösterir, zamandan ve maddi kaynaklardan tasarruf sağlar.

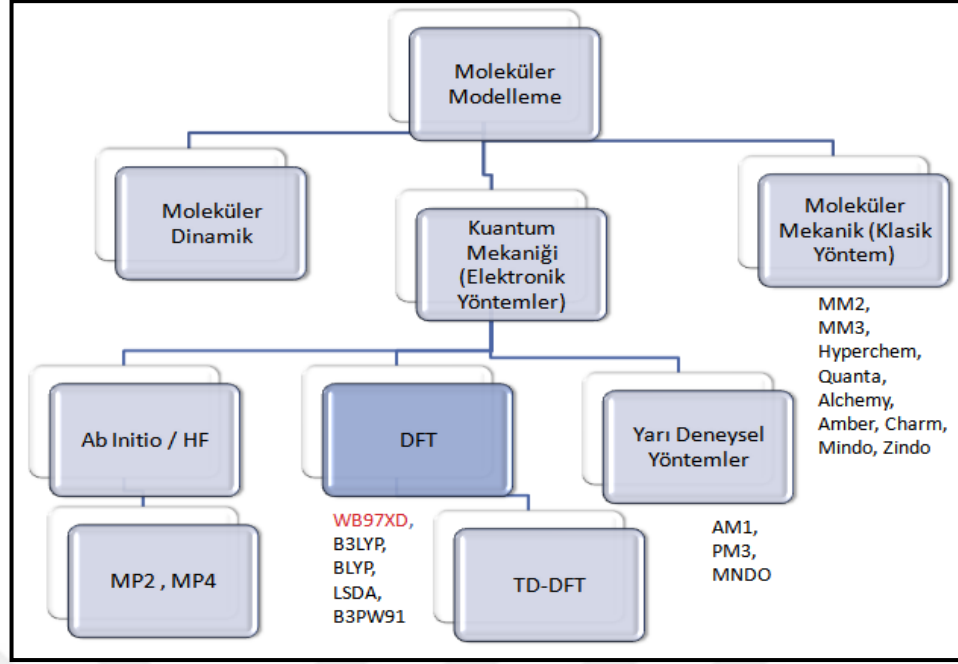
- Mekanizmasını deneysel yollarla takip edemediğiniz reaksiyonların mekanizmalarının önerilmesini sağlar.

Bu hesaplamalar ile elde ettiğimiz veriler şekil 2.13'te özetlenmiştir. Günümüz teknolojisinde, moleküler biyoloji, ilaç tasarımı ve etkileşimi, polimer biyokimya, ve üstün nitelikli yeni maddelerin sentezi, araştırma ve endüstriyel açıdan yoğun biçimde kullanılmaktadır. Farklı yaklaşımlar uygulanarak Schrödinger denkleminin çözülmesi sonucu çeşitli programlar ve farklı metodlar elde edilmiştir. Hesaplamalı kimyada bu alandaki çözüm yöntemleri 3 ana başlık altında toplanır. (Şekil 2.14)

- Moleküler mekanik
- Elektronik yapı kuramı
- Moleküler Dinamik

<p>Enerji</p> <p><math>\Delta E, \Delta H, \Delta G</math></p>	<p>HOMO-LUMO</p> 	<p>IR Spektrumları</p> 
<p>Geometrik Yapı</p> 	<p>Atomik Yükler</p> 	<p>Yapısal Parametreler (Bağ Uzunlukları ve Bağ Açılıarı)</p> 
<p>ESP</p> 		

Şekil 2.13 : Hesapsal kimya ile elde edilebilecek veriler.



Şekil 2.14 : Hesaplamalı kimya çözüm yöntemleri.

#### 2.4.1 Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik, moleküllerin yapılarını ve özelliklerini klasik fizik kanunlarını uygulayarak inceleyen yöntemdir. Molekülün minimum toplam potansiyel enerjisini bulunup molekül yapısı incelenir. Bu yöntemde elektronlar hesaplamalara katılmaz. Bu sebeple  $10^4$  atom sayısına ulaşan çok büyük yapılar için hesaplamalar bu yöntemle yapılabilir. Bu yöntemlerle kadar atom içeren oldukça büyük bileşiklerin hesaplamaları yapılabilir. Moleküler Mekanik, bazı varsayımlara dayanmaktadır;

- Elektronları bir çekirdeğin etrafına ve çekirdeğin kendisine mükemmel bir küre gibi davranır.
- Moleküller arasındaki bağlar yaylar olarak değerlendirilir.
- Potansiyel fonksiyonlar deneysel parametrelere dayanır (kuvvet sabitleri ve denge değerleri gibi.)

Moleküler mekanik, kuantum mekaniksel bir yöntem değildir. Kimyasal tepkimeleri incelemek ve bağların kırıldığını görebilmek için moleküler mekanik yöntemini uygulamak uygun değildir. Bu durumlar için daha çok kuantum mekanik ve moleküler mekanik yöntemlerini içeren farklı yöntemler geliştirilmiştir. Alchemy, Quanta, HyperChem, Sybyl ve Gaussian paket programlarında değişik moleküler mekanik metodlar vardır. Mekanik yöntem çeşitlerinden olan AMBER ve CHARMM polipeptidler, proteinler ve nükleik asitleri incelemek için kullanılabilir.

MM2 yöntemi ile orta boyuttaki organik moleküller, MMFF94 yöntemi ile daha küçük organik moleküller ve nükleik asitler, MM3 yöntemi ile ise polipeptidler, organik bileşikler incelenebilmektedir.

#### 2.4.2 Moleküler dinamik yöntemler

Dinamik bir sistemde yer alan atom ve moleküllerin hareketlerine göre sistemi modelleyen bir yöntemidir. Bu yöntem, Newton'un hareket denklemini çözmeyi içerir. Newton'un hareket denklemlerinin hesaplanması ile yapıların yörüngeleri hakkında bilgi elde edilir;  $F = ma$ . Moleküler mekanik kuvvet alanları ile tanımlanan potansiyel enerji ve kuvvetler, sistem içindeki taneciklerin etkileşimlerinin elde edilmesini sağlar.

#### 2.4.3 Elektronik yapı yöntemleri

Moleküller çekirdek ve elektronlardan oluşur, bu yüzden kuantum mekaniği yöntemleri uygulanır. Prensip olarak Schrödinger denklemini, zamana bağlı ya da eldeki soruna uygun zamandan bağımsız bir biçimde çözmek mümkündür, ancak pratikte bu çok küçük sistemler dışında mümkün değildir. Mevcut durumda, Schrödinger denklemi hidrojen atomu doğru bir şekilde hesaplanabilmiştir. Çok elektronlu yapılar için tam olarak çözümlenebilmek şu an için imkansızdır. Bazı yaklaşımların yapılması ile çözümleri bulunabilir. Kuantum mekanik yasalar elektronik yapı yöntemlerinde kullanılan hesaplamaların temelini oluşturur. Schrödinger denkleminin çözümü sonucu edinilen veriler kuantum mekaniği hesaplamalarına göre bir molekülün enerjisi ve sahip olduğu diğer özellikleri hakkında bilgi verir. Fakat oldukça karışık bir denklem olan Schrödinger denkleminin tam çözümü küçük bir molekül için bile oldukça zordur. Schrödinger eşitliğinin çözümü için farklı matematiksel yaklaşım yöntemleri kullanılır. Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

$\hat{H}$  Toplam enerji operatörüdür. Hamilton operatörü moleküldeki parçacıkların enerjisini ve bütün parçacıkların birbirleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerini simgeler.  $E$  Enerji ve  $\Psi$  ise dalga fonksiyonunu temsil eder. Bu yaklaşım yöntemleri ile elektronik yapı yöntemlerinin uygulamaları çeşitlenir. Bu sebeple, elektronik yapı yöntemleri üç ana başlıkta toplanır:

- Yarı-deneysel yöntemler
- Ab-initio yöntemler
- Yoğunluk fonksiyoneli kuramı

#### **2.4.3.1 Yarı-deneysel yöntemler**

Yarı-ampirik kuantum kimyası yöntemleri Hartree-Fock formalizmine dayanır, ancak birçok yaklaşımda bulunur ve ampirik verilerden bazı parametreler elde eder. 100-10000 atomlu sistemlere uygulanabilirler. Ampirik parametrelerin kullanımı, bazı korelasyon etkilerinin yöntemlere dahil edilmesine izin verir. Yapılan bu yaklaşımlar sayesinde hesaplama süresi ab initio yöntemine kıyasla daha kısadır.

#### **2.4.3.2 Ab-İnitio yöntemler**

Hesaplamalı kimyada kullanılan programlar, Hamilton operatörü ile ilişkili Schrödinger denklemini çözen birçok farklı kuantum kimyasal metoda dayanmaktadır. AB initio yöntemi tamamen kuantum teorisinin prensiplerine dayalı olarak türetilirler. Denklemlerinde herhangi bir ampirik veya yarı ampirik parametre içermeyen yöntemlerdir. Bu, çözümün kesin olduğu anlamına gelmez. Hepsi yaklaşık kuantum mekanik hesaplamalarıdır. Bu, belirli bir yaklaşımın dikkatlice tanımlandığı ve daha sonra mümkün olduğu kadar çözüldüğü anlamına gelir. Çeşitli ab-initio yöntemi vardır. Bunlar Hartree-Fock (HF) yöntemi, elektron korelasyon yöntemlerinden Møller-Plesset Perturbation Theory (MP) yöntemi, konfigürasyon etkileşimi(CI) ve eşleşmiş yığın teorisi (CC) gibi yöntemlerdir.

#### **2.4.3.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (dft) yöntemleri**

Elektronik yapı teorisindeki geleneksel yöntemler, özellikle Hartree-Fock teorisi karmaşık çok elektronlu dalga fonksiyonuna dayanır. Yoğunluk fonksiyonu teorisinin temel amacı, çok elektronlu dalga fonksiyonunu, elektronik yoğunluk ile değiştirmektir. DFT yönteminde toplam enerji, dalga fonksiyonundan ziyade toplam elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilir. Fonksiyonel, fonksiyonunun fonksiyonu demektir. Elektron yoğunluğu dalga fonksiyonunun karesinin tüm elektronlar üzerinden integrali ile hesaplanır. Atomik bir sistemin elektronik temel hal enerjisinin sadece elektron yoğunluğundan belirlenebileceği teorisi Hohenberg ve

Kohn tarafından 1964'te geliştirildi. Günümüzde DFT metodları elektronik enerjiyi birkaç terimin toplamı olarak tanımlar.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.3)$$

$E^T$  = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terim

$E^V$  = Çekirdek elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiyi tanımlayan terimler

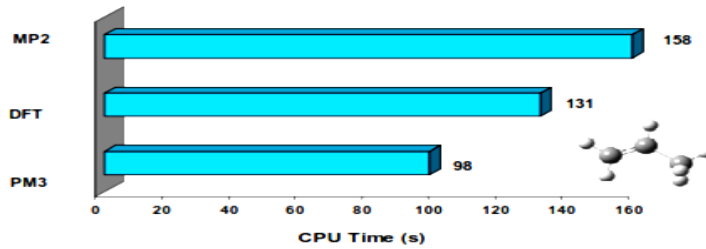
$E^J$  = elektron elektron itmesine ait terim

$E^{XC}$  = Geriye kalan diğer elektron elektron etkileşimlerini kapsar. Kısaca değişim-korelasyon terimi olarak tanımlanır.

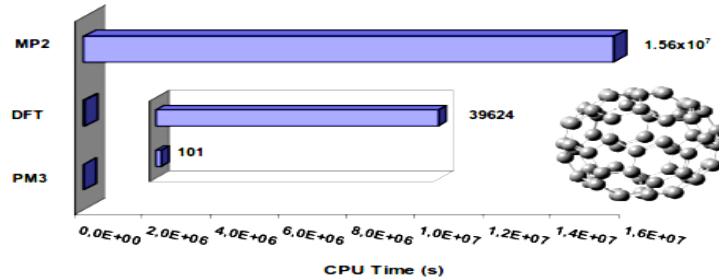
Değiş-tokuş korelasyon enerjisini veren fonksiyonun ne olduğu bilinmemektedir. Bu nedenle, yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temel amacı bu enerjiyi en iyi şekilde tanımlayabilen bir fonksiyonelin bulunmasıdır. Bu da DFT yöntemlerinin neden bu kadar çeşitli olduğunu açıklamaktadır. Moleküle uygun bir yöntem seçilip uygulanmalıdır.

Moleküler mekanik yöntem, yarı-deneysel yöntem, DFT yöntemi ve sonrasında Ab-initio yöntemi olan MP2 yöntemine doğru gidildikçe hesaplamalardaki hassasiyet artar ancak bununla beraber hesaplama zorluğu da artıp, daha fazla bilgisayar gücü gerektirir.

a)



b)



Şekil 2.15 : a) propilen b)fulleren yapılarının hesaplamaları için işlemci zamanları.

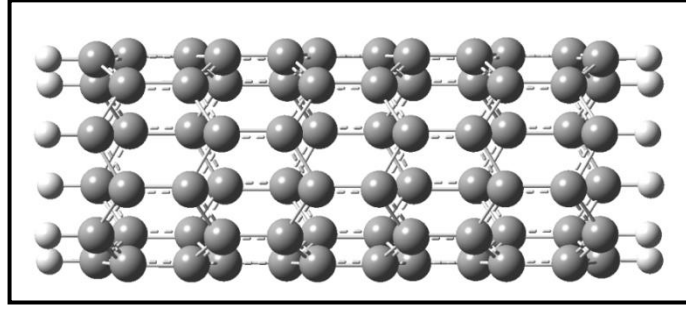


### 3.YÜZEY MODELİ VE YÖNTEM

Tez kapsamında yapılan bu çalışmada metallerin (  $M = Ni, Pd$  ya da  $Pt$ ) yüklendiği (6,0) karbon nanotüplerinoda sıcaklığında NO sensörü olarak kullanılabilirliği için karşılaştırılacak olan özellikleri kuantum kimyasal hesap yöntemlerinden biri olan DFT (Density Functional Theory - Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) yardımıyla tespit edildi[103]. Yapılan hesaplamalarda tüm kuantum kimyasal hesaplar üniversitemizin lisansına sahip olduğu Gaussian 09 kuantum kimyasal yazılımının Linux sürümü kullanılarak yapılmıştır [104]. Gaussian yazılımının yardımcı yazılımı olan Gausview programı karbon nanotüp yapılarını ve “input” dosyalarını oluşturmak için kullanıldı.Tüm hesaplamalarda uygulanacak olan en uygun fonksiyonel/temel set kombinasyonu seçilmiştir.Kuantum kimyasal hesaplarda WB97XD metodu kullanılmıştır. WB97XD metodu Grimme'nin D2 dağılım modelinin bir sürümünü kullanan çok güncel bir dağılım dâhil hibrit DFT metodudur. Elementler için kullanılacak olan temel setler (basis setler) ise literatürde kuantum kimyasal hesaplarda çok sık bir şekilde kullanılan LanL2dz ve 6-31G(d,p)'dir. Burada LanL2dz temel seti metal atomları(Ni, Pd, Pt) için, 6-31G(d,p) temel seti ise diğer atomlar(C, H, N, O) için kullanıldı [105,106].

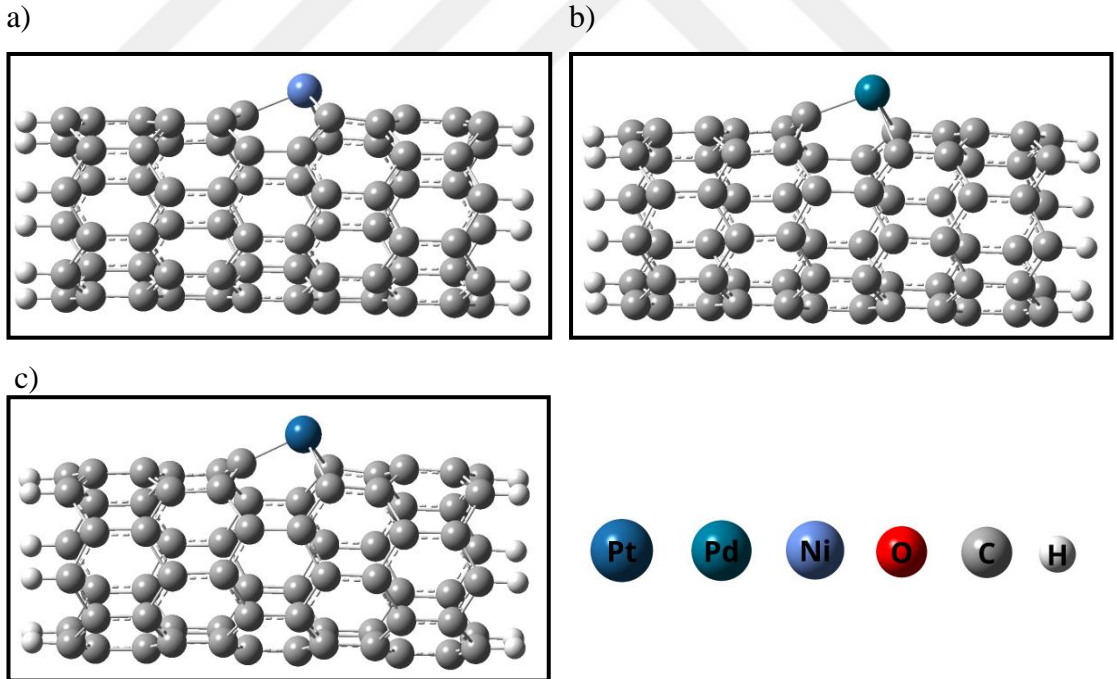
Kuantum kimyasal hesaplar yapılacak olan karbon nanotüp yapıları tek duvarlı tüp şeklinde tasarlandı. NO adsorpsiyon ve algılama çalışması için yarımetalik özellik gösteren 72 karbon atomundan oluşan zikzak model (6,0) TDKNT kullanıldı. Yapı(cluster) üzerindeki nötr yük için nanotüpün serbest karbon atomlarının bağlarının son kısımlarına hidrojen (H) atomları (toplam 12 atom) eklendi. Ek olarak, metal atomları(Ni, Pd, Pt) sırası ile yapı üzerindeki bir karbon atomunun yerini aldı. Yükleme işlemi karbon nanotüpler yüzeyinde rahatlıkla oluşan karbon boşluklarına yapıldı. Nanotüp üzerinde bir karbon yerine tek bir metal atomu gelebileceği deneysel verilerle de kanıtlanmıştır. Grafen fosfor iyonları ile implante ettirilip, beklenen konfigürasyonunun tersine çevrilemez spektral kanıtları elde edilmiştir [107].

Şekil 3.1'de yaklaşık 13.5Å uzunluğunda tek duvarlı (6,0) karbon nanotüp yapısı görülmektedir.



Şekil 3.1 : (6,0) karbon nanotüp yapısı.

Karbon nanotüp yapılarının merkezlerinde yer alan petek karbon halkası içerisinde bulunan tek C atomunun yerine metal yükleme işlemleri yapıldı. Karbon nanotüp yapısının uç etkilerinin metal yükleme yeri üzerine etkisi (edge effects) oluşmasını engellemek için bu yöneme başvuruldu. Bu şekilde olan yaklaşım (herhangi bir yükleme işleminin seçilen yapı üzerinde merkezde olacak şekilde olması) literatürde çok fazla kullanılan bir yaklaşımdır. Seçilmiş olan Ni, Pd, Pt metalleri katkılı KNT yapıları şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : a) Ni, b) Pd, c) Pt metal katkılı (6,0) KNT yapıları.

İlk olarak, yapı ve NO molekülleri için SM (Spin Multiplicity) Spin Çokluğu değerlerini bulabilmek amacıyla, SPE (single point energy) tek nokta enerji hesaplamaları hesaplandı. Farklı SM değerleri verilerek sistemler için SPE değerleri elde edildi. Bu sonuçlara göre, en düşük enerjiyi veren SM değeri, ilgili sistem için

nihai SM değeri olarak kabul edildi. Daha sonra metal atomlarının karbon nanotüp yapısına yerleştirilmesi ile elde edilen geometriler EG (Equilibrium Geometry,) Denge Geometri hesabı ile optimize edilerek en uygun geometri elde edildi. Bu geometri elde edildikten sonra ise NO molekülü denge geometri hesabı yapılmış olan optimize metal-karbon nanotüp geometrisi üzerine yerleştirilerek tekrar Denge Geometri hesabı ile en uygun geometriye getirildi. Böylece NO molekülünün metal-karbon nanotüp yüzeyi üzerinde optimize edilmesi sağlanmış oldu. NO molekülü karbon nanotüp üzerindeki metal atomunun üzerine hem N hem de O tarafından yerleştirilerek yapılan hesap tekrarlandı.

Adsorpsiyon görelî enerji değerlerini hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılmıştır

$$\Delta(E/H/G) = (E/H/G)_{\text{Sistem}} - [(E/H/G)_{\text{Adsorplanacak}} + (E/H/G)_{\text{Yapı}}] \quad (3.1)$$

$E_{\text{System}}$  NO molekülünün adsorplanığı karbon nanotüp yapısının termal enerji değeridir.  $E_{\text{Adsorplanacak}}$  değeri bu çalışma için NO molekülünün adsorpsiyon öncesi termal enerjisi ve  $E_{\text{Yapı}}$  değeri ise NO molekülü eklenmeden önceki karbon nanotüp yapısının ilk termal enerjisidir. Ayrıca karbon nanotüp üzerinde azot oksit adsorpsiyonu için entalpi ( $\Delta H$ ), ve Gibbs serbest enerji ( $\Delta G$ ) değerleri de aynı denklem ile elde edilmiştir. Bu yapılar için frekans hesapları, frekans anahtar kelimesi (freq) kullanılarak elde edildi.

Bu geometrilerin enerji değerleri hesaplanırken bu değerleri etkileyen ve deneysel verilerle daha uyumlu olmasını sağlayan Sıfır Noktası Enerji Düzeltmesi (Zero Point Energy Correction, ZPE) değerleri (frekans hesabı ile elde edilmektedir) kullanıldı. Ayrıca, titreşim frekansı, termal enerji, entalpi ve serbest enerji değerleri gaussian programında 298,15 K ve 1 atmosfer basınçta hesaplandı.

NO adsorpsiyonu için bu enerji değerleri şu şekilde hesaplandı:

$$E = E_{\text{elektronik}} + ZPE + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}} + E_{\text{öteleme}} \quad (3.2)$$

$$H = E + RT \quad (3.3)$$

$$G = H - TS \quad (3.4)$$

E, elektronik ve sıfır nokta enerjilerinin (ZPE) ve termal (öteleme, titreşim, dönme) enerjilerin toplamıdır. H elektronik ve termal entalpilerin toplamıdır, Gelektronik ve termal serbest enerjinin toplamıdır, S entropidir ve T titreşim frekansı hesaplamaları için kullanılan sıcaklıktır. Ölçeklendirme faktörü, tüm titreşim frekans değerleri için 0,9613 olarak kullanılmıştır [108].

HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital ) en yüksek dolu moleküler orbital ve LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital ) en düşük boş moleküler orbital değerleri elde edildi.

HOMO enerjisi elektron verme isteği, LUMO enerjisi ise yapının elektron alma isteğini gösteren değerlerdir. HOMO ve LUMO değerleriyle ilişkili olarak elektron ilgisi (A) ve iyonizasyon potansiyeli (I) hesaplandı. Daha sonrasında elde edilen verilerle Kimyasal sertlik ( $\eta$ ), Elektronegatiflik (X), Kimyasal sertlik ( $\dot{\eta}$ ) değerleri bulundu.

Moleküller için kimyasal sertlik değerindeki artış, molekül içi yük taşınımının düşük olduğunu ya da olmadığını gösterir. Molekülden bir elektron koparmak için ihtiyacımız olan en düşük seviyedeki enerji bize İyonizasyon potansiyelini(I) gösterir. Molekül gaz fazında olduğu durumlarda moleküle bir elektron eklendiği durumlarda enerjideki yükseliş değeri Elektron ilgisi (A) olarak adlandırılır.

Sertlik bir molekülün reaksiyona girme durumu hakkında yorum yapabilmeyi sağlar. Polarize olma kabiliyetinin daha zor olduğu ve düşük bir kimyasal tepki moleküle, sert molekül denir[109-111]. HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki fark ise molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanabilir [112].

Bu değerlere aşağıdaki denklemler kullanılarak ulaşıldı.

$$\text{Kimyasal sertlik } (\eta) = \frac{I - A}{2} \quad (3.5)$$

$$\text{Kimyasal potansiyel } (\mu) = -\frac{I + A}{2} \quad (3.6)$$

$$\text{Elektronegatiflik } (\lambda) = -\mu \quad (3.7)$$

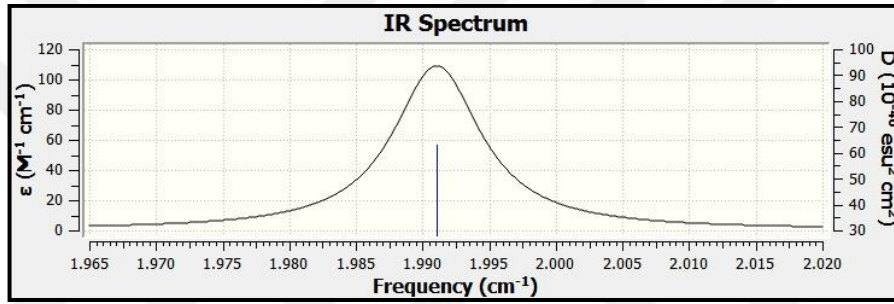
$$I \cong -\epsilon_{HOMO} \text{ ve } A \cong -\epsilon_{LUMO} \quad (3.8)$$

Kuantum kimyasal hesaplar sırasında karbon atomlarının uçlarına eklenen hidrojen atomları hariç tüm atomlar serbest tutuldu. Karbon atomlarının uçlarına eklenen hidrojen atomları bir sonraki karbon atomunun doğrultusunu belirtmek amacıyla sabit tutuldu. Ayrıca durum yoğunluğu (density of states -DOS) grafikleri gaussSum 3.0 programı ile elde edildi [113]. Mulliken atomik atom yükleri Mulliken popülasyon analizi ile elde edildi ve doğal bağ orbitali (Natural Bond Orbital-NBO) analizleri ile NBO atomik yükleri bulundu [114].



#### 4.BULGULAR VE TARTIŞMA

İlk olarak, spin değerlerini bulmak için karbon nanotüp ve NO molekülün SPE hesapları yapıldı. Bulunan spin değerleri ile yapılar ve NO molekülü optimize edilerek minimum enerjili geometrileri elde edildi. Optimize edilen NO molekülünün azot ve oksijen atomları arası bağ uzunluğu 1,5870 Å olarak elde edildi. NO molekülünün titreşim frekansı 1991,068  $\text{cm}^{-1}$  olarak IR spektrumundan okundu. Grafik gösterimi şekil4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : NO molekülü IR spektrumu.

Metal atomları karbon nanotüp (6,0) yapısındaki 32 numaralı C atomunun yerine yüklenmiştir. Metal yüklenmeden önceki karbon nanotüp yapısında yerine metal yüklenecek C32atomu ve bağ oluşturduğu 3 karbon atomu arasındaki C-C bağ uzunlukları sırası ile 1,43417 Å, 1,43417 Å, 1,41428 Å olarak hesaplanmıştır. C-C bağ uzunlukları önceki çalışmalarda da benzer uzunluklarda hesaplanmıştır. C32 atomu ve diğer üç karbon arasındaki bağ açıları sırası ile 113,8°, 119,9°, 119,9° olarak elde edilmiştir. Optimize edilen KNT(6,0) yapısına daha sonrasında metal yükleme yapılarak C atomu çıkartılıp, yerine sırası ile Ni, Pd ve Pt atomları yerleştirildi. Yükleme işlemi sonrasında metal katkıliher yapı için tekrar spin değerlerini hesaplayabilmek için SPE hesapları yapıldı. Bulunan değerler ile optimizasyon yapılarak en düşük enerjili geometrileri elde edildi. Elde edilen yapılar şekil 3.2’de gösterilmiştir.C atomu yerine yerleştirilen metallerin etrafındaki en yakın üç C atomuyla olan uzaklıkları tablo 4.1’de gösterilmiştir. 1,792 Å – 2,014 Å arasında değişen bu uzunluk, metal yüklenmesi yapılmadan önce KNT üzerindeki C-C bağ uzunluğuna göre daha yüksektir. Literatürde yapılan diğer çalışmalarda karbon

nanotüp üzerindeki C-Ni, C-Pd, C-Pt uzunlukları ortalama olarak sırası ile 1,852Å, 2,130 Å, 2,063 Å olarak elde edildi[85,115]. Değerler birbirine genel olarak yakındır. Metal atomları ile üç C atomunun açıları adsorpsiyon öncesi ve sonrası olarak çizelge 4.2’de gösterildi. Açı değerleri metal yüklemeyen sonra küçülerek atomların birbirine yaklaştığı gözlemlendi.

**Çizelge 4.1 :** Metal katkılı KNT üzerine adsorbe edilip optimize edilen azot oksit için yapısal parametreler.

Yapılar	bağ uzunlukları (Å)				N-O Titreşim Frekans (cm <sup>-1</sup> )
	U <sub>M-C</sub> <sup>1</sup>	U <sub>M-C</sub> <sup>2</sup>	U <sub>M-C</sub> <sup>3</sup>	U <sub>N-O</sub> <sup>4</sup>	
Ni-KNT	1,875, 1,893, 1,792	1,898, 1,910, 1,787	2,306	1,156	1916,0
Pd-KNT	1,988, 1,988, 1,946	2,051, 2,046, 1,931	2,120	1,168	1707,9
Pt-KNT	2,014, 2,017, 1,897	2,081, 2,085, 1,929	1,878	1,184	1725,0

<sup>1</sup> metal atomu ile karbon nanotüpteki en yakın 3 karbon atomlarının uzaklığı adsorpsiyon öncesi

<sup>2</sup> metal atomu ile karbon nanotüpteki en yakın 3 karbon atomlarının uzaklığı adsorpsiyon sonrası

<sup>3</sup> metal atomu ile karbon nanotüp üzerinde adsorplanan azot oksit molekülünün uzaklığı

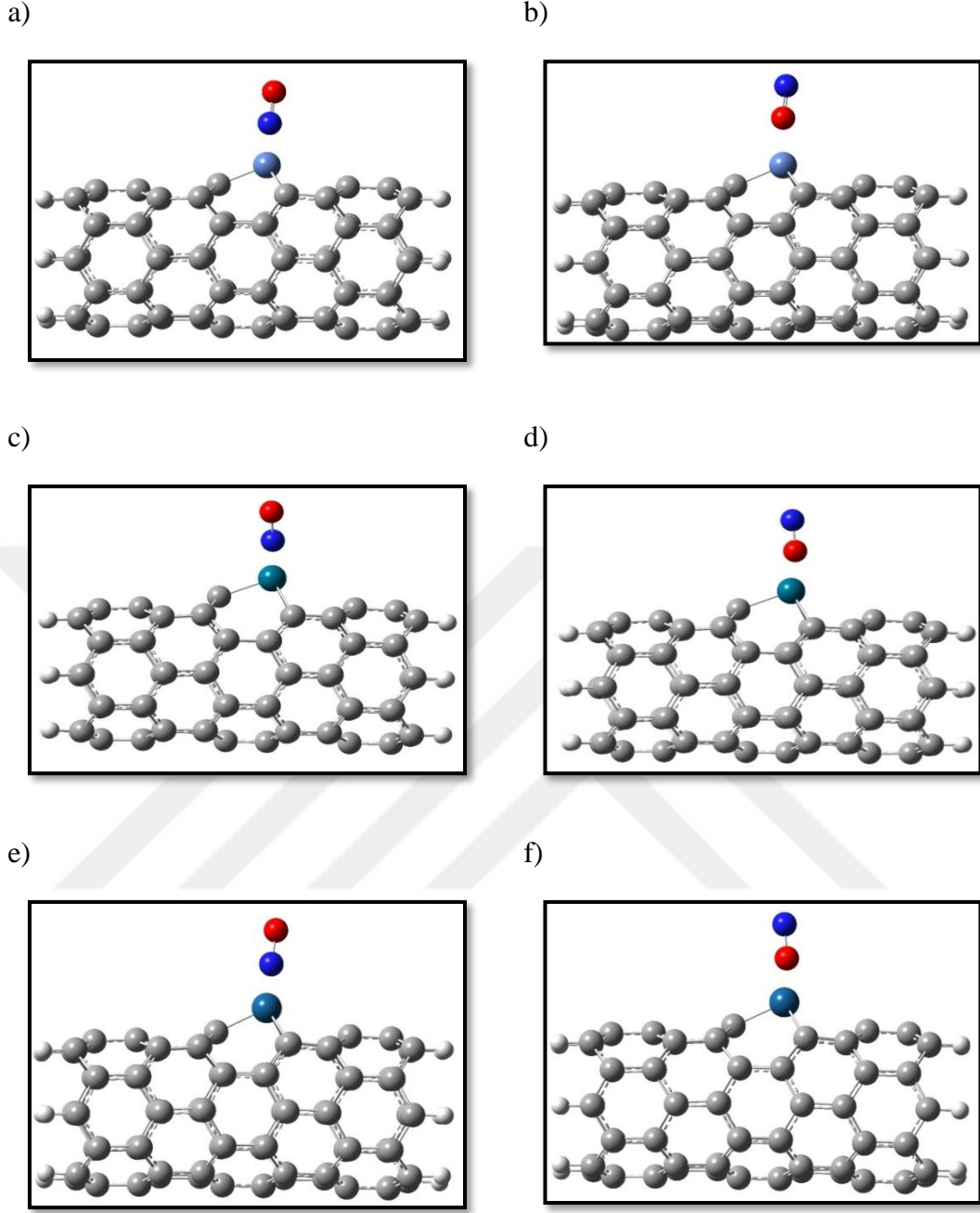
<sup>4</sup> adsorpsiyon sonrası NO molekülünün bağ uzunluğu.

<sup>5</sup>ölçeklendirme faktörü, 0,9613 olarak kullanılmıştır[103].

**Çizelge 4.2 :** Metal atomları ile en yakın üç C atomunun adsorpsiyon öncesi ve sonrası açı değerleri.

Yapılar	Adsorpsiyon öncesi (°)	Adsorpsiyon sonrası(°)
Ni-KNT	96, 98,4, 94,1	81, 92,7, 92,7
Pd-KNT	75,6, 95,1, 95,1	83,3, 90,5, 89,7
Pt-KNT	90, 94,3, 93,6	81,6, 86,2, 86,9

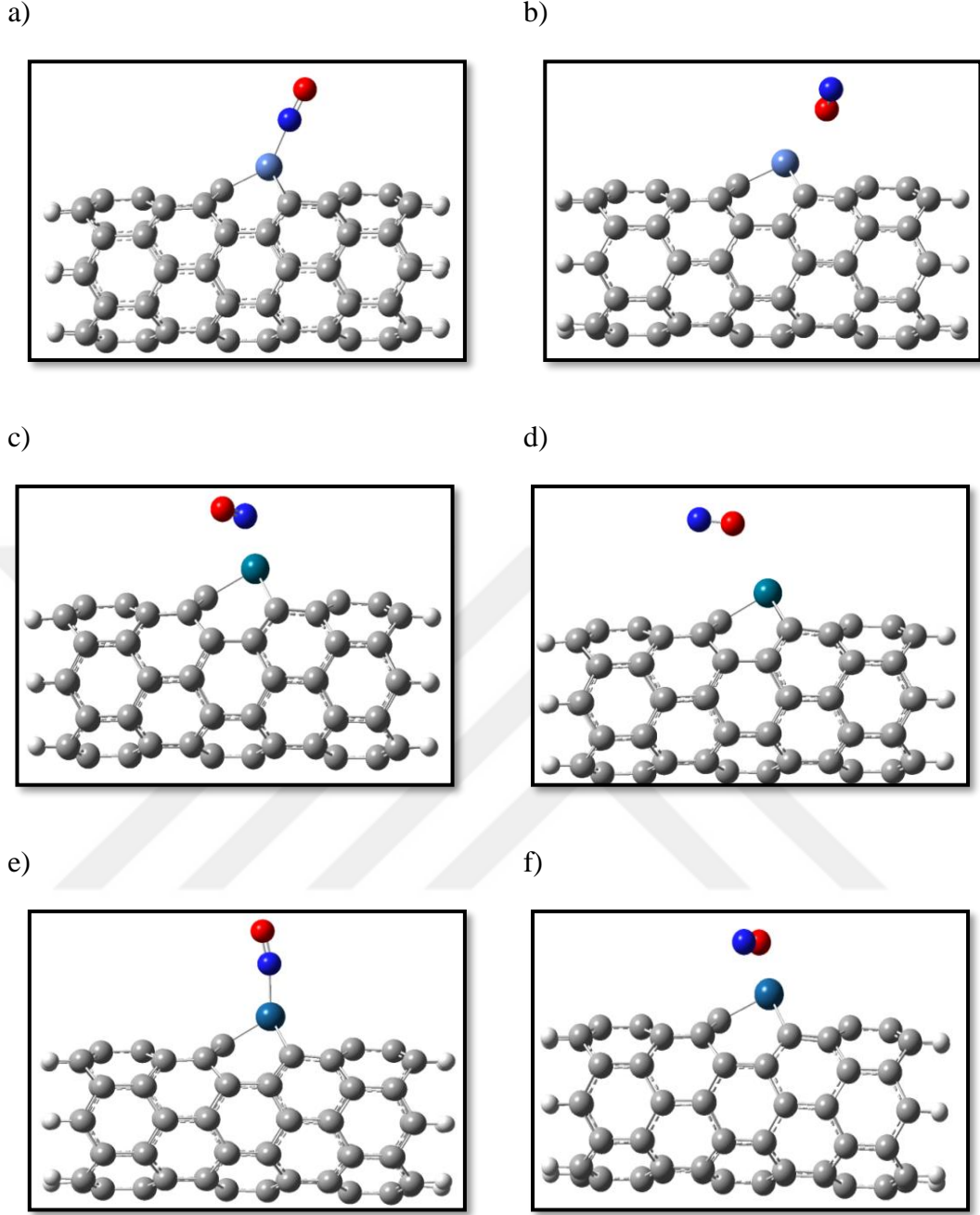
Metal katkılı her KNT yapısının NO molekülü ile etkileşimini anlayabilmek için adsorpsiyon hesapları yapıldı. Adsorpsiyon öncesi bu yapıların ve NO molekülünün konumları şekil 4.2’de gösterilmiştir.SPE hesaplarını yapabilmek için NO molekülü ile metal yüklü KNT yapıları birlikte spin değerleri çiftli olarak elde edildi.



**Şekil 4.2** :Adsorpsiyon öncesi; Ni katkılı KNT üzerine a) nitrojen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, b) oksijen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, Pd katkılı KNT üzerine c) nitrojen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, d) oksijen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, Pt katkılı KNT üzerine e) nitrojen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, f) oksijen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü.

Bulunan değerler ile optimizasyon yapılarak geometrileri elde edildi ve gerekli hesaplamalar yapıldı. Elde edilen geometriler şekil 4.3’de gösterilmiştir.





**Şekil 4.3** :Adsorpsiyon sonrası; Ni katkılı KNT üzerine a) nitrojen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, b) oksijen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, Pd katkılı KNT üzerine c) nitrojen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, d) oksijen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, Pt katkılı KNT üzerine e) nitrojen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü, f) oksijen tarafından yaklaştırılmış NO molekülü.

Adsorpsiyon sonrası, konfigürasyonların Termal enerji, entalpi ve Serbest gibbs enerjileri elde edildi. Bu enerjilerin karşılaştırılmalı grafiği çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Bu hesaplanan verilere göre nikel katkılı KNT yapısına oksijen tarafından yaklaştırılan NO adsorpsiyonu için enerji değerleri daha düşüktür. Platin

ve paladyum katkılı KNT yapılarında ise durum tam tersidir. Bu yapılara nitrojen tarafından yaklaştırılan NO adsorpsiyonu için toplam enerji değerleri daha düşüktür.

**Çizelge 4.3 :** Metal yüklü KNT yapılarının sahip oldukları toplam termal enerji, termal entalpi ve Gibbs serbest enerjisi.

Metal katkılı KNT yapıları	Thermal enerji (kcal/mol)		Termal entalpi(kcal/mol)		Gibbs serbest enerjisi(kcal/mol)	
	N tarafından	O tarafından	N tarafından	O tarafından	N tarafından	O tarafından
Ni-KNT	-1888725.2	<b>-1888779.2</b>	-1888724.6	<b>-1888778.6</b>	-1888786.6	<b>-1888839.7</b>
Pd-KNT	<b>-1862088.8</b>	-1862056.3	<b>-1862088.2</b>	-1862055.7	<b>-1862149.3</b>	-1862118.9
Pt-KNT	<b>-1857334.7</b>	-1857322.4	<b>-1857334.1</b>	-1857321.8	<b>-1857395.9</b>	-1857383.0

\*kalın yazılı enerji değerleri daha düşük enerji değerine sahip olup, konfigürasyon olarak seçilen yapılardır

Yukarıda ki çizelge 4.3'te görüldüğü gibi yapıların nitrojen ve ya oksijen tarafından metal katkılı karbon naotüplere yaklaştırıldıktan sonra, adsorpsiyon meydana gelmiştir. Bu yapılar minimum enerjili geometrileri olan; Ni-KNT için oksijen, Pd-KNT ve Pt-KNT için nitrojen tarafından yakınlaşan konfigürasyonların hesaplamaları yapıldı.

Bu konfigürasyonlar için elde edilen relatif adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyon entalpi ve adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerleri ve bu konfigürasyon için geometrik parametreler çizelge4.4'de listelenmiştir. Relatif adsorpsiyon entalpi değerleri sırası ile Ni-CNT, Pd-CNT ve Pd-CNT yapılarında -57,6, -83,2, -82,7 kcal/mol olarak hesaplandı. Değerlerin negatif olması reaksiyonlar ekzotermik olduğu göstermiştir.NO molekülünün N-O atomları arasındaki mesafe adsorpsiyon sonrası yine sırası ile 1,156, 1,168, 1,184 Å olarak elde edildi ve N-O molekülü germe modu için titreşim frekansı değerleri 1916,0, 1707,9, 1725 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır,NO molekülünün titreşim frekansının adsorpsiyon sonrası Pd-Pt katkılı karbon nanotülerde azalırken, Ni katkılı karbon nanotüpte arttığı görülmüştür. Ni, Pd ve Pt katkılı TDKNT üzerindeki NO adsorpsiyonu için Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) -46,1, -72,1, -71 kcal/mol olarak hesaplandı. Bu değerlere göre Ni,Pd ve Pt katkılı karbon nanotüpler sıfırdan küçük relative gibbs serbest enerjiye sahip olup adsorpsiyon reaksiyonu kendiliğinden oluşabilmektedir. Hesaplanan adsorpsiyon

enerji değerleri, -57,0,-82,6, -82,1 kcal/mol idi. Optimize edilmiş olan Ni, Pd, Pt katkılı KNT’lerde metal atomu ile metal atomu ile bağlanmış üç C atomu arasındaki hesaplanan mesafeler, 1,787-2,085 Å olarak elde edildi (çizelge 4.1). Beklendięi gibi, bu bağların uzunluğu genel olarak artmıştır.

**Çizelge 4.4 :** Metal katkılı KNT üzerine adsorbe edilip optimize edilen azot oksit için enerji değerleri.

Yapılar	$\Delta E$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta G$ (kcal/mol)
Ni-KNT	-57,0	-57,6	-46,1
Pd-KNT	-82,6	-83,2	-72,1
Pt-KNT	-82,1	-82,7	-71,0

Ayrıca, NO molekülünün adsorpsiyonundan önce ve sonra yük dağılımını anlamak için metal katkılı nanotüplerde Mulliken popülasyon analizi ve doğal bağ orbitali (Natural Bond Orbital-NBO) metodolojisi uygulandı. Ayrıca ek olarak doğal popülasyon analizi (Natural Population Analysis - NPA) analizi ile yük dağılımı hakkında bilgi edinildi. Çizelge 4.5 ve çizelge 4.6’da Ni,Pd, Pt katkılı (6,0) TDKNT yapıları adsorpsiyon öncesi ve sonrasısı ile Mulliken ve NBO analizi atom yüklerini göstermektedir.

**Çizelge 4.5 :** Mulliken popülasyon analizi.

Atomlar	Ni-KNT		Pd-KNT		Pt-KNT	
	Adsorpsiyon öncesi (e)	Adsorpsiyon sonrası (e)	Adsorpsiyon öncesi (e)	Adsorpsiyon sonrası (e)	Adsorpsiyon öncesi (e)	Adsorpsiyon sonrası (e)
Metal	0,387	0,256	0,339	0,352	0,662	0,863
C 9	-0,219	-0,190	-0,215	-0,170	-0,293	-0,241
C 29	-0,253	-0,180	-0,215	-0,167	-0,283	-0,239
C 31	-0,189	-0,164	-0,191	-0,183	-0,344	-0,330
N-O toplam yükü	0	-0,091	0	-0,09	0	-0,449

**Çizelge 4.6 : NBO atomik yük analizi.**

Atomlar	Ni-KNT		Pd-KNT		Pt-KNT	
	Adsorpsiyon öncesi (e)	Adsorpsiyon sonrası (e)	Adsorpsiyon öncesi (e)	Adsorpsiyon sonrası (e)	Adsorpsiyon öncesi (e)	Adsorpsiyon sonrası (e)
Metal	0,583	0,401	0,355	0,421	0,610	0,253
C 9	-0,174	-0,146	-0,204	-0,166	-0,150	-0,115
C 29	-0,222	-0,179	-0,204	-0,070	-0,150	-0,107
C 31	-0,015	-0,012	-0,260	0,076	-0,017	0,085
N-O toplam yükü	0	-0,088	0	-0,067	0	-0,195

Adsorpsiyon öncesi, Ni,Pd,Pt katkılı (6,0) karbon nanotüp yapılarında Mulliken ve NBO populasyon analiz sonuçlarına göre, en yüksek pozitif yükler sırasıyla Ni için 0.387 / 0.583, Pd için 0.339 / 0.355, ve Pt için 0.662 / 0.610e olarak metal atomlarındadır. En düşük negatif yükler, metal atomuyla bağlanmış üç karbon atomundadır. Mulliken ve NBO populasyon analiz sonuçlarına göre,Ni,Pd,Pt atomlarıyla bağlanmış üç karbon atomunun toplam yükleri sırasıyla Ni katkılı KNT için-0,661 / -0,411, Pd katkılı KNT için -0,621 / -0,668, ve Pt katkılı KNT için -0,92 / -0,317 e'dir. Ayrıca yapılarımız üzerine adsorbe edilmiş NO molekülünün toplam yükü adsorpsiyon öncesi 0'dır. NO molekülünün yapılar üzerindeki adsorpsiyonundan sonra, yine en yüksek pozitif yükler metal atomlarındadır ve Mulliken ve NBO populasyon analiz sonuçlarına göre sırası ile Ni için +0,256 / 0,401, Pd için +0.352 / 0.421 ve Pt atomu için +0,863 / 0,253 e olarak görülmektedir. Metal atomlarının üzerindeki pozitif yük değerleri artmıştır. Adsorpsiyon sonrası en düşük negatif yükler, metal atomuyla bağlanmış üç karbon atomundadır. Ni, Pd, Pt atomlarıyla bağlanmış üç karbon atomunun toplam yükleri sırasıyla -0,534 / -0,337, -0,52 / -0,16, -0,81 / -0,137e'dir. Ek olarak, yapı üzerindeki adsorbe edilmiş NO molekülünün toplam yükü Ni, Pd, Pt katkılı karbon nanotüp yapılarında Mulliken ve NBO populasyon analiz sonuçlarına göresırası ile -0,091 / -0.088, -0,09 / -0.067 ve -0.449 / -0.195 e'dir. Bu sonuçlar, karbon nanotüp yapıları üzerindeki Ni, Pd, Pt atomlarından, adsorbe olan NO molekülüne yük transferinin gerçekleştiğini göstermektedir.

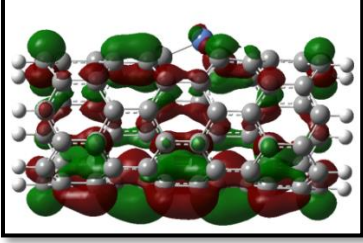
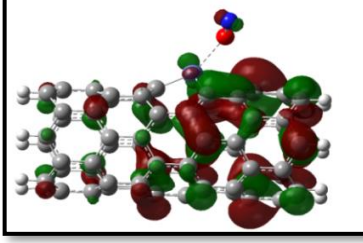
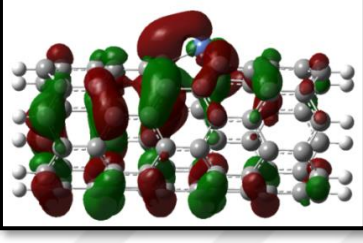
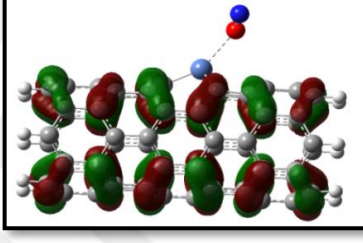
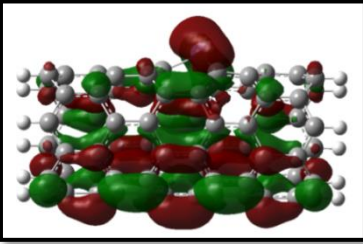
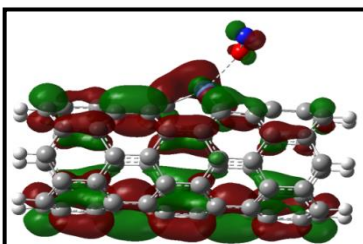
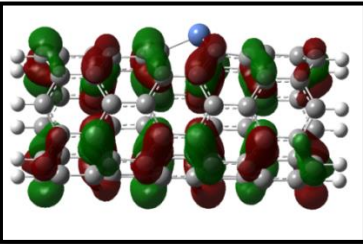
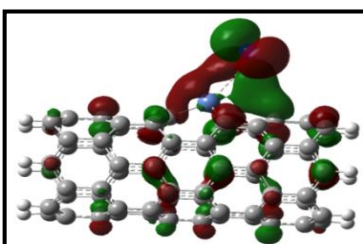
Esas olarak yük aktarım işlemlerine dayalı bir etkileşimin olduğu bu sensör mekanizmasında, algılama malzemelerinin hem yük transferinde donör (verici) hem de akseptör (alıcı) olduğu bir sistemdir. Sensör mekanizması farklı gazlara maruz bırakıldığında, yük aktarma reaksiyonu algılayıcı malzemeler ve adsorbe edilmiş gazlar arasında farklı yük aktarma yönleri ve miktarları ile gerçekleşebileceği önceki çalışmalarda da gözlenmiştir[116].

Elektronların atom çevresindeki yerlerini, açısal momentumlarını ve enerjilerini elde edilmesini sağlayan Schrödinger denklemidir. Elektronun kendi ekseni çevresinde dönme hareketine spin hareketi denir. Bu değer iki yöne doğru olabileceği için iki değer alabilir. Spin kuantum sayısı alfa ( $m_s = +1/2$ ) ve beta ( $m_s = -1/2$ ) olarak adlandırılır[117]. Oluştural yapılarıdaki hesaplamalarda çift yönlü spin değeri çıkmıştır. Metal katkılı karbon nanotüp yapılarının kimyasal aktivitesi, HOMO ve LUMO enerji değerleri ve HOMO ve LUMO (HLG) arasındaki enerji boşluğu kullanılarak belirlenebilir. HOMO-LUMO boşluğu molekülün kimyasal sertliğini temsil eder. Sertlikteki artış, sistemin daha istikrarlı bir konfigürasyona doğru hareketinde artışlara neden olur[118]. HLG değeri büyüdükçe, elektron uyarımı için gereken enerji yükselir bu da elektronik yapının daha yüksek kararlılığına karşılık gelir [119]. HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu küçük olduğunda, kimyasal reaktivite yüksektir [120,121]. Başka bir deyişle, daha küçük bir HLG değeri daha yüksek bir kimyasal reaktivite anlamına gelir. HOMO ve LUMO değerleri, kimyasal sertlik ( $\eta$ ), kimyasal potansiyel ( $\mu$ ), elektronegatiflik ( $\chi$ ), elektrofiliklik ( $\omega$ ) ve HLG değerleri elde edildi ve hesaplanan sonuçlar tablo 4.7’de gösterildi. Metal katkılı KNT yapıları için, elektronegatiflik, elektrofiliklik, kimyasal potansiyel, kimyasal sertlik değerleri denklem 3.5 - 3.9 denklemlerine dayalı hesaplamalar yapılarak elde edildi. Ni katkılı TDKNT yapısında NO adsorpsiyonundan sonra, kimyasal sertlik ve HLG değerleri alfa spini için arttığı, beta spini için azaldığı elde edildi. Kimyasal potansiyeli alfa spini için azalırken, beta spini için artmıştır. Pd katkılı TDKNT yapısında NO adsorpsiyonundan sonra, kimyasal sertlik ve HLG değerleri yükselirken, kimyasal potansiyel değerlerinde düşüş olduğu gözlemlendi. Pt katkılı TDKNT yapısında NO adsorpsiyonundan sonra, kimyasal sertlik, HLG ve kimyasal potansiyel verilerinin azaldığı hesaplandı.

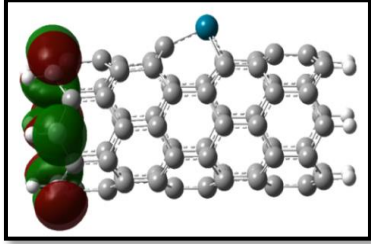
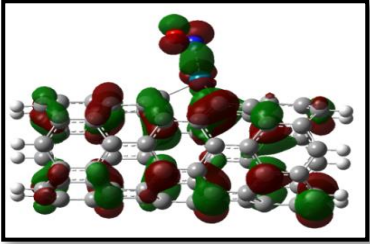
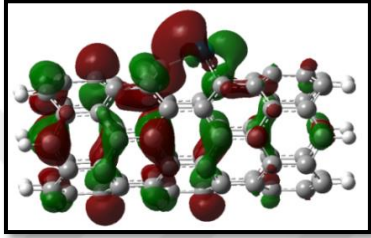
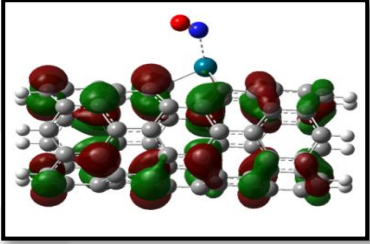
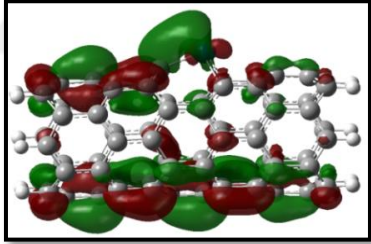
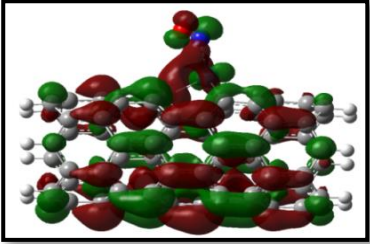
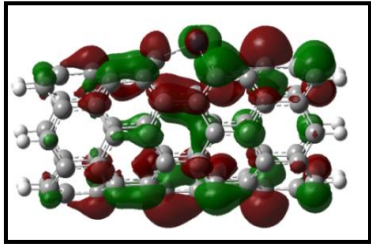
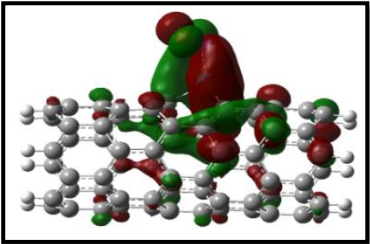
**Çizelge 4.7 :** Ni, Pd, Pt katkılı TDKNT(6,0) yapıları için HOMO ve LUMO enerjisi, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, HLG (HOMO ile LUMO arasındaki enerji boşluğu) değerleri.

Yapılar		Ni-TDKNT				Pd-TDKNT				Pt-TDKNT			
		Adsorpsiyon Öncesi Ni-TDKNT (kcal/mol)		Adsorpsiyon Sonrası NO/Ni-TDKNT (kcal/mol)		Adsorpsiyon Öncesi Pd-TDKNT (kcal/mol)		Adsorpsiyon Sonrası NO/Pd-TDKNT (kcal/mol)		Adsorpsiyon Öncesi Pt-TDKNT (kcal/mol)		Adsorpsiyon Sonrası NO/Pt-TDKNT (kcal/mol)	
		Alfa	Beta	Alfa	Beta	Alfa	Beta	Alfa	Beta	Alfa	Beta	Alfa	Beta
I	-εHOMO	134,1	150,2	141,8	127,6	137,4	123,4	141,9	144,3	131,1	146,3	140,4	141,1
A	-εLUMO	35,8	46,2	36,9	40,9	35,7	32,1	33,6	37,6	32,6	46,3	45,8	55,8
HLG	HOMO-LUMO	98,3	103,9	104,9	86,7	101,7	91,4	108,3	106,6	98,5	100,0	94,6	85,3
Kimyasal Sertlik (η)	(I - A) / 2	49,2	51,9	52,5	43,4	50,9	45,7	54,1	53,3	49,2	50,0	47,3	42,6
Kimyasal Potansiyel (μ)	-(I+A)/2	-84,9	-98,2	-89,4	-84,2	-86,6	-77,8	-87,8	-90,9	-81,8	-96,3	-93,1	-98,4
Elektro-negatiflik (X)	(I + A)/2	84,9	98,2	89,4	-84,2	86,6	77,8	87,8	90,9	81,8	96,3	93,1	98,4

Ni, Pd ve Pt katkılı (6,0) TDKNT yapıları ve NO adsorbe edilmiş yapıların HOMO ve LUMO gösterimleri sırası ile Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6'da gösterilmektedir.

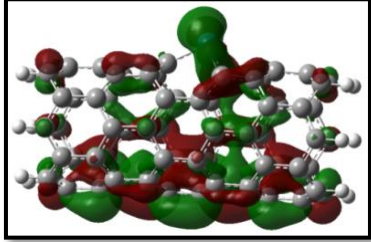
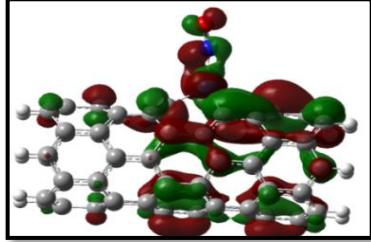
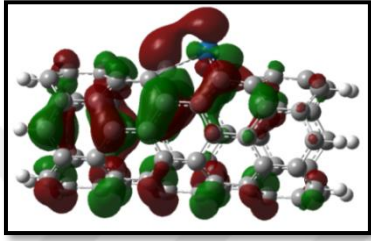
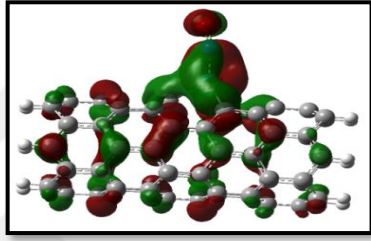
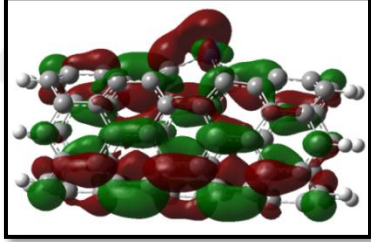
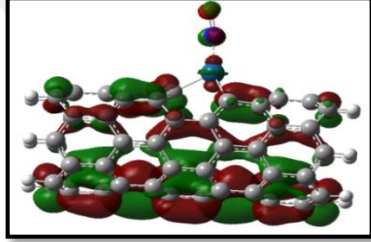
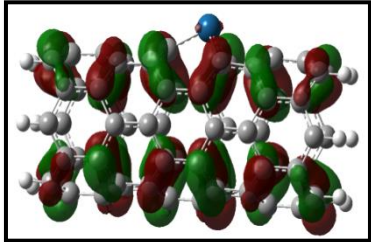
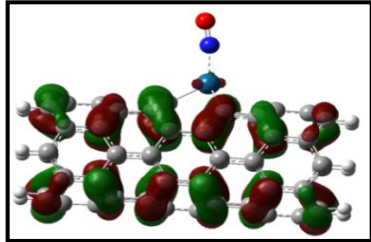
Yapılar	Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası
Ni-TDKNT NO/Ni-TDKNT	HOMO-ALFA 	HOMO-ALFA 
	HOMO-BETA 	HOMO-BETA 
	LUMO-ALFA 	LUMO-ALFA 
	LUMO-BETA 	LUMO-BETA 

Şekil 4.4 :Ni-TDKNT üzerinde NO adsorpsiyonu öncesi ve sonrası, alfa ve beta olarak HOMO-LUMO gösterimleri.

Yapılar	Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası
Pd-TDKNT NO / Pd-TDKNT	HOMO-ALFA 	HOMO-ALFA 
	HOMO-BETA 	HOMO-BETA 
	LUMO-ALFA 	LUMO-ALFA 
	LUMO-BETA 	LUMO-BETA 

Şekil 4.5 : Pd-TDKNT üzerinde NO adsorpsiyonu öncesi ve sonrası, alfa ve beta olarak HOMO-LUMO gösterimleri.



Yapılar	Adsorpsiyon Öncesi	Adsorpsiyon Sonrası
Pt-TDKNT NO/Pt-TDKNT	HOMO-ALFA 	HOMO-ALFA 
	HOMO-BETA 	HOMO-BETA 
	LUMO-ALFA 	LUMO-ALFA 
	LUMO-BETA 	LUMO-BETA 

Şekil 4.6 :Pt-TDKNT üzerinde NO adsorpsiyonu öncesi ve sonrası, alfa ve beta olarak HOMO-LUMO gösterimleri.

$$\sigma = AT^{3/2} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (4.1)$$

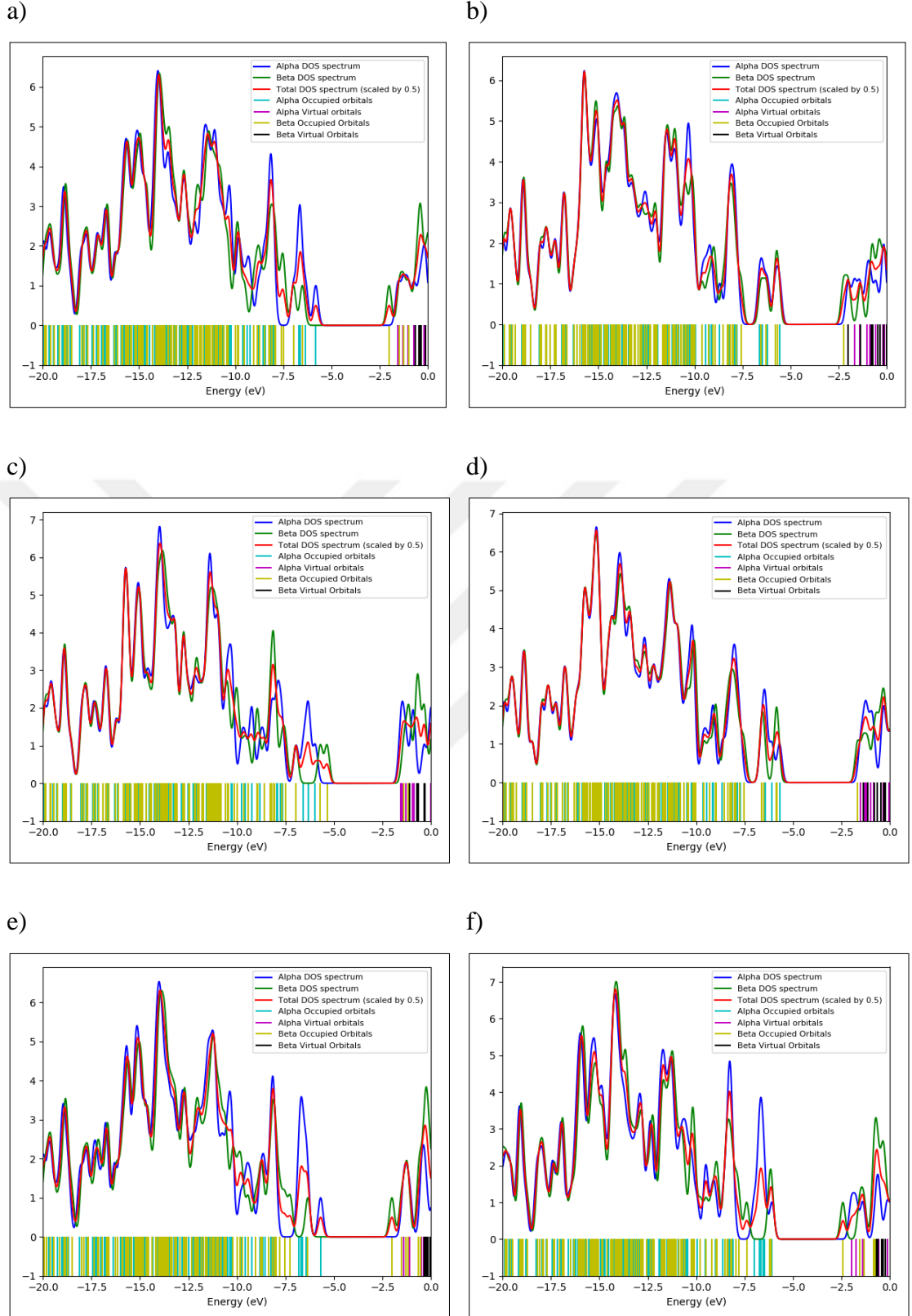
Burada  $\sigma$  ifadesi elektriksel iletkenliktir, A değeri ise sabittir (elektron/m<sup>3</sup>K<sup>3/2</sup>),  $E_g$  değeri HOMO-LUMO boşluğu (HLG), k Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır.

Bu denklem ile uyumlu olarak belirli bir sıcaklık için daha küçük HLG, daha büyük elektriksel iletkenlik demektir. Daha önce yapılan çalışmalarda da bu ilişkinin deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içinde olduğu bildirilmiştir[122].

Sonuç olarak, NO molekülünün adsorpsiyonunun Pt dekore edilmiş (6,0) TDKNT yapısının elektriksel iletkenliğini arttırdığı sonucuna varılabilir ve bu Pt dekore edilmiş (6,0) TDKNT yapısının NO molekülü için potansiyel bir sensör olabileceğini göstermektedir[123,85].

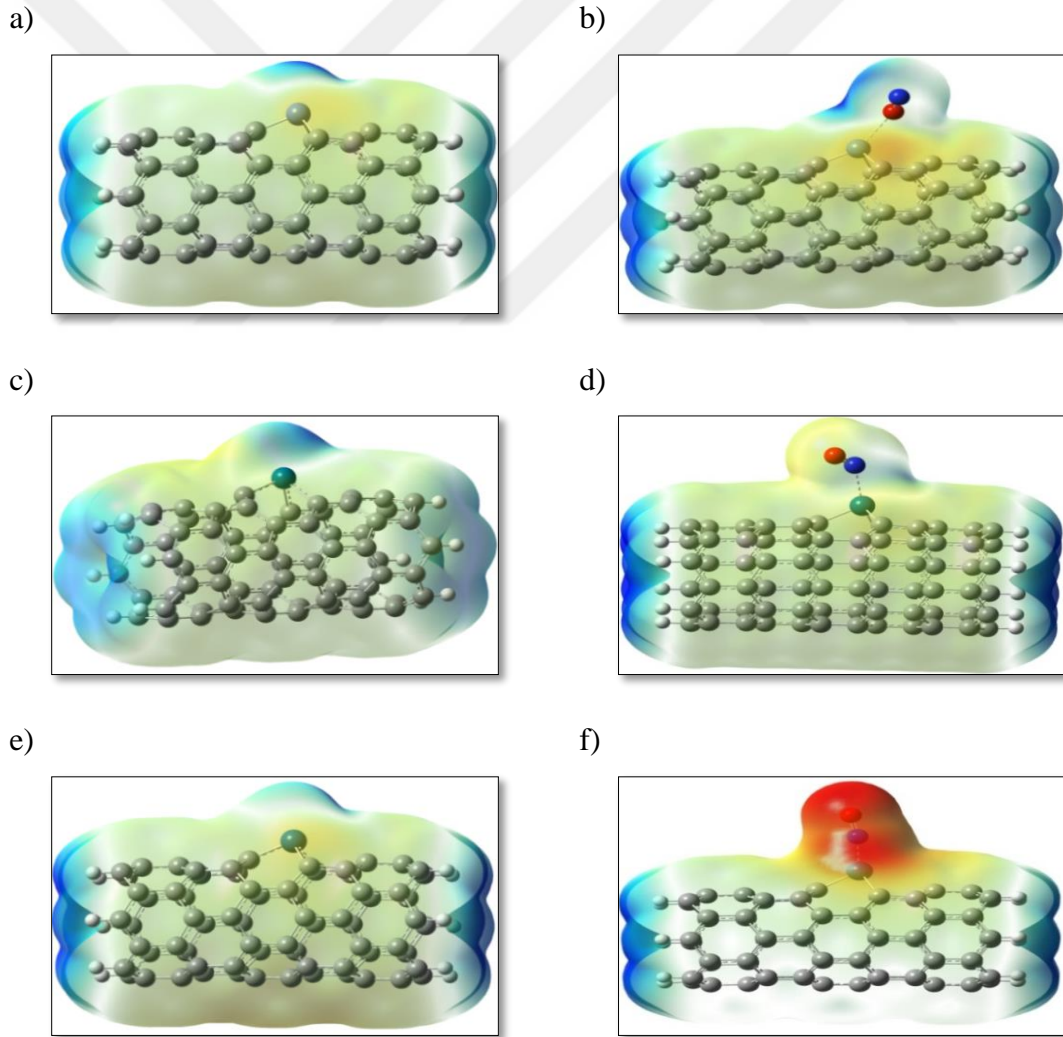
Ni, Pd, Pt ile dekore edilmiş TDKNT ve CO ile adsorbe edilmiş Ni, Pd, Pt TDKNT yapılarının DOS ( density of state ) durum yoğunluğu grafikleri, Şekil 4.7'de sunulmuştur. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, Ni ve Pd katkılı (6,0) KNT'de HOMO-LUMO boşluğunun arttığı, Pt katkılı (6,0)KNT'de ise HOMO-LUMO boşluğunun azaldığı çizilen DOS grafiklerinde de görülmektedir

Metal katkılı (6,0) KNT yapılarının ve NO adsorbe edilmiş metal katkılı (6,0) KNT yapılarının elektrostatik potansiyel (ESP) dağılım grafikleri, Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Grafikler, elektron yoğunluğunun yüzey dağılımına göre çizimleridir. Elektrostatik potansiyel, renkler ile ifade edilerek, mavi> yeşil> sarı> kırmızı sıralaması ile elektrostatik potansiyel azalır [124,125].



**Şekil 4.7:** Ni-TDKNT a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası, Pd-TDKNT c) adsorpsiyon öncesi d) adsorpsiyon sonrası, Pt-TDKNT e) adsorpsiyon öncesi f) adsorpsiyon sonrası DOS grafikleri.

Şekil 4.8'de gösterildiği gibi, mavi elektron bulutu adsorpsiyon öncesi her üç yapı için de metal atomunun etrafındadır. Benzer şekilde, NO molekülünün adsorpsiyonundan sonrası Ni katkılı KNT yapısında sarı bulutlar ve hafif kırmızı bulutlu bölge metal atomuna bağlı üç karbon çevresindedir. Pd katkılı KNT yapısında sarı bulutlar, Pd atomu ile bağlı üç karbon atomunun ve NO molekülünün O atomu etrafında bulunur. Pt katkılı KNT yapısında NO molekülü çevresinde yoğun kırmızı bulut elektronca zengin bölgeyi göstermektedir. Diğer yapılara göre bu bölgenin daha kırmızı olma sebebi nitrojen atomunun da negatif yüklü olmasıdır. Yine sarı bulutlar metal atomuna bağlı üç karbon atomu çevresindedir. Mavi renkli bölgeler, elektron eksikliği olan bölgeleri gösteren Ni, Pd ve Pt atomları çevresindedir.



**Şekil 4.8** : Ni-TDKNT a) adsorpsiyon öncesi b) adsorpsiyon sonrası, Pd-TDKNT c) adsorpsiyon öncesi d) adsorpsiyon sonrası, Pt-TDKNT e) adsorpsiyon öncesi f) adsorpsiyon sonrası ESP grafikleri.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, NO gaz sensörünün kullanımını araştırmak amacıyla nikel, paladyum, platin katkılı CNT (6,0) yapıları için WB97XD yöntemiyle DFT hesaplamaları kullanılmıştır. Yapısal ve elektronik özelliklerin detaylı analizi hem Ni-KNT, Pd-KNT ve Pt-KNT yapıları hem de NO adsorbe edilmiş Ni-KNT, Pd-KNT ve Pt-KNT yapıları için yapılmıştır.

NO molekülü karbon nanotüp üzerindeki metal atomunun üzerine hem N hem de O tarafından yerleştirilerek kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Sistemin tercih edeceği minimum enerjili konfigürasyon, Ni-TDKNT için O tarafından yaklaşan NO adsorpsiyonu iken, Pd-TDKNT ve Pt-TDKNT yapıları için N tarafından yaklaşan NO adsorpsiyonu içindir. Relatif adsorpsiyon enerji değerleri sırası ile Ni-CNT, Pd-CNT ve Pt-CNT yapılarında sırasıyla -57,0, -82,6 ve -82,1 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Yük dağılımı KNT yapısının Ni, Pd ve Pt atomlarından elektron verici olarak, adsorbe edilen NO molekülüne aktarıldığını göstermektedir.

NO adsorpsiyonu hesaplamalarından sonra Ni, Pd ve Pt katkılı karbon nanotüplerde kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel ve HLG (HOMO-LUMO gap) değerlerindeki farklılıklar incelendi. Ni katkılı TDKNT yapısında, kimyasal sertlik ve HLG değerleri alfa spini için arttığı, beta spini için azaldığı elde edildi. Kimyasal potansiyeli alfa spini için azalırken, beta spini için artmıştır. Pd katkılı TDKNT yapısında NO adsorpsiyonundan sonra, kimyasal sertlik ve HLG değerleri yükselirken, kimyasal potansiyel değerlerinde düşüş olmuştur. Pt katkılı TDKNT yapısında NO adsorpsiyonundan sonra, kimyasal sertlik, HLG ve kimyasal potansiyel verilerinin azaldığı hesaplanmıştır. HLG değeri kimyasal kararlılık ve reaktivite hakkında önemli bilgi vermektedir. HOMO ve LUMO enerji boşluğu ne kadar yakınsa etkileşim o kadar kolay olmaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara dayanarak, NO molekülünün Pt-TDKNT bölgesinde adsorbe edilebileceği,

büyük adsorpsiyon enerjisine sahip Pt-C bağının oluşturulması ve önemli yük transferinin oluştuğu sonucuna varılmıştır. HLG değerlerindeki düşüş nikel ve paladyum katkı karbon nanotüp yapılarının NO sensörü olarak kullanılabilirliği konusunda olumsuz sonuç çıkartmıştır.

Sonuç olarak, Pt katkı (6,0) TDKNT oda sıcaklığında azot oksit algılama potansiyeli vardır.

## **5.2 Öneriler**

Bu çalışmada NO adsorpsiyonu nikel, paladyum ve platin katkı TDKNT (6,0) yapısının üzerinde kuantum kimyasal yöntemlerle teorik olarak çalışılmıştır. Çok çeşitli özelliklere sahip olan karbon nanotüplerin farklı elektronik iletkenliğe sahip oryantasyonu ya da farklı ebatlarda tek duvarlı ve çok duvarlı bir karbon nanotüp kullanılarak bu hesaplamalar çoğaltılabilir.

Nikel, paladyum ve platin metalleri kullanılan yapılar üzerinde farklı atomlar kullanılarak azot oksit algılama potansiyeli olan karbon nanotüpler elde edilebilir.

Son olarak bu çalışmada hesaplanan yüzey modelleri ve ya çalışılacak olan farklı oryantasyonları deneysel olarak da elde edilerek adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Pollutant Information: Nitrogen Oxides.** Erişim: 9 Eylül 2019, [https://Naei.Beis.Gov.Uk/Overview/Pollutants?Pollutant\\_Id=6](https://Naei.Beis.Gov.Uk/Overview/Pollutants?Pollutant_Id=6)
- [2] **Gothenburg Protocol.** Erişim: 9 Eylül 2019, <http://www.unece.org/environmental-policy/conventions/envlrtapwelcome/guidance-documents-and-other-methodological-materials/gothenburg-protocol.html>
- [3] **Daley, R.&Daley, S.(2011).** Organic Chemistry, Lulu Pub, Raleigh,3, 1078.
- [4] **Mcmichael, A.J.&Overload P.(1993).** Planetary Overload.Cambridge University Press, New York.
- [5] **Mcmichael, A.J.&Overload P.(1993).**Carbon The Black, The Gray And The Transparent. Cambridge University Press, New York: Springer.
- [6] **Physical And Chemical Properties Of Carbon Nanotubes.** Erişim: 8 Eylül 2019, [http://www.issp.ac.ru/ebooks/books/open/physical\\_and\\_chemical\\_properties\\_of\\_carbon\\_nanotubes.pdf](http://www.issp.ac.ru/ebooks/books/open/physical_and_chemical_properties_of_carbon_nanotubes.pdf)
- [7] **Heat Conducting Graphene Could Cool Electronics.** Erişim 8 Eylül 2019, <https://newatlas.com/heat-conducting-graphene-could-cool-electronics/15309/>
- [8] **Ut Contributes To Study On Graphene İnterface Properties, Stretchable PolymerSubstrate.** Erişim 8 Eylül 2019, <https://bionews-tx.com/news/2013/08/11/ut-contributes-to-study-on-graphene-interface-properties-stretchable-polymer-substrate/>
- [9] **Sahu, C., Samantara, K., Mohanta, J., Jena, B., Si, S.(2015).**Graphene: Synthesis, Properties And Application,5.
- [10] **Pandey, P.&Dahiya, M.(2016).** Carbon Nanotubes: Types, Methods Of Preparation And Applications, International Journal Of Pharmaceutical Science And Research,1, 4, 15-21.
- [11] **Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. And Saito, R.(1998).** Physical Properties Of CarbonNanotubes, World Scientific Publishing Company.
- [12] **Charlier J.-C., Blase X., Roche S. (2007).** Electronic And Transport Properties Of Nanotubes, Reviews Of Modern Physics, 79.
- [13] **Özgür, I.**Nanotüp Ve Nanotel Yapılarının XRD İle Karakterizasyonu(Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [14] **Hamada N., Sawada S.-İ., Oshiyama A.(1992).** New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules, Physical Review Letters, 68, 10.
- [15] **Mintmire J.W., Dunlap B.I., White C.T.(1992).** Are Fullerene Tubules Metallic?, Phys. Rev. Lett.,68, 631-34.

- [16] **Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.**(1992). Electronic Structure Of Chiral Graphene Tubules, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 6.
- [17] **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A.**(2004). Unusual Properties And Structure Of Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34, 247-78.
- [18] **Mamalis A.G., Vogtländer L.O.G., Markopoulos A.**(2004). Nanotechnology And Nanostructured Materials: Trends In Carbon Nanotubes, *Precision Engineering*, 28, 16–30.
- [19] **Periodic Table Of Carbon Nanotubes.** Erişim: 8 Eylül 2019, [https://Quantumwise.Com/Documents/Cnt\\_Periodictable.Pdf](https://Quantumwise.Com/Documents/Cnt_Periodictable.Pdf)
- [20] **Klumpp C, Kostarelos K, Prato M, Bianco A.**(2006). Functionalized Carbon Nanotubes As Emerging Nanovectors For The Delivery Of Therapeutics, *Biochem Biophys Acta*, 1758, 404-412.
- [21] **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A.**(2004). Unusual Properties And Structure Of Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34, 247-78.
- [22] **Maultzsch J.** (2004). Vibrational Properties Of Carbon Nanotubes And Graphite. (Doktora Tezi). Technische Universität Berlin, Fakultät Iı Mathematik Und Naturwissenschaften, Germany.
- [23] **Sinnot S.B. Ve Andrews R.** (2001). Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, And Applications, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 26(3), 145-249.
- [24] **Gao G., Cagin T. And Goddard W.A.**(1998). Energetics, Structure, Mechanical And Vibrational Properties Of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nanotechnology*, 9, 184-191.
- [25] **Kelvii, B., Wei Guo, K., Tam, H.**(2015). Tem Morphology Of Carbon Nanotubes (Cnts) And Its Effect On The Life Of Micropunch, The Transmission Electron Microscope – Theory And Applications.
- [26] **Single Wall Carbon Nanotubes.** Erişim: 8 Eylül 2019, <https://Www.Nano-Lab.Com/Single-Walled-Carbon-Nanotubes.Html>
- [27] **Mauron P.**(2003). Growth Mechanism And Structure Of Carbon. (Doktora Tezi). Nanotubes, Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät, Universität Freiburg, Switzerland.
- [28] **Sun X., Kiang C.-H., Endo M., Takeuchi K., Furuta T., Dresselhaus M. S.**(1996). Stacking Characteristics Of Graphene Shells In Carbon Nanotubes, *Physical Review B*, 54, 18.
- [29] **Chen P., Lin K. Ve Tan K.L.** (2000). Carbon Nanotubes: A Future Material Of Life, *Iubmb Life, Cilt 49*, Sf. 105-108.
- [30] **Kuchibhatla S.V.N.T., Karakoti A.S., Bera D., Seal S.**(2007). One Dimensional Nanostructured Materials, *Progress In Materials Science* 52 699-913.
- [31] **Li, W-W. Ji, W-M., Yi, Liu, Y., Xing, F., Liu, Y.**(2015). Damping Property Of A Cement-Based Material Containing Carbon Nanotube, *Journal Of Nanomaterials*, 2015, 7.
- [32] **Alarifi, S. & Ali, D.**(2015). Mechanisms Of Multi-Walled Carbon Nanotubes–Induced Oxidative Stress And Genotoxicity In Mouse Fibroblast Cells, *International Journal Of Toxicology*, 34(3) 258-265.



- [33] **Harris, B. & Bunsell, A.R.** (1977). Structure And Properties Of Engineering Materials, New York, Mcgraw-Hill.
- [34] **Salvetat, J.P., Bonard, J.M., Thomson, N.H., Kulik, A.J., Forró, L., Benoit, W., Zuppiroli, L.** (1999). Mechanical Properties Of Carbon Nanotubes, Applied Physics A, 69(3), 255–260.
- [35] **Ashby, M.F.** (1989). Overview No. 80: On The Engineering Properties Of Materials, Acta Metallurgica, 37(5), 1273-1293.
- [36] **Karbon Nanotüpler: Özellikler Ve Uygulamalar.** Eişim: 8 Eylül 2019, <https://Grafen.Com.Tr/Pdf/1459186118.Pdf>
- [37] **Mamalis, A.G., Vogtländer, L.O.G., Markopoulos, A.** (2004). Nanotechnology And Nanostructured Materials: Trends İn Carbon Nanotubes , Precision Engineering, 28, 16-30.
- [38] **Hone, J.** (2004). Carbon Nanotubes: Thermal Properties , Columbia University, New York, Dekker Encyclopedia Of Nanoscience And Nanotechnology.
- [39] **Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh ,A.** (2014). Carbon Nanotubes: Properties, Synthesis, Purification, And Medical Applications, Nanoscale Res Lett., 9(1), 1-13.
- [40] **Jan, P., Jana ,D., Jana, C., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V.** (2011). Methods For Carbon Nanotubes Synthesi, J Mater Chem., 21, 15872-15879.
- [41] **Bethune, D.S., Kiang, C.H., De Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vasquez, J.** (1993). Cobalt-Catalysed Growth Of Carbon Nanotubes With Single Atomic Layer Walls, Nature, 363(6430), 605-607.
- [42]. **Bhushan, B.** (2004). Springer Handbook Of Nanotechnology, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin,
- [43] **Takikama, H., Kusano, O., Sakakibara, T.** (1999). Graphite Cathode Spot Produces Carbon Nanotubes İn Arc Discharge, Appl. Phys., 32(2), 2433-2437.
- [44] **Sun, X.** (2007). Synthesis Of High Quality Single Walled Carbon Nanotubes By Arc Discharge Method İn Large Scale, Science Direct, 61(18), 3956-3958.
- [45] **Yudasaka, M., Yamada, R., Sensui, N., Wilkins, T., Ichihashi, T., Iijima, S.** (1999). Mechanism Of The Effect Of Ni, Co And Cu Catalysts On The Yield Of Single Wall Carbon Nanotubes Formed By Pulsed Nd:Yag Laser Ablation, J. Phys. Chem. B, 103, 6224–6229.
- [46] **Yudasaka, M., Sensui, N., Takizawa, M., Bandow, S., Ichihashi, T., Iijima, S.** (1999). Formation Of Single Wall Carbon Nanotubes Catalyzed By N Separation From Y İn Laser Ablation Or İn Arc Discharge Using A C Target Containing A Ni Catalyst, Chem. Phys. Lett., 312, 155–160.
- [47] **Zhang, M., Yudasaka, M., Iijima, S.** (2001). Single Wall Carbon Nanotubes: A High Yield Of Tubes Through Laser Ablation Of A Crude-Tube Target, Chem. Phys. Lett., 336, 196–200 .
- [48] **Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E.** (1995). Catalytic Growth Of Single Walled Nanotubes By Laser Ablation, Chem. Phys. Lett., 243, 49–54.

- [49] Zhang, H., Ding, Y., Wu, C., Chen, Y., Zhu, Y., He, Y., Zhong, S. (2003). The Effect Of Laser Power On The Formation Of Carbon Nanotubes Prepared In Co<sub>2</sub> Continuous Wave Laser Ablation At Room Temperature, *Physica B*, 325, 224–229.
- [50] Burakov, V. S., Bokhonov, A. F., Nerdel'ko, M. I., Savastenko, N. A. And Tarasenko, N. V. (2003). Optical Emission Characteristics Of Carbon Plasma Produced By Single And Double Pulse Laser Ablation, *Institute Ofmolecular And Atomic Physics National Academy Of Science Of Belarus*, 4.
- [51] Yudasaka, M., Komatsu, T., Ichihashi, T., Iijima, S. (1997). Single Wall Carbon Nanotube Formation By Laser Ablation Using Double -Targets Of Carbon And Metal, *Chem. Phys. Lett.*, 278, 102–106.
- [52] Arepalli, S., Nikolaev, P., Holmes, W., Scott, C. D. (1999). Diagnostic Of Laser-Produced Plume Under Carbon Nanotube Growth Conditions, *Appl. Phys. A*, 69, 1–9.
- [53] Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P., Smalley, R. E. (2001). Growth Mechanisms For Single Wall Carbon Nanotubes In A Laser Ablation Process, *Appl. Phys. A*, 72, 573–580.
- [54] Ren Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegal, M. P., Provencio, P. N. (1998). Synthesis Of Large Arrays Of Well-Aligned Carbon Nanotubes On Glass, *Science*, 282(5391), 1105-1107.
- [55] Ren Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegal, M. P., Provencio, P. N. (1999). Growth Of A Single Freestanding Multiwall Carbon Nanotube On Each Nanonickel Dot. *Applied Physics Letters*; 75(8), 1086–1088.
- [56] Ren Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegal, M. P., Provencio, P. N. (1998). Growth Of Highly Oriented Carbon Nanotubes By Plasma Enhanced Hot Filament Chemical Vapor Deposition. *Applied Physics Letters*; 73(26):3845–7.
- [57] Yudasaka, M. (1995). Specific Conditions For Ni Catalyzed Carbon Nanotube Growth By Chemical Vapor Deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 2477.
- [58] Yudasaka, M. (1997). Nitrogen-Containing Carbon Nanotube Growth From Ni Phthalocyanine By Chemical Vapor Deposition, *Carbon*, 35, 195-201.
- [59] Iijima, S. (1991). Helical Microtubules Of Graphitic Carbon, *Nature*, 354, 56-58.
- [60] Kong, J., Franklin, N.R., Zhou, C., Chapline, M.G., Peng, S., Cho, K., Dai, H. (2000). Nanotube Molecular Wires As Chemical Sensors, *Science*, 287, 622–625.
- [61] Collins, P.G., Bradley, K., Ishigami, M., Zettl, A. (2000). Extreme Oxygen Sensitivity Of Electronic Properties Of Carbon Nanotubes, *Science*, 287, 1801-1804.
- [62] Kauffman, D.R., Star, A. (2008). Carbon Nanotube Gas And Vapor Sensors, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 6550–6570.
- [63] Snow, E.S., Perkins, F.K., Robinson, J.A. (2006). Chemical Vapor Detection Using Singlewalled Carbon Nanotubes, *Journal Of The American Chemical Society*, 35, 790–798.
- [64] Dai, H. (2002). Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, And Properties, *Accounts Of Chemical Research*, 35, 1035-1044.

- [65] Liu, S., Shen, Q., Cao, Y., Gan, L., Wang, Z., Steigerwald, M. L., Guo, X.(2010). Chemical Functionalization Of Single-Walled Carbon Nanotube Field-Effect Transistors As Switches And Sensors, *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 1101-1116.
- [66] Susi, T., Hardcastle, T.P., Hofsäss, H., (...), Meyer, J.C., Kotakoski, J.(2017). Single-Atom Spectroscopy Of Phosphorus Dopants Implanted Into Graphene, *2d Materials* 4, 2.
- [67] Jiang, K., Back, S., Akey, A.J., Xia , C., hu, Y., Liang, W., Schaak, D., Stavitski, E., Norskov, J.K., Siahrostami, S., Wang, H.(2019). Highly Selective Oxygen Reduction To Hydrogen Peroxide On Transition Metal Single Atom Coordination, *Nature Communications*. 10, 3997.
- [68] Delmas R., Serça D. (1997). Global Inventory Of Nox Sources, *Nutrient Cycling In Agroecosystems*, 48 (1-2), 51-60.
- [69] Hava Kalitesi Değerlendirme Ve Yönetimi Yönetmeliği.(2008). T. C. Resmi Gazete,26898, 8 Eylül 2019.
- [70] Atkinson, R. (2000). Atmospheric Chemistry Of Vocs And Nox, *Atmospheric Environment*, 34, 2063–2101.
- [71] Zhang,D., Liu, Z., Li, C., Tang, T., Liu, X., Han, S., Lei, B., Zhou, C. (2004). Detection Of No<sub>2</sub> Down To Ppb Levels Using Individual And Multiple In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowire Devices, *Nano Letters*, 4, 1919–1124.
- [72] Panchakarla,L.S, Subrahmanyam, K.S., Saha, S.K., Govindaraj, A., Krishnamurthy, H.R., Waghmare, U.V., Rao C.N.R. (2009).Synthesis, Structure, And Properties Of Boron- And Nitrogen-Doped Graphene, *Advanced Materials*, 21, 4726–4730.
- [73] Luo, H., Meng, R., Gao, H., Sun, X., Xiao, J., Ye, H., Zhang, G., Chen, X. (2017).First-Principles Study Of Nitric Oxide Sensor Based On Blue Phosphorus Monolayer, *Ieee*, 38, 1139 – 1142.
- [74] Chatterjee, S.G., Dey, S., Samanta, D., Santra, S., Chatterjee, S., Guha , P.K., Chakraborty, A.K.(2018). Near Room Temperature Sensing Of Nitric Oxide Using SnO<sub>2</sub>/Ni Decorated Natural Cellulosic Graphene Nanohybrid Film, *Journal Of Materials Science Materials In Electronics*, 29, 20162–20171.
- [75]Tsai, T., Chang, S.J., Ji, L.W., Hsiao, Y.J., Tang, I.T., Lu, H.Y., Chu, Y.L.(2018). High Sensitivity Of No Gas Sensors Based On Novel Ag-Doped ZnO Nanoflowers Enhanced With A Uv Light-Emitting Diode, *American Chemical Society*,3(10),13798-13807.
- [76] Chatterjee, G.S., Dey, S., Samanta, D., Santra, S., Chatterjee, S., Guha, P. K.,Chakraborty, A. K.(2018). Near Roomtemperaturesensing Of Nitricoxideusing SnO<sub>2</sub>/Ni-Decorated Natural Cellulosic Graphene Nanohybrid Film, *Journal Of Materials Science: Materials In Electronics*, 29(23), 20162–20171.
- [77] Donker, N., Ruchets, A., Kamin, D., Zosel, J., Guth, U., Moos, R.(2019).Influence Of Polarization Time Andpolarizationcurrent Of Pt/Ysz-Based No Sensors Utilizing The Pulsed Polarization When Applying Constant Charge , *Sensors And Actuators B: Chemical*, 290, 28-33.

- [78] **Hu, H., Yang, X., Guo, X., Khaliji, K., Biswas, S., Abajo D., Low, T., Sun, Z.** (2019). Gas Identification With Graphene Plasmons, *Nature Communications*, 10, 1131.
- [79] **Yoosefian, M., Zahebl, M., Mola, A., Naserian, S.** (2015). A Dft Comparative Study Of Single And Double So<sub>2</sub> Adsorption On Pt-Doped And Au-Doped Single-Walled Carbon Nanotube, *Applied Surface Science*, 349, 864-869.
- [80] **Shi, K.-Y., Li, L., Yang, Y., Jin, X.-Q., Shao, S.-Z., Wang, H.-Y., Fu, H.-G.** (2006). Per Chemical Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes And No Adsorption Behavior”, *Harbin Gongye Daxue Xuebao/Journal Of Harbin Institute Of Technology*, 38, 2199-2202.
- [81] **Li, L. & Shi, K.-Y.** (2009). No Adsorption Of Mwcnts Modified By B-Cyclodextrin, *Cailiao Kexue Yu Gongyi/Material Science And Technology*, 17, 675-679.
- [82] **Zhang, J., Boghossian, A. A., Barone, P. W., Rwei, A., Kim, J., Lin, D., Heller, D.A., Hilmer, A.J., Nair, N., Reuel, N.F., Strano, M.S.** (2011). Single Molecule Detection Of Nitric Oxide Enabled By D(AT)15 Dna Adsorbed To Near Infrared Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal Of The American Chemical Society*, 133, 567–581.
- [83] **Santillan-Jimenez, E., Crocker, M., Bueno-Lopez, A., Salinas-Martínez De Lecea, C.** (2011). Carbon Nanotube-Supported Metal Catalysts For No<sub>x</sub> Reduction Using Hydrocarbon Reductants: Gas Switching And Adsorption Studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 7191–7200.
- [84] **Li, K., Wang, W., Cao, D.** (2011). Novel Chemical Sensor For Co And No: Silicon Nanotube, *Journal Of Physical Chemistry C*, 115, 12015-12022.
- [85] **Li, K., Wang, W., Cao, D.** (2011). Metal (Pd, Pt)-Decorated Carbon Nanotubes For Co And No Sensing”, *Sensors And Actuators B: Chemical*, 159, 171-177.
- [86] **Vermisoglou, E.C., Romanos, G.E., Karanikolos, G.N., Kanellopoulos, N.K.** (2011). Catalytic No<sub>x</sub> Removal By Single-Wall Carbon Nanotube-Supported Rh Nanoparticles”, *Journal Of Hazardous Materials*, 194j, 144-155.
- [87] **Sen, S., Sen, F., Boghossian, A.A., Zhang, J., Strano, M.S.** (2013). Effect Of Reductive Dithiothreitol And Trolox On Nitric Oxide Quenching Of Single-Walled Carbon Nanotubes, *The Journal Of Physical Chemistry*, 117, 593–602.
- [88] **Ma, Z., Yang, H., Li, B., Liu, F., Zhang X.** (2013). Temperature-Dependent Effects Of So<sub>2</sub> On Selective Catalytic Reduction Of No Over Fe–Cu–Ox/Cnts–TiO<sub>2</sub> Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 3708–3713.
- [89] **Liang, S.-Z., Chen, G., Harutyunyan, A.R., Cole, M.W., Sofo, J.O.** (2013). Analysis And Optimization Of Carbon Nanotubes And Graphene Sensors Based On Adsorption-Desorption Kinetics, *Applied Physics Letters*, 103, 233108.
- [90] **Wang, R., Zhang, D., Liu, C.** (2014). The Germanium-Doped Boron Nitride Nanotube Serving As A Potential Resource For The Detection Of Carbon Monoxide And Nitric Oxide”, *Computational Materials Science*, 82, 361-366.
- [91] **Vasylenko, A. I. Tokarchuk, M. V. Jurga, S.** (2015). Effect Of A Vacancy In Single-Walled Carbon Nanotubes On He And No Adsorption, *The Journal Of Physical Chemistry*, 119, 5113–5116.

- [92] **Du, J., Sun, X., Jiang, G.** (2015). Adsorption Of The Ir<sub>4</sub> Cluster On Single-Wall Carbon Nanotubes: The Zigzag Types Are More Suitable”, *Rsc Advances*, 5, 60286–60293.
- [93] **Zhang, T., Wang, D., Gao, Z., Zhao, K., Gu, Y., Zhang, Y., He, D.** (2016). Performance Optimization Of A MnO<sub>2</sub>/Carbon Nanotube Substrate For Efficient Catalytic Oxidation Of Low-Concentration NO At Room Temperature, *Rsc Advances*, 6, 70261–70270.
- [94] **Liu, L., Jin, J., Hou, F., Li, S., Lee, C.** (2017). Catalytic Effects Of Calcium And Potassium On A Curved Char Surface In Fuel Reburning: A First-Principles Study On The Adsorption Of Nitric Oxide On Single-Wall Carbon Nanotubes With Metal Decoration, *Energy*, 125, 459-469.
- [95] **Bochenkov, V. E., Sergeev, G. B.** (2010). Sensitivity, Selectivity, And Stability Of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures, *Metal Oxide Nanostructures And Their Applications*, 3, 31-52.
- [96] **Yunusa, Z., Hamidon, M.N., Kaiser, A., Awang, Z.** (2013). Gas Sensors: A Review, *Sensors & Transducers*, 168( 4), 61-75.
- [97] **Yang, S., Jiang, C., Wei, S.** (2017). Gas Sensing In 2d Materials, *Appl. Phys. Rev.* 4, 021304.
- [98] **Kong, J.** (2000). Nanotube Molecular Wires As Chemical Sensors. *Science* 287, 622–625.
- [99] **Dekker, C., Tans, S. J., Verschueren, R. M.** (1998). Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature*, 393(6680), 49–52.
- [100] **Martel, R., Schmidt, T., Shea, H. R., Hertel, T., Avouris, Ph.** (1998). Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors, *Applied Physics Letters*. 73(17), 2447.
- [101] **Collins, P.G.; Avouris, P.** (2000). Nanotubes for Electronics, *Scientific American*, 283 (6), 62–69.
- [102] **Alexander, S., Vikram, J., Sergei, S., David T., Jean-Christophe, P. G.** (2006). Gas Sensor Array Based on Metal-Decorated Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem.*, 110, 21014-21020.
- [103] **Kohn, W., Sham, L. J.** (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange And Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140, 1133.
- [104] **J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G.,** (2013). Gaussian, Inc., Wallingford Ct.
- [105] **Blaudeau, J.** (1997). Extension Of Gaussian-2 (G2) Theory To Molecules Containing Third-Row Atoms K And Ca. *J. Chem. Phys.*, 107, 5016–5021.
- [106] **Hay, P.J. And Wadt, W.R.** (1985). Ab Initio Effective Core Potentials For Molecular Calculations. Potentials For K To Au Including The Outermost Core Orbitals. *The Journal Of Chemical Physics*, 82, 299-310.
- [107] **Susi, T., Hardcastle, T.P., Hofsäuss, H., Meyer, J.C., Kotakoski, J.** (2017). Single-Atom Spectroscopy Of Phosphorus Dopants Implanted Into Graphene, *2d Materials*, 4, 2.

- [108] **Wong, M.W.**(1996).Vibrational Frequency Prediction Using Density Functional Theory, *Chem. Phys. Lett.*,256, 391–399.
- [109] **Pearson, R. G.** (1986). Absolute Electronegativity And Hardness Correlated With Molecular Orbital Theory, *Proceeding Of The National Academy Of Sciences* 83, 8440-8441.
- [110] **Yang, W.&R.G. Parr.**(1985).Hardness, Softness And The Fukui Function In The Electronic Theory Of Metals And Catalysis, *Proc. Natl. Acad. Sci.*,82,6723-6726,.
- [111] **Asiri, A.A., Ersanli, C.C., Sahin, O., Arshad,M.N., Hameed, S.A.**(2016). Molecular Structure, Spectroscopic And Quantum Chemical Studies Of 1'3,3,'-Trimethylspiro[Benzo[F]Chromene-3,2'- Indoline, *J. Mol. Struct*1111, 108-117.
- [112] **Günay N., Pir H., Atalay Y.** (2011). Yağış-Akış Modelinin Cbs Ve Uzaktan Algılama Yöntemleriyle Uygulanması: Havran Çayı Örneği (Balıkesir),*Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Dergisi*, 15-32.
- [113] **N. M. O'boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, J. Comp. Chem.**(2008).29, 839. [Http://Gausssum.Sourceforge.Net/](http://Gausssum.Sourceforge.Net/)
- [114] **Mulliken, R.S.** (1955). Electronic Population Analysis On Lcao-Mo Molecular Wave Functions, *J. Chem. Phys.* 23 1833–1840.
- [115] **Dandeliya, S., Khan, S., Srivastava, A.**(2016). Ni-Cnt As Isopropanol Sensor: Ab-Initio Analysis, 2016 Ieee International Symposium On Nanoelectronic And Information System. Ieee, Kasim,2016.
- [116] **Shengxue, Y., Chengbao, J., Su,-H.** (2017) .Gas Sensing In 2d Materials, *Appl. Phys. Rev.* 4, 021304.
- [117] **Elektronların Atomik Orbitallere Dağılımı.** Erişim: 10 Eylül 2019, [Http://Taner.Balikesir.Edu.Tr/Dersler/Genel\\_Kimya/Atomik\\_Yapi/Elektronlarin\\_Atomik\\_Orbitallere\\_Dagilimi.Html](http://Taner.Balikesir.Edu.Tr/Dersler/Genel_Kimya/Atomik_Yapi/Elektronlarin_Atomik_Orbitallere_Dagilimi.Html).
- [118] **Talmaciu, M., Bodoki, M.E., Oprean, R.** (2016).Global Chemical Reactivity Parameters For Several Chiral Beta-Blockers From The Density Functional Theory Viewpoint, *Clujul Med.*, 89(4), 513–518.
- [119] **Ding, L.P., Zhang, F.H., Zhu, Y.S., Lu, C., Kuang, X., Shao, P.** (2015).. Understanding The Structural Transformation, Stability Of Medium-Sized Neutral And Charged Silicon Clusters, *Scientific Reports*, 5, 15951.
- [120] **Kulkarni, B.S., Krishnamurty, S., Pal, S.** (2010). Probing Lewis Acidity And Reactivity Of Sn- And Ti-Beta Zeolite Using Industrially Important Moieties: A Periodic Density Functional Study, *J.Mol. Catal. A*, 329, 36–43.
- [121] **Modi, C.K., Trivedi, P.M., Chudasama, J.A., Nakum, H.D., Parmar, D.K., Gupta, S.K., Jha, P.K.** (2014). Zeolite-Y Entrapped Bivalent Transition Metal Complexes As Hybrid Nanocatalysts: Density Functional Theory Investigation And Catalytic Aspects, *Green Chem. Lett. Rev.*, 7 278–287.
- [122] **Hadipour, N.L., Peyghan, A. A., Soleymanabadi H.**(2015). Theoretical study on the Al-doped ZnO nanoclusters for CO nhemical sensors, *Phys. Chem. C.* 119 6398-6404.

[123] **Baei, M.T., Kananib, Y., Rezaei, V.J., Soltani, A.** (2014). Adsorption Phenomena Of Gas Molecules Upon Ga-Doped Bn Nanotubes:A Dft Study, *Applied Surface Science* 295 18– 25.

[124] **Xu, L., Yang, Y., Li, W., Tao, Y., Sui, Z., Song, S., Yang, J.**(2019).Three-dimensional macroporous graphene-wrapped zero-valent copper nanoparticles as efficient micro-electrolysis-promoted Fenton-like catalysts for metronidazole removal, *Science of The Total Environment* 658 219-233.

[125] **Legarreta-Mendoza, A., Flores-Holguín, N., Lardizabal-Gutierrez, D.** (2019).A proposal based on quantum phenomena for theORR mechanism on nitrogen-doped carbon-based electrocatalysts , *International Journal of Hydrogen Energy* 44 12374-12380.



## **EKLER**

**EK A:** Pt katkılı TDKNT üzerindeki NO adsorpsiyonu için input dosyası

**EK B:** Pt katkılı TDKNT üzerindeki NO adsorpsiyonu için output dosyası





## EK A

```
%nprocshared=20
%mem=100GB
%chk=cnt60-ptnooptfreq.chk
# opt=maxcycle=9000 freq wb97xd/genecp geom=connectivity
scf=(xqc,maxcycle=9000)
```

\*\*\*\*\*

0 6

C	0	2.07846200	1.15583700	-7.13057100
C	0	-0.10849400	2.26463700	-7.10199300
C	0	-2.32914300	1.29088400	-7.04529200
C	0	-2.13782100	-1.12139000	-7.06010500
C	0	-0.03349200	-2.30509300	-7.11768400
C	0	2.16324100	-1.24656900	-7.13712700
C	0	2.56338500	-0.03635100	-5.02966600
C	0	2.49304800	-0.03223800	-6.43691500
C	0	2.25152400	1.36915700	-2.94540100
C	0	2.12473100	1.19258400	-4.32039800
C	0	1.11124800	1.91960400	-5.01467100
C	0	1.09167600	1.92350700	-6.44855200
C	0	-0.00394500	2.23725400	-2.84860800
C	0	-0.04247800	2.25381400	-4.27158300
C	0	-1.29173500	2.08037000	-4.96513200
C	0	-1.31627500	2.07165300	-6.37860600
C	0	-2.22895200	1.25954300	-2.84973500
C	0	-2.24223200	1.25739700	-4.22467900
C	0	-2.52669300	0.02592600	-4.94814100
C	0	-2.54737800	0.03454000	-6.36452600
C	0	-2.04745700	-1.13255600	-2.83108800
C	0	-2.07897700	-1.13626900	-4.25598100
C	0	-1.19773300	-1.98899600	-4.97231900
C	0	-1.22549600	-1.98152100	-6.39790400
C	0	0.06998400	-2.29020200	-2.85685800
C	0	0.02427000	-2.31070500	-4.27580100
C	0	1.19216600	-2.02846400	-5.02363200
C	0	1.17247200	-2.02077800	-6.46012000
C	0	2.33524100	-1.48090400	-2.95133500
C	0	2.19805500	-1.29973100	-4.32708700
C	0	2.69614600	-0.02881900	-0.50018800
C	0	2.08737000	1.14638500	1.48125800
C	0	2.16672500	1.14914100	0.06292400
C	0	1.22333500	1.95138500	-0.72581300
C	0	1.21893100	1.96377600	-2.16652400
C	0	-0.01188800	2.28941000	1.40769500
C	0	0.02972500	2.24618400	-0.03493000
C	0	-1.21638100	2.07755500	-0.74644100
C	0	-1.23178200	2.06540400	-2.12428000
C	0	-2.19042200	1.25685200	1.36783900
C	0	-2.19471500	1.26034400	-0.00585300
C	0	-2.46069200	0.01819500	-0.72751400
C	0	-2.48319700	0.01785800	-2.12149800
C	0	-2.02950600	-1.13597500	1.40025100
C	0	-2.01426100	-1.13520700	-0.02502000

C	0	-1.10992700	-1.97702200	-0.73170800
C	0	-1.12384300	-1.96612000	-2.13707500
C	0	0.05478300	-2.33870300	1.41563400
C	0	0.10268700	-2.30184000	-0.02179300
C	0	1.30945000	-2.05767000	-0.71987200
C	0	1.30688800	-2.07359700	-2.16790800
C	0	2.16873400	-1.25092800	1.48198300
C	0	2.24421400	-1.25346800	0.07318700
C	0	2.37975000	-0.03302400	3.63418200
C	0	2.42570200	-0.03527600	2.20160300
C	0	2.01735300	1.15994700	4.30033200
C	0	1.12012500	2.01077900	3.58677000
C	0	1.15297800	1.99699200	2.15726800
C	0	-0.08988500	2.35157600	4.23440100
C	0	-1.27998600	2.10862600	3.51601400
C	0	-1.24557900	2.09957700	2.09585000
C	0	-2.26839500	1.29667200	4.19007700
C	0	-2.46082300	0.03596600	3.51890300
C	0	-2.44697300	0.02648500	2.09365100
C	0	-2.08418600	-1.13082500	4.20675700
C	0	-1.19158200	-2.01745300	3.53677800
C	0	-1.15692300	-2.01321400	2.10883600
C	0	-0.01769700	-2.38091100	4.24963900
C	0	1.19873500	-2.10214700	3.59712100
C	0	1.23051400	-2.09788000	2.16527700
C	0	2.11847400	-1.26208800	4.30590800
H	-1	-2.37017300	1.30872100	-8.13110200
H	-1	-0.14053800	2.22677600	-8.18764800
H	-1	-2.11392400	-1.09031300	-8.14638400
H	-1	2.05818800	1.13886100	-8.21687600
H	-1	-0.06050400	-2.27094500	-8.20347400
H	-1	2.14880100	-1.22877100	-8.22346300
H	-1	2.08184800	-1.26142300	5.39187100
H	-1	-0.04353700	-2.34221600	5.33536300
H	-1	1.96278800	1.15222100	5.38560700
H	-1	-2.06089600	-1.10941600	5.29322000
H	-1	-0.12249300	2.31222500	5.31999500
H	-1	-2.30751700	1.32164700	5.27574200
Pt	0	3.51278000	-0.01924800	-2.21227500
N	0	5.06834868	-0.05512655	-1.96700605
O	0	6.16332489	-0.09828637	-1.59049361

·  
·  
·

Pt 0  
lanl2dz  
\*\*\*\*  
C H N O 0  
6-31g(d,p)  
\*\*\*\*

Pt 0  
lanl2dz

## EK B

```
SLURM_NODELIST barbun141
  Entering Gaussian System, Link 0=/truba/home/demirs/BTU_G-09/g09/g09
  Initial command:
  /truba/home/demirs/BTU_G-09/g09/l1.exe "/tmp/Gau-325133.inp" -
  scrdir="/tmp/"
  Entering Link 1 = /truba/home/demirs/BTU_G-09/g09/l1.exe PID=
  325134.
```

Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003,2009,2013,  
Gaussian, Inc. All Rights Reserved.

This is part of the Gaussian(R) 09 program. It is based on the Gaussian(R) 03 system (copyright 2003, Gaussian, Inc.), the Gaussian(R) 98 system (copyright 1998, Gaussian, Inc.), the Gaussian(R) 94 system (copyright 1995, Gaussian, Inc.), the Gaussian 92(TM) system (copyright 1992, Gaussian, Inc.), the Gaussian 90(TM) system (copyright 1990, Gaussian, Inc.), the Gaussian 88(TM) system (copyright 1988, Gaussian, Inc.), the Gaussian 86(TM) system (copyright 1986, Carnegie Mellon University), and the Gaussian 82(TM) system (copyright 1983, Carnegie Mellon University). Gaussian is a federally registered trademark of Gaussian, Inc.

This software contains proprietary and confidential information, including trade secrets, belonging to Gaussian, Inc.

This software is provided under written license and may be used, copied, transmitted, or stored only in accord with that written license.

The following legend is applicable only to US Government contracts under FAR:

### RESTRICTED RIGHTS LEGEND

Use, reproduction and disclosure by the US Government is subject to restrictions as set forth in subparagraphs (a) and (c) of the Commercial Computer Software - Restricted Rights clause in FAR 52.227-19.

Gaussian, Inc.  
340 Quinnipiac St., Bldg. 40, Wallingford CT 06492

-----  
Warning -- This program may not be used in any manner that competes with the business of Gaussian, Inc. or will provide assistance to any competitor of Gaussian, Inc. The licensee of this program is prohibited from giving any competitor of Gaussian, Inc. access to this program. By using this program, the user acknowledges that Gaussian, Inc. is engaged in the business of creating and licensing software in the field of computational chemistry and represents and warrants to the licensee that it is not a competitor of Gaussian, Inc. and that it will not use this program in any manner prohibited above.

-----

Cite this work as:  
 Gaussian 09, Revision D.01,  
 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,  
 M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B.  
 Mennucci,  
 G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P.  
 Hratchian,  
 A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada,  
 M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T.  
 Nakajima,  
 Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr.,  
 J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers,  
 K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J.  
 Normand,  
 K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J.  
 Tomasi,  
 M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B.  
 Cross,  
 V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann,  
 O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,  
 R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth,  
 P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels,  
 O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski,  
 and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

\*\*\*\*\*  
 Gaussian 09: ES64L-G09RevD.01 24-Apr-2013  
 10-Jun-2019  
 \*\*\*\*\*  
 %nprocshared=20  
 Will use up to 20 processors via shared memory.  
 %mem=100GB  
 %chk=cnt60-ptnnoptfreq.chk

-----  
 # opt=maxcycle=6000 freq wb97xd/genecp geom=connectivity  
 scf=(xqc,maxc  
 ycle=6000)  
 -----

-----  
 1/6=6000,14=-1,18=20,19=15,26=3,38=1,57=2/1,3;  
 2/9=110,12=2,17=6,18=5,40=1/2;  
 3/5=7,11=2,16=1,17=8,25=1,30=1,71=1,74=-58/1,2,3;  
 4//1;  
 5/5=2,7=6000,8=3,13=1,38=5/2,8;  
 6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;  
 7//1,2,3,16;  
 1/6=6000,14=-1,18=20,19=15,26=3/3(2);  
 2/9=110/2;  
 99//99;  
 2/9=110/2;  
 3/5=7,6=1,11=2,16=1,17=8,25=1,30=1,71=1,74=-58,82=7/1,2,3;  
 4/5=5,16=3,69=1/1;  
 5/5=2,7=6000,8=3,13=1,38=5/2,8;  
 7//1,2,3,16;

1/6=6000,14=-1,18=20,19=15,26=3/3(-5);  
 2/9=110/2;  
 6/7=2,8=2,9=2,10=2,19=2,28=1/1;  
 99/9=1/99;

-----  
 \*\*\*\*\*  
 -----

Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 6

C	0	2.07846	1.15584	-7.13057
C	0	-0.10849	2.26464	-7.10199
C	0	-2.32914	1.29088	-7.04529
C	0	-2.13782	-1.12139	-7.06011

.  
 .  
 .

Zero-point correction=	0.449238
(Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=	0.484709
Thermal correction to Enthalpy=	0.485654
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.387291
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2959.886119
Sum of electronic and thermal Energies=	-2959.850648
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2959.849704
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2959.948066

	E (Thermal)	CV	S
Kelvin	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-
Total	304.160	166.574	
207.021			
Electronic	0.000	0.000	
3.561			
Translational	0.889	2.981	
46.836			
Rotational	0.889	2.981	
39.800			
Vibrational	302.382	160.613	
116.825			
Vibration 1	0.593	1.985	
6.445			
Vibration 2	0.593	1.985	
6.163			
Vibration 3	0.597	1.972	
4.338			
Vibration 4	0.598	1.968	
4.142			
Vibration 5	0.604	1.949	
3.454			
Vibration 6	0.608	1.936	
3.162			
Vibration 7	0.609	1.932	
3.087			
Vibration 8	0.615	1.914	
2.812			

Vibration 2.699	9	0.617	1.905
Vibration 2.363	10	0.628	1.871
Vibration 2.326	11	0.629	1.867
Vibration 2.282	12	0.631	1.861
Vibration 2.249	13	0.633	1.857
Vibration 2.210	14	0.634	1.851
Vibration 2.096	15	0.640	1.834
Vibration 1.859	16	0.653	1.791
Vibration 1.681	17	0.667	1.751
Vibration 1.631	18	0.671	1.738
Vibration 1.617	19	0.672	1.734
Vibration 1.586	20	0.675	1.726
Vibration 1.523	21	0.681	1.707
Vibration 1.465	22	0.687	1.689
Vibration 1.378	23	0.697	1.660
Vibration 1.353	24	0.700	1.651
Vibration 1.229	25	0.717	1.603
Vibration 1.216	26	0.719	1.597
Vibration 1.191	27	0.723	1.586
Vibration 1.156	28	0.729	1.571
Vibration 1.145	29	0.731	1.565
Vibration 1.107	30	0.737	1.547
Vibration 1.074	31	0.743	1.531
Vibration 1.050	32	0.748	1.518
Vibration 1.022	33	0.753	1.504
Vibration 0.979	34	0.762	1.479
Vibration 0.944	35	0.770	1.459
Vibration 0.939	36	0.771	1.456
Vibration 0.933	37	0.773	1.453

Vibration 0.915	38	0.777	1.442
Vibration 0.879	39	0.786	1.418
Vibration 0.872	40	0.788	1.413
Vibration 0.864	41	0.790	1.409
Vibration 0.833	42	0.798	1.387
Vibration 0.816	43	0.803	1.376
Vibration 0.794	44	0.809	1.360
Vibration 0.781	45	0.813	1.350
Vibration 0.761	46	0.819	1.335
Vibration 0.754	47	0.822	1.330
Vibration 0.737	48	0.827	1.316
Vibration 0.720	49	0.833	1.303
Vibration 0.693	50	0.842	1.280
Vibration 0.688	51	0.844	1.276
Vibration 0.673	52	0.850	1.263
Vibration 0.664	53	0.853	1.255
Vibration 0.631	54	0.866	1.225
Vibration 0.598	55	0.880	1.195
Vibration 0.560	56	0.898	1.156
Vibration 0.523	57	0.916	1.117
Vibration 0.512	58	0.922	1.105
Vibration 0.509	59	0.924	1.101
Vibration 0.503	60	0.927	1.095
Vibration 0.486	61	0.936	1.075
Vibration 0.484	62	0.938	1.073
Vibration 0.474	63	0.943	1.061
Vibration 0.471	64	0.945	1.058
Vibration 0.465	65	0.949	1.051
Vibration 0.463	66	0.950	1.048

Vibration	67	0.958	1.032
0.450			
Vibration	68	0.966	1.017
0.438			
Vibration	69	0.966	1.016
0.437			
Vibration	70	0.970	1.008
0.431			
Vibration	71	0.975	0.999
0.424			
Vibration	72	0.980	0.990
0.417			

.  
.  
.

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000031	0.000450	YES
RMS Force	0.000006	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.036719	0.001800	NO
RMS Displacement	0.001500	0.001200	NO

Predicted change in Energy=-4.443039D-07

Grad

1\1\GINC-BARBUN141\Freq\UwB97XD\GenECP\C71H12N101Pt1(6)\DEMIRS\11-Jun-2019\0\#\#N Geom=AllCheck Guess=TCheck SCRF=Check GenChk UwB97XD/GenECP

Freq\\*\*\*\*\*\0,6\C,2.0702696483,1.1705981113,-7.1317704494\C,-0.10027

20157,2.2910015772,-7.1067093191\C,-2.2945117554,1.2633429523,-7.04699

29024\C,-2.1686703312,-1.1425098333,-7.0668047855\C,-0.0478150812,-2.2

992438866,-7.1153990565\C,2.1420216649,-1.2268128291,-7.1321872467\C,2

.533970114,-0.0030979644,-5.02791785\C,2.477885139,-0.010826997,-6.432

1598984\C,2.2664284604,1.3573833577,-2.922186887\C,2.1187287251,1.2190

734386,-4.3138080601\C,1.133101988,1.9652363127,-5.0151029271\C,1.1076

489205,1.9646557645,-6.4509465965\C,0.0079354638,2.2673726909,-2.85485

23862\C,-0.0342951294,2.2945328944,-4.2739548464\C,-1.2581758167,2.032

5295015,-4.9604981494\C,-1.296441769,2.0425784919,-6.3911926512\C,-2.1

534249758,1.1979404517,-2.8392548548\C,-2.1815434662,1.2081407823,-4.2

43349582\C,-2.5405099305,0.0091706182,-4.9542654384\C,-2.5614636013,0.

0240459278,-6.3736548788\C,-2.1241220877,-1.175953011,-2.8415135443\C,

-2.1431502592,-1.1741439701,-4.2613046178\C,-1.2368883394,-2.012475812



5,-4.9786051256\C,-1.2514478566,-1.9972671164,-  
 6.405255248\C,0.0213067  
 628,-2.27133632,-2.8564989185\C,-0.0153083819,-2.2941810588,-  
 4.2773439  
 22\C,1.1553266433,-1.979434566,-5.0084317021\C,1.1486685269,-  
 1.9941670  
 454,-6.448615592\C,2.2739654311,-1.3636987962,-  
 2.9179934386\C,2.146270  
 0523,-1.2372063889,-4.301989951\C,2.6398258733,-0.0119779165,-  
 0.556879  
  
 8978\C,2.0799210005,1.1660283046,1.4743170895\C,2.1561029728,1.16819  
 90  
 14,0.0508623889\C,1.2386961561,1.9904228362,-  
 0.7325103061\C,1.24265405  
 9,2.0006807903,-2.172359543\C,-  
 0.0010370569,2.3286928603,1.4064615075\  
 C,0.0387715259,2.2935532676,-0.0315711393\C,-  
 1.1751189314,2.0125580006  
 ,-0.7333630984\C,-1.1922960504,2.0014863436,-2.1429759669\C,-  
 2.1206533  
 416,1.206262415,1.3852137716\C,-2.1127919877,1.1983326398,-  
 0.019994227  
 4\C,-2.4708608503,-0.0017500449,-0.7223816951\C,-2.5000918118,-  
 0.00117  
 53808,-2.1292222699\C,-2.0873943144,-1.1742217017,1.4023247961\C,-  
 2.08  
 70460168,-1.1801365817,-0.0173936597\C,-1.1722069026,-  
 2.0144090118,-0.  
 732977132\C,-1.1852570488,-1.9986082431,-  
 2.1402303746\C,0.0131069069,-  
 2.3396844326,1.4126960071\C,0.047235626,-2.30626953,-  
 0.0278151628\C,1.  
 2431685993,-2.0147688432,-0.7262223507\C,1.2477775044,-  
 2.0078673087,-2  
 .1694070226\C,2.1078894945,-  
 1.2077025134,1.4685628635\C,2.1743843204,-  
 1.2051682269,0.0567743752\C,2.3758741891,-  
 0.0188238945,3.626955995\C,2  
 .4151523871,-  
 0.0144014684,2.1966761535\C,2.0190439812,1.171476132,4.30  
  
 08524213\C,1.1337676473,2.0335054696,3.5895778582\C,1.1718796648,2.0  
 32  
 0781479,2.1583101441\C,-0.0812255765,2.3723588703,4.2384391281\C,-  
 1.25  
 98865134,2.0864166726,3.5249759131\C,-  
 1.2164597143,2.0669040188,2.0929  
 735257\C,-2.2317735016,1.2698793645,4.1917375562\C,-  
 2.4607677335,0.025  
 6053059,3.528547465\C,-2.4466800714,0.0105566814,2.0956568302\C,-  
 2.112  
 2856086,-1.1523281763,4.2133152853\C,-1.216221632,-  
 2.0370914324,3.5434  
 919832\C,-1.1956257709,-2.0423869875,2.1127793416\C,-0.0355029614,-  
 2.3  
 824210851,4.2496518733\C,1.1726828226,-  
 2.0785158233,3.5892749418\C,1.1  
 915637829,-2.067375977,2.1545706644\C,2.0901127873,-  
 1.2417698268,4.300

5482758\H,-2.370173,1.308721,-8.131102\H,-0.140538,2.226776,-  
8.187648\  
H,-2.113924,-1.090313,-8.146384\H,2.058188,1.138861,-8.216876\H,-  
0.060  
504,-2.270945,-8.203474\H,2.148801,-1.228771,-8.223463\H,2.081848,-  
1.2  
61423,5.391871\H,-0.043537,-  
2.342216,5.335363\H,1.962788,1.152221,5.38  
5607\H,-2.060896,-1.109416,5.29322\H,-  
0.122493,2.312225,5.319995\H,-2.  
307517,1.321647,5.275742\Pt,3.6674803699,0.0050728079,-  
2.1887667613\N,  
5.542279454,-0.0947973562,-2.1351525576\O,6.698146658,-  
0.1759165776,-1  
.8941098388\Version=ES64L-G09RevD.01\State=6-A\HF=-  
2960.3353573\S2=9.  
542319\S2=1=0.\S2A=9.021326\RMSD=3.694e-09\RMSF=1.715e-  
05\ZeroPoint=0.  
4492385\Thermal=0.4847095\Dipole=-  
2.6151822,0.1011324,0.5986928\Dipole  
Deriv=-0.3584743,-0.1687545,0.1856232,-0.2253065,-  
0.0434688,0.3548856,  
0.0031194,-0.0654762,0.1774273,-0.2384625,-0.1228543,-  
0.0046808,0.0028  
267,-0.2993789,0.2248277,0.0462594,-0.1085782,0.1941063,-  
0.5164984,0.1  
650409,-0.1849443,0.344186,0.0867089,0.274622,0.0591482,-  
0.1540062,0.2  
679585,-0.25477,-0.1505432,-0.2841409,-0.1819712,0.0456735,-  
0.3532165,  
0.1297805,0.1284204,0.1734714,-0.0731846,0.1493647,-0.0626671,-  
0.10941  
36,-0.3272699,-0.2543107,-0.0217221,0.1140586,0.195626,-  
0.2683589,0.17  
66369,0.0790365,0.1824117,-0.0800368,-0.3195531,-  
0.1047947,0.0836763,0  
.3212149,-0.2730637,0.0007672,-  
0.2381847,0.0908591,0.1565869,0.0271214  
,0.1876954,-0.0241703,0.1298897,-  
0.0118245,0.002541,0.0483902,0.053043  
3,0.1114551,-0.0018106,-0.0256636,0.0264846,-0.1642819,0.2229375,-  
0.02  
22428,0.1200743,0.2293718,-  
0.0990405,0.0514281,0.3907311,0.1873627,0.4  
618652,-0.2476351,0.0364751,0.0013955,-0.1904801,-  
0.0883339,0.1145829,  
-0.4707757,-0.0697312,-0.4128972,0.3360516,-0.0214324,0.2015665,-  
0.012  
3553,-0.0276784,-0.0238435,-0.1382612,-  
0.0936922,0.1560152,0.3561032,0  
.0036661,0.0630908,-0.0491484,0.0139747,-  
0.1300603,0.0723482,0.1077585  
, -0.2254979,-0.3357492,-0.1131642,-0.0908944,-0.0449365,-  
0.0657625,-0.  
0660777,0.1390512,-0.0023585,0.0514306,-0.2253962,-0.1603808,-  
0.014246  
7,0.0313377,-0.0266088,-0.135391,-0.009026,-0.0015863,-  
0.1816286,0.276  
06,0.2137003,-0.2189611,0.0303859,-  
0.0702503,0.1314637,0.2616008,0.112

```

3168,0.1473367,0.46279,0.1098682,-0.1513462,0.0564308,0.0033805,-
0.061
0396,-0.3025148,-0.0726611,-0.1773096,-
0.0420787,0.0526704,0.0344517,0
.2831282,0.2475213,0.0037195,-0.2590251,-0.3507774,0.2450804,-
0.012461

1,0.0284514,0.07635,0.2483419,0.1899201,0.1381948,0.2531091,0.313274
6,
-0.259902,-0.3197044,0.0168973,0.0806912,-0.1079551,-
0.1974299,0.02314
94,-0.1918644,-0.0132247,0.1253,0.0325033,0.0314864,0.119217,-
0.137082
,-0.0666727,0.0131426,0.0648035,0.0193642,-0.2903414,0.0192081,-
0.0296
557,-0.0938219,-
0.1131846,0.1510885,0.001856,0.0637341,0.3192035,0.308
3806,0.0729634,-0.0147865,0.0632185,-0.0967902,0.1105667,-
0.1688447,-0
.0466678,-0.2800552,-0.2265357,0.1335263,-0.2330523,-0.1634496,-
0.0367
932,-0.0480691,0.0229155,0.1821174,-0.1082832,0.25458,0.249792,-
0.1777
117,-0.0652199,-0.0474907,0.053163,0.1355867,-0.1933648,0.0686499,-
0.3
659004,-0.1182955,0.0975129,0.0117954,-0.0365238,-
0.0728891,0.0883894,
0.0678114,-0.0191445,0.0711721,-0.0606871,0.1455331,0.0581716,-
0.06667
14,-0.0357532,0.0395548,0.0267198,0.0367296,-
0.1393329,0.1550932,0.062
9215,0.2267429,0.0336574,-0.0029899,0.0372244,-
0.0551352,0.1286151,0.2
005505,0.1563993,-
0.0295118,0.1322414,0.0687599,0.0280243,0.1095997,0.
0148802,-0.156461,-0.2069012,0.1368284,0.043563,-0.0185727,-
0.2459863,
-0.1000475,0.0151078,0.0769985,-0.0821126,0.4265839,-0.2045174,-
0.0576
237,-0.1108975,0.0445134,-0.099122,-0.2406993,-0.2014719,-
0.012522,-0.
4960206,0.2486645,0.0082244,-
0.361749,0.1098558,0.2301932,0.2468947,-0

```

```

.
.
.

```

```

"PERFECTION IS NOT AN ACCIDENT"
-- EAGLE ELECTRIC MANUFACTURING CO., INC. NY
Job cpu time:      6 days 15 hours 36 minutes 33.7 seconds.
File lengths (MBytes):  RWF=  34114 Int=      0 D2E=      0
Chk=   128 Scr=     1
Normal termination of Gaussian 09 at Tue Jun 11 12:04:59
2019.

```

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** :Selin DEMİR  
**Doğum Tarihi ve Yeri** :1993 / Osmangazi  
**E-posta** :selindemir1693@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :2016, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** :2019, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Laboratuvar mühendisi, Polyteks, 2017-2018

### DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Bilimsel Araştırma Makalesi, A DFT study on Pt doped (4,0) SWCNT: CO adsorption and sensing, Selin Demir, Mehmet Ferdi Fellah, Applied Surface Science (doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144141)