

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON NANOTÜP ÜRETİMİNDE HİDROJEN REDÜKSİYON ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazlı ÇINAR

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON NANOTÜP ÜRETİMİNDE HİDROJEN REDÜKSİYON ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Öğrenci Nazlı ÇINAR
(301081053)**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı
Enerji Bilim ve Teknoloji Programı**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ

OCAK 2012

İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301081053 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Nazlı ÇINAR** , ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**H₂ REDÜKSİYONUNUN KARBON NANOTÜP SENTEZİNDE ETKİSİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr.Filiz ŞENKAL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. Nilgün BAYDOĞAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **23 Aralık 2011**
Savunma Tarihi : **27 Ocak 2012**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez dönemi içerisinde her zaman akademik bilgi birikimini benimle paylaşan, akademik desteğinin yanı sıra manevi olarak da her türlü sorularıma beraber çözüm aradığım, ailemden bir birey olarak gördüğüm değerli hocam Prof.Dr.Nilgün KARATEPE YAVUZ'a

Çalışmam boyunca her zaman yardımını esirgemeyerek yanımda olan değerli arkadaşım, Enerji Enstitüsü Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi Neslihan YUCA' ya,

3 sene boyunca tez çalışmamın her anında yanımda olan , birlikte sorunlara çözüm bulduğum canım arkadaşım İrem BETON'a ,

Çalışmalarım sırasında beni destekleyerek çalışmam için gerekli izni sağlayan Airfel A.Ş değerli bölüm müdürlerime ve değerli çalışma arkadaşlarıma,

Hayatımın en önemli kararlarını vermemde bana yol gösteren, her zaman bana karşı özverili olan teyzem Neslihan YEŞİLYURT'a

Son olarak eğitimimin her kademesinde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen,sonsuz fedakarlıklarını gösteren,kendilerinden güç aldığım aileme teşekkürümü bir borç bilirim.

Aralık 2011

Nazlı Çınar
(Makine Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KARBON NANO YAPILAR	5
2.1 Karbon Nanotoplar.....	6
2.2 Karbon Nanotüpler.....	7
2.2.1 Karbon nanotüplerin kristal yapısı.....	8
2.2.2 Karbon nanotüp türleri	12
2.2.2.1 Tek duvarlı karbon nanotüpler	12
2.2.2.2 Çok duvarlı karbon nanotüpler.....	12
2.2.3 Karbon nanotüplerin özellikleri	13
2.2.3.1 Karbon nanotüplerin yapısal özellikleri	14
2.2.3.2 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri.....	15
2.2.3.3 Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri.....	17
2.2.3.4 Karbon nanotüplerin termal özellikleri	18
2.2.3.5 Karbon nanotüplerin kimyasal özellikleri.....	19
2.2.4 Karbon nanotüplerin kullanım alanları	20
3. KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ	23
3.1 Karbon Nanotüp Üretim Yöntemleri	23
3.1.1 Ark buharlaştırma yöntemi	26
3.1.2 Lazer buharlaştırma yöntemi.....	26
3.1.3 Kimyasal buhar birikimi (KBB) yöntemi ile KNT üretimi.....	28
3.1.3.1 KBB yönteminin incelenmesi	31
3.1.3.2 KBB yöntemi çeşitleri.....	34
3.2 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu	38
3.2.1 Termogravimetrik analiz (TGA).....	38
3.2.2 Raman spektroskopisi	40
3.2.3 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	42
3.2.4 X ışınları kırınımı (XRD).....	43
4. KBB YÖNTEMİ İLE KARBON NANOTÜP ÜRETİMİNDE HİDROJEN REDÜKSİYON ETKİSİ	47
4.1 Mekanizma.....	47
4.2 Literatür Çalışması	48
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
5.1 Karbon Nanotüp Üretimi	51
5.2 Karbon Nanotüp Karakterizasyonu.....	54
5.2.1 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	54

5.2.2 Raman spektroskopisi	54
5.2.3 Termogravimetrik analiz (TGA)	55
5.2.4 X-ışınları kırınımı.....	56
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	57
6.1 Karbon Nanotüp Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi	57
6.1.1 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) sonuçlarının değerlendirilmesi	58
6.1.2 Raman spektroskopisi sonuçlarının değerlendirilmesi	58
6.1.3 Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçlarının değerlendirilmesi	60
6.2 Hidrojen redüksiyonu etkisi	62
6.2.1 Katalizör kalsinasyonunda H ₂ redüksiyonunun etkisi.....	63
6.2.1.1 Kalsinasyon sıcaklığı.....	63
6.2.1.2 Kalsinasyon süresi.....	66
6.2.1.3 %H ₂ derişimi	68
6.2.2 KNT üretiminde H ₂ redüksiyonunun etkisi.....	70
6.3 X-ışını kırınım (XRD) analiz sonuçlarının değerlendirilmesi.....	71
6.4 Sonuçlar.....	73
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	83

KISALTMALAR

CoMoCat	: Kobalt-Molibden Katalizörü
CVD	: Kimyasal Buhar Çökeltimi
ÇDKNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
HipCO	: Yüksek Basınçlı Karbonmonoksit
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
KNT	: Karbon Nanotüp
PECVD	: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Çökeltimi
PEKBB	: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SDAKBB	: Su Destekli Karbon Buhar Biriktirme
TDKNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	: X ışınları kırınımı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Karbonun izomerlerine ait boyut ve bazı fiziksel özellikleri	5
Çizelge 2.2 : TDKNT türleri.....	9
Çizelge 2.3 : Çeşitli karbon nanotüpleri karakterize etme parametreleri	11
Çizelge 2.4 : Çeşitli karbon nanotüpleri karakterize etme parametreleri	16
Çizelge 2.5 : Bazı malzemelerin elastik modülleri	17
Çizelge3.1 : Karbon nanotüp üretiminde en çok kullanılan yöntemlerin özeti ve karşılaştırılması	25
Çizelge 3.2 : Karbon nanotüp tanımlayıcı piklerin oluşma frekans değerleri.	41
Çizelge 5.1 : Katalizör kalsinasyonu ve KNT üretim deney koşulları.	53
Çizelge 6.1 : ÇDKNT üretim koşulları ve karbon verimliliği değerleri	62
Çizelge 6.2 : X-ışın kırınım yapılan numunenin deney şartları.....	71
Çizelge 6.3 : Fe ₂ O ₃ ve Fe fazlarının düzlem ve parçacık boyut listesi.....	73

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Karbon yapıları.....	5
Şekil 2.2 : İki boyutlu grafit yapısı üzerinde kiral vektör, birim hücre vektörü ve katlanarak nanotüpün birim hücresini oluşturan grafen parçası	10
Şekil 2.3 : Karbon nanotüplerin genel yapısı ve iletkenlik özellikleri.....	10
Şekil 2.4 : Karbon nanotüp yapıları.....	11
Şekil 2.5 : Tek duvarlı karbon nanotüpler (A) TDKNT'lerin TEM görüntüsü, (B) TDKNT'lerin şematik yapısı, (C) TDKNT demetleri	12
Şekil 2.6: Çok duvarlı karbon nanotüp.(A) yanal TEM görüntüsü, (B) yüksek çözünürlüklü yanal TEM görüntüsü, (C) TEM ön kesit görüntüsü,(D) ÇDKNT'nin şematik yapısı.....	13
Şekil 2.7: Grafit tabakaların nasıl yuvarlandığına bağlı olarak karbon nanotüplerin olası yapıları (a) armchair yapısı (b) zigzag yapısı (c) chiral yapı.....	14
Şekil 3.1 : Karbon nanotüplerin büyüme mekanizması.....	24
Şekil 3.2 : Lazer buharlaştırma düzeneğinin şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.3 : Tepkime sırasında gerçekleşen olaylar.....	31
Şekil 3.4 : Sınır tabaka.....	32
Şekil 3.5 : Yatay bir borudaki hız değişimi.....	32
Şekil 3.6 : Yatay bir borudaki sıcaklık değişimi.....	32
Şekil 3.7 : Yatay bir boruda reaktant derişim değişimi.....	33
Şekil 3.8 : Hız kısıtlayıcı basamağın yüzey tepkimesi olması durumu.....	33
Şekil 3.9 : Hız kısıtlayıcı basamağın kütle aktarımı olması durumu.....	34
Şekil 3.10: Buhar faz büyümesi deney düzeneği.....	34
Şekil 3.11: Isıl KBB sistemi	35
Şekil 3.12: PEKBB sistemi.....	35
Şekil 3.13: Isıl KBB ve PDAKBB ile üretilen KNT numuneleri.....	36
Şekil 3.14: SDAKBB yöntemiyle üretilmiş 7 mm x 7 mm bir silikon taban malzeme üzerindeki KNT numunesi.....	36
Şekil 3.15: Kobalt molibden katalizörü sistemi.....	37
Şekil 3.16: HiPCO sistemi.....	37
Şekil 3.17: Farklı dalga boyunda lazer ışını ile RBM ve G-band görünümü.....	41
Şekil 3.18: Karbon nanotüp TEM görüntüleri.....	43
Şekil 3.19: Karbon nanotüp HRTEM görüntüleri.....	43
Şekil 3.20: Bragg yansıması.....	44
Şekil 3.21: X ışını difraktometre.....	45
Şekil 5.1 : Karbon nanotüp üretimaşamaları.....	52
Şekil 5.2 : TEM cihazı.....	54
Şekil 5.3 : Raman spektroskopisi.....	55
Şekil 5.4 : TGA sistemi.....	55
Şekil 6.1 : ÇDKNT TEM görüntüleri.....	58
Şekil 6.2 : ÇDKNT Raman spektrumları.....	60

Şekil 6.3 : ÇDKNT numunesinin TG v DTG eğrileri.....	61
Şekil 6.4 : Kalsinasyon sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi (%10 H ₂ derişimi için)	64
Şekil 6.5 : Kalsinasyon sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi (%20 H ₂ derişimi için)	64
Şekil 6.6 : Kalsinasyon sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi (%50 H ₂ derişimi için)	65
Şekil 6.7 : Kalsinasyon sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi (%100 H ₂ derişimi için)	65
Şekil 6.8 : Kalsinasyon süresinin karbon verimliliğine etkisi (%10 H ₂ derişimi için)	66
Şekil 6.9 : Kalsinasyon süresinin karbon verimliliğine etkisi (%20 H ₂ derişimi için)	67
Şekil 6.10 : Kalsinasyon süresinin karbon verimliliğine etkisi (%50 H ₂ derişimi için)	67
Şekil 6.11 : Kalsinasyon süresinin karbon verimliliğine etkisi (%100 H ₂ derişimi için)	68
Şekil 6.12 : Hidrojen derişiminin karbon verimliliğine etkisi (15 dak kalsinasyon süresi için).....	69
Şekil 6.13 : Hidrojen derişiminin karbon verimliliğine etkisi (30 dak kalsinasyon süresi için).....	69
Şekil 6.14 : KNT üretiminde hidrojen derişiminin karbon verimliliğine etkisi.....	71
Şekil 6.15 : X-ışını kırınım eğrisi.....	72

H₂ REDÜKSİYONUNUN KARBON NANOTÜP SENTEZİNDE ETKİSİ

ÖZET

Yüksek mekanik, elektrik, termal ve kimyasal özelliklere sahip karbon nanotüpler (KNT) birçok farklı potansiyel uygulamalar için umut verici malzemeler olarak kabul edilir. Kimyasal buhar birikimi (KBB) yöntemi, KNT sentezinde özellikle seri üretim için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Karbon kaynağı, katalizör, destek malzeme (substrat), sentez sıcaklığı ve süresi, katalizör kalsinasyon sıcaklığı ve süresi ile H₂ redüksiyonu karbon nanotüp yapısını, morfolojisini ve karbon verimliliğini etkileyen önemli parametrelerdir.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneylerde karbon nanotüp sentezi Fe(NO₃)₃•MgO katalizörü ile asetilen gazı kullanılarak akışkan yatak kimyasal buhar birikimi yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Deneyler, katalizör kalsinasyonu ve KNT sentezi olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Katalizör kalsinasyonu 400 ve 550°C olarak iki farklı sıcaklıkta, 15 ve 30 dak olarak iki farklı süre ile %10, %20, %50 ve %100 olarak beş farklı hidrojen derişimi (hacimce) seçilerek yapılmıştır. KNT sentezi aşaması ise 550°C sıcaklık ve 30dak sürede farklı hidrojen derişimlerinde (%5, %20 ve %50) gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu TEM, Raman Spektroskopisi, TGA ve XRD cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiş ve karbon verimleri hesaplanmıştır. Katalizör kalsinasyonunda ve KNT sentezinde H₂ redüksiyonun karbon verimliliğine ve KNT yapısına etkileri araştırılmıştır.

INVESTIGATION OF THE HYDROGEN REDUCTION EFFECT ON CARBON NANOTUBE SYNTHESIS

SUMMARY

Carbon nanotubes (CNTs) with their high mechanical, electrical, thermal and chemical properties are regarded as promising materials for many different potential applications. Chemical vapor deposition (CVD) is a common method for CNT synthesis especially for mass production. Carbon source, catalyst, support material (substrate), synthesis temperature, synthesis time, calcination temperature, calcination time and H_2 reduction are important parameters that affect CNTs structure, morphology and carbon yield.

Within the scope of the thesis study experiments the synthesis of carbon nanotube using $Fe(NO_3)_3 \cdot MgO$ catalyst and acetylene is carried out according to the fluidized bed chemical vapor deposition method. The experiments were performed in two stages, including the catalyst calcination and CNT synthesis. The catalyst calcinations were carried out at two different calcination temperatures of 400 and 550°C, two different calcination times of 15 and 30 min and four different hydrogen concentrations of 10%, 20%, 50% and 100% (by volume). CNT synthesis was performed at 550°C synthesis temperature for 30 min in different hydrogen concentrations (5%, 20% and 50%).

The characterization of synthesized materials were carried out by using thermal gravimetric analysis (TGA), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy and X-ray diffraction devices and the carbon efficiencies were calculated. Effects of H_2 reduction on carbon efficiency and CNT structures of catalyst calcination and CNT synthesis were investigated.

1. GİRİŞ

Kaliforniya'daki Foresight Enstitüsü başkanı Dr. Eric Drexler, Massachusetts Teknoloji Enstitüsü'ndeki eğitimi sırasında, biyolojik sistemlerden esinlenerek molekül makinelere yapılabileceğini önermiş ve nanoteknoloji kelimesini ilk kez ortaya çıkarmıştır. Nanometre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir. Nano, yunanca da "küçük" anlamına gelmektedir. Nano biriminin daha iyi anlaşılabilmesi için şöyle bir örnek verebiliriz. Bir saç teli yaklaşık 80 bin nanometre genişliğindedir. Nanoteknoloji; maddenin nanometre ölçeğinde yani atomsal, moleküler ve supramoleküler yapılar düzeyinde denetlenmesi yoluyla yeni malzeme, cihaz ve sistemlerin tasarlanmasını ve üretilmesini konu alan bir teknoloji dalıdır. Maddeleri moleküler ya da nanometre düzeyinde ele alan bir mühendislik bilimi olan nanoteknoloji, daha güçlü ve daha hafif elektronik materyallerin kullanıldığı yeni bir çağ vaat ederek bilim adamlarının son yıllarda umutlarını arttırmaya devam etmektedir. Bilim insanları ve mühendisleri her gün daha küçük boyutlara inmeye, daha az yer kaplayan, daha az enerji harcayarak daha hızlı çalışabilen aygıtlar yapmaya zorlanmıştır.

Bir aygıtta kullanılan malzemenin boyutu küçüldükçe, çalışma hızı da artar ve o malzemenin yeni fiziksel özellikleri ortaya çıkar. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken, malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girip, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale gelmektedir. Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayıları 100'ler düzeyine inince, atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken olmaktadır. Örneğin; yarı iletken olarak bilinen ve çağımızın en önemli malzemesi olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaşırken tel iletken bir karakter sergilemektedir.

Nanoteknolojinin amaçları kısaca aşağıdaki gibi verilebilir:

- Nanometre ölçekli yapıların analizi,
- Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,

- Nanometre ölçekli yapıların imalatı,
- Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
- Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,
- Uygun yöntemler bulunarak nanoskopik ve makroskopik dünya arasındaki bağın kurulması.

1960'lı yıllarda dikkatleri üzerine çeken nanoteknoloji, 1991 yılında Lijima tarafından karbon nanotüplerin (KNT) keşfi ile yeni bir alan kazanmış oldu. Karbon nanotüplerin değişik elektronik aygıtlarda kullanılabilmesi, eksenleri boyunca çelikten kat kat dirençli olması, radyal yönde yüksek elastik özelliklere sahip olmaları bu malzemeyi birçok alanda kullanılabilir hale getirmiştir. Karbon nanotüpler genel olarak; ark buharlaştırma, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar birikimi olmak üzere 3 ana teknikle üretilmektedir. Bilim adamları karbon nanotüplerin büyük ölçeklerde en ekonomik yolla üretilmesi için araştırmalarına devam etmektedir. Ark buharlaştırma yönteminde; katalizörlü veya katalizörsüz iki karbon elektrotu arasındaki ark buharlaştırılması ile karbon nanotüpler oluşmaktadır.

Lazer yönteminde; yüksek güçteki dalgalar metan ve karbon monoksit gibi gazları içeren karbon hacmine etki etmektedir. Bu etki anında; ark buharlaştırma yönteminde büyük miktarlarda olmasına rağmen, lazer metodunda ise küçük miktarda temiz nanotüp üretilmektedir. Kimyasal buhar birikimi yöntemi ile karbon nanotüp üretimi, geçiş metali veya bu metallerin bir bileşiğini katalizör olarak kullanarak, karbon kaynağının (genellikle hidrokarbon yada karbonmonoksit) 600-1500°C sıcaklık aralığında kimyasal dekompozisyonu ile ayrılan karbonun katalizör üzerinde birikerek KNT ve farklı formlarda kimyasal yapılar meydana getirmesi olarak açıklanabilir.

Bu yöntem kolay ölçeklendirilebildiği için ticari üretimi desteklemektedir. Karbon nanotüpler hangi yöntemle üretilirse üretilsin, çok duvarlı nanotüpleri büyütme için katalizör gerekmezken, tek duvarlı karbon nanotüpler ancak katalizör ile büyütülebilir. Üretim (sentez) yöntemleri kullanıma bağlı olarak değişebildiği gibi, üretimdeki önemli hususlar üretilen malzeme miktarı ve içerdiği safsızlık miktarı olmaktadır. Nanotüplerin üretimi sonrası içerdikleri safsızlıkların giderilmesi

nanotüp kalitesini artırmakta ve böylelikle uygulamalarda nanotüplerin sahip oldukları özellikleri tam anlamıyla göstermelerini sağlamaktadır. Günümüzde saflık derecesine ve özelliklerine göre çeşitli fiyatlardan satılan karbon nanotüplerin, yarıiletken tek duvarlı nanotüpler (TDKNT) için 150\$/mg, metalik TDKNT'ler için 200\$/mg ve yüksek saflıkta TDKNT'ler için 300\$/25mg olarak belirlenen fiyatları bulunmaktadır.

Ülkemizde karbon nano malzeme üretimi ve kullanımı konusunda bilgi birikimi olmasına rağmen çok büyük bir altyapı açığı bulunmaktadır. Bu konuyla ilgili olarak malzeme üretimi ve geliştirilmesi, hidrojen depolama konusunda ve diğer alanlarda kullanılması, konuyla ilgili yetişmiş insan gücünün artırılması gibi temel problemlerin bir an önce çözülmesi, dünya bilim ve teknolojisiyle yarışabilmenin vazgeçilmez bir unsurudur. Bu tezin amacı, İTÜ Enerji Enstitüsü kapsamında bulunan Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarında karbon nanotüplerin kimyasal buhar birikimi yöntemi ile üretilmesi sırasında, nanotüp verimine hidrojenin redükleyici etkisinin belirlenmesidir. Tez kapsamında; akışkan yatak kimyasal buhar birikimi yöntemi ile karbon kaynağı olarak asetilen, redükleyici ortam olarak hidrojen ve MgO destek malzemesi üzerine eklenmiş Fe_2O_3 katalizör kullanılarak karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan katalizörün kalsinasyonunda ve üretim sırasında, karbon nanotüp verimi ve elde edilen karbon nanotüp yapısına hidrojenin redükleyici etkileri incelenmiştir.

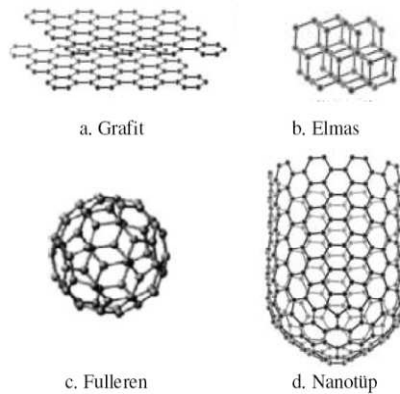
2. KARBON NANO YAPILARI

Nanoteknoloji çağının başlamasında en önemli rolü karbon nano yapılar oynar. Bu nano yapılarda karbon elementi önemli bir yere sahiptir. Canlıların temel taşı olan karbon, nano yapı hali ile nanoteknoloji çağını başlatmadan önce doğal olarak bulunduğu gibi laboratuvar şartlarında da üretilmiştir. Karbon sonlu boyutlarda nanometre seviyesinde sağlam yapılara da sahip olmasından dolayı ayrıcalıklı bir element olup, periyodik tablodaki elementler içinde sıfır boyuttan üç boyuta kadar izomerleri bulunan tek elementtir. Karbonun izomerlerine ait boyut ve bazı fiziksel özellikleri çizelge 2.1’de verilmiştir [55].

Çizelge 2.1 : Karbonun izomerlerine ait boyut ve bazı fiziksel özellikleri [65]

Boyut	0b	1b	2b	3b
İzomer	Fulleren	Nanotüp	Grafit	Elmas
Bağ şekli	sp^2	$sp^2(sp^1)$	sp^2	sp^3
Yoğunluk(g/cm^3)	1.72	1.2-2.0	2.26	3.515
Bağ uzunluğu(a^0)	1.40(c=c)	1.44(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)	Yalıtkan eg=5.47 ev

Karbona ait grafit, elmas, fulleren ve nanotüp yapıları şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 : Karbon yapıları [3].

Karbonun genel yapıları grafit, elmas, karbon nanofiberler, camı karbon siyah karbon, karbin, karbolitler, amorf karbon, sıvı karbon, fulleren (C60) ve karbon nanotüpleri şeklindedir. Grafit plakalar halindeki karbon atomları birbirleri ile sp^2 şeklinde bağlıdır. Grafit doğal olarak bulunabildiği gibi laboratuarda da üretilebilir. Elmas atomları birbirleri ile sp^3 şeklinde bağlanmış en iyi bilinen kristal yapısıdır. Doğal olarak bulunabildiği gibi laboratuvar şartlarında da üretilebilir. Sert bir yapıya sahip olmasından dolayı sık kullanım alanı bulunmaktadır. Karbon fiberler grafit özelliklerinde ve içi dolu silindir şeklinde ve farklı kesit yapılarında bulunan bu yapılarda yüksek mekanik dayanım özellikleri gösteren bir karbon türüdür. Camı karbon, polimerimsi ve/veya gözenekli yapıda olan ve hazırlanış şartlarına göre farklı özellikler gösterebilen sert özellikte bir malzemedir. Gözenekli yapıda yüzey alanı geniştir ve açık bağlı karbon atomlarının miktarı çoktur. Siyah karbon genellikle hidrokarbonlardan hidrojen çıkarılması ile elde edilen karbon topağı şeklindeki yapılardır. Endüstride bazı malzemelerin mekanik elektriksel ve optik özelliklerinin düzenlenmesi için geniş kullanım alanı bulmuştur.

Zincir veya polimer şeklindeki yapılardan oluşan karbin/karbolitler, genellikle hızlı soğutma işlemleri ile elde edilir ve kristal yapıda da oluşan karbinler sert bir yapıya sahiptir. Amorf karbon uzun mesafeli düzeni olmayan, bazen kısa mesafeli düzeni olan bir karbon yapısıdır. Amorf yapıda atomlar birbirleri ile (%90) sp^3 ve (%10) sp^2 şeklinde bağlanır. sıvı karbon; elmas, grafit veya başka bir yapıdan eritilerek elde edilen (4450 k), metal özelliği fazla olan bir malzemedir [7,23].

2.1 Karbon Nanotoplar

1985 yılında fullerenlerin keşfinden önce, karbon yapılarının sadece sp^2 hibritleşmesi halindeki grafit ve sp^3 hibritleşmesi halindeki elmas olmak üzere iki allotropu bulunduğu düşünülürdü. Ancak 1985 yılında Kroto, Curl ve Smalley küresel ag şeklindeki karbon yapılarının yeni bir ailesini keşfettiler. C60 olarak tanımlanan yapıda ana hekzagonal kafes 5 pentagon ile birleşerek yeterli eğriliği verip kapalı bir küre oluşturmaktadır. C60 molekülünün 1985 yılında grafitin buharlaştırılması deneyleri sonucu keşfedilmesi karbon biliminde ilerlemelerin başlangıcı oldu [39]. Bu keşfin ardından fulleren ailesinin farklı çapta ve şekillerdeki pek çok sayıda yeni üyeleri bulunmuştur. En önemli ve beklentilerin en büyük olduğu kesif karbon nanotüplerinin bulunmasıdır. Bu konudaki araştırmalar; 1990 yılında yüksek-güçlü

lazer tekniği yerine daha basit bir yöntemle, normal laboratuvar şartlarında yapılabilecek basit bir karbon arkı ile grafitin buharlaştırılması tekniği kullanılarak %90 C60 ve %10 C70 elde etmeleri sonucu hızlanmıştır. Grafitin buharlaştırılması sırasında oluşan top şeklindeki karbon yapılarının %75'i 60 atomlu toplar, %23'ü 70 atomlu toplar ve kalanını daha küçük ve büyük toplar oluşturmaktaydı. Yapısal özellikleri en iyi bilinen C60 karbon toplarında atomlar sp^2 şeklinde bağlanmış ve 12 adet beşgen ile 20 adet altıgen yüzden oluşan bir yapıdadır. Oluşturulan topların hepsinde çift sayıda karbon atomu bulunmakta, kararlı yapıda bulunan atomlar altıgen ve beşgen düzlemler oluşturarak ve sadece üç komsusu olacak şekilde bir araya gelerek kafes yapıyı oluşturmaktadır. Farklı büyüklüklerde olabilen karbon nano toplarında 20 atomdan 1000'e varan atom sayısına ulaşılabilir. Tek duvarlı olabildikleri gibi iç içe geçmiş soğan katmanlarına benzer bir yapı sergileyenleri ya da ikili gruplar (dimer) oluşturanları da vardır. Karbon nanotopları hem saf hem de topların içine yerleştirilen bir başka elementle endohedral, top atomlarının birisinin yerine başka bir atomla yer değiştirmiş veya katkılanmış olarak elde edilebilir. Yine toplardan oluşturulmuş kristal yapıda toplar arasına başka bir atomun yerleştirilmesi ile ekzohedral katkılandırma da mümkündür [7].

2.2 Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler, silindirlerden oluşan fulleren tipi yapılardır. Karbon nanotüplerin bilimsel macerası 1985'te 60 ya da daha fazla karbon atomunun birleştirilmesiyle oluşan futbol topu şeklindeki moleküllerin keşfiyle başlamıştır. Bu topların diğer atom veya moleküllerle yaptığı bileşiklere “fulleren” denir. Bu keşiften sonra birçok laboratuvar sıcak karbon buharını yoğunlaştırarak futbol topu şeklindeki molekülleri elde etmeye çalışmış; bu elde etme işleminden küçük değişikliklerle çeşitli şekil ve boyutlarda küreye benzer yapılar elde edilmiştir[37]. İlk tüp şeklindeki molekülleri 1991'de elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima fullerenlerin ark-buharlaşması sentezi sırasında katodda biriken malzemeyi araştırma sırasında bulunmuştur. Kısa bir süre sonra Thomas Ebbeson ve Pulickel Ajayan (Iijima'nın laboratuvarından) çeşitli ark-buharlaşması koşulları altında büyük miktarlarda nanotüp üretilebileceğini göstermiştir. Ama standart ark-buharlaşması metoduyla ancak çok katmanlı tüpler üretilebilmiştir. Sonraki araştırmalar sonucunda, grafit elektrotuna kobalt gibi bazı metallerin eklenmesi sonucunda tek katmanlı mükemmel tüpler elde edilmiştir.

1993’de tek katmanlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. 1996’da Rice Üniversitesi araştırma grubunun tek katmanlı nanotüp grupları oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmış oldu. Arzu edilen nanotüpler 1200°C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edildi. Daha sonra Montpellier üniversitesinden Catherine Journet, Patrick Bernier ve çalışma arkadaşlarının karbon ark-buharlaştırma metoduyla iyonlaşmış karbon plazmasından tek katmanlı nanotüp elde etmişlerdir. Çok katmanlı karbon nanotüplerin büyütülmesi için katalizör gerekmezken, tek katmanlı karbon nanotüpler ancak katalizör ile büyütülebilir.

Karbon nanotüpler tesadüfen keşfedilmiş olmasına rağmen dünyanın dört bir yanında yoğun bir şekilde karbon nanotüplerin özelliklerinin araştırılmasına yol açtı. Gerçekten de araştırmacılar karbon nanotüplerin nano ölçekte birçok fiziksel, kimyasal, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin olduğunu buldular.

Tüpler çeşitli uzunluklarda ve hatta mikron uzunluğunda olabilmektedir. Bu küçük görünse bile çaplarının 10 bin katı kadar uzun bir yapıda oluşturulabilmektedir. Çok duvarlı karbon nanotüplerini (ÇDKNT) farklı katmanlar malzemeye metalik tüp kaplanması yarı iletkenlik veya tam tersi gibi farklı özellikler kazandırmaktadır. ÇDKNT’lerde büyük boyutları ve sıkışık nanotüp bileşiminden dolayı yapısal kusurlar görülebilir. Bu bozukluklar düşük gerilmelerde akma mukavemeti özelliklerini azaltır ve bozuk gerilmeler için çekirdeklenme siteleri gibi davranır. ÇDKNT’ler büyük yarıçaplarından dolayı tek duvarlı karbon nanotüplerine (TDKNT) oranla daha az eğilebilir. ÇDKNT’lerin en büyük ve tek avantajı dışarı kaynaklarda üretiminin ucuz olması ve sentez ekipmanlarının basitliğinden dolayı ulaşılabilirliğidir. Grafit gibi nanotüpler de karbonun birbirine bağlı 6 üyeli halkaları veya hegzagonlarından oluşur. Karbonun bu hegzagonalları nanotübün tüm yüzeyine yayılır ve etkileyici niteliklerinin kaynağıdır.

2.2.1 Karbon nanotüplerin kristal yapısı

Karbon nanotüplerin kristal yapısını tanımlamak için bazı terimler kullanılır. Bu terimler, birim hücreyi tanımlayan birim vektörlerle ifade edilen kiral vektör ve dönüşüm vektörüdür. Bu nedenle nanotüp yapıları kısaca (n,m) nanotüp olarak anlatılır [49,57]. Şekil 2.2’de bir karbon nanotübün iki boyutlu grafit tabakasından nasıl oluşturulabileceği gösterilmiştir. Bu şekilde $\vec{OB}$ vektörü yönü nanotüp

ekseninin yönüdür ve $\vec{OA}$ vektörü bir karbon nanotüpün $\vec{C}_k$ kiral vektörünü tanımlar. $\vec{C}_k$ kiral vektörü altıgen örgünün $\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right)$ ve $\vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2}\right)$ gerçel birim vektörleriyle ifade edilir.

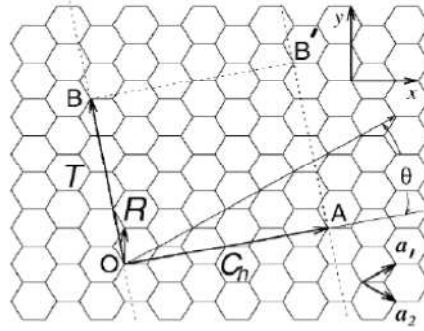
$$\vec{C}_k = n_{a1} + m_{a2} \equiv (n, m) \quad (n, m \text{ tamsayı, } 0 \leq |m| \leq n) \quad (2.1)$$

Öteleme vektörü $\vec{T}$, bir boyutlu birim hücrede tanımlanır ve nanotüp eksenine paralel olan kiral vektörün (ch) normalidir. Öteleme vektörü $\vec{t}$, iki boyutlu grafen tabakanın ilk örgü noktasına karşı gelir ve şekil 2.2'deki $\vec{OB}$ vektörüdür. $\vec{R}$ simetri vektörü, $\vec{C}_h$ kiral vektör yönünde en küçük bileşene sahip olan örgü noktası vektörü olarak tanımlanır. Fiziksel açıdan, $\vec{R}$ vektörü $\vec{T}$ doğrultusunda bir τ ötelemesi ile nanotüp eksenini etrafında ψ açılık dönmenin birleşimini kapsar ve bir kiral nanotüpün Temel uzay grup simetri işlemini gösterir.

Yapısına göre 3 tip karbon nanotüp vardır: “zig-zag”, “koltuk” ve 2 boyutlu grafit plakanın nasıl rulo yapıldığına bağlı olan “kiral”. Zigzag nanotüpler (n,0) formunda kiral vektörlere sahip olup bu yüzden örgü yapı hücreleri nanotüp eksenine diktir. Koltuk nanotüpler kiral vektörlere (n,n) sahiptir ve bağlar nanotüp eksenine dik biçimde uzanır. 0 ile 30° arasında kiral açılara sahip tüm diğer nanotüpler kiral nanotüpler olarak adlandırılır [55,7, 23]. Farklı tipteki karbon nanotüpler farklı n ve m değerlerine sahiptir (çizelge 2.2) [55, 7, 23].

Çizelge 2.2: TDKNT türleri [6,42,13].

TDKNT türü	Kiral açısı	(n,m)	Yapı
Koltuk	$\Theta=30^\circ$	N=m	Trans-
Zigzag	$\Theta=0^\circ$	M=0	Cis-
Kiral	$0^\circ < \Theta < 30^\circ$	$N \neq m$ m=0	ve Trans- ve cis-

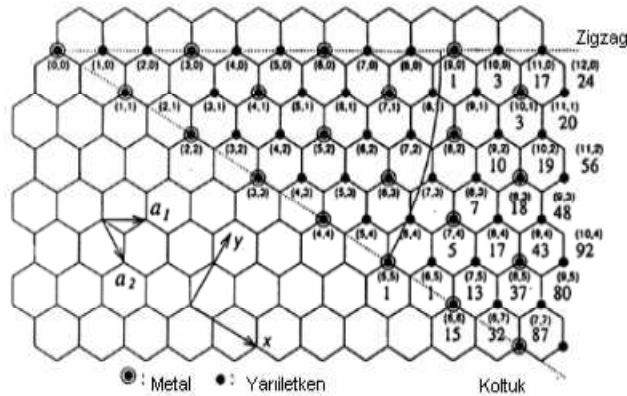


Şekil 2.2: İki boyutlu grafit yapısı üzerinde kiral vektör, birim hücre vektörü ve katlanarak nanotüpün birim hücrelerini oluşturan grafen parçası [24].

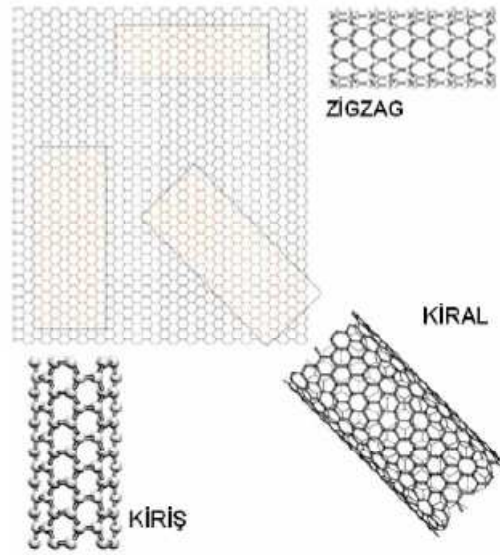
Genel olarak karbon nanotüplerin koltuk, zigzag ve kiral yapıları içeren tam sayı çiftleri (n,m) ile belirlenmiş olası vektörleri şekil 2.3’de verilmiştir. Etrafı çemberlenmiş noktalar metalik yapıyı, küçük noktalar ise yarı iletken yapıyı göstermektedir. Nanotüpün metalik olmasını belirleyen kiral vektördeki ilişki eşitlik (2.2) ile açıklanmıştır.

$$(n-m) / 3 = p \quad (2.2)$$

Eğer p sıfır ise; nanotüp metalik; eğer p bir tam sayı ise, pseudo metalik ve diğerleri için ise yarı iletkendir. Bu durum, doğada her üç olası tüpten birinin pseudo metalik ve n değerinin m’ye eşit olduğu her durumda metalik olduğunu göstermekte olup koltuk yapıdaki tüpler için geçerlidir. Şekil 2.4’de üç farklı nanotüp yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Karbon nanotüplerin genel yapısı ve iletkenlik özellikleri [23].



Şekil 2.4: Karbon nanotüp yapıları [63].

Çizelge 2.3’de karbon nanotüplerin karakteristik parametreleri listelenmiştir. L kiral vektörün çevresi, t bir boyutlu örgünün dönüşüm tekrar mesafesi, n bir boyutlu nanotüpün birim hücresi başına altıgen sayısı, $\vec{R}$ simetri vektörü ve m tamsayıdır.

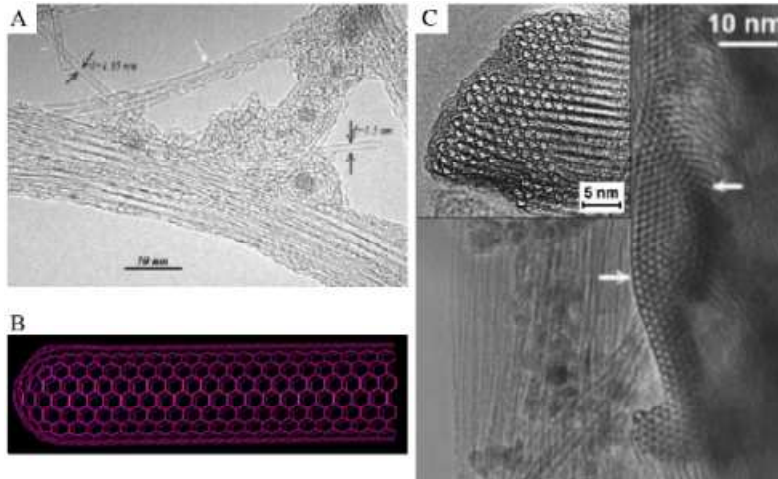
Çizelge 2.3 : Çeşitli karbon nanotüpleri karakterize etme parametreleri [23,12].

Ch	D	Dr	Dt(a0)	L/a	T	T/a	N	R	M
(4,2)	2	2	4.15	$\sqrt{28}$	(4,-5)	$\sqrt{21}$	28	(1,-1)	6
(9,0)	9	9	7.05	9	(1,-2)	$\sqrt{3}$	18	(1,-1)	9
(7,4)	1	3	7.55	$\sqrt{93}$	(5,-6)	$\sqrt{31}$	62	(1,-1)	11
(10,10)	10	30	13.56	$\sqrt{300}$	(1,-1)	1	20	(1,0)	10
(n,n)	N	3 n	$\sqrt{3}na/\pi$	$\sqrt{3} n$	(1,-1)	1	2n	(1,0)	N
(n,0)	N	N	Na/π	N	(1,-2)	$\sqrt{3}$	2n	(1,-1)	N

2.2.2 Karbon nanotüp türleri

2.2.2.1 Tek duvarlı karbon nanotüpler

Tek duvarlı karbon nanotüpler her iki ucu kapatılmış grafit tüpleri şeklindedir ve 1-2 nm aralığında değişen, gauss dağılımı gösteren çap değerlerine sahiptir [12,48]. Ancak, zeolit gözenekleri içerisinde sentezlenmeleri ile 0.4 nm kadar küçük çaplı TDKNT'ler de üretilmiştir [63,64]. TDKNT'ler çoğu kez altıgen-paketlenmiş kristalli demetler halinde bulunurlar [11;14]. Bu demetler birbirlerine Van der Waals kuvvetleri ile tutunurlar [3] ve 100-500 TDKNT içerebilirler (şekil 2.5). Çok duvarlı tiplerine göre daha esnek özellik gösteren tek duvarlı karbon nanotüpler bükülebilir, düzleştirilebilir veya kırılmadan küçük daireler haline getirilebilir. Bağ yapıları zigzag ve koltuk olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır.

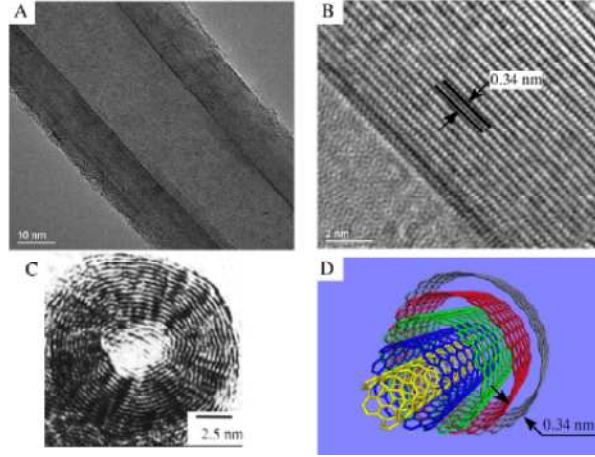


Şekil 2.5 : Tek duvarlı karbon nanotüpler (A) TDKNT'lerin TEM görüntüsü, (B) TDKNT'lerin şematik yapısı, (C) TDKNT demetleri.[20,17,63]

2.2.2.2 Çok duvarlı karbon nanotüpler

Çok duvarlı karbon nanotüpler farklı çaplardaki tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçmiş halidir ve tek duvarlı karbon nanotüplerden farklı özellikler gösterirler. ÇDKNT, ikiden fazla grafen çepere sahip nanotüplerdir (Şekil 2.6). ÇDKNT'lerin iç çapları 0.4 nm'ye kadar inebilmekle beraber 5 nm civarındadır [48,54]. Dış çapları ise yaklaşık 15 nm mertebesinde [24]. Kuramsal hesaplamalarla ÇDKNT'lerde duvarlar arası mesafenin 0.339 nm olacağı tespit edilmiştir [36]. XRD ve TEM analizlerinde ise grafen duvarların birbirlerine olan uzaklıkları 0.34-0.39 nm aralığında ölçülmüştür [3,36,13,61]. Bu değerler "turbostratik sınırın (0.344 nm)"

[25] ve grafitteki levhalar arası uzaklığın (0.335 nm) [32,13] üstünde bulunduğundan ÇDKNT'lerde komşu grafen duvarların, birbirleri ile kristalografik açıdan ilişkili olmadığı söylenebilir [36,61]. Ayrıca hesaplamalar ÇDKNT'lerde komşu duvarlar arası etkileşimlerin az olduğuna ve dolayısı ile duvarların birbirlerinden bağımsız dönme ve öteleme hareketleri yapabileceğine işaret etmektedir [61,41].



Şekil 2.6 : Çok duvarlı karbon nanotüp. (A) yanal TEM görüntüsü, (B) yüksek çözünürlüklü yanal TEM görüntüsü, (C) TEM ön kesit görüntüsü, (D) ÇDKNT'nin şematik yapısı [41,38]

ÇDKNT'lerin iç tüplerinin yaklaşık sıfır sürtünme ile dönmesi nano makinelerde olası kullanımı açısından ümit vaat etmektedir. ÇDKNT'ler TDKNT'lere göre daha az kusursuzluğa sahiptir. Deneysel olarak bulunduğu gibi mükemmel olmayan nanotüplerin bozuklukları; pentagon, heptagon, grafen örgüsünde sp^3 hibritlenmiş karbonların tüp gövdesinde olmakta ve bozukluklar ip yapısının dolaşmasına ve bükülmelere yol açmaktadır. Ek olarak şapkalar her zaman küresel olamamaktadır. ÇDKNT'lerde grafitteki temel düzlem boşluklarına (0.335 nm) çok yakın değerlerde sabit (0.34 nm) boşluk duvarlar arasını ayırmaktadır. ÇDKNT'ler nanometrenin 10'lu katları kadar çap ve 100'lü katları kadar uzunluğa sahiptirler. TDKNT'ler ise nanometrenin katları kadar çapa sahiptir.

2.2.3 Karbon nanotüplerin özellikleri

S. Iijima tarafından keşfedilen karbon nanotüpler; boyutları, şekilleri ve olağanüstü fiziksel özellikleriyle eşsiz büyük makro moleküllerdir. Karbon nanotüp yapısı silindir şekline yuvarlatılmış grafit levha şeklinde düşünülebilirler. Fiziksel özellikleri ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Nanotüplerin anlaşılmasını zor

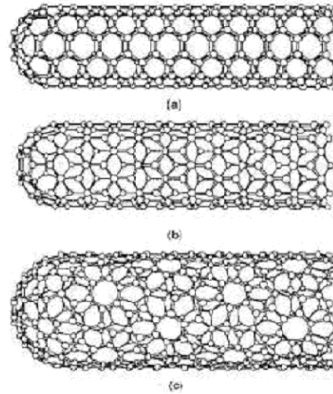
kılan etkenler; elektronik, termal ve nanotüplerin farklı çeşitlerine(çap, uzunluk veya bükülebilme özellikleri tarafından belirlenir) bağlı olarak değişebilen yapısal özellikleridir. Daha ilginç yapan bir başka özelliği ise, tek duvarlı karbon nanotüplerin (TDKNT) yanı sıra çok duvarlı karbon nanotüplerin (ÇDKNT) de bulunmasıdır.

Karbon nanotüplerin başlıca özellikleri şu şekilde sıralanmaktadır :

- Yüksek elektrik iletkenliği
- Çok yüksek gerilme kuvveti
- Bükülebilirlik – hasara uğramadan çok fazla bükülebilme
- Çok elastik, uzamada yaklaşık olarak %18 eksiklik
- Yüksek termal iletkenlik
- Düşük termal genleşme katsayısı
- İyi elektron emisyon etki alanı
- Yüksek uzunluk/çap oranı (uzunluk = ~ 1000 * çap)

2.2.3.1 Karbon nanotüplerin yapısal özellikleri

Yüksek çözünürlü mikroskopik teknikleriyle karbon nanotüplerin yapısı araştırılmış ve bu araştırmalar sonucunda nanotüplerin, kristal grafitlerden oluşan hekzagonal örgüdeki karbon atomlarının oluşturduğu silindirik yapılar olduğu tespit edilmiştir. Üç tip karbon nanotüp olabilir (Şekil 2.7): 1. “armchair”, 2. “zigzag” ve 3. “chiral” (iki boyutlu grafit levhanın rulo yapılmasına bağlı)



Şekil 2.7 : Grafit tabakaların nasıl yuvarlandığına bağlı olarak karbon nanotüpleri olası yapıları (a) armchair yapısı (b) zigzag yapısı (c) chiral yapı [23].

Değişik tip nanotüpler birim hücrelerine göre kolayca belirlenir, yani yapıyı belirleyen en küçük atom grubudur.

2.2.3.2 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri

Karbon nanotüplerin en önemli özelliklerinden biri de mekanik özellikleridir. Grafit ve karbon fiberler gibi, çok sağlamdırlar ve yüksek elastikiyet modülüne sahiptirler. Burkulabilir, düzleştirilebilir ve küçük daireler şeklinde kıvrılabilirler ya da çeşitli esnetmeler sonucunda kırılmadan kalabilirler. Özellikle, tek duvarlı karbon nanotüpler, çelikten daha katıdır ve fiziksel kuvvetlerden gelecek hasarlara karşı çok dirençlidirler. Baskı altında kolayca kırılan karbon fiberlerin aksine, kuvvet uygulandığında elastikiyet sağlayan tek yapıya sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle karbon nanotüplerin, yakın bir zamanda uzay teknolojisi uygulamalarında kullanılan karbon fiberlerin yerini alması beklenmektedir.

Karbon nanotüplerin çok daha esnek ve basınç altında kırılmaya dayanıklı olma özellikleri, tek başlarına ya da diğer özellikleri ile birleştirilerek kullanılabilmektedir. Örneğin, bu moleküllerin az miktarda plastiğe katılması ile plastiğin elektriksel olarak iletken olması sağlanmaktadır. İletken plastikler ise, otomotiv sektöründe elektriksel olarak yüklü boya imal etmekte kullanılmaktadır. Bu elektrostatik boya, sprey boya yöntemine göre daha fazla boya tasarrufu sağlamaktadır.

Bir nanotüpün ucunun sıkıştırılması bükülmesine neden olur, fakat uca zarar vermez. Kuvvet kaldırıldığında, uç orijinal haline geri döner. Bu özellik, karbon nanotüpleri, araştırma-tarama mikroskobu probu için çok kullanışlı bir duruma getirmektedir.

Mekanik özellikler, nanotüplerin yapısına bağlı olarak değişim göstermektedir. Çizelge 2,4'de özet halinde verilmiş mekanik özellikler incelendiğinde durum çok daha iyi anlaşılmaktadır. Görüldüğü gibi nanotüplerin mekanik özellikleri dayanıklılığı ile bilinen çelikten çok daha yüksektir. Hatta kurşungeçirmez malzeme imalatında yaygınca kullanılan kevlar® liflerinin mekanik özellikler bile KNT ile kıyaslanamayacak derecede düşüktür.

Çizelge 2.4 : KNT'lerin mekanik özellikleri ve bilinen bazı malzemelerle karşılaştırılması [3,10,60].

Malzeme	Young modülü (tpa)	Çekme mukavemeti (GPa)	Kopma uzaması (%)
TDKNT	~1 (1-5 aralığı)	13-53 ^d	-
Koltuk TDKNT	0.94 ^k	126.2 ^k	23.1
Zigzag TDKNT	0.94 ^k	94.5 ^k	15.6-17.5
Kiral TDKNT	0.92	-	-
ÇDKNT	0.8-0.9 ^d	150	-
Paslanmaz çelik	~0.2	~0.65-1	15-50
Kevlar®	~0.15	~3.5	~2
Kevlar® ^k	0.25	29.6	-

d: deneysel veriler

k: kuramsal tahmin

Young modülünün bilinmesi, çeşitli uygulamalarda malzemenin yapı elemanı olarak kullanılması için ilk adımdır. Young modülü, doğrudan katının yapısına bağıntılıdır ve bundan dolayı katıyı oluşturan atomların kimyasal örgüsüne bağlılık göstermektedir. Malzemeye kuvvet uygulandığında şekli değişebilir, kuvvet kaldırıldığında ise, tekrar eski haline dönebilir. Bu durum, malzemenin esnekliğine bağlıdır. Şekil değişikliğinden dolayı oluşan iç kuvvet, malzemeye uygulanan dış kuvveti dengeler. Malzemeye etki eden dış kuvvet (f) ile etki ettiği yüzey (a) oranına “zor”; malzemenin boyu δl kadar uzamışsa $\delta l/l$ oranına “zorlanma” denir. Zor/zorlanma oranı young modülünü ($e=(f/a)/(\delta l/l)$) verir. Zayıf Van der Waals bağlarından (tipik olarak 0.1ev) dolayı moleküler katılar düşük young modülüne sahiptirler (genellikle 10GPa). Oysa grafit, elmas, sic, bn gibi kovalent bağlı olan malzemeler, yüksek young modülüne sahiptir (100GPa’dan yüksek) (çizelge 2.5). Kristalin örgü parametresinin küçük değişimleri, onun esneklik katsayısında büyük

değişimlere neden olabilir. Karbon nanotüplerin young modülü, sp^2 bağ kuvvetine bağlıdır ve yarıçapı çok küçük olmadığı ve c-c bağların önemli şekilde bozulmadığı durumlarda grafen katmanıninkine eşittir [58].

Çizelge 2.5 : Bazı malzemelerin elastik modülleri [53].

Malzeme	Elastik modül (Gpa)
Elmas	1000
Silikon	107
Demir	196
Düşük alaşımlı çelik	200-207
Naylon	3-3.4
Silikon karbür (sic)	450
Karbon nanotüpler	1000(TDKNT)-1250(ÇDKNT)

2.2.3.3 Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri

Tek bir grafit levhası yarı metaldir. Bu sahip olduğu elektriksel özellikleri nedeniyle yarıiletken ile metal arasında bir düzeyde yer aldığı anlamına gelmektedir. Grafit levha yuvarlanarak nanotüp oluşturulduğunda; daire çevresinde yalnızca karbon atomları sıralanmaz, aynı zamanda elektronların kuantum mekaniksel dalga fonksiyonları da uyumlu olarak düzenlenir. Radyal doğrultularda, elektronlar inceltilmiş tek katmanlı grafit düzlem tarafından sınırlandırılmıştır. Nanotübün daire çevresinde periyodik sınır şartları ortaya çıkmaktadır. Örneğin eğer bir nanotüp daire çevresinde 10 hekzagon bulunduruyorsa, 11. hekzagonal 1. ile çakışmaktadır. Silindir etrafında 2π 'lik faz farkı ile karşılaşılır. Kuantum sınırlarından dolayı elektronlar sadece nanotüp eksen boyunca etkili olmaktadır, böylece dalga vektörleri de bu doğrultuda belirlenmektedir. Bu basit düşünce tek boyutlu bandın dağınım bağıntısını hesaplamakta kullanılır. Dağınım bağıntısı hesapları küçük çaplı nanotüplerin $1/3$ ' ünün metalik, geri kalanların ise çaplarına ve kiral açılarına bağlı olarak yarıiletken olduğunu göstermiştir. Buna göre, nanotübün elektronik davranışı şöylece belirlenir, herhangi bir (n,m) TDKNT için [24,47]:

- $n = m$ ise nanotüp metaliktir. Yani tüm koltuk nanotüpler metalik olacaktır.
- $n-m = 3k$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ ise "dar-aralıklı" yarıiletkendir. Bununla birlikte, verilen geometrideki nanotüpler pratik açıdan oda sıcaklığında metaliktirler.

• $n - m = 3k \pm 1$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ ise "geniş-aralıklı", yani basit manası ile, gerçek yarıiletkenidir.

Elektriksel özelliklerin nanotüpün çapına ve kiraline kuvvetli biçimde bağlı olması nedeniyle teorik tahminlerin doğruluğunu test etmek için yapılan deneyler güçlükle gerçekleştirilmiştir. Yapılar üstünde elektronik ve optik nano ölçekte ölçümler yapmanın zorluklarının yanı sıra, nanotüpün simetrisi ile ilgili bilgilerin (n ve m değerleri) tahminini yapmakta oldukça önemlidir.

2.2.3.4 Karbon nanotüplerin termal özellikleri

Karbon nanotüpler, yalnızca elektronik ve mekanik özellikleriyle değil, ısısal özellikleriyle de büyük ilgi çekmektedirler. Küçük boyutlarından dolayı, kuantum etkileri önemlidir ve düşük sıcaklık özgül ısı ve ısısal iletkenlik, fonon yapısının tek boyutlu kuantumlaşmasının kanıtıdır. Bir karbon nanotüpte, fonon sayısını saptamak için düşük sıcaklık özgül ısı ve yığın içinde tüplerin komsuları arası etkileşimi hesaba katılır. Nanotüplerin ısısal özellikleri hem kuramsal hem de deneysel olarak incelenmiştir. Kuramsal tahminlere göre, oda sıcaklığında ısısal iletkenlikleri grafit ve elmasınkinden büyüktür.

Metalik TDKNT, fermi düzeyi yakınındaki durumların akım yoğunluğu ile tek boyutlu metaldir. Düşük sıcaklıklarda, sıcaklıkta doğrusal olan elektronik ısı ısılaşına sahip olacaktır. ÇDKNT'lerde radyal ısısal iletkenliğin grafitin ısısal iletkenliğinden de düşük olacağı tahmin edilmektedir. Grafitin ısısal iletkenliği, katmanları arası zayıf Van der Waals etkileşiminden dolayı düşüktür. ÇDKNT'lerde iç içe geçen nanotüplerdeki ayrılma, grafitteki düzlemler arası ayrılmaya benzer ve ayrıca iç içe geçen tüpler arasındaki kuvvet yalnızca Van der Waals kuvvetidir.

Karbon nanotüplerin ısısal genleşmesi, karbon tellerden temel olarak farklı ve grafit kadar iyi olacaktır. Kusursuz karbon nanotüpler için izotropik genleşme katsayısı avantajlı olabilir. Nanotüpler için çok düşük ısısal genleşme katsayısı tahmin edilmektedir.

Elmas ve grafitin yüksek ısısal iletkenliklerinden dolayı, nanotüplerin de yüksek ısısal iletkenlik gösterip göstermeyecekleri merak uyandırmıştır.

Bu özellik, TDKNT için kuramsal olarak, yığın tek duvarlı tüpler ve çok duvarlı tüpler için deneysel olarak gösterilmiştir.

Isısal iletkenlik, malzemenin yüksek sıcaklık bölgesinden, düşük sıcaklık bölgesine ısı taşıma yeteneğidir. Bu nicelik, en iyi şekilde

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (2.3)$$

ile gösterilebilir. Burada;

q: Birim alan başına birim zamanda ısı değişimi,

k: Isısal iletkenlik katsayısı,

$\frac{dT}{dx}$: Malzeme boyunca sıcaklık gradyenti.

Katılarda ısısal iletim, örgü titreşim dalgaları (fononlar) ve serbest elektron tarafından gerçekleştirilmektedir. Elmasın ısısal iletkenliği 1000-2600 W/mK ve grafitin ısısal iletkenliği 100°C’de 120 W/mK’dir. Hone ve arkadaşları tek bir TDKNT ipin ısısal iletkenliğinin oda sıcaklığında 1800-6000 W/mK olduğunu, elektriksel iletkenlikteki değişimleri kullanarak nümerik olarak hesaplamışlardır [29]. Che ve arkadaşları bu değeri 2980 W/mK olarak açıklamışlardır [9]. Berber ve arkadaşları da moleküler dinamik benzetimlerinden, ısısal iletkenliğe bağlı sıcaklık değerlerini bulmuşlardır. Oda sıcaklığında ısısal iletkenliği 6600 W/mK olarak hesaplamışlardır [35]. Isısal iletkenlik ölçümleri 200 W/mK’den 6000 W/mK’e geniş aralıkta değerler göstermiştir. Isısal iletkenlik çalışmaları oda sıcaklığında TDKNT ve ÇDKNT yığınlarının 1800 ve 6000 W/mK arasında değerler aldığını göstermiştir. Tek bir ÇDKNT için ısısal iletkenliğin 3000 W/mK üzerinde olduğu da yapılan çalışmalarda açıklanmıştır [35].

2.2.3.5 Karbon nanotüplerin kimyasal özellikleri

KNT kimyası, halen tam olarak anlaşılamamıştır. Sınırsız uygulama alanları ile dünyada devrim yaratan bu malzemelerin kimyası konusunda çok daha yoğun çalışmaların gerektiği de açıktır.

Nanotüplerin reaktifliği π orbitallerinin yönlenmesi ve kimyasal bağların geometrik piramitleşmesi ile belirlenir. TDKNT’lerdeki kimyasal bağların bir kısmı, tüp eksenine ne paralel ne de diktir. Bu sebeple π -orbitalleri düzgün yönlenemez. Π -orbitallerinde gözlenen bu olgu, reaktifliği belirleyen temel etmen olmakla beraber bağ piramitleşmesinin de katkısı vardır. Ancak, piramitleşme kuramı tek başına TDKNT’lerin kimyasal davranışını açıklamaktan çok uzaktadır. Buna karşın "bağ eğriselliği" yaklaşımı KNT’lerin reaktifliklerini açıklamada çok başarılıdır [44]. KNT ve fulleren gibi kapalı kafes yapılı karbon malzemelerdeki eğrisellik etkisi

"doğrultusal eğrisellik-Kd" kavramı ile tanımlanabilir [44]. Kd aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$K_D = \frac{1}{2} \sum_{i=a,b} (K_{i1} \sin^2 \theta_i + K_{i2} \cos^2 \theta_i) \quad (2.4)$$

K_d değeri her bir "i" atomu için tanımlanır (kd(i)) ve ortalaması km, eğriselliği tanımlamada kullanılabilir:

$$K_D = \frac{1}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} K_D(i) d\theta = \frac{1}{2} (K_1 + K_2) \quad (2.5)$$

Burada θ_i "eğik (oblique)" açısı; k_{i1} , k_{i2} , k_1 ve k_2 ise karbon atomlarının birincil eğrilikleridir. TDKNT'ler için yukarıdaki bağıntılar, R nanotüp yarıçapı olmak üzere,

$$K_D = \frac{\sin^2 \theta}{R} \quad K_M = \frac{1}{2R} \quad (2.6)$$

Şekline dönüşür [28]. Bu bağıntıların da açıkça gösterdiği gibi eğrisellik, dolayısı ile De hem π -orbitallerindeki dizilim sorunu hem de piramitleşme nanotüp yapısı ile ters orantılı olduğundan yapının KNT reaktifliği artar [5].

2.2.4 Karbon nanotüplerin kullanım alanları

Karbon nanotüplerin mekanik, elektriksel, termal vb. Özellikleri bazı nano/makro sistemlerin teknik karakteristiğini geliştirmede gelecek için anahtar faktör olarak düşünülmektedir. KNT'lerin üretimi, saflaştırılması ve karakterizasyonu uygun alanlarda kullanımları için ilk adımken, sonraki adımı kompozit üretimi ve diğer nano teknoloji sistemleri/cihazları için fonksiyonlaştırma oluşturmaktadır.

Son on yılda nano parçacıklar, nano katmanlı yapılar, elektrik – optik – mekanik nano cihazlar ve nano yapılı biyolojik malzemeler olmak üzere nano teknolojinin her alanında kayda değer ilerlemeler görülmüştür. Çelikten daha sert, plastik kadar esnek ve enerjiyi günümüze kadar keşfedilen tüm maddelerden daha iyi ileten karbon nanotüp adı verilen bu ürün endüstriyel bir devrim olarak görülmektedir. Nanotüpler polimerlerin yapısına girerek arabalardaki plastik parçaları güçlendirmekte ve normalde yalıtkan olan maddeleri iletken hale getirmektedir. Bilgisayar teknolojisinde işlemcileri ve bellekleri oluşturan transistörlerdeki silikonun yerini

nanotüplerin alması planlanmaktadır. Karbon, aynı zamanda farklı atomların anlık birleşmesine neden olan an Van der Waals kuvvetlerinin oluşmasında da kullanılır. Van der Waals kuvvetlerinin yeni bellek yongalarında (anlık hafıza çiplerinde) kullanılması düşünülmektedir. Böylece nanotüpler yeni bir alanda kullanılacaktır.

Nanoteknolojinin potansiyel kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir.

- Mikrosensorlerin, mikromakinaların, optoelektronik elemanların imalatı ve uygun şekilde bir araya getirilmesinde,
- Lazer yapımında,
- Manyetikleştirilmiş nano katmanları en ufak değişiklikleri fark edecek şekilde bir çip içine entegre edilip, trafik sensörü olarak uçak ve otomobilleri tanıma ve manyetik alanlarına bakarak tiplerini de belirleyebilmede,
- Medikal alanında: mikro cerrahide (göz, beyin vb.), diagnostik kitlerde, yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, mikro-organizmaların taşınmasında, kanserli hücrelerin tedavisinde,
- DNA modifikasyonunda,
- Kozmetik sanayide,
- Dokumada kullanılacak olan elektronik fiberler sayesinde, istenildiğinde renk değiştirebilen, vücudumuzu zararlı ışıklardan koruyan hatta özel polimerler sayesinde terin emilip vücudumuzun kuru kalmasını sağlayan, su tutmayan giysilerin üretiminde,
- Mikromakinalar sayesinde de bilgisayar teknolojisinde,
- Kapasitör, transistör ve foto diyot yapımında,
- Güneş pillerinde,
- İlaç endüstrisinde
- Yüksek çözünürlüğe sahip ölçü aletlerinin yapımında uygulama alanları bulunmaktadır.

3. KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ

3.1 Karbon Nanotüp Üretim Yöntemleri

Karbon nanotüpler genel olarak; ark buharlaştırma, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar birikimi olmak üzere 3 ana teknikle üretilmektedir. Bilim adamları karbon nanotüplerin büyük ölçeklerde en ekonomik yolla üretilmesi için araştırmalarına devam etmektedir.

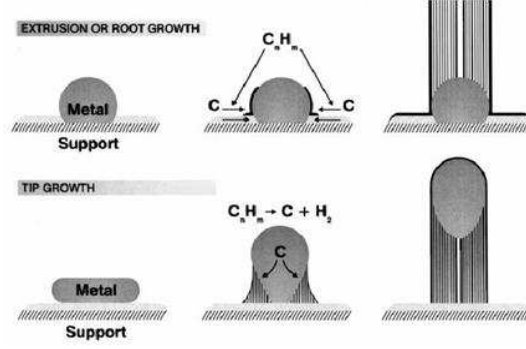
Ark buharlaştırma yönteminde; katalizörlü veya katalizörsüz iki karbon elektrotu arasındaki ark buharlaştırılması ile karbon nanotüpler oluşmaktadır.

Lazer yönteminde; yüksek güçteki dalgalar metan ve karbon monoksit gibi gazları içeren karbon hacmine etki etmektedir. Bu etki anında; ark buharlaştırma yönteminde büyük miktarlarda olmasına rağmen, lazer metodunda ise küçük miktarda temiz nanotüp üretilmektedir.

Kimyasal buhar birikimi yönteminde; ürün genel olarak çok duvarlı nanotüpleri ve düşük kalitede tek duvarlı nanotüpleri içermektedir. Bu metotta; büyük çapa sahip ve çok zor kontrol edilebilen tek duvarlı nanotüpler de üretilmektedir. Öte yandan; bu yöntem kolay ölçeklendirilebildiği için ticari üretimi desteklemektedir.

Karbon nanotüpler hangi yöntemle üretilirse üretilsin, çok duvarlı nanotüpleri büyütme için katalizör gerekmezken, tek duvarlı karbon nanotüpler ancak katalizör ile büyütülebilir. Ancak büyüme mekanizması hala tartışılan bir konudur ve karbon nanotüplerin oluşumu sırasında büyüme mekanizmasını açıklayan birçok teori vardır.

Teorilerden biri; metal katalizör taneciklerinin hareketli olduğunu, grafit ve diğer substratların üzerinde tutunduğunu söylemektedir. Bu teori; katalizör taneciklerinin küresel veya armut şeklinde olduğunu varsaymaktadır ve depolama yüzeyin sadece bir yarısında (armut tipinde daha az eğimli kısım) gerçekleşmektedir. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi; karbon, derişim farkı olduğu sürece difüze olmakta ve diğer yarıya geçmektedir. Katalizör taneciklerinin boyutuna göre, tek duvarlı veya çok duvarlı nanotüpler oluşmaktadır. Buharlaştırma yönetiminde, grafitte mevcut katalizör yoksa çok duvarlı nanotüp plazmada oluşan C_2 taneciklerinin üzerinde büyümektedir [59].



Şekil 3.1 : Karbon nanotüplerin büyüme mekanizması [59].

Karbon nanotüplerin üretimi sırasında çalışılan parametreler:

- Sıcaklık
- Basınç
- Gaz (inert ve inert olmayan)
- Üretim süresi
- Voltaj ve amper (üretim teçhizatı için sağlanan güç)
- Temel malzemeler (grafit)
- Katalizör (itriyum, nikel, kobalt vb.)

Her bir parametre karbon nanotüplerin türünü belirlemede esas oluşturmaktadır. Özellikle sıcaklık ve elektriksel parametreler karbon nanotüplerin oluşumunda gerekli enerjiyi sağlamada rol almaktadır. Farklı üretim tekniklerinin avantajlarından biri bu çok sayıdaki parametrenin karbon nanotüp formunun oluşumunu kontrol için optimum koşulları karakterize etmeyi mümkün kılmasıdır. Bu tekniklerin en önemli dezavantajı ise karbon nanotüplerin saf olmamasıdır ve diğer karbon fazları ile birlikte oluşmasından dolayı üretim sonrası saflaştırma gerektirmesidir.

Son yıllarda karbon nanotüplerin üretimi alanında, uygulamalardaki farklılıklara yönelik üretimi geliştirmek için önemli çalışmalar yapılmaktadır. Ama yine de bu alanda bazı engeller bulunmaktadır. Birinci olarak, yapısal açıdan düzgün nanotüplerin etkili üretimi hala eksiktir. İkinci olarak, nanotüplerde oluşan makroskopik hatalar zorluk oluşturmaktadır. Üçüncü olarak, nanofiber ve nanotel yapılarının üzerinde oluşan nanotüplerin kontrolüdür. Son olarak, mevcut üretim yöntemleri ile nanotüplerin kiralitesini kontrol edilebilmesinin zor bir iş olmasıdır.

Çizelge 3.1’de karbon nanotüp üretiminde kullanılan yöntemlerin kısaca özeti ve karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Karbon nanotüp üretiminde en çok kullanılan yöntemlerin özeti ve karşılaştırılması [32].

Metot	Ark buharlaştırma yöntemi	Kimyasal buhar birikimi yöntemi	Lazer buharlaştırma yöntemi
İlk uygulamalar	Ebbesen& Ajayan, Nec,Japonya, 1992	Endo,Schinshu Üniversitesi,Nagan, Japonya	Smalley,Rice, 1995.
Yöntem	İki grafit silindiri bir güç kaynağına bağlayıp onları birkaç milimetre aralıklarla yerleştirip, şalter açılır.100 amperle karbon buharlaşır ve sıcak bir plazma oluşur	Substrat fırına yerleştirilip 600°C ye ısıtılır ve yavaşça metan gibi karbon kaynaklı bir gaz ilave edilir.Gazın sıcaklığı arttığında, karbon atomları serbest kalır ve bunlar nanotüp formunda tekrar birleşir	Şiddetli lazer ile birlikte patlayıcı grafit, nanotüp formunda karbon gazı oluşturmak için lazeri elektrikten daha çok kullanılır. Yüksek miktarlarda TDKNT üretinceye kadar çok çeşitli koşullar denenir
Verim	%30-%90	%20-%100	%70 e kadar
Tek duvarlı nanotüpler	Çapı 0,6–1,4 nm olan kısa tüpler	Çapı 0,6–4,0 nm olan uzun tüpler	Her birinin çapı 1-2 nm olan uzun tüpler demeti
Çok duvarlı nanotüpler	İç çapı 1–3 nm ve dış çapı yaklaşık olarak 10nm olan tüpler	Çapı 10–240 nm olan uzun tüpler	Bu teknik, pahalı olması nedeniyle çok tercih edilmemektedir.
Olumlu yanlar	-TDKNT ve ÇDKNT lerin üretiminde katalizör kullanılmaz TDKNT’ler birkaç yapı kusuruna sahiptir -ÇDKNT’ler katalizörsüzdür -	-Endüstriyel üretime ölçeklendirmek kolaydır -Kolay proses -TDKNT’lerin çapları kontrol edilebilir -Yaklaşık olarak saf	-Çap kontrolüyle ve az kusurla TDKNT’ler üretilir -Reaksiyon ürünü neredeyse saftır.

	Pahalı değildir	ürün	
Olumsuz yanlar	-Tüpler rastgele boyut ve yapıdadır – Saflaştırma gerektirir.	-Nanotüpler genel olarak ÇDKNT’lerdir. -Kusurludur	-Lazer ve yüksek güç ihtiyacından dolayı pahalı bir tekniktir.

3.1.1 Ark buharlaştırma yöntemi

Ark buharlaştırma yöntemi, karbon nanotüplerin üretiminde kullanılan en basit ve en yaygın yöntemdir. Ark buharlaştırma yöntemi, ilk olarak C60 fullerenerin üretimi için kullanılmıştır. Bu yöntem ile, birçok bileşenden oluşan kompleks bir karışım oluşmakta ve daha sonra saflaştırma işlemi ile karbon nanotüplerin işlenmemiş üründeki mevcut katalizör metallerinden ve kurumlardan ayrılması sağlanmaktadır.

Ark buharlaştırma yönteminde, iki karbon elektrotu arasında 1 mm aralık bulunmakta ve bu boşluk düşük basınçta (50-700 mbar) helyum ve argon gibi inert gazları içermekte ve ark buharlaşması sonunda nanotüpler oluşmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalar ark yöntemiyle sıvı azot içinde nanotüp üretilebilmenin mümkün olduğunu göstermektedir. Sürücü güç olarak yaklaşık 20 V’luk potansiyel farkı ve 50-100 a direk akımla, iki elektrot arasında yüksek sıcaklık farkı yaratılmaktadır. Bu sayede, karbon elektrotlarından bir tanesi buharlaştırılmakta ve diğer karbonun elektrotu üzerinde küçük silindirik şekilli karbon tortusu birikmektedir. Yüksek oranlarda verim ile karbon nanotüp elde edilmesi; plazma arkın tekdüzeliğine ve karbon elektrotunun üzerinde biriken tortunun sıcaklığına bağlıdır.

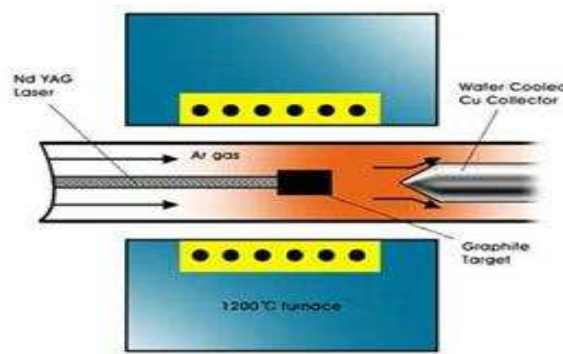
Yapılan ölçümler, helyum ve argonun inert gazlarının karışımına bağlı olarak üretilen nanotüplerin farklı çaplarda dağılım gözlemlendiğini göstermektedir. İnert karışımlar farklı difüzyon sabitlerine ve ısı iletkenliğe sahiptir. Bu özellikler karbon ve katalizör moleküllerinin difüze olma ve soğuma hızını etkilemektedir. Bu da, plazmadaki giderilme oranına bağlı olarak farklı boyutlardaki metal taneciklerinin üzerinde tek tabakalı boruların çekirdeklenmesine ve büyümesine neden olmaktadır ve karbon ve katalizör yoğunlukları nanotüplerin çap dağılımını etkilemektedir.

3.1.2 Lazer buharlaştırma yöntemi

1996 yılında çift duvarlı karbon nanotüp üretecek ve ağırlık olarak %70 saflık verimliliği sağlayan kesikli lazer buharlaştırma tekniği geliştirilmiştir. Lazer buharlaştırma yönteminde, 1200°C’deki bir fırında grafit kısmı buharlaştırmak için

ya kesikli ya da sürekli lazerler kullanılmaktadır. Bu iki tür lazer arasındaki ana fark, kesikli lazerin daha yüksek ışık şiddetine (12 kW/cm^2 'e kıyasla 100 kW/cm^2) dayanıyor olmasıdır. Fırın, basıncı 500 Torr'da tutmak için helyum ve argon gazlarıyla doldurulmaktadır. Buharlaşmış kısımlar soğutulduğunda, küçük karbon molekülleri ve atomlar daha büyük olasılıkla fullerenleri içeren büyük kümeler oluşturmak üzere hızlıca yoğunlaşmaktadır. Katalizörler yoğunlaşmaya başladıklarında ilk olarak yavaş ve karbon kümelerine tutunurlar. Başlangıçtaki kümelerden tüp biçiminde moleküller katalizör tanecikleri oldukça büyük olana kadar tek duvarlı karbon nanotüplerde büyürler. Fakat, karbon tabakasıyla kaplanmış taneciklerin daha fazla adsorbe etmemesi sonucu nanotüplerin büyümesinin durması da olasıdır. Bu koşullarda üretilmiş tek duvarlı nanotüpler birbirlerine Van der Waals kuvvetleriyle bağlıdır [32].

Lazer buharlaştırma yönteminde ardı ardına iki lazer uygulanmaktadır. İlk lazer buharlaştırmanın devamında bir ikincisi gerçekleştirilmektedir ve böylece buharlaştırmanın daha üniform olarak gerçekleşmesi sağlanmaktadır. Ardı ardına uygulanan başarılı iki lazer uygulaması, kurum olacak karbon tortusunun azalmasına da neden olmaktadır. İkinci lazer uygulaması, ilkenden çıkan daha büyük tanecikleri kırarak onları oluşmakta olan nanotüp yapısına eklemektedir. Bu yöntemle oluşan malzeme, çubuklardan oluşmuş bir döşeme gibi gözükmemekte, 10-20 nm çapında ve 100 um ile daha büyük uzunlukta olmaktadır. Her çubuk, çift duvarlı nanotüplerin yığınıdır ve bunlar ortak bir eksen üzerinde bulunmaktadır. Büyüme sıcaklığını değiştirerek, katalizör bileşimi, diğer proses parametreleri, ortalama nanotüp çapı ve boyut dağılımı değiştirilebilmektedir. Şekil 3.2'de lazer buharlaştırma yöntemi şematik olarak gösterilmiştir [39].



Şekil 3.2 : Lazer buharlaştırma düzeneğinin şematik gösterimi [39].

Lazer buharlaştırma yöntemi küçük miktarlarda yüksek kalitede karbon nanotüp elde etmek amacıyla kullanılan bir yöntemidir. Fakat dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, karbon kaynağını buharlaştırmayı içermektedir ve bu nedenle üretimi endüstriyel seviyeye nasıl bir yaklaşımla ölçeklendirileceği belirsizdir. İkinci dezavantaj ise buharlaştırma yöntemleri karbon nanotüpleri karmakarışık bir formda oluşturmaktadır. Bu durum istenmeyen karbon formlarıyla veya metal türleriyle karışmasına neden olmaktadır. Oluşan karbon nanotüplerin saflaştırılması ve işlenmesi pratik uygulamalar için zordur. Lazer buharlaştırma yöntemiyle üretilen nanotüplerin kalitesinin iyi olmasından dolayı, araştırmacılar bu yöntemi ölçeklendirmeye çalışmaktadır. Ölçeklendirme mümkündür, fakat lazer ve büyük miktarlarda güce ihtiyaç duyulmasından dolayı pahalıdır.

3.1.3 Kimyasal buhar birikimi (KBB) yöntemi ile KNT üretimi

Kimyasal buhar birikimi ile nanotüp üretimi bir karbon kaynağının gaz faza yerleştirilmesi ve plazma veya dirençli bir ısıtıcı bobinin enerjiyi gaz faza transfer etmek için enerji kaynağı olarak kullanılmasıyla yapılır. Genel olarak kullanılan karbon kaynakları; metan, karbon monoksit ve asetilen içermektedir. Enerji kaynağı, reaktif atomik karbon içindeki molekülü çatlatır. Bundan sonra karbon bir katalizörle (genellikle Co, Fe, Ni metalleri) ısıtılmış ve kaplanmış substrata difüze olmaktadır. Karbon nanotüpler gerekli parametrelerin sağlanması durumunda oluşmaktadır. Kusursuz düzen, kimyasal buhar birikimi yöntemiyle sağlanan nanometre ölçeğinde yapılan kontrolle sağlanabilir. Çapın kontrolü ile nanotüplerin büyüme hızı da kontrol altında tutulabilir.

Kimyasal buhar birikimi ile karbon nanotüp üretiminde, gerekli sıcaklık 650-900°C aralığında olmaktadır. Bu yöntemle ulaşılabilen verim ise %30 civarındadır. Son yıllarda, kimyasal buhar birikimi yöntemiyle karbon nanotüp üretimi için farklı teknikler geliştirilmiştir. Bunlar; plazma kimyasal buhar birikimi, ısı kimyasal buhar birikimi ile alkol katalizör kimyasal buhar birikimidir.

Kimyasal buhar birikimi yöntemiyle üretim, katalizör hazırlanması ve nanotüp üretim aşaması olarak iki adımdan oluşmaktadır. İlk aşamada katalizör hazırlanmaktadır. Genel olarak metali substrat üzerine püskürterek ve daha sonra katalizör taneciklerini çekirdeklere dönüştürmek için kimyasal olarak veya ısı

işlemlerle katalizör tanecik nükleasyonu gerçekleştirilmesiyle hazırlanmaktadır. Isıl işlem substrat üzerinde nanotüplerin büyüyeceği kümelerin oluşmasıyla sonlanır.

Katalizör hazırlama işlemi, katalizörün dispers edilmesi ve tepkimeye hazır hale getirilmesini kapsar. Katalizör hazırlama için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Heterojen bir yöntem olan sol-jel yönteminde, aktif bileşen, yüzey özelliklerini arttırıcı bileşiğe emdirilir. Yüzey özelliklerini arttırıcı bileşenin rolü, aktif bileşen yapısını kararlı hale getirerek daha sonra uygulanacak işlemlerde aktif bileşenin sinterlenmesini önlemektir. Genellikle silika ve alümina gibi indirgemesi zor olan oksitler yüzey özelliklerini arttırıcı olarak kullanılır. Demir/silika nanokompozit parçacıklarının eldesi için, tetraetoksisilan (yüzey özelliklerini arttırıcı bileşen) ve demir nitrat (aktif bileşen) sulu çözeltisi ile etanol karıştırılır. Karışım daha sonra jelleştirilir ve fazla suyun ve çözücünün uzaklaştırılması amacıyla kurutulur. Son olarak kalsinasyona tabi tutulur [25].

Bileşiklerin ortak indirgenmesi yönteminde, katalizörün nitratları ve metal oksit destek katısı örneğin, Co- ya da $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, üre ya da sitrik asit gibi organik bir bileşikle ve suyla karıştırılır. Karışımın ısıtılmasıyla, nitratlar indirgenerek katalizör karışımı elde edilir [25].

Emdirme yöntemi katalizör içeren bileşiğin (örneğin, demir oksalat) çözelti haline getirilmesi ve destek katısına çözeltinin yerleştirilmesini içerir. Bu yöntemle bileşik substrat üzerine yerleştirilir. Daha sonra çözücü buharlaştırılır ve katalizör kurutulur [25].

İyon değişimi-çöktürme yönteminde, katalizör bileşiği çözelti haline getirilerek zeolit üzerine yerleştirilir. Bu durumda, bileşiğin anyonu ile bir zeolit anyonunun değişimi söz konusudur. Böylece yeni bir katalizör bileşiği meydana gelir. Daha sonra malzeme kalsinasyona tabi tutularak ısıl parçalanma sağlanır ve metal oksit elde edilir [47] .

İyon adsorpsiyonu-çöktürme yönteminde, destek katısı katalizör bileşiği çözeltisine $(\text{Co}(\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ daldırılır. Destek katısının yüzeyinde bir asit-baz tepkimesi meydana gelir ve katalizör bileşiği çöker (kobalt asetat). Tepkime, hazırlanan metal katalizör çözeltisinin pH'ının değiştirilmesi ile kontrol edilebilir. Daha sonra malzeme kalsinasyona tabi tutularak, katalizör oksit formunda elde edilir [47]. Ters misel yönteminde, katyonik bir yüzey aktif madde organik bir çözücüde (örneğin,

toluen) çözülür. Çözeltiye öncelikle metal tuzu eklenir, daha sonra oksitlenmiş metali nötr halde elde etmek için indirgeyici bir etken madde (ajan) katılır. Böylece metal nanoparçacıkları içeren kolloidal bir dispersiyon elde edilmiş olur. Nanoparçacıklar saflaştırılır ve dispersiyon destek katışına yerleştirilerek oda sıcaklığında kurutulur [25].

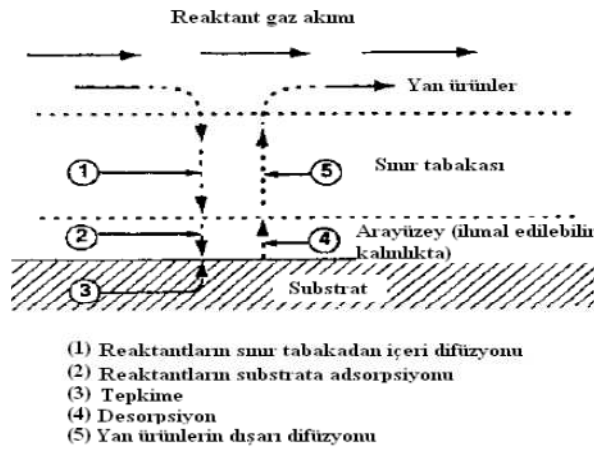
Metal karbonil bileşiğinin parçalanması ile nanoçekirdekleri şeklinde elde edilebilir. Yöntemde karbonil bileşiği eter çözeltisine eklenir ve nanoparçacıklarının topaklanmasını önleyici etken maddeler eklenir (örneğin, oktanoik asit). Çözelti metal bileşiğinin parçalanmasını sağlayabilecek bir sıcaklıkta (örneğin, 286°C) geri soğutucu altında kaynatılır [25] .

Bir araştırmada katalizör, sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu sebeple katalizörün tepkime için hazırlanması işleminin basamakları (kalsinasyon ve indirgeme) sadece soljel yöntemi için verilmiştir. Katalizörün tepkime için hazır hale getirilmesi, temel olarak, KNT'lerin üzerinde büyüyeceği metal parçacıklarının serbest halde elde edilmesini amaçlamaktadır. Bunun için, sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizör öncelikle kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Burada amaç, oluşan yapının mekanik özelliklerinin artırılmasıdır. Kalsinasyon işlemi çoğunlukla vakumda (10⁻³ Torr) ve 400-700°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Bu işlemden sonra metal atomlarına bağlanmış oksijen atomlarının uzaklaştırılması amacıyla bir taşıyıcı gaz ile hidrojen beslenir. Bu indirgeme işlemi genellikle 500-700°C sıcaklık ve 50-760 Torr basınç aralığında gerçekleştirilir. Katalizör tepkimeye hazır hale getirildikten sonra, KNT üretiminin gerçekleştirilmesi için inert bir taşıyıcı gaz akımı içinde karbon kaynağı (metan, etilen, asetilen, karbon monoksit vb.) beslemesi yapılır. Karbon kaynağı gazın parçalanması için tepkime 500-1200°C sıcaklıkta gerçekleştirilir. 50-760 Torr basınç aralığında çalışılabilir. Yaygın olarak kabul görmüş tepkime süresi birkaç dakika ile birkaç saat arasında değişmektedir. Belirli bir zaman sonra KNT oluşumu katalizörün deaktive olması sebebiyle son bulur. Bu aşamadan sonra karbon kaynağı gaz parçalanmaya devam eder ancak, çökeltme amorf karbon şeklinde meydana gelir. KBB yöntemi bahsedilen diğer temel yöntemler gibi kesikli bir yöntemdir. Katalizör üzerinde KNT oluşumunun tamamlanıp katalizörün deaktive olması ile tepkime sonlanır.

3.1.3.1 KBB yönteminin incelenmesi

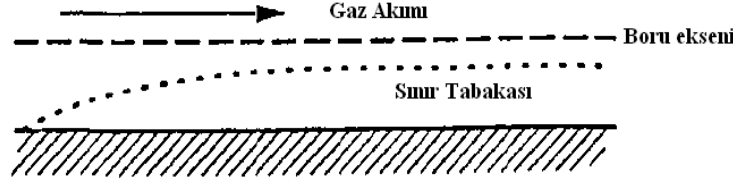
KBB yöntemi termodinamik, kimyasal kinetik ve akışkanlar mekaniği gibi temel ve uygulamalı bilimleri bir arada bulunduran bir yöntemdir. Bu yöntemin anlaşılabilmesi ve uygun üretimin yapılabilmesi için sistemin kinetik ve hidrodinamik olarak incelenmesi gerekmektedir. Bu bölümde KBB sisteminin hidrodinamik ve kinetik olarak incelenmesine ayrıca hız kısıtlayıcı basamaklara yer verilmiştir. KNT oluşumunun temel bir tepkimesi olmadığından kinetik analizlerin basit bir biçimde yapılması söz konusu değildir .

Kütle aktarım mekanizması KBB yönteminde reaktantların substrata nasıl ulaşacağını bilmesini sağlar. Akışkan, borulardan, vanalardan vb. geçtiğinden dolayı substrat ile temas etmeden, sıcaklığı ve basıncı değişmektedir. Ayrıca meydana gelen tepkime heterojendir (gaz fazdan doğrudan katı faza geçiş olmaktadır). Bazı durumlarda akışkanın substrata ulaşmasından önce tepkime gerçekleşmektedir. Bir KBB tepkimesinde meydana gelen olaylar Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



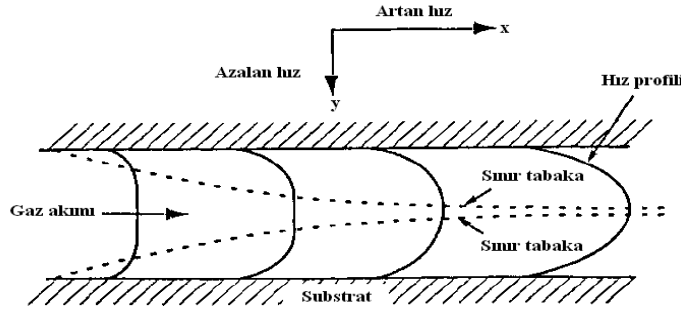
Şekil 3.3 : Tepkime sırasında gerçekleşen olaylar.

Borusal reaktör içinden akan gazın/gaz karışımının davranışı akışkanlar mekaniği ile belirlenir. Akışkan akımını Reynolds sayısı karakterize eder. KBB'nde akış çoğunlukla laminar olmakla beraber, bazı durumlarda konvektif gaz hareketinden dolayı bozulur, bazı durumlarda ise türbülent olabilir. Laminar akış söz konusu olduğunda, borunun cidarından akış sıfırdır. Sınır tabakası, akış hızının sıfır olduğu bölge ile, hızın yığın akışkanın hızına eşit olduğu bölge arasındaki tabakadır (Şekil 3.4).



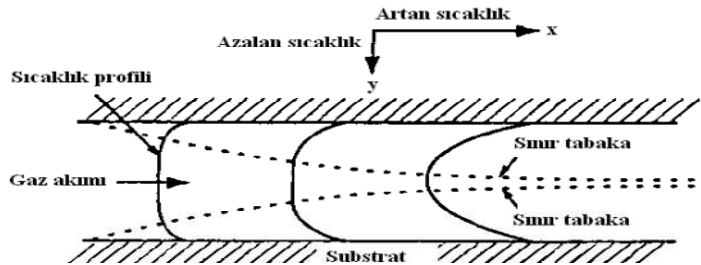
Şekil 3.4 : Sınır tabaka.

Sınır tabaka, borunun girişinden başlayarak akış kararlı hale gelene kadar kalınlığı artar. Sınır tabakasının dışında olan gaz moleküllerinin, substrat yüzeyine ulaşabilmeleri için bu tabakadan içeri difüzyonları gerekir. Şekil 3.5’de yatay bir boruda hızın değişimi gösterilmiştir.



Şekil 3.5 : Yatay bir borudaki hız değişimi.

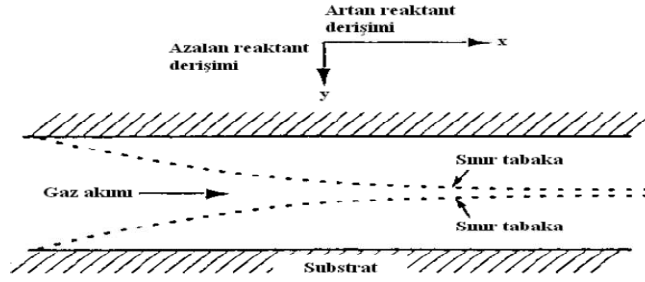
Daha önce de bahsedildiği gibi boru merkezinde hız en yüksek iken, cidarlarda sıfırdır. Ayrıca boru girişinde hız profili daha sığdır ve akışla birlikte artar. Isıl sınır tabakası hidrodinamik sınır tabakasına benzerdir. Gaz molekülleri sıcak yüzeylerle temasa geçtiklerinde çok hızlı bir şekilde ısıyırlar. Bu da dik bir sıcaklık profiline sebep olur. Ortalama sıcaklık boru boyunca artar. Şekil 3.6’da yatay bir borudaki sıcaklık profili ve sınır tabaka gösterilmiştir.



Şekil 3.6 : Yatay bir borudaki sıcaklık değişimi.

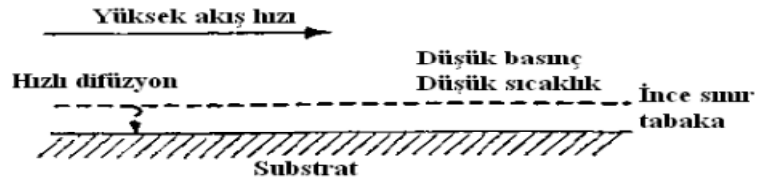
Reaktant gazlar boru boyunca ilerledikçe, kademeli olarak derişimleri azalır. Bununla birlikte sınır tabakadaki yan ürün derişimi de kademeli olarak artar. Bunun

anlamı, borunun bir noktasında reaktant gaz derişimi sıfır olduğundan çökeltme duracaktır. Şekil 3.7’de reaktant derişimleri gösterilmiştir.



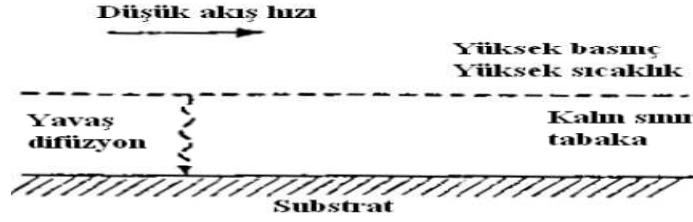
Şekil 3.7 : Yatay bir boruda reaktant derişim değışimi.

Gaz akış hızı, sıcaklık ve reaktant derişim sınır tabakaları bazı durumlarda çakışabilir. Yavaş tepkimelerde hız ve sıcaklık profilleri daha erken bir basamakta gelişirken, çökeltme tepkimesi daha uzak bir bölgeye yayılır. KBB için hız kısıtlayıcı basamak genellikle yüzey tepkimesi ya da kütle aktarımı olur. Yüzey tepkimesi kısıtlayıcı basamak olduğunda, tepkime hızı, var olan reaktant gaz miktarına bağlıdır. Örneğin bir KBB sisteminde düşük sıcaklık ve basınçta çalışıldığında, tepkime yavaş gerçekleşir. Sıcaklık azaldıkça tepkime hızı sabiti dolayısıyla tepkime hızı azalır. Basınç azaldıkça sınır tabaka kalınlığı azaldığından, difüzyon katsayıları büyük olur. Böylece reaktantlar yüzeye kolaylıkla ulaşır. Şekil 3.8’de hız kısıtlayıcı basamağın yüzey tepkimesi olduğu durum gösterilmiştir.



Şekil 3.8 : Hız kısıtlayıcı basamağın yüzey tepkimesi olması durumu.

Kütle aktarımının hız kısıtlayıcı basamak olduğu durumda, reaktantların sınır tabakaya difüzyonu ve oluşan yan ürünlerin sınır tabakadan dışarı difüzyonu kontrol edici parametrelerdir (Şekil 3.9). Bu durum, genellikle basınç ve sıcaklık yüksek olduğunda gerçekleşir. Sonuç olarak gaz akış hızı düşük ve sınır tabaka kalınlığı büyüktür. Bu da reaktantların sınır tabakaya difüzyonunu zorlaştırır. Bununla birlikte, sıcaklık yüksek olduğundan parçalanma hızı yüksektir ve yüzeye ulaşan moleküller çok hızlı bir şekilde tepkimeye girer.

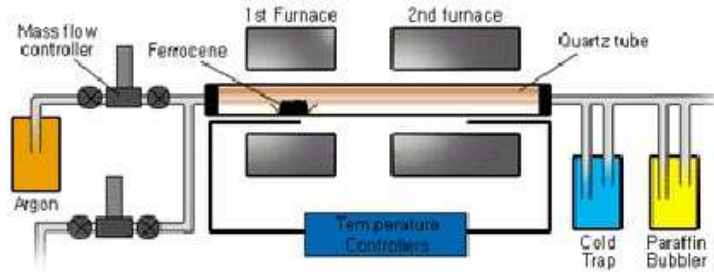


Şekil 3.9 : Hız kısıtlayıcı basamağın kütle aktarımı olması durumu.

3.1.3.2 KBB yöntemi çeşitleri

KNT üretiminin gerçekleştirilmesi için, bazı değişiklikler yapılarak pek çok farklı KBB yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin geliştirilmesinin çeşitli amaçları vardır. Aşağıda buhar fazı üretimi ve diğer KBB çeşitleri, amaçları ile açıklanmıştır.

Buhar Faz Büyümesi: Buhar faz büyümesi; karbon nanotüp üretiminde direkt olarak reaksiyon gazının ve katalizör metalinin substratsız bölme beslenmesiyle yapılan bir yöntemdir. Şekil 3.10’de bu yöntemin deneysel düzeneği görülmektedir.

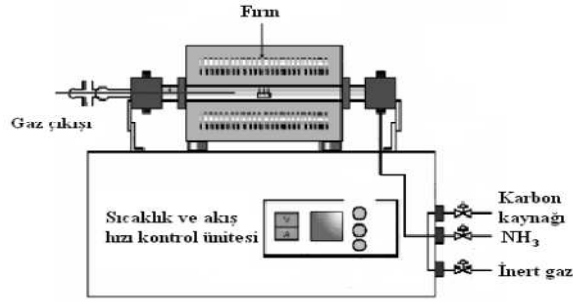


Şekil 3.10: Buhar faz büyümesi deney düzeneği [47].

Reaksiyon bölgesinde, iki fırın bulunmaktadır. Katalizör olarak ferrosen kullanılmaktadır. Birinci fırında, düşük sıcaklıklarda katalitik karbonun buharlaştırılması sağlanmaktadır. Katalitik tanecikler oluşmakta ve oluşan bu tanecikler ikinci fırına ulaştıklarında ayrılmış karbonlar katalitik metal partikülleri üzerinde adsorbe olmaktadır. Bu şekilde karbon nanotüpler oluşmaktadır. Bu yöntem ile üretilen tek duvarlı nanotüplerin çapı 2–4 nm, çok duvarlı nanotüplerin çapı ise 70–100 nm aralığında olmaktadır [43].

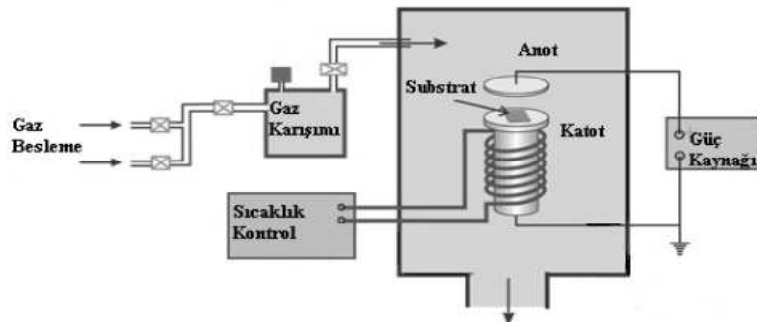
Isıl KBB yöntemi: Bu yöntemde amaç, nano boyutta metal katalizörlerinin elde edilmesidir. Metal içeren substrat öncelikle HF çözeltisi ile yıkanarak yüzeyin gözeneklendirilmesi sağlanır. Daha sonra substratın üzerinden NH_3 geçirilerek, nano boyutta metal tanecikleri elde edilir. Bu işlemde en önemli parametre substratın NH_3 akımına maruz bırakılma süresi ve NH_3 akış hızıdır [25]. Eğer bu parametreler doğru

ayarlanmazsa, metal katalizör boyutu çok küçük ya da büyük olabilir. Büyük metal parçacıklar, KNT oluşum tepkimesini katalizlemediğinden ve çok küçük parçacıklar katalizörü zehirlediğinden, iki durum da istenmez. Ancak doğru parametrelerin substrat karakterizasyonu sonucunda basit bir şekilde belirlenebileceği göz önüne alındığında, bu yöntemle oldukça iyi sonuçlar alınabilir. Şekil 3.11’de ısı KBB sistemi gösterilmiştir.



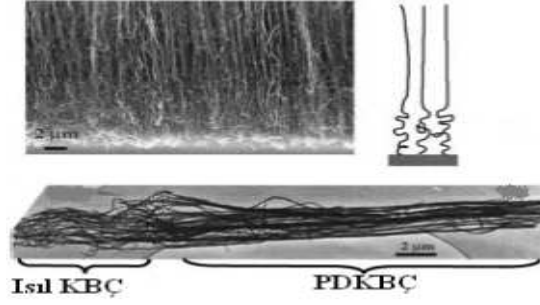
Şekil 3.11 : Isıl KBB sistemi [25].

Plazma destekli KBB (PEKBB) yöntemi: Bu yöntemde reaktöre elektrotlar yerleştirilir. Hazırlanan substrat, bu elektrotların arasına yerleştirilerek, üzerinden gaz akışı (taşıyıcı gaz, karbon kaynağı vb.) gerçekleştirilir. Reaksiyon sırasında bir gerilim farkı oluşturularak, elektrotlar arasında deşarj meydana getirilir. Bu yöntemin amacı oluşan nanotüplerin yönlenmesinin ve hizalanmasının sağlanmasıdır. Şekil 3.12’de PEKBB sistemi gösterilmiştir.



Şekil 3.12 : PEKBB sistemi.

PEKBB yöntemiyle üretilen KNT’lerin mükemmel bir şekilde hizalanabileceği bilinmektedir [16,15]. Şekil 3.13’te önce ısı KBB daha sonra PEKBB yöntemiyle üretilen KNT numuneleri gösterilmiştir.



Şekil 3.13 : Isıl KBB ve PDAKBB ile üretilen KNT numuneleri [15].

Isıl KBB PEKBB: Alkol katalizli KBB (AKKBB) yönteminde karbon kaynağı olarak alkol kullanılır. Bu sayede göreceli olarak düşük sıcaklıklarda (500°C) KNT üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Düşük sıcaklık aynı zamanda yarı iletken malzemeler üzerinde doğrudan KNT üretiminin gerçekleştirilmesine izin vermektedir. Ayrıca, alkol ile katalitik metal parçacıklarının tepkimesi sonucu oluşan hidroksil radikallerinin, saf TDKNT için engel teşkil eden asılı kalan bağları temizlediği düşünülmektedir. Yöntemin amacı, KNT üretiminin nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesidir.

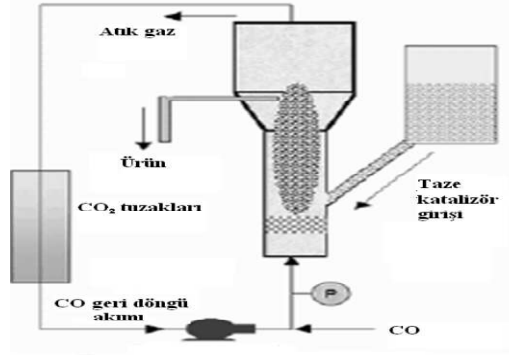
Su destekli KBB (SDAKBB) yöntemi: Bu yöntemde sisteme su beslenerek katalizör aktivitesi ve ömrü uzatılır ve bu sayede oldukça saf, yoğun ve uzun KNT “ormanları” üretilebilir [34]. Hata ve çalışma grubu, KBB sistemine su besleyerek %99,98 saflıkta KNT üretmiştir. Şekil 3.14’de SDAKBB yöntemiyle üretilmiş 2.5 mm uzunluğunda KNT numunesinin fotoğrafı gösterilmiştir.



Şekil 3.14 : SDAKBB yöntemiyle üretilmiş 7 mm x 7 mm bir silikon taban malzeme üzerindeki KNT numunesi [34].

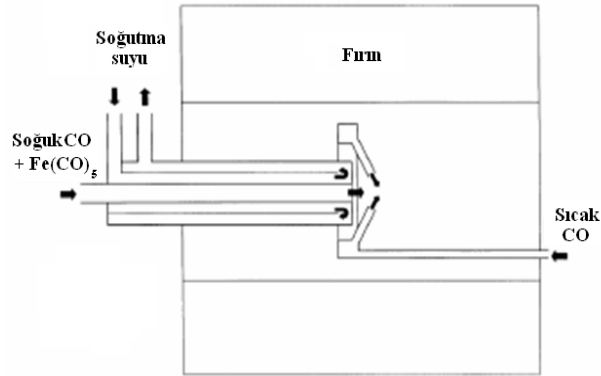
Kobalt molibden katalizörü (CoMokat) yöntemi: Akışkan yatak KBB yöntemidir. Bu yöntem ile, karbonmonoksitin (CO) disproporsiyonasyonu ile 700 – 950°C sıcaklıkta TDKNT üretilmektedir. Şekil 3.15’de CoMokat sistemi gösterilmiştir. Proses, özel bir katalizör formülasyonu (kobalt-molibden) ile kobaltın sinterlenmesinin önlenmesine ve istenmeyen karbon türlerinin oluşumunun

engellenmesine dayanır. Bu yöntemde en önemli parametre boş kolon hızıdır. CO dönüşümünün düşük değerlerde tutulabilmesi için, boş kolon hızı olabildiğince yüksek tutulmalıdır. Prosesin en büyük avantajı akışkan yatak reaktörde gerçekleştirilmesidir. Böylece işletim durdurulmadan katı tanecikler reaktöre sürekli beslenebilir.



Şekil 3.15 : Kobalt molibden katalizörü sistemi.
(<http://www.ou.edu/engineering/nanotube/images/comocat2.gif>,2007)

HiPCO (yüksek basınç karbonmonoksit) yöntemi: Smalley ve çalışma grubu tarafından geliştirilmiş bir proses olup, günümüzde kabul edilen, en saf KNT'lerin en yüksek üretim hızında (10 g/h) üretilendiği yöntemdir [8].Karbon kaynağı olarak karbon monoksit, katalizör olarak da demir pentakarbonil kullanılmaktadır. Şekil 3.16'da HiPCO sistemi gösterilmiştir.



Şekil 3.16 : HiPCO sistemi [8].

Proses 30-50 atm basınçta ve 900-1100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Sistemde CO kullanılmasının sebebi, molekülün kararlılığından dolayı parçalandığında istenmeyen karbonlu malzemelerin (amorfor karbon, fullerenler vb.) oluşmamasıdır. Ancak yine CO'nun çok kararlı olması, parçalanması için yüksek basınç gerektirmektedir.

3.2 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

İleri nanoteknoloji sistemlerinin gelişiminde her adımda nanoyapıların ve nanomalzemelerin karakterizasyonu kritik bir basamaktır. Karakterizasyon, ileri sistemlere entegre edilen nano elementlerin kimliğini ve temel özelliklerini göstermek için gereklidir. Mikro ve nano metrik boyutları analiz etmek ve belirlemek kolay değildir ancak aşağıda belirtilen her adıma özel bir standart geliştirmek için şarttır:

- Numune hazırlama metotları,
- Analiz kriterleri,
- Sonuçların tespiti ve yorumu,
- Analiz güvenilirliği ve tekrarlanabilirliği,
- Numunelerin depolama işlemleri.

Karbon nanotüplerin karakterizasyonunda kullanılan analizler aşağıdaki şekilde sıralanabilmektedir.

3.2.1 Termogravimetrik analiz (TGA)

Bu ısı analitik yöntem, incelenecek numunenin belirli bir ortamda ve sabit bir hızla ısıtıldığı veya soğutulduğu zaman ağırlığının, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak $[m=f(t \text{ veya } t)]$ kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. Tg eğrilerine dayanarak numunenin ağırlığının ısı etkisiyle nasıl değiştiğini saptamak olasıdır.

Tg eğrilerinde genellikle üç bölge bulunur. Bu bölgeler; ağırlık artış bölgesi, ağırlık azalma bölgesi ve ağırlığın sabit kaldığı yatay bölgedir. Isıl analitik uygulama açısından, özellikle bir bileşiğin kararlılığı kontrol edilirken tg eğrilerindeki yatay bölgeler en önemli kısımlardır. Ancak, bu yöntemin pratikte uygulanmasında önemli sorunlar vardır. Örneğin, iki tepkime çok yakın gerçekleşiyorsa aynı sıcaklık aralığında etkileri birleşmektedir ve tepkime hızlarının farklı olması da sorun yaratmaktadır. Böyle durumlarda Tg eğrilerinin yorumlanması zor olmakta ve yöntemin hassasiyeti de azalmaktadır. Termogravimetri yaygın olarak üç farklı şekilde uygulanmaktadır:

1. Numunenin kütlesinin sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği izotermal termogravimetri,

2. Numunenin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütlesi sabit kalıncaya kadar ısıtıldığı quasi-izotermal termogravimetri,
3. Numunenin, sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde (tercihen lineer hızla) değiştirilen bir ortamda ısıtıldığı dinamik termogravimetri.

Dinamik termogravimetri genellikle Tg olarak tanımlanmaktadır. Termogravimetrik analiz sonucunda oluşan sıcaklığa bağlı kütle değişim eğrisi; orijinal numunenin kararlılığı ve bileşimi, oluşabilecek herhangi bir ara ürünün ısıl kararlılığı ile bileşimi ve eğer varsa artığın bileşimi konusunda bilgi verir. Bu teknikte yorumlanabilir bilgi edinebilmek için numunenin çeşitli fiziksel ve kimyasal prosesler sonucu oluşan uçucu bir ürün içermesi gerekmektedir.

Termogravimetrimin uygulama alanlarından bazıları şunlardır: inorganik, organik ve polimerik maddelerin termal ayrışmaları, metallerin yüksek sıcaklıklarda ve çeşitli atmosferlerdeki korozyonu, katı-hal tepkimeleri, minerallerin kalsinasyon ve kavrulmaları, sıvıların distilasyon ve evaporasyonu, kömür, petrol ve odunun pirolizi, nem, uçucu madde ve kül içeriğinin saptaması ile evaporasyon ve süblimasyon hızlarının belirlenmesi.[33]

Termogravimetride çeşitli hata kaynakları vardır. Bunlardan en önemlilerini aşağıdaki şekilde özetlemek olasıdır.

1. Numune kabına etkiyen kaldırma kuvveti,
2. Fırındaki konveksiyon akımları ve türbülans,
3. Kaydetme mekanizmasındaki ve terazideki rastgele oynamalar,
4. Fırın indüksiyon etkileri,
5. Terazi mekanizmasına olan elektrostatik etkiler,
6. Sıcaklık ölçüm ve kalibrasyonu,
7. Numunenin içinde bulunduğu kap ile tepkimeye girmesi,
8. Sıcaklıktaki değişimler.

Termogravimetrik analiz, karbonnanotüplerdeki metalik safsızlığı karakterize etmede en etkili yöntemdir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Tg analizlerin genellikle, hava ya da içinde az miktarda oksijen bulunduran inert gaz ortamında, 5-30°C/dak ısıtma hızları ile 800-1000°C sıcaklıklara çıkılarak gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda geriye kalan, yapı içerisindeki metal miktardır. Ayrıca bu analiz ile sıcaklık farklarına bağlı olarak karbon içeren

diğer safsızlıklar (amorf karbon gibi) hakkında da bilgi edinilir. Literatürde TGA ile yapılan çalışmalarda, hava ortamında gerçekleştirilen TGA çalışmalarında 400-600°C aralığında TDKNT, 500-800°C aralığında ise ÇDKNT yanmasına bağlı kütle kayıplarının beklendiği söylenebilir. Amorf karbon yapıların 400°C' nin altındaki sıcaklıklarda yandığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, KNT'lerde bulunan sp^2 bağ yapının, sp^3 'e göre kuvvetli olmasıdır. Hava atmosferinde saflaştırılmış karbon nanotüplerde birden fazla pik görmek mümkündür. Bu pikler nanotüpler üzerinde oluşan fonksiyonel gruplara bağlı olarak gözlenmektedir. Her bir pik, örnek içindeki metal katalizörün ve karbonlu safsızlıkların dağılımı kadar yapı ve miktarlarından da etkilenir. Düşük oksijen ortamı piklerin daha iyi ayrılmasını sağlayabilmektedir. Ayrıca bu pikler nanotüp malzemesi içindeki amorf karbon, nanotüp, grafit parçacıklarına ait olabilir ve pikler ile bu malzemelerin miktarları hesaplanabilir.[2]

3.2.2 Raman spektroskopisi

Genellikle bir lazer kaynağından belli bir dalga boyunda gönderilen ışının, üzerine gönderildiği molekülle etkileşmesi sonucu farklı dalga boyunda (farklı enerji seviyesinde) saçılması ve enerji seviyesindeki farktan yola çıkarak yapının belirlenmesi esasına dayanır. Son dönemde ışın kaynağı olarak lazer sıklıkla kullanılmaktadır. En çok kullanılan lazer kaynakları: He/Ne, Ar^+ veya Kr^+ iyon lazerler, CO_2 veya N_2 ortamlı lazerler, eksimer lazerler (He, F ile Ar veya Xe gazlarından birinin karışımı ile elde edilir) dir.

Bu yöntem ile daha çok nitel analiz yapılır. Moleküllerin yapısında bulunan $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-S-$, $-C-O-C-$ türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması ve halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman bandlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir. Bu noktadan hareketle, KNT'lerin yapısının belirlenmesinde çok kullanışlı olmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken husus, karbon nanotüpler gibi sp^2 bağ yapısına sahip grafitin de benzer spekturuma sahip olabileceğidir.

Genel olarak Raman spektroskopisinde 514.5, 633, 785 ve 1064 nm dalga boylu lazer ışını kullanılır. Raman spektroskopisinde beklenen en şiddetli bandlar, G-band(G-Grafit), D-band (D-disorder), G'-band (D-band'in ikinci sıra yansıması) ve RBM (Radial Breathing Mode) olarak tanımlanabilir. Bu bandların frekans değerleri

Çizelge 3.2’de sunulmuştur. Bu değerler rijit olmayıp, kullanılan ışığın dalga boyuna göre hafif oynamalar gösterse de aşağıda verilen frekans değerine yakındır.

Çizelge 3.2 : Karbon nanotüp tanımlayıcı piklerin oluşma frekans değerleri.

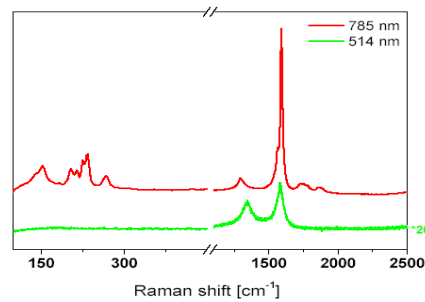
Band	Frekans (nm ⁻¹)
G-band	1580-1600
D-band	1290-1350
G'-band	2600-2700
RBM	50-300

G-band’ın şiddetliliği, yapının sp² hibritleşmesine sahip olduğunu gösterirken, D-band, yapıdaki kusurların (pentagonal ve heptagonal halkalar, karbon nanotüpün açık uçları, yapıdaki kırılmalar ve hatalar, sp³ bağ yapısına sahip karbon vb.) varlığını ifade eder. G'-band, D-band’in ikinci bir yansımasıdır. RBM band ise, sadece karbon nanotüpe özgü bir band olup, TDKNT yapıda görülmekte ve G-band gibi diğer sp² hibritleşmesine sahip yapılarda görülmemektedir. Bu nedenle belirleyicidir ama ÇDKNT’lerin spektroskopisinde genellikle rastlanmaz. Lazerin dalga boyu ile bandların pik şiddeti doğru orantılı olup, özellikle RBM pikleri dalga boyu büyüdükçe daha net gözlemlenebilmektedir (Şekil 3.17). Fakat piklerin birbirine oranı sabit kalmaktadır.

RBM pikinin bir diğer özelliği aşağıdaki formül ile TDKNT çap değerlerinin hesaplanmasının sağlamasıdır.

$$\omega(\text{cm}^{-1}) = A/\text{dia}(\text{nm}) + B(\text{cm}^{-1})$$

Yukarıdaki formülde, A= 223 cm⁻¹/nm, B=10 cm⁻¹, dia(nm)=TDKNT çapı değerlerini ifade eder.



Şekil 3.17 : Farklı dalga boyunda lazer ışını ile RBM ve G-band görünümü [6].

Raman spektroskopisindeki diğ er bir önemli husus, TDKNT ve ÇDKNT G-band görünümündeki farklılıktır. TDKNT’lerde omuz görünümlü ek bir pik görülmekte ve D-band daha d    k yoğunluk değ erlerine sahip olmaktadır. ÇDKNT’lerde omuz görülmemekte ve D-band pikinin yoğunluğu yükselmektedir.

3.2.3 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Elektron mikroskobu genel olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi üzerine kuruludur. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisi ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, d    k enerjili elektron mikroskobu gibi farklı sınıflara ayrılır. Geçirimli Elektron Mikroskobu’nda, sadece yüzey görüntüsü veren Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)’e göre çok daha yüksek enerjili elektronlar kullanılır ve bu elektronların numuneyi delip geçmesi sağlanır. Numune içinden geçen elektronların kırınımıyla numunenin kristal yapısı da belirlenebilir.

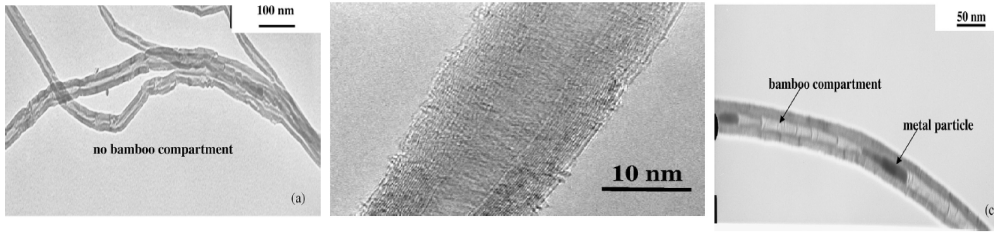
Geçirimli elektron mikroskobunda, başlıca üç bölüm bulunur.

- 1)Elektron demetini üreten ve  rneğ  odaklayan bölüm
- 2)Görüntüyü oluşturan bölüm
- 3)Görüntü izleme bölümü

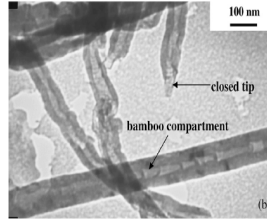
Elektron demetini oluşturan bölüm elektron tabancası olarak adlandırılır. Elektronlar içinden akım geçirilerek ısıtılmış tungsten telden yapılmış bir katottan salınır. Katota göre artı potansiyelde tutulan disk biçiminde bir elektron olan anota doğu hızlanan elektronlar anottaki delikten bir demet biçiminde geçerler. Bu elektron demeti bir ya da iki elektromanyetik mercekten oluşan kondansör (toplayıcı) tarafından örnek üzerine odaklanır. Bir bakır ızgara üzerine yerle mi  olan örnekten geçen elektron demeti 1-5mm odak uzaklığı objektif merceği aracılığıyla  rneğ n 20-200 kez büyütülmüş gerçek görüntüsünü oluşturur. Bu görüntü projektör merceği denilen bir yada iki mercek tarafından daha da büyütülür. Sonuç olarak 1000-50000 kez büyütülmüş bir elektron görüntüsü elde edilir. Bu görüntüyü insan gözünün algılayabileceği biçime dönüştürmek amacıyla fl ori ıl bir ekran kullanılır. Elektron görüntüsü doğrudan film üzerine d   r l rek görüntünün fotoğrafı da elde edilebilir. Bu durumda fotografik büyüme yöntemiyle görüntünün daha da büyütülmesi olanaklıdır. Fl ori ıl ekranda oluşan görüntü de bir optik mikroskopla yaklaşık 10

kat büyütülerek gözlenir. Mikroskopun elektron tabancasından ekran ya da filme kadar tüm bölümlerinin elektronlarının serbestçe yol almalarını sağlamak üzere havası boşaltılmış bir sistem içinde bulundurulması gerekir [14]. Özetle, bu tarz cihazlar ile mikroyapı ve kristal yapı analizi mümkündür ve numunenin kesit görüntüsü elde edilir [1].

Karbon nanotüplerin TEM ile görüntülenmesinde nano ölçek etkisinden dolayı “yüksek çözünürlüklü TEM” (HRTEM) kullanılmalıdır. Aşağıda Şekil 3.18’de TEM ile elde edilmiş karbon nanotüp görüntülerinde, yapı içerisinde metal olup olmadığı, yapının şekli, açık ya da kapalı uçlu olduğu ve nanotüp dış duvar çapı tespit edilebilmiş fakat nanotüp duvar sayısı gibi ayrıntılar görüntülenememiştir. Şekil 3.19’da görüldüğü gibi, ÇDKNT iç duvar çapları ve duvar sayısı tespiti için HRTEM gereklidir.



Şekil 3.18 : Karbon nanotüp TEM görüntüleri (3)



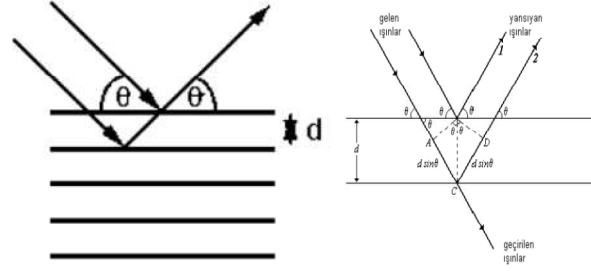
Şekil 3.19 : Karbon nanotüp HRTEM görüntüsü

3.2.4 X ışınları kırınımı (XRD)

X-ışınları kristal örgüden saçılınca, aşağıdaki koşullara uyan saçılma siddeti pikleri gözlenir:

1. Geliş açısı = Saçılma açısı
2. Yol boyu farkı, dalga boyunun tam katlarına esittir.

Bragg yasası, kristal yapısı hakkında veya kristal yapısı biliniyorsa kristalle ilgili x-ışını dalga boyu belirlemeye izin verir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20 : Bragg yansıması.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Bragg yasası)} \quad (3.20)$$

n: tamsayı

d: atomik kafeste düzlemler arası mesafe

θ: gelen ışın ve saçılma düzlemi arasındaki açı

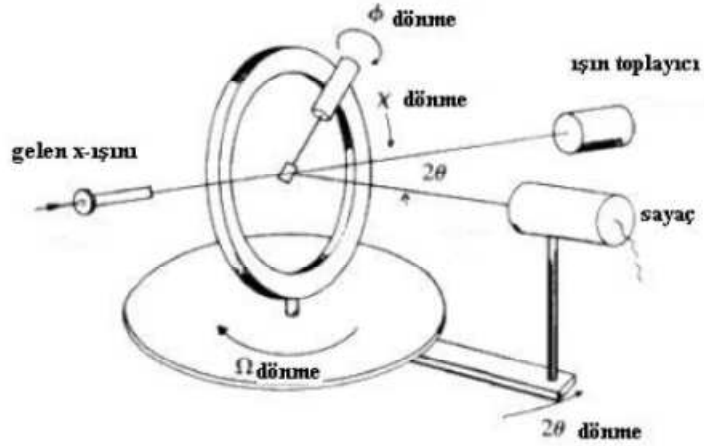
X-ışını dalga girişim örneğinin gözlenmesi, genellikle x ışını kırınımı olarak bilinir ve kristalin periyodik atomik yapısını doğrudan açıklar. Bragg yasasıyla, kristalden gelen x-ışını girişim desenini açıklamanın yanında iyon, elektron, nötron, proton gibi maddenin bütün durumlarının yapısıyla çalışmak için kırınım geliştirilmiştir [50].

X-ışını kırınımı, malzemelerin kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesini sağlayan hasarsız analiz yöntemidir. Toz numunelere uygulanan X-ışını kırınımı sonucu kristal yapısının yanısıra, tane boyutu ve tercihli yönlenme gibi özellikler belirlenebilir. Aynı zamanda, içerdği fazlar hakkında bilgi sahibi olunmayan numunelerin analizi sonucunda elde edilen verilerin ilgili veri tabanı ile karşılaştırılması sonucu numunenin içerdği fazlar ve Rietveld analizi gibi yöntemlerin kullanılmasıyla numunenin içerdği bileşiklerin göreceli olarak miktarsal oranları belirlenebilir. Bu yöntem sayesinde Kristal yapısı, kimyasal kompozisyon ve fiziksel özellikler elde edilebilir. Bu teknik örnekten kırılan X ışınlarının yoğunluğunun gözetlenmesine dayanır. Bu gözlemler kırınım açısı, polarizasyon, dalga boyu yada enerji değişkenleri kullanılarak yapılır.

Toz kırınımı (XRD) kristallografik yapıları, taneleri, istenen boyda polikristalin yada toz halindeki katı örnekleri karakterize etmek için kullanılan bir tekniktir. Heterojen katı karışımlarının kristalin bileşenlerin çokluğunu belirlemek için kullanılabilir. Toz kırınımı ayrıca kristalin materyallerin uzamasını belirlemek için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bu teknikte, Şekil 3.21’de görüldüğü gibi numune dönebilen bir tabla üzerine uygun bir şekilde yerleştirildikten sonra üzerine Ni filtre sayesinde

monokromatik bir X- ışını gönderilir. Kristal düzlemlerinde yansıyan ışınlar bir sayaç veya detektörle kaydedilir. Dedektörün yansıyan ışınların tamamını kaydedebilmesi için döner tablanın iki katlı bir dönüş hızıyla dönmesi gerekir [62, 19].

Günümüzde kullanılan modern X-ışını (XRD) cihazları bilgisayar kontrollü olup sonuçlar çok hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet-açı (2θ) diyagramı şeklinde verilmektedir. Elde edilen sonuçlar, analiz edilen malzemenin mikro yapısı hakkında da ipuçları verir. Örneğin çok ince taneli bir malzemenin analizinde kırınım çizgilerinin genişliği artar. Yani tane boyutu küçüldükçe kırınım çizgileri kabalaşır. Bu kabalaşmanın ise kırınım çizgisinin yarı maksimum genişliği şeklinde ölçülmesi adet olmuştur [19].



Şekil 3.21 : X ışını difraktometre.(serc.carleton.edu/.../IUCrimg69.v2.gif)

4. KBB YÖNTEMİ İLE KARBON NANOTÜP ÜRETİMİNDE HİDROJEN REDÜKSİYON ETKİSİ

4.1 Mekanizma

Karbon nanotüp üretiminde hidrojen redüksiyonunun önemi büyüktür. Hem katalizör kalsinasyonu aşamasında hem de üretim aşamasında oynadığı rol farklıdır. Katalizör kalsinasyonunda, katalizör tabakasının kimyasal redüksiyonu, büyüme için gereklidir ve redüksiyonda kullanılan hidrojen gazı (H_2) ile etkileşim sadece demir oksiti indirgemez, demir filminin aglomerasyonunu sağlarken aynı zamanda katalizörünü de büyültür. Üretim aşamasında ise H_2 gazı hidrokarbonların gaz fazı pirolizini azaltır ve katalizörlerin yüzeylerinden amorf karbon desorpsiyonuna neden olur.

Hidrojenin bulunmadığı ortamda gerçekleştirilen ısıtma işlemi (katalizör kalsinasyonu) demir oksit demire indirgenmez. Hidrojen ortamda bulunduğu takdirde demir oksit indirgenmesi gerçekleşir ve demir demetçikleri oluşur. Ayrıca, katalizör boyutu ve üretilen nanotüp çapı arasındaki ilişkiden dolayı KNT çapı, hidrokarbon gazı girişinden önce H_2 gazının tavlama süresi ile artar.

H_2 ve hidrokarbon gazları aynı anda verildiği zaman redüksiyon ve çekirdeklenme (nanotüp oluşumu) aynı atmosferde oluşur. Hidrojenin bulunmadığı durumda, hidrokarbonunun ısıtma parçalanması nedeniyle az da olsa hidrojen gazı ortamda bulunur, ancak redüksiyon ve büyümesi H_2 bulunması durumuna göre daha yavaş gerçekleşir. H_2 gazının redüksiyon etkisi sadece KNT çapı ve katalizör boyutunda görülmez, aynı zamanda KNT büyüme hızında da değişikliğe sebep olur.

4.2 Literatür Çalışmaları

Literatürde kimyasal buhar birikimi ile karbon nanotüp üretiminde hidrojenin redüksiyon etkisi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Yapılan çalışmalarda genellikle hidrojen derişimi, katalizör kalsinasyon sıcaklığı, katalizör kalsinasyon süresi, KNT üretim sıcaklığı gibi değişkenler incelenmiştir. Literatür de yer alan çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir;

Uoo-Chang Chung [11], CO-H₂ gaz karışımındaki H₂ gazının karbon nanotüp üretimindeki etkisini, termogravimetrik analiz ve taramalı elektron mikroskobu ile incelemiştir. H₂:CO karışımında hidrojen oranı attıkça üretilen karbon miktarı ve verimliliğin arttığı gözlenmiştir. %100 karbon monoksit (CO) kullanılması durumunda KNT'lerin oluşmadığı tespit edilmiştir. H₂ miktarı en az %10 olduğunda KNT'lerin oluştuğu, yapıların H₂ ilavesinin artmasıyla daha belirgin, KNT şekillerinin daha ince ve düz olduğu belirlenmiştir. Karbon nanotüp üretiminde en uygun H₂ oranı %80 olarak bulunmuştur. %80'den daha yüksek H₂ oranlarında, katalizörün pasif yüzey geçişinden dolayı KNT oluşumunun olumsuz etkilendiği belirlenmiştir.

Chia-Ming Chen ve çalışma arkadaşları (Ç.A) [14], metanın ısıl bozunmasında hidrojenin varlığının etkisini incelemiştir. Bu çalışmada H₂ gazı hem katalizör redüksiyonunda hem de KNT büyümesinde kullanılmıştır. Katalizör redüksiyonu 50cm³/dak H₂ gazı debisi ile 500°C'de bir saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Metanın ısıl bozunması 670°C' de hidrojen gazı varlığında (CH₄/H₂ oranı 2:1) bir saat süre sağlanmıştır. Katalizör redüksiyonunda H₂ gazı ilavesinin üretilen KNT grafitleşme derecesini artırdığı belirlenmiştir. Isıl bozunmada, H₂ gazının sisteme eklenmesinin yüksek sıcaklıklarda katalizör deaktivasyonunu önlemediği, üretilen KNT'lerin termal dengesini artırdığı gözlenmiştir. Ayrıca, XRD analiz sonuçlarına göre, H₂ gazı varlığında grafit yoğunluğunun arttığı ve ara katman boşluğunun ideal grafit kristalinin ara katman boşluğuna yakın bir değere (0,3411 nm'den 0,3398 nm'ye) kaydığı tespit edilmiştir.

Chunsheng Du ve Ning Pan [21], farklı sıcaklıklarda ve hidrojen gazı varlığında nikel substratlar üzerinde karbon nanotüplerin büyümesini ve sıcaklığın etkisini incelemiştir. Katalizör H₂ gazı ortamında önce kalsine edilmiş ve daha sonra farklı sıcaklıklarda (650,700,750,850°C) karbon naotüp üretimi gerçekleştirilmiştir.

Raman spektroskopisi analizleri sonuçları KNT'lerin çok duvarlı nanotüp olduğunu göstermiştir. 200-400 cm^{-1} bölgede tek duvarlı karbon nanotüp özellikleri görülmemiştir. Bu sonuçlar XRD ve TGA sonuçları ile tutmuştur. Hidrojen varlığında karbon verimliliği ve KNT'lerin saflığı %1231 ve %92'e ulaşmıştır. CH_4 pirolizindeki hidrojen varlığının, katalizörlerin deaktivasyonunu önlediği ve KNT'lerin grafitleşme derecelerini arttırdığı belirlenmiştir.

Uoo-Chang Chung ve Ç.A.[20], karbon nanotüp büyümesinin katalitik mekanizmasını araştırmışlardır. İlk aşamada, Pt substratlı Fe_2O_3 'in 800°C'de H_2 gazı ile redüksiyonu gerçekleştirilmiş, daha sonra karbon nanotüpler üretilmiştir. X-ray analizi ile ilk evrede Fe metalinin demir karbür (Fe_3C) dönüştüğü belirlenmiştir. KNT büyümesi başladığında ise hem demir karbür (Fe_3C) hem de karbon (C) fazları gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin artmasıyla ve buna bağlı olarak KNT büyümesinin artmasıyla, yapıdaki karbon (C) yoğunluğunun kademeli olarak arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, redüksiyon öncesi katalizör tane boyutunun 30 ila 60 μm arasında geniş bir yüzeye sahip olduğu, redüksiyon sonrası ise yüzeyin gözenekli süngerimsi bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Redüksiyon ile özgül yüzeyin artması sonucu KNT üretimini kolaylaştığı sonucuna varılmıştır.

W.Z.Li ve Ç.A [45] gerçekleştirdikleri çalışmada, metan ve MgO destekli kobalt katalizör kullanarak hidrojen gazı varlığında karbon nanotüp üretmişlerdir. Karbon nanotüplerin 900°C ile 1000°C sıcaklık aralığında büyüdüğünü, ancak en uygun üretim koşulunun (katalizörün H_2 gazı ile redüksiyonu ve nanotüp verimi için) 1000°C'de gerçekleştiği tespit edilmiştir. Nanotüp büyümesinin katalizör derişimine ve MgO özelliğine bağlı olduğu belirlenmiştir.

Lingyu Piao ve Ç.A [52] ise, nikel katalizörü kullanarak hidrojen gazı varlığında karbon nanotüp üretiminde redüksiyonun KNT üretimine etkisini incelemişlerdir. En verimli karbon nanotüp büyümesinin 600°C'deki katalizör kalsinasyonu sonucu gerçekleştiğini belirlemişlerdir. KNT üretimi için ise 450-700°C sıcaklık aralığının uygun olduğunu tespit etmişlerdir. .

Yan Li ve Ç.A [46], üretilen nano boyutlu katalizör ile hidrojen gazı varlığında karbon nanotüp üretimine hidrojen redüksiyon etkisini incelemişlerdir. Tek duvarlı karbon nanotüp oluşumunda katalizör tane boyutunun ve redüksiyonun önemli olduğunu belirlemişlerdir. TEM analiz sonuçlarına göre KNT'lerin tek duvarlı

karbon nanotüp olduğu bulunmuştur. Tek duvarlı karbon nanaotüp oluşumu için katalizör tanecik boyutunda üst sınırın 4-8 nm olduğu belirlenmiştir.

Avetik R. Harutyunyan ve Ç.A [27] gerçekleştirdikleri çalışmada, kimyasal buhar birikimi yöntemi ile karbon nanotüp üretiminde hidrojenin redüksiyon etkisini incelemişlerdir. Katalizör redüksiyonu, 500°C’de farklı sürelerde (10-20 saat) ve H₂/He oranı 1/9 olarak gerçekleşmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüp sentezi ise, metan ve argon gazları kullanılarak 680-900°C sıcaklık aralığında bir saat süre ile gerçekleşmiştir. 680°C’de 40 cm³/dak metan ile gerçekleştirilen KNT sentezinde, kütlece %20 Mo (Fe:Mo) katalizörü en uygun katalizör miktarı olarak bulunmuştur.

Mark J. Pender ve Ç.A [51] gerçekleştirdikleri çalışmada, H₂/Ar ortamında Fe/Al₂O₃ filmlerinin ön işlem koşullarının nanotüp üretimine etkileri incelenmiştir. Uygulanan ısı işlem sırasında, sadece hidrojenin beslendiği süre değişmiştir. Hidrojen gazının sisteme beslenme zamanının kontrol edilmesiyle KNT’lerin görünür büyüme hızının, alansal yoğunluğun ve çapının da kontrol edildiği tespit edilmiştir. Hidrojenin varlığı sadece katalizörün indirgenmesine değil, aynı zamanda katalizörün kabalaşmasına da neden olmuştur. KNT büyümesi katalizörün oksit redüksiyonu sonrasında gerçekleştiğinde; katalizörler küçük ve sık yerleşikli olmuş, elde edilen KNT’lerinde küçük ve sık yerleşikli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, H₂ redüksiyonu sonrasında KNT büyüme hızının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Vicente Jime’nez ve Ç.A [30] gerçekleştirdikleri çalışmada, reaksiyon sıcaklığının, alan hızının ve H₂ derişiminin KNT büyümesindeki etkilerini incelemişlerdir. H₂ redüksiyonu 600°C’de ve hacimce %20 H₂ derişiminde gerçekleştirilmiştir. Karbon veriminde sıcaklığın etkisini görmek için üretim sıcaklığı 450°C’den 850°C’ye değiştirilmiş ve alan hızı 25000h⁻¹, H₂/C₂H₄ oranı ¼ olarak sabit alınmıştır. Reaksiyon sıcaklığının yüzey reaksiyon hızlarını arttırmasıyla karbon veriminde artış gözlenmiştir. Yüksek alan hızının karbon oluşma hızını arttırdığı bulunmuştur. Aynı zamanda H₂’nin KNT büyümesinde önemli bir rol oynadığı , 3 farklı hidrojen derimi (H₂/C₂H₄ oranı; 0.5:4, 1:4, 2:4) ile KNT’lerin büyüme hızının değiştiği gözlenmiştir. Sistemde hidrojenin bulunmadığı duruma göre, H₂/C₂H₄ oranı 1:4 olması durumu karşılaştırıldığında, karbon veriminin 2.5 kata kadar arttığı gözlemlenmiş olup oranının 2:4 olması ile deaktivasyonun azaldığı ve buna bağlı olarak da büyüme hızının düştüğü tespit edilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Karbon Nanotüp Üretimi

Akışkan yataklı KBB yöntemine göre yapılan deneysel çalışmalar, İTÜ Enerji Enstitüsü Malzeme Üretim Laboratuvarında bulunan sistemde gerçekleştirilmiştir. Sistem; 1100°C sıcaklıklara kadar çalışabilen ‘Protherm’ marka fırın, 2.5 cm çap ve 94.5 cm uzunlukta quartz bir reaktörden oluşmaktadır. Fırın dik olarak konumlanmış olup ortasında deneyin gerçekleştiği reaktör yer almaktadır. Reaktör ortasında gaz akışına izin veren nano gözenekli silisyum disk bulunmaktadır. Katalizör, quartz reaktörün diskine yerleştirilmekte ve gaz akışıyla akışkanlaşma gerçekleşmektedir. KNT üretimi, reaktöre gönderilen gaz debisi ile bağlantılı olarak bu diskin üzerindeki 5-10 cm’lik bölgede gerçekleşmektedir. Taşıyıcı ve inert gaz olarak argon, katalizör kalsinasyonu için hidrojen ve KNT üretiminde hidrokarbon gazı olarak asetilen kullanılmıştır.

İnert gaz olarak argonunun kullanılmasının en önemli sebebi, katalizörün akışkanlaşmasının gerçekleşmesi için hidrokarbon akış hızına ek olarak gerekli akışkan hızının sağlanmasıdır. Ayrıca, KNT üretiminin başlangıcında ve sonunda reaktörün içinin hava ve diğer gazlardan temizlenmesi için inert gaz akışına ihtiyaç duyulmakta ve bu gaz sayesinde fırının tepkime bölgesi haricinde oluşan yapılar akış ile beraber fırının dışına çıkarılmaktadır.

Katalizörün üretilmesi aşamasında, MgO ve $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 100 ml etanol içerisinde 20 dak ultrasonik olarak karıştırılarak homojen bir karışım sağlandıktan sonra kurutma ve öğütme işlemleri ile katalizör üretimi gerçekleştirilmiştir. Demir nitrat ve magnezyum oksit miktarı, katalizör içerisinde hedeflenen demir ve magnezyumun kütle oranı (%5) bağlı olarak seçilmiştir.

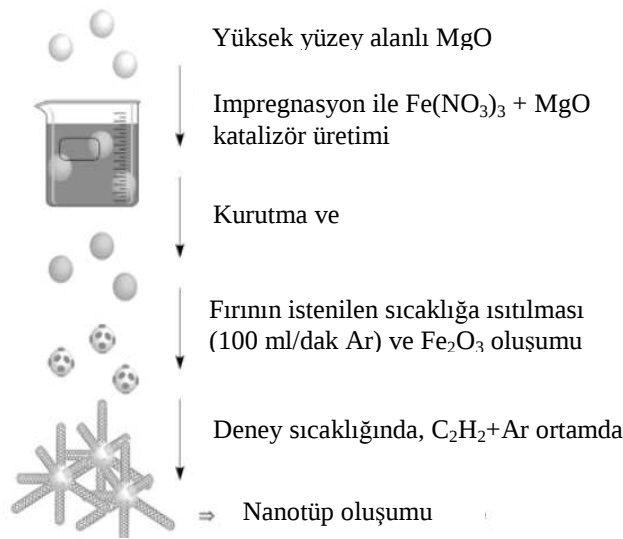
Karbon nanotüp üretiminde hidrojen redüksiyon etkisini inceleyebilmek için deneyler, boru fırın içine yerleştirilmiş kuvars reaktörde iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

- Katalizör kalsinasyonu , KNT üretimi

Katalizör Kalsinasyonu: Fırın içerisine yerleştirilen katalizörde bulunan demir nitrat, fırının ısınma süreci içerisinde 125°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda demir okside (Fe_2O_3) dönüşmekte ve böylece $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ yapısı son halini almaktadır. Bu aşama katalizör kalsinasyon aşaması olarak adlandırılmaktadır. Katalizör kalsinasyonu deneysel çalışmalarında, kalsinasyon sıcaklığı, süresi, % H_2 derişimi gibi parametreler göz önünde bulundurulmuş ve kalsinasyon sıcaklığı 400 ve 550°C, kalsinasyon süresi 0, 15 ve 30 dak,% H_2 derişimi 0,5,10,20,50 ve 100 olarak seçilmiştir.

KNT üretimi: Kalsinasyon aşamasından sonra aynı fırın ve reaktör içerisinde 550 °C sıcaklıkta KNT üretimi gerçekleştirilmiştir. Hidrojen redüksiyon etkisini inceleyebilmek için; 550 °C, %0 H_2 ve 0 dak ile 550°C, %100 H_2 ve 30 dak kalsinasyon koşullarında elde edilmiş katalizör numuneleri kullanılmış ve % H_2 derişimleri 5, 20 ve 100 olarak seçilerek seçilmiştir. KNT üretim sıcaklığına 369 ml/dak argon gaz akış hızı ile ulaşılmış ve 41 ml/dak akış hızına sahip asetilen sisteme beslenmiştir. Karbon nanotüp oluşumu için gerekli süre daha önceki çalışmalar da göz önünde bulundurularak yarım saat olarak belirlenmiştir. KNT üretimi sonunda asetilen gaz akışı kesilmiş ve numune 200°C'ye argon gazı ortamında soğutulmuştur.

Şekil 5.1'de karbon nanotüp üretimi şematik olarak verilmiştir. KNT üretim koşulları ise çizelge 5.1'de listelenmiştir.



Şekil 5.1 : Karbon nanotüp üretim aşamaları.

Çizelge 5.1 : Katalizör kalsinasyonu ve KNT üretim deney koşulları.

Katalizör Kalsinasyon Deney Koşulları					KNT Üretim Deney Koşulları				
Deney No	Ar (ml/dak)	H ₂ (ml/dak)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	C ₂ H ₂ (ml/dak)	Ar (ml/dak)	H ₂ (ml/dak)	Süre (dak)	Sıcaklık (°C)
1	410	0	400	30	41	369	0	30	550
2	410	0	550	30	41	369	0	30	550
3	0	0	550	0	41	369	0	30	550
4	410	0	550	15	41	369	0	30	550
5	369	41	550	15	41	369	0	30	550
6	328	82	550	15	41	369	0	30	550
7	205	205	550	15	41	369	0	30	550
8	0	410	550	15	41	369	0	30	550
9	369	41	550	30	41	369	0	30	550
10	328	82	550	30	41	369	0	30	550
11	205	205	550	30	41	369	0	30	550
12	0	410	550	30	41	369	0	30	550
13	369	41	400	15	41	369	0	30	550
14	328	82	400	15	41	369	0	30	550
15	205	205	400	15	41	369	0	30	550
16	0	410	400	15	41	369	0	30	550
17	369	41	400	15	41	369	0	30	550
18	328	82	400	15	41	369	0	30	550
19	205	205	400	15	41	369	0	30	550
20	0	410	400	15	41	369	0	30	550
21	0	410	550	30	41	348,5	20,5	30	550
22	0	410	550	30	41	287	82	30	550
23	0	410	550	30	41	164	205	30	550
24	0	0	550	30	41	348,5	20,5	30	550
25	0	0	550	30	41	287	82	30	550
26	0	0	550	30	41	164	205	30	550

5.2 Karbon Nanotüp Karakterizasyonu

Hidrojenin redüksiyon etkisinin karbon nanotüp verimine etkisini inceleyebilmek için gerçekleştirilen karakterizasyon işlemlerinde, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), Raman spektroskopisi, termogravimetri (TG) , X-Işınları kırınımı (XRD) cihazları kullanılmıştır.

5.2.1 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

FEI marka 200kV'lık Tecnai-G2 F-20 model geçirimli elektron mikroskobu. TEM ölçümlerinde kullanılmıştır. Cihazın çözünürlük aralığı 0.14-0.18 nm arasında değişmektedir. Maksimum ışın akımı 100 nA'dan büyük olup 1nm probunda 0.5nA veya daha fazla miktarda akım bulunmaktadır. Enerji dağılımı yaklaşık ~0.7 eVdir. Kullanılan cihaz Şekil 5.2'de görülmektedir. TEM görüntüsü alabilmek için numune, %50 etanol ve %50 saf su içeren çözelti ile ultrasonik karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. İyi bir homojen çözelti bakır gridler üzerine damlatılmış ve 45°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.



Şekil 5.2 : TEM cihazı.

5.2.2 Raman spektroskopisi

Numunelerin Raman spektroskopisindeki ölçümleri, Horiba Jobin marka YVON HR 800UV model cihazında 632.88nm He-Ne lazer ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3'de Raman spektroskopisi görülmektedir. KNT'lerin Raman spektroskopisi, rezonans fenomeni ve tüp yapısına duyarlılık nedeniyle oldukça ilginçtir. Numunelerin oda sıcaklığında ve ön hazırlama işlemine tabi tutulmadan Raman spektrumları elde edilmiştir.



Şekil 5.3 : Raman Spektroskopisi.

5.2.3 Termogavimetrik analiz (TGA)

Deneyisel çalışmalarda kullanılan termogravimetri (TG) analiz cihazı, TA firmasının Q600 SDT modelidir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1500°C'dir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısılcıft Pt-Rh alaşımıdır.

TG cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde çalışabilecek şekilde tasarlanmıştır. Kullanılabilecek en yüksek gaz hızı 50mL/dak 'dır. Gerekğinde 7 Pa 0.05 Torr'a kadar vakum altında çalışmak da olasıdır.

Isıtma hızı 0.1 ile 100°C/dak arasında değişmektedir. Analiz için kullanılabilecek madde miktarı en fazla 200 mg ve ağırlık hassasiyeti 0.1 mg'dır. TG sistemi Şekil 5.4'de görülmektedir. Karbon nanotüplerin karakterizasyonu amacıyla TGA cihazında yapılan ölçümlerde yaklaşık 5 mg numune kullanılmıştır. Kuru hava ortamında 10°C/dak hız ile 800°C'ye çıkılarak numunenin ağırlık kaybına bağlı olarak kalan madde miktarından saflaştırma verimi belirlenmiştir.



Şekil 5.4 : TGA Sistemi.

5.2.4 X-Işınları kırınımı (XRD)

X-ışınları kısa dalga boylu elektromagnetik dalgalardır. Yüksek enerjili elektronların hızını aniden yavaşlaması sonucu ortaya çıkar. Bir X-ışınları tüpüne 30–40 kV (~ 50 mA) uygulanarak hızlandırılan elektronlar, Cu veya Mo hedeflere çarptırılarak X-ışını çıkarılırlar. Hedeften çıkan ışınlar farklı dalga boylarında oluşur. X-ışınları tek renkli değildirler, bunları tek renkli hale getirmek için ince metal film filtreleri kullanılır.

Günümüzde kullanılan modern X-ışını (XRD) cihazları bilgisayar kontrollü olup, sonuçlar çok hassas bir şekilde tespit edilebilmektedir. Bir XRD analizinde sonuçlar şiddet-açı (2θ) diyagramı şeklinde verilmektedir. Elde edilen sonuçlar, analiz edilen malzemenin mikro yapısı hakkında da ipuçları verir. Örneğin çok ince taneli bir malzemenin analizinde kırınım çizgilerinin genişliği artar. Yani tane boyutu küçüldükçe kırınım çizgileri kabalaşır. Bu kabalaşmanın ise kırınım çizgisinin yarı maksimum genişliği şeklinde ölçülmesi adet olmuştur (X-ışınları kısa dalga boylu elektromanyetik dalga olduklarından, katı bir maddeden kolayca geçebilmektedir. Bu nedenle X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği malzemelerin mikro yapısını analiz etmek için kullanılan önemli bir metottur.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan X-ışını difraktometresi PAN analytical marka X'pert PRO modeldir. Katalizör karakterizasyonu ölçümlerinde cihazın jeneratör kısmı çalıştırılarak 40 mA akım ve 40 kV voltaj değerine ayarlanmıştır. Ni filtre ile dalga boyu (λ) 1.5406 Å olan tek renkli $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılmıştır. ($5 \leq 2\theta \leq 60$) ve $0,085^\circ/\text{s}$ tarama hızı kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Karbon nanotüpler, nanoteknolojiler için önemli yapıtaşlarından biridir. 1991 yılında keşfedilmelerinden sonra, eşsiz yapısal, mekanik, elektronik ve termal özellikleri çeşitli bilim alanlarında araştırılmaktadır. Karbon nanotüpler, nanometrik boyutlardaki elektronik devrelerde, kuvvetlendirilmiş polimer malzemelerde ve hidrojen depolama gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Sanayide ve araştırma laboratuvarlarında kullanımı için nanotüplerin yüksek miktarlarda ve verimli bir şekilde sentezlenmeleri açısından kimyasal buhar birikimi yöntemi (KBB) ile üretimi en uygun yöntemlerden birisidir. KBB yöntemiyle kristal kalitesi oldukça yüksek, kullanılan katalizöre ve matrise bağlı olarak düzenli sıralanmış ve heterojen madde oranı düşük karbon nanotüpler elde etmek mümkündür. Ancak, karbon nanotüp üretim koşullarının (katalizör tipi, katalizör kalsinasyonu, üretim sıcaklığı ve süresi, hidrojen redüksiyonu gibi) nanotüp kalite ve verimine etkisi büyüktür. Tez çalışması kapsamında; KBB yöntemiyle KNT ler katalizör kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, %H₂ derişimi gibi parametreler dikkate alınarak üretilmiş ve hidrojen redüksiyonunun karbon nanotüp verimine etkileri incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler, mevcut katalizör, hidrokarbon gazı, inert gaz ve hidrojen gazı kullanılarak belirli özelliklerde ürün geliştirmek için hangi parametrelerin dikkate alınacağı hususunda bir yol gösterecektir

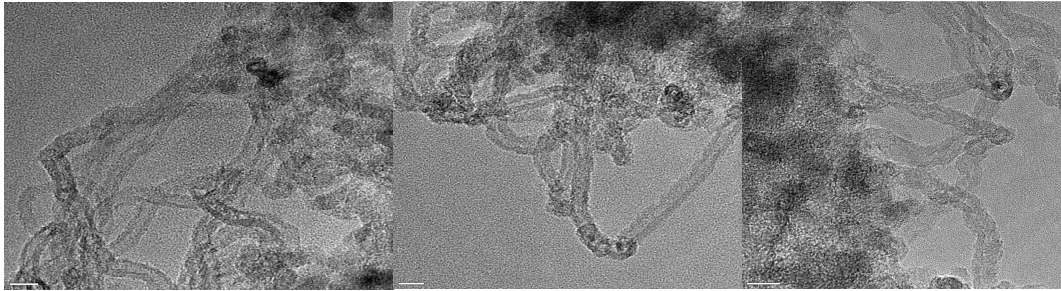
6.1 Karbon Nanotüp Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Fe(NO₃)₃MgO katalizörü ile asetilen gazı kullanılarak, kimyasal buhar birikimi yöntemine göre karbon nanotüpler 550 °C sıcaklıkta ve 30 dakika sürede üretilmiştir. Hidrojen redüksiyonunun karbon nanotüp verimine etkileri incelenmeden önce elde edilen ürünün karbon nanotüp olup olmadığını belirlemek için TEM, Raman spektroskopisi, XRD ve termogravimetri (TGA) cihazları kullanılarak karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

6.1.1 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) sonuçlarının değerlendirilmesi

Elektron mikroskobu genel olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi üzerine kuruludur. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, düşük enerjili elektron mikroskobu gibi farklı sınıflara ayrılır [67]. Geçirimli elektron mikroskobu'nda numune içinden geçen elektronların kırınımıyla numunenin kristal yapısı da belirlenir.

Kullanılan hidrokarbon gazının cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak KNT oluşumu değişmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda, asetilen gazı kullanıldığında, 500-600 °C sıcaklık aralığında çok duvarlı nanotüplerin, daha yüksek sıcaklıklarda ise tek duvarlı nanotüplerin oluştuğu belirtilmektedir[67]. Bu nedenle, 550 °C 'de üretilen ve ÇDKNT olduğu düşünülen örneklerin TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1'de 550 °C'de üretilen karbon nanotüplerin TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.1 : ÇDKNT TEM görüntüleri.

Şekil 6.1 incelendiğinde, kimyasal buhar birikimi yöntemiyle üretilen yapıların KNT olduğu açıkça anlaşılmaktadır. KNT'lerin çaplarının yaklaşık 10 nm aralığında ve koyu bir görüşüne sahip olduğu belirlenmiştir. Görüntülerdeki koyu kısımların safsızlıkların kaynaklı olması muhtemel bir sonuçtur. Elde edilen bu bulgulara göre, 550°C'de üretilen KNT'lerin ÇDKNT olduğu sonucuna varılmıştır.

6.1.2 Raman spektroskopisi sonuçlarının değerlendirilmesi

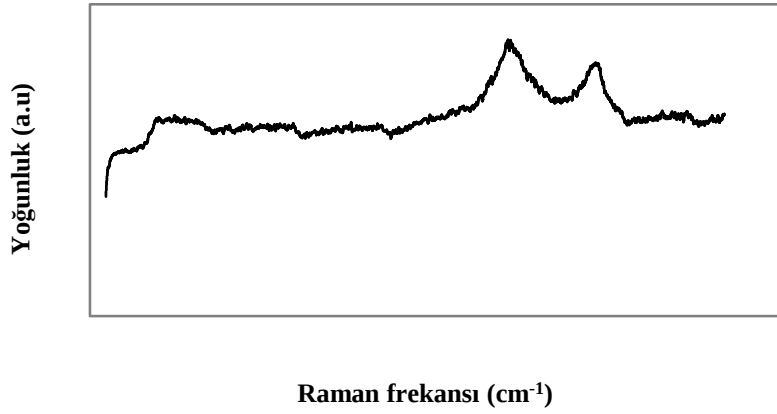
Raman spektroskopisi, karbon nanotüp yapılarının karakterizasyonu için çok güçlü bir tekniktir. Bu yöntem ile daha çok nitel analiz yapılır. Moleküllerin yapısında bulunan $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-S-$, $-C-O-C-$ türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması-halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman

bandlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir [4]. Bu nedenle, CNT'lerin yapısının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. G-band'ın şiddetliliği, yapının sp^2 hibritleşmesine sahip olduğunu gösterirken, D-band, yapıdaki kusurların (pentagonal ve heptagonal halkalar, karbon nanotüpün açık uçları, yapıdaki kırılmalar ve hatalar, sp^3 bağ yapısına sahip karbon vb.) varlığını ifade eder. G'-band, D-band'ın ikinci bir yansımasıdır. RBM band ise, sadece karbon nanotüpe özgü bir band olup, TDKNT yapıda görülmekte ve G-band gibi diğer sp^2 hibritleşmesine sahip yapılarda görülmemektedir. Bu nedenle belirleyicidir ama ÇDKNT'lerin spektroskopisinde genellikle rastlanmaz.[68] Lazerin dalga boyu ile bandların pik şiddeti doğru orantılı olup, özellikle RBM pikleri dalga boyu büyüdükçe daha net gözlemlenebilmektedir. Fakat piklerin birbirine oranı sabit kalmaktadır.

Numunelerin Raman spektroskopisindeki analizleri, Horiba Jobin marka YVON HR 800UV model cihazda gerçekleştirilmiştir. 632.88nm He-Ne lazer ışını kullanılmıştır. Numunelerin oda sıcaklığında ve ön hazırlama işlemine tabi tutulmaksızın Raman spektrumları elde edilmiştir. Şekil 6.2'de Raman spektroskopisi görülmektedir. Raman spektrumları incelendiğinde genellikle TDKNT'ye özgü ve özellikle RBM bandında oluşan spektrum üretilen ÇDKNT numunede de gözlemlenmiştir. ÇDKNT'lerde gözlenen bu spektrumun nedeni en içteki tüp çapının 2 nm'nin altında olmasından kaynaklandığı literatürde yapılan çalışmalarda belirtilmektedir[22]. Nanotüp çapı >2 nm ise, RBM spektrumunu gözlemlemek zorlaşır. RBM bandında gözlenen pikin bir diğer özelliği ise aşağıdaki formül ile KNT çap değerlerinin hesaplanmasını sağlamasıdır.

$$\omega(cm^{-1}) = A / dia(nm) + B(cm^{-1})$$

Yukarıdaki formülde, $A = 223 \text{ cm}^{-1}/nm$, $B = 10 \text{ cm}^{-1}$, $dia(nm) = KNT \text{ çapı değerlerini}$ ifade eder [69]. Üretilen KNT'nin, bu hesaplama yöntemine göre belirlenmiş nanotüp çapı 0.932 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.2 : ÇDKNT'nin Raman Spektrumları.

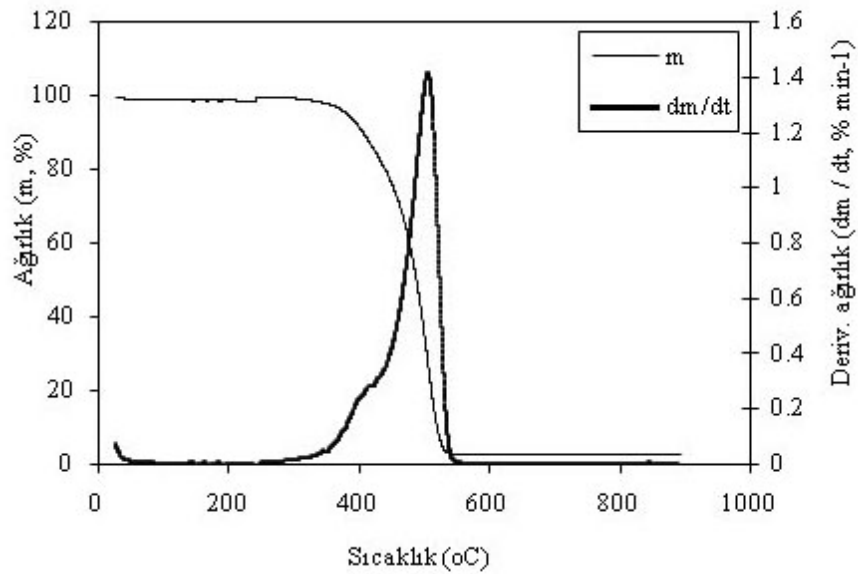
Raman spektroskopisindeki diğer bir önemli husus, TDKNT ve ÇDKNT'lerin G-band ve D-band görünümündeki farklılıktır. TDKNT'lerde G-bandında gözlenen pikin şiddeti D-bandında gözlenen pikin şiddetinden daha yüksektir [31]. Şekil 6.2 incelendiğinde, üretilen KNT numunesinin G-bandında gözlenen pik şiddetlerinin D-bandında gözlenen pik şiddetinden daha düşük olduğu bu nedenle 550°C'de üretilen KNT'lerin ÇDKNT olduğu bu bulgularla da kanıtlanmıştır.

6.1.3 Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçlarının değerlendirilmesi

Daha önce literatürde yapılan çalışmalar ve teorik çalışmalar incelendiğinde, karbon nanotüp yapısında bulunan diğer karbonlu yapılar ve metal kirliliklerin yanma sıcaklığının; TGA cihazında kullanılan gazların bileşimine ve miktarlarına, CNT çapına (çap küçüldükçe karbon nanotüp yanma ya da gazlaşma sıcaklığı düşmekte) ve yapı içindeki metal miktarına göre değiştiği bilinmektedir. Katalizör olarak kullanıldıktan sonra yapıda kalan metal yanma tepkimesini hızlandırmakta ve beklenenden daha düşük sıcaklıkta karbonun yanmasını sağlamaktadır [67,42]. Ayrıca metalin karbon nanotüp yapı içindeki konumu da önemlidir. Örneğin, metal karbonlu yapılar tarafından sarılmış şekilde (encapsulated metal) ise metalin yanma tepkimesine katalitik etkisi yoktur. Diğer bir önemli etken, ısıtma hızıdır. Isıtma hızının yüksek olması yanma reaksiyonunu hızlandırmakta ve kontrolsüz kütle değişimlerine sebep olmaktadır. Bu nedenle, ısıtma hızı ve yapıdaki metal miktarı karbon nanotüplerin termogravimetrik analizinde en önemli parametrelerdir. Diğer önemli bir konu ise, yapı içerisindeki hata (defect) ve fonksiyonlaşma miktarıdır.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, TG analizlerin genellikle, hava yâda içinde az miktarda oksijen bulunduran inert gaz ortamında, 5-30°C/dak ısıtma hızları ile 500-1000 °C sıcaklıklara çıkılarak gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda geriye kalan, yapı içerisindeki metal miktardır. Yüksek ısıtma hızı, numune içinde termal homojeniteyi bozup, ürünün hızlı ve düzensiz yanmasına neden olacağından düşük ısıtma hızlarında analizi gerçekleştirmek önemlidir [70]. Katalizörün yanmaya etkisinden dolayı bazı çalışmalarda TGA değerleri sadece yapıda biriken karbon miktarının hesaplanmasında kullanılırken, çoğu çalışmada ise önceki çalışmaların verilerinden faydalanılarak farklı yapıların yanma sıcaklıklarına etkisi incelenmiş ve numuneler karakterize edilmeye çalışılmıştır.

Yukarıda belirtilen bulgular doğrultusunda, 550°C sıcaklıkta üretilen ÇDKNT numunesinin hava ortamında termogravimetrik (TG) ve derivative termogravimetrik (DTG) analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.3’de verilmiştir. Şekil 6.3 incelendiğinde; ÇDKNT’nin maksimum ağırlık kaybının (DTG_{max}) yaklaşık 550°C’de gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, DTG eğrisinde yaklaşık 400°C sıcaklık bölgesinde de bir pik gözlenmiştir. Bu pikin sebebi yapıda amorf karbonun bulunması ve düşük sıcaklıkta yanmasıdır. Benzer durum literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda da gözlenmiş ve amorf karbon yapıların 400°C’ nin altındaki sıcaklıklarda yandığı belirtilmiştir [56].



Şekil 6.3 : ÇDKNT numunesinin TG ve DTG eğrileri.

6.2 Hidrojen Redüksiyonu Etkisi

Karbon nanotüp üretiminde H₂ redüksiyon etkileri iki aşamada incelenmiştir:

- Katalizör kalsinasyonu
- ÇDKNT üretimi

Karbon nanotüp verimi, TGA cihazında gerçekleştirilen oksidant olarak havanın kullanıldığı ısıtım işlem deneyleri sonucu elde edilen verilerden yararlanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\text{Karbon verimliliği (\%)} = \frac{\text{Ağırlık \%}(200^{\circ}\text{C}) - \text{Ağırlık \%}(800^{\circ}\text{C})}{\text{Ağırlık \%}(200^{\circ}\text{C})} \times 100 \quad (6.1)$$

Ağırlık %(200°C): Isıtım sırasında numunenin neminin tamamen uzaklaştırıldığı sıcaklıktaki (200°C) ağırlığı.

Ağırlık %(800°C): 800°C’de gerçekleşen ısıtım işlem sonrası numunenin ağırlığı.

Hidrojen redüksiyonunun etkisinin katalizör kalsinasyonu ve KNT üretiminde incelenmesi için gerçekleştirilen deneylerin koşulları ve elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerleri çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : ÇDKNT üretim koşulları ve karbon verimliliği değerleri.

Katalizör Kalsinasyonu				KNT Üretimi	
Deney No	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	H ₂ (%)	H ₂ (%)	Karbon Verimliliği (%)
1	400	30	0	0	42
2	550	30	0	0	45
3	550	0	0	0	49
4	550	15	0	0	44
5	550	15	10	0	23
6	550	15	20	0	35
7	550	15	50	0	41
8	550	15	100	0	39
9	550	30	10	0	32
10	550	30	20	0	37
11	550	30	50	0	38
12	550	30	100	0	53
13	400	15	10	0	40
14	400	15	20	0	44

15	400	15	50	0	41
16	400	15	100	0	43
17	400	30	10	0	40
18	400	30	20	0	46
19	400	30	50	0	49
20	400	30	100	0	42
21	550	30	100	5	58
22	550	30	100	20	59
23	550	30	100	50	55
24	550	0	0	5	54
25	550	0	0	20	57
26	550	0	0	50	64

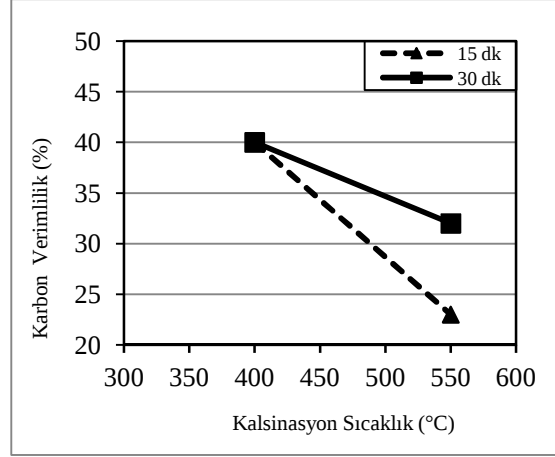
6.2.1 Katalizör kalsinasyonunda H₂ redüksiyonunun etkisi

Karbon nanotüp üretiminde kullanılan katalizörün tipi ve kalsinasyon koşulları oldukça önemlidir. Fe(NO₃)₃-MgO katalizörü ile gerçekleştirilen kalsinasyon deneylerinde, kalsinasyon sıcaklığı, süresi, %H₂ derişimi gibi parametreler göz önünde bulundurulmuş ve kalsinasyon sıcaklığı 400 ve 550 °C, kalsinasyon süresi 0, 15 ve 30 dak, %H₂ derişimi 0, 5, 10, 20, 50 ve 100 olarak seçilmiştir. Katalizör kalsinasyon parametrelerinin elde edilen karbon nanotüplerin verimine etkileri incelenmiştir.

6.2.1.1 Kalsinasyon sıcaklığı

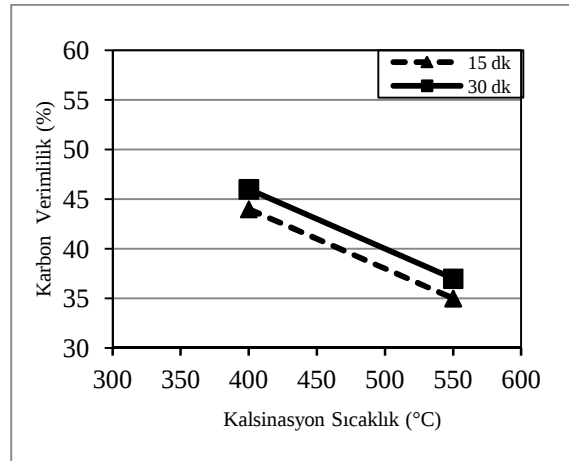
Kalsinasyon sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi iki farklı sıcaklıkta (400 ve 550 °C) incelenmiştir. Kalsinasyon deneylerinde; %H₂ derişimi 10, 20, 50 ve 100 olarak, kalsinasyon süresi ise 15 ve 30 dak olarak belirlenmiştir. Elde edilen ÇDKNT'lerin karbon verimlilikleri (%) 6.1 eşitliğine göre hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 6.4-6.7'de verilmiştir.

%10 H₂ derişiminde ve 15 ve 30 dak kalsinasyon sürelerinde gerçekleşen kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerde sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi Şekil 6.4'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 400°C ile 550°C kalsinasyon sıcaklıklarında ve 15 dak kalsinasyon süresinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde sıcaklık artışına bağlı olarak büyük bir azalma (%40'dan %23'e), 30 dak kalsinasyon sürecinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliğinde ise bu azalmanın (%40'dan %32'e) daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Her iki kalsinasyon süresinde ve 550°C kalsinasyon sıcaklığında üretilen KNT'lerin karbon verimlilikleri daha düşüktür.



Şekil 6.4 : Kalsinasyon sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi
(%10 H₂ derişimi için).

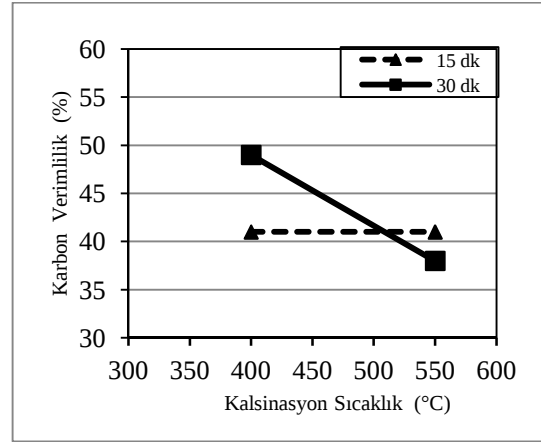
%20 H₂ derişiminde ve 15 ve 30 dak kalsinasyon sürelerinde gerçekleşen kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerde sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi Şekil 6.5’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 400°C ile 550°C kalsinasyon sıcaklıklarında ve 15 dak ile 30 dak kalsinasyon sürelerinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerlerinde sıcaklıktaki artışa bağlı olarak bir azalma (15 dak için %44’den %35’e) (30 dak için %46’dan %37’e) tespit edilmiştir.



Şekil 6.5 : Kalsinasyon sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi
(%20 H₂ derişimi için).

%50 H₂ derişiminde ve 15 ve 30 dak kalsinasyon sürelerinde gerçekleşen kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerde sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi Şekil 6.6’da verilmiştir. 400°C ile 550°C kalsinasyon sıcaklıklarında ve 15 dak kalsinasyon süresinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değeri sabit (%41)

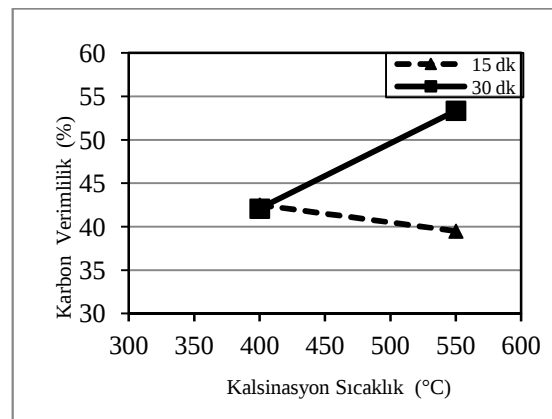
kalmıştır. 30 dak kalsinasyon süresinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde ise büyük bir azalma (%49'dan %38'e) tespit edilmiştir.



Şekil 6.6 : Kalsinasyon sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi

(%50 H₂ derişimi için).

%100 H₂ derişiminde ve 15 ve 30 dak kalsinasyon sürelerinde gerçekleşen kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerde sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi Şekil 6.7'de verilmiştir. 400°C ile 550°C kalsinasyon sıcaklıklarında ve 15 dak kalsinasyon süresinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde azalma (%43'den %39'a), 30 dak kalsinasyon süresinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde ise büyük bir artış (%42'dan %53'e) tespit edilmiştir. 30 dak kalsinasyon süresinde ve 550°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ÇDKNT'lerin karbon verimlilikleri daha yüksektir.



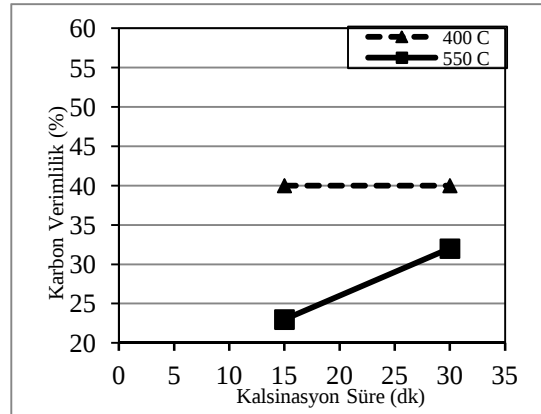
Şekil 6.7 : Kalsinasyon sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi

(%100 H₂ derişimi için).

6.2.1.2 Kalsinasyon Süresi

Kalsinasyon süresinin karbon verimliliğine etkisi iki farklı sürede (15 ve 30 dak) incelenmiştir. Kalsinasyon deneylerinde; %H₂ derişimi 10, 20, 50 ve 100 olarak, kalsinasyon sıcaklıkları ise 400 ve 550°C olarak belirlenmiştir. Elde edilen ÇDKNT'lerin karbon verimlilikleri 6.1 eşitliğine göre hesaplanmış (%) ve sonuçlar Şekil 6.8- 6.11'de verilmiştir.

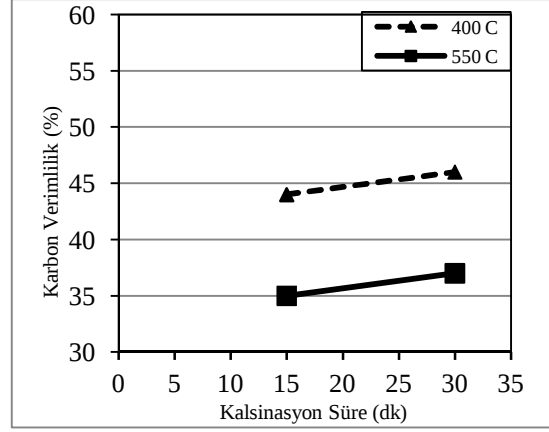
%10 H₂ derişiminde ve 400°C ve 550°C sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerde sürenin karbon verimliliğine etkisi Şekil 6.8'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 15 ile 30 dak kalsinasyon sürelerinde ve 400°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değeri sabit (%40) kalmıştır, 550°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde ise artış (%23'den %32'e) tespit edilmiştir. 30 dak kalsinasyon süresinde üretilen ÇDKNT'lerin karbon verimlilikleri daha yüksektir.



Şekil 6.8 : Kalsinasyon süresinin karbon verimliliğine etkisi

(%10 H₂ derişimi için).

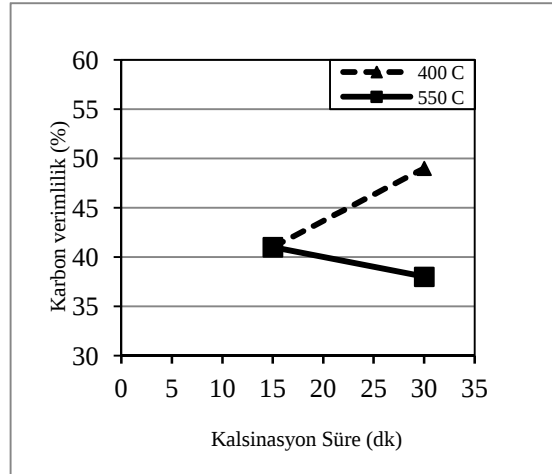
%20 H₂ derişiminde ve 400°C ve 550°C sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerde sürenin karbon verimliliğine etkisi Şekil 6.9'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 15 ile 30 dak kalsinasyon sürelerinde ve 400°C ve 550°C kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerlerinde artış (400 °C için %44'den %46'a, 550 °C için %35'den %37'e) tespit edilmiştir. Her iki kalsinasyon sıcaklığında ve 30 dak kalsinasyon süresinde üretilen ÇDKNT'lerin karbon verimlilikleri daha yüksektir.



Şekil 6.9 : Kalsinasyon süresinin karbon verimliliğine etkisi

(%20 H₂ derişimi için).

%50 H₂ derişiminde ve 400°C ve 550°C sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerde sürenin karbon verimliliğine etkisi Şekil 6.10'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 15 ile 30 dak kalsinasyon sürelerinde ve 400°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde artış (%41'den %49'a), 550°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde ise azalma (%41'den %38'e) tespit edilmiştir.

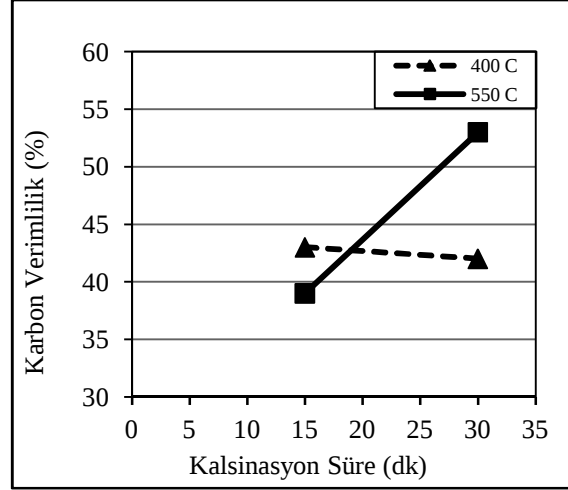


Şekil 6.10 : Kalsinasyon süresinin karbon verimliliğine etkisi

(%50 H₂ derişimi için).

%100 H₂ derişiminde ve 400°C ve 550°C sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerde sürenin karbon verimliliğine etkisi Şekil 6.10'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 15 ile 30 dak kalsinasyon sürelerinde ve 400°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde azalm

(%43'den %42'e), 550°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde de artış (%39'den %53'e) tespit edilmiştir. Her iki kalsinasyon sıcaklığında ve 30 dak kalsinasyon süresinde üretilen KNT'lerin karbon verimlilikleri daha yüksektir.



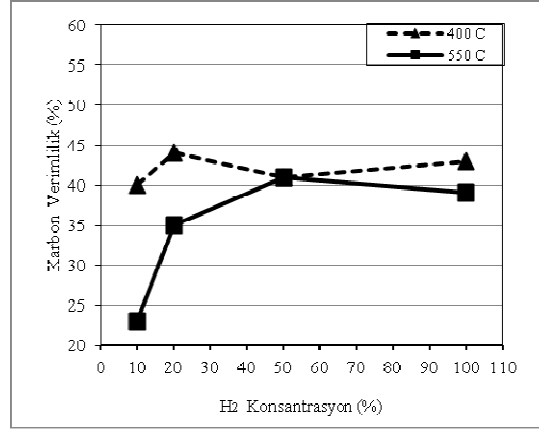
Şekil 6.11 : Kalsinasyon süresinin karbon verimliliğine etkisi

(%100 H₂ derişimi için).

6.2.1.3 %H₂ Derişimi

Hidrojen derişiminin karbon verimliliğine etkisi dört farklı derişimde (hacimce %10, %20, %50 ve %100) incelenmiştir. Kalsinasyon deneylerinde; kalsinasyon sıcaklıkları 400 ve 550 °C olarak, kalsinasyon süreleri ise 15 ve 30 dak olarak belirlenmiştir. Elde edilen ÇDKNT'lerin karbon verimlilikleri 6.1 eşitliğine göre hesaplanmış (%) ve sonuçlar Şekil 6.12- 6.13'de verilmiştir.

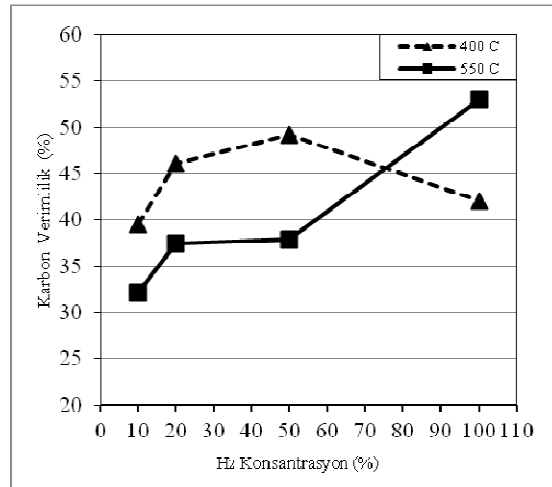
15 dak kalsinasyon süresinde ve 400°C ve 550°C sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerde hidrojen derişiminin karbon verimliliğine etkisi Şekil 6.12'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, her iki sıcaklık için hidrojen derişiminin belirli bir değere kadar artmasıyla karbon verimliliği artmış, ancak, belirli bir değerden sonra azalma göstermiştir. 400 °C sıcaklık için bu değer, %20 hidrojen derişimi iken, 550 °C için %50 hidrojen derişimi olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.12 : Hidrojen derişiminin karbon verimliliğine etkisi

(15 dak kalsinasyon süresi için).

30 dak kalsinasyon süresinde ve 400°C ve 550°C sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerde hidrojen derişiminin karbon verimliliğine etkisi Şekil 6.13'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 15 dak kalsinasyon süresinde belirlenen benzer durum 400 °C sıcaklık içinde gözlenmiştir. Hidrojen derişiminin belirli bir değere kadar artmasıyla karbon verimliliği artmış, ancak, belirli bir değerden sonra azalma göstermiştir. 400°C sıcaklık için bu değer, %50 hidrojen derişimi olarak tespit edilmiştir. 550°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen numuneler için farklı bir durum gözlenmiştir. Hidrojen derişiminin %20'ye artmasıyla elde edilen ürünlerin karbon verimliliği artmış, ancak derişim %50'ye ulaşınca karbon verimliliği değişmemiş, hidrojen derişiminin %100'e artmasıyla karbon verimliliği değeri de artmıştır.



Şekil 6.13 : Hidrojen derişiminin karbon verimliliğine etkisi

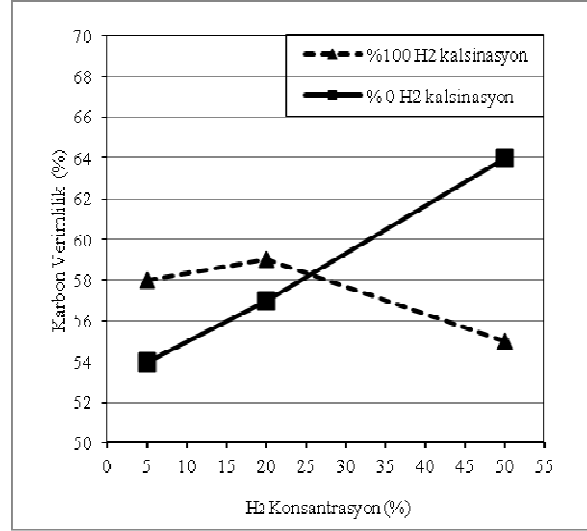
(30 dak kalsinasyon süresi için).

6.2.2 KNT üretiminde H₂ redüksiyonunun etkisi

KNT üretiminde sentez gazı bileşenleri olarak redükleyici gaz olan hidrojenin bulunması, elde edilen ürünlerin karbon verimliliğinde önemli rol oynamaktadır. Hidrojenin bu redükleyici etkisinin incelenmesi amacıyla, 550°C, %0 H₂ ve 0 dak ile 550°C, %100 H₂ ve 30 dak kalsinasyon koşullarında elde edilmiş katalizör numuneleri kullanılmıştır. KNT üretim sıcaklığı 550°C, üretim süresi 30 dak ve %H₂ derişimleri 5, 20 ve 50 olarak seçilerek seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.14’de verilmiştir.

Kalsinasyon aşamasında hidrojenin bulunmadığı ortamda elde edilen numunelerin karbon verimliliği değerleri incelendiğinde; üretim aşamasında hidrojen derişimi arttıkça elde edilen ürünlerin karbon verimliliğinde de düzenli bir artış (%54’ten %64’e) gözlenmiştir ve maksimum karbon verimliliği (%64), KNT üretim aşamasında %100 H₂ derişimi ile elde edilmiştir.

Kalsinasyon aşamasında hidrojenin bulunduğu (%100 H₂) ortamda elde edilen numunelerin karbon verimliliği değerleri incelendiğinde; üretim aşamasında hidrojen derişiminin belirli bir değere kadar artmasıyla elde edilen ürünlerin karbon verimliliği artmış, ancak, belirli bir değerden sonra azalma (%59’dan %55’e) göstermiştir. Karbon verimliliğinin en yüksek olduğu bu değer, %20 hidrojen derişimi olarak tespit edilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda da benzer durum gözlenmiştir. Uoo-Chang Chung ve Ç.A [20] çalışmalarında, karbon monoksit (CO) ve demir oksit katalizörü ile KNT üretiminde hidrojen redüksiyonunun KNT’lerin şekil ve yapılarına olan etkilerini incelemişler ve belirli bir hidrojen derişimine kadar karbon verimliliğinin arttığını, ancak, belirli değerden sonraki hidrojen derişimi artışlarında karbon verimliliğinin düştüğünü tespit etmişlerdir. Maksimum karbon verimliliğini 680°C ‘de 0.7 L/dak gaz akış hızına sahip hidrojen ve 0,3 L/min gaz akış hızına sahip CO varlığında elde etmişlerdir. Hidrojen gaz akış hızı (derişimi) 0,7 L/dak’dan yüksek olduğunda karbon verimliliğinde bir azalma gözlemişlerdir. Bunun sebebini, hidrojen derişimi arttıkça katalizörün aktif olmayan yüzeyine geçiş nedeniyle KNT’lerin şekillerindeki kötüleşme ile açıklamışlardır.



Şekil 6.14 : KNT üretiminde hidrojen derişiminin karbon verimliliğine etkisi.

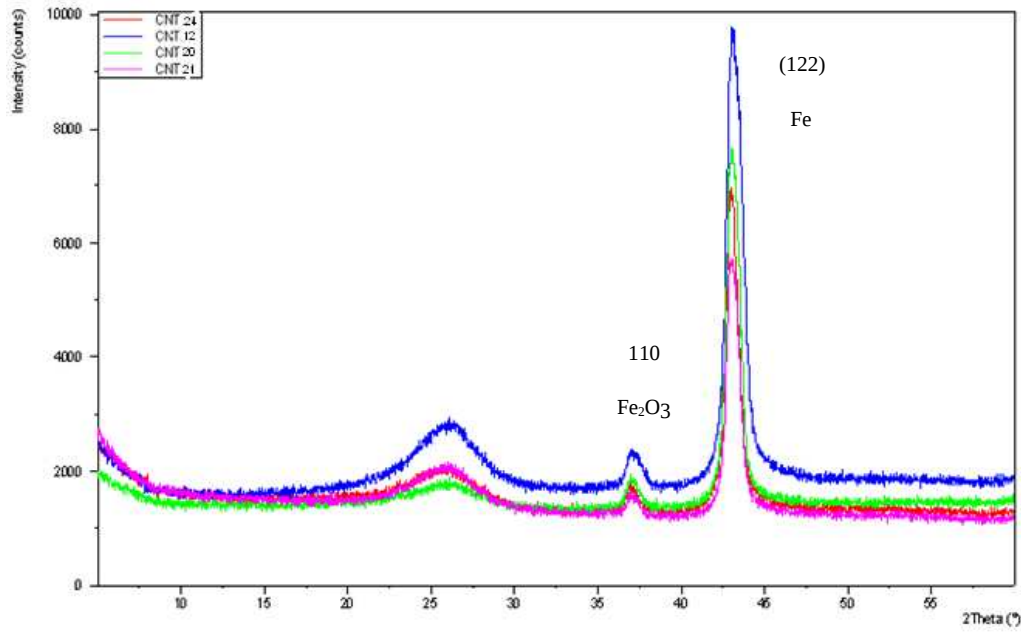
6.3 X-ışını kırınım (XRD) analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Tez çalışmasında; katalizör kalsinasyonu ve karbon nanotüp üretiminde H₂ redüksiyonunun etkisini incelemek amacıyla, üretilen numuneler X-ışını kırınım (XRD) analiz cihazı ile incelenmiştir. Fe(NO₃)₃•MgO katalizörün yapısal değişimi sırasında meydana gelen faz dönüşümlerini belirleyebilmek için, numuneler ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar, Şekil 6.15’te verilmiştir.

H₂ redüksiyonunun hem katalizör kalsinasyonunda hem de KNT üretiminde etkisini incelemek amacıyla, karbon verimliliği (%) sonuçları göz önünde bulundurularak çeşitli numuneler seçilmiş ve X-ışın kırınım analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Şekil 6.15’te gösterilmiştir. Seçilen numunelerin deney koşulları ise Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 : X-ışın kırınım analizi gerçekleştirilen numunelerin deney koşulları

Katalizör Kalsinasyonu				KNT Üretimi
Deney No	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	H ₂ (%)	H ₂ (%)
12	550	30	100	0
20	400	30	100	0
21	550	30	100	5
24	550	0	0	5



Şekil 6.15 : X-ışını kırınım eğrisi.

Şekil 6.15 incelendiğinde, tüm numunelerin $2\theta=26^\circ$ ’de geniş bir pik içerdiği gözlenmiştir. Bu geniş pik üretilen KNT’ün tamamen amorf yapıda olduğunu ifade etmektedir. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MgO}$ katalizörünün 400°C ve 500°C sıcaklıklarda H_2 redüksiyonunun da gerçekleştiği kalsinasyonları sonucu elde edilen numunelerin (12 ve 20) Fe_2O_3 ve αFe fazları içerdiği belirlenmiştir. Fe_2O_3 ve αFe fazlarının düzlem ve parçacık boyut listesi Çizelge 6.3’de görülmektedir. Maksimum Fe_2O_3 ve αFe faz dönüşüm pikleri; 550°C ’de %100 H_2 ile 30 dak süre ile kalsinasyonu gerçekleştirilen numuneye ait olup $37,927^\circ$ ve $43,630^\circ$ de gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının, katalizör performansını ve KNT verimliliğini olumlu yönde etkilediği de tespit edilmiştir.

Katalizör kalsinasyonu ve KNT üretiminde hidrojenin ortamda bulunması sonucu elde edilen numunenin (21) X-ışın kırınım analiz sonucu incelendiğinde, Fe_2O_3 ve αFe faz dönüşüm piklerinin şiddetinde düşme olduğu tespit edilmiştir.

Katalizör kalsinasyonunda H_2 redüksiyonunun gerçekleşmediği numunenin (24) X-ışın kırınım analiz sonucu incelendiğinde; Fe_2O_3 ve αFe faz dönüşüm pik şiddetlerinin, katalizör kalsinasyonu ve KNT üretiminde hidrojenin ortamda bulunması sonucu elde edilen numunenin pik şiddetlerinden daha büyük olduğu belirlenmiştir. Ancak, katalizör kalsinasyonunda H_2 derişiminin artmasının KNT üretimine etkisinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, Asetilen’in (C_2H_2) ısıl bozunumunda, H_2 varlığı katalizörlerin deaktivasyonunu engellediği ve KNT

grafitleşme derecesini attırdığı gözlenmiştir. XRD ışın kırınım eğrisindeki piklerin şiddetleri incelendiğinde, KNT büyüme hızının ve verimliliğin katalizörün katalitik performansına bağlı olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 6.3 : Fe₂O₃ ve Fe fazlarının düzlem ve parçacık boyut listesi.

	h k l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
Fe ₂ O ₃	1 2 2	2,718	36,927	100
Fe	1 1 0	2,07288	43,63	100

Çalışmada, X-ışın kırınım analizi ile elde edilen bulgular, literatürdeki bu konuda elde edilen bulgular ile uyumludur. Lingyu Piao ve Ç.A [52], NiAl₂O₄ katalizörün farklı kalsinasyon sıcaklıklarda H₂ ile redüksiyonun metanın katalitik bozunmasındaki etkisini incelemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile katalizör kristal yapısında değişim olduğunu belirlemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklıkları, 349°C-904°C aralığında seçilmiş ve 524°C'ye kadar katalizördeki Ni metalinin indirgendiğini tespit etmişlerdir. Belirgin piklerin 524°C-904°C arasında oluştuğunu tespit etmişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile nikel ve alüminyum etkileşiminin arttığını, 304°C kalsinasyon sıcaklığında gözlemlenen geniş pikin amorf faz veya NiO olduğunu, sıcaklığın yükselmesi ile H₂ redüksiyonu varlığında amorf fazdan saf faza dönüşüm olduğunu tespit etmişlerdir.

6.4 Sonuçlar

Nanoteknolojiler için önemli yapıtaşlarından biri olan karbon nanotüplerin, KBB yöntemiyle üretildiği, hidrojen redüksiyonunun (katalizör hazırlama ve üretimde) karbon verimliliğine etkilerinin incelendiği çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- 1) KBB yöntemine göre; hidrokarbon gazı olarak asetilen, katalizör olarak Fe(NO₃). MgO kullanılarak üretilen yapıların karbon nanotüp olduğu TEM ve Raman spektroskopisi ve termogravimetri cihazları (TGA) ile yapılan karakterizasyon sonucu tespit edilmiştir.
- 2) 550°C sıcaklıkta çok duvarlı karbon nanotüplerin oluştuğu belirlenmiştir.
- 3) 550°C üretilen ÇDKNT'lerin Raman spektrumları incelendiğinde, genellikle TDKNT'ye özgü ve özellikle RBM bandında oluşan spektrum üretilen ÇDKNT

numunede de gözlenmiştir. ÇDKNT'lerde gözlenen bu spektrumun nedeni en içteki tüp çapının 2 nm'nin altında olmasıdır.

4) Raman spektrumlarında gözlenen RBM pikinin bir diğer özelliği ise KNT çaplarının hesaplanmasını sağlamasıdır. 550°C sıcaklıkta üretilen ÇDKNT'lerin en içteki tüp çapı 0.932 nm olarak bulunmuştur.

5) 550°C'de üretilen KNT'nin DTG eğrisi incelendiğinde iki pikten oluştuğu gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıkta (<400°C) gözlenen pikin sebebi yapıda amorf karbonun bulunması ve düşük sıcaklıkta yanmasıdır. Bu nedenle de termal kararlılığının daha düşük olduğu saptanmıştır.

6) Karbon nanotüp üretiminde H₂ redüksiyon etkileri, katalizör kalsinasyonu ve ÇDKNT üretimi olmak üzere iki aşamada incelenmiştir.

7) Karbon nanotüp üretiminde kullanılan katalizörün kalsinasyon koşullarının önemli olduğu belirlenmiştir.

8) Kalsinasyon sıcaklığının karbon verimliliğine etkisi iki farklı sıcaklıkta (400 ve 550 °C) incelenmiştir.

9) %10 H₂ derişiminde, 400°C ile 550°C kalsinasyon sıcaklıklarında ve 15 dak kalsinasyon süresinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde sıcaklık artışına bağlı olarak büyük bir azalma (%40'dan %23'e), 30 dak kalsinasyon sürecinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliğinde ise bu azalmanın (%40'dan %32'e) daha küçük olduğu tespit edilmiştir.

10) %20 H₂ derişiminde, 400°C ile 550°C kalsinasyon sıcaklıklarında ve 15 dak ile 30 dak kalsinasyon sürelerinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerlerinde sıcaklıktaki artışa bağlı olarak bir azalma (15 dak için %44'dan %35'e) (30 dak için %46'dan %37'e) belirlenmiştir.

11) %50 H₂ derişiminde, 400°C ile 550°C kalsinasyon sıcaklıklarında ve 15 dak kalsinasyon süresinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değeri sabit (%41) kalmıştır. 30 dak kalsinasyon süresinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde ise büyük bir azalma (%49'dan %38'e) tespit edilmiştir.

12) %100 hidrojen derişiminde, 400°C ile 550°C kalsinasyon sıcaklıklarında ve 15 dak kalsinasyon süresinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde azalma

(%43'den %39'a), 30 dak kalsinasyon süresinde elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde ise büyük bir artış (%42'dan %53'e) belirlenmiştir.

13) Kalsinasyon süresinin karbon verimliliğine etkisi iki farklı sürede (15 ve 30 dak) incelenmiştir.

14) %10 H₂ derişiminde, 15 ile 30 dak kalsinasyon sürelerinde ve 400°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değeri sabit (%40) kalmıştır, 550°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde ise artış (%23'den %32'e) tespit edilmiştir.

15) %20 H₂ derişiminde, 15 ile 30 dak kalsinasyon sürelerinde ve 400°C ve 550°C kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerlerinde artış (400 °C için %44'den %46'a, 550 °C için %35'den %37'e) belirlenmiştir.

16) %50 H₂ derişiminde, 15 ile 30 dak kalsinasyon sürelerinde ve 400°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde artış (%41'den %49'a), 550°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde ise azalma (%41'den %38'e) tespit edilmiştir.

17) %100 H₂ derişiminde, 15 ile 30 dak kalsinasyon sürelerinde ve 400°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde artış (%43'den %42'a), 550°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerinde de artış (%39'den %53'e) tespit edilmiştir.

18) Hidrojen derişiminin karbon verimliliğine etkisi dört farklı derişimde (hacimce %10, %20, %50 ve %100) incelenmiştir.

19) 15 dak kalsinasyon süresinde ve 400°C ve 550°C sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerde her iki sıcaklık için hidrojen derişiminin belirli bir değere kadar artmasıyla karbon verimliliği artmış, ancak, belirli bir değerden sonra azalma göstermiştir. 400°C sıcaklık için bu değer, %20 hidrojen derişimi iken, 550 °C için %50 hidrojen derişimi olarak belirlenmiştir.

20) 30 dak kalsinasyon süresinde ve 400°C ve 550°C sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyon sonucu elde edilen ürünlerde Hidrojen derişiminin belirli bir değere kadar artmasıyla karbon verimliliği artmış, ancak, belirli bir değerden sonra azalma göstermiştir. 400°C sıcaklık için bu değer, %50 hidrojen derişimi olarak tespit edilmiştir.

21) 550°C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen numuneler için farklı bir durum gözlenmiştir. Hidrojen derişiminin %20'ye artmasıyla elde edilen ürünlerin karbon verimliliği artmış, ancak derişim %50'ye ulaşınca karbon verimliliği değişmemiş, hidrojen derişiminin %100'e artmasıyla karbon verimliliği değeri de artmıştır.

22) Kalsinasyon aşamasında hidrojenin bulunmadığı ortamda elde edilen numunelerin üretim aşamasında hidrojen derişimi arttıkça elde edilen ürünlerin karbon verimliliğinde de düzenli bir artış (%54'ten %64'e) gözlenmiştir ve maksimum karbon verimliliği (%64), KNT üretim aşamasında %100 H₂ derişimi ile elde edilmiştir.

23) Kalsinasyon aşamasında hidrojenin bulunduğu (%100 H₂) ortamda elde edilen numunelerin üretim aşamasında hidrojen derişiminin belirli bir değere kadar artmasıyla elde edilen ürünlerin karbon verimliliği artmış, ancak, belirli bir değerden sonra azalma (%59'dan %55'e) göstermiştir.

24) Karbon verimliliğinin en yüksek olduğu değer, %20 hidrojen derişimi olarak tespit edilmiştir.

25) Katalizör kalsinasyonu ve KNT üretiminde H₂ redüksiyonunun ve kalsinasyon sıcaklığının katalizör metal parçacık boyutu, karbon grafitleşme derecesi ve KNT verimi üzerindeki etkisi X-ışın kırınım analizi ile belirlenmiştir.

26) Şekil 6.15 incelendiğinde, tüm numunelerin 2θ=26 °de geniş bir pik içerdiği gözlenmiştir. Bu geniş pik üretilen KNT'ün tamamen amorf yapıda olduğunu ifade etmektedir.

27) Fe(NO₃)₃•MgO katalizörünün 400°C ve 500°C sıcaklıklarda H₂ redüksiyonunun da gerçekleştiği kalsinasyonları sonucu elde edilen numunelerin (12 ve 20) Fe₂O₃ ve αFe fazları içerdiği belirlenmiştir.

28) Maksimum Fe₂O₃ ve αFe faz dönüşüm pikleri; 550°C'de %100 H₂ ile 30 dak süre ile kalsinasyonu gerçekleştirilen numuneye ait olup 37,927° ve 43,630° de gözlenmiştir.

29) Katalizör kalsinasyonunda H₂ redüksiyonunun KNT üretimi üzerindeki etkisi daha fazla olduğu gözlenmiştir.

30) Katalizör kalsinasyonu ve KNT üretiminde hidrojenin ortamda bulunması sonucu elde edilen numunenin (21) X-ışın kırınım analiz sonucu incelendiğinde, Fe_2O_3 ve αFe faz dönüşüm piklerinin şiddetinde düşme olduğu tespit edilmiştir.

31) Katalizör kalsinasyonunda H_2 redüksiyonunun gerçekleşmediği numunenin (24) X-ışın kırınım analiz sonucu incelendiğinde; Fe_2O_3 ve αFe faz dönüşüm pik şiddetlerinin, katalizör kalsinasyonu ve KNT üretiminde hidrojenin ortamda bulunması sonucu elde edilen numunenin pik şiddetlerinden daha büyük olduğu belirlenmiştir.

32) Asetilen'in (C_2H_2) ısı bozunumunda, H_2 varlığı katalizörlerin deaktivasyonunu engellediği ve KNT grafitleşme derecesini attırdığı gözlenmiştir.

33) XRD ışın kırınım eğrisindeki piklerin şiddetleri incelendiğinde, KNT büyüme hızının ve verimliliğin katalizörün katalitik performansına bağlı olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1]Ajayan P.M. ve diğ. (1999) Carbon nanotubes:From macromolecules to nanotechnology, *PNAS* ,Cilt. **96** .Sayı.25,Sf.14199-14200.7 Aralık
- [2]Alvarez W.E, Kitiyanan B, Borgna A, Resasco D.E.(2001).Carbon .Cilt.39, Sf.547
- [3]Andrews R. (2001) Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*Cilt **26**,sayı.3,Sf.145-249
- [4]Ando Y. ve diğ. (2004). Growing carbon nanotubes.*Materials Today*.Sf.22-29.Ekim
- [5]Banerjee S. ve diğ. (2005) Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes.*Adv. Mater*, Cilt.17,Sayı.1
- [6]Baskaran D. ve diğ. (2005).*Polymer*.Cilt. **46**,Sf. 5050.
- [7]Bhushan B. (2004) Springer Handbook of Nanotechnology.*Springer*, Newyork, Sf.1222
- [8]Bronikowski Michael J, Willis Peter A, Colbert Daniel T, Smith K. A, and Smalley Richard.(2001).E.Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study, *J. Vac. Sci. Technol. A*.Cilt.19, Sf.4, Temmuz-Ağustos
- [9]Cao A. ve diğ.(2001).X ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, Cilt.344,Sf.13-17.
- [10]Chae H.G. ve Kumar S.(2006) Rigid-Rod Polymeric Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*,Cilt.100,Sf.791-802.
- [11]Chang Chung, Uoo.(2004). Effect of H2 on formation behavior of carbon nanotubes. *Bull. Korean Chem. Soc*,Cilt25,Sf.1521-1524
- [12]Charlier J.C. ve diğ. (2007) Electronic and transport properties of nanotubes, *Reviews Of Modern Physics* Cilt.79.Nisan-Haziran
- [13]Chen P. ve diğ. (2000) Carbon Nanotubes: A Future Material of Life, Cilt.49,Sf.105-108, IUBMB
- [14]Chia-Ming Chen, Yong-Ming Dai, Jenn Gwo Huang, Jih-Mirn Jehng .(2006).Intermetallic catalyst for carbon nanotubes (CNTs) growth by thermal chemical vapor deposition method.*Carbon*.Cilt.44,Sf.1808–1820,
- [15]Chhowalla, M.; Teo, K. B. K. ; Ducati, C. ; Rupesinghe, N. L. ; Amaratunga, G. A. J. ; Ferrari, A. C. ; Roy, D. ; Robertson, J. & Milne, W. I. (2001).Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics*,Cilt.90, Sf.5308-5317
- [16]Chris Bower, Otto Zhou, Wei Zhu, D. J. Werder and Sungho Jin. (2000).Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition .*Appl. Phys. Lett.*Cilt.77,Sf.2767
- [17]Colomer J.F. ve diğ. (2002) Electron diffraction and microscopy of single-wall carbon nanotube bundles produced by different methods,*Eur. Phys. J. B*.Cilt.27, Sf.111-118

- [18]Corrias M. ve diğ.(2003).Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process,*Chemical Engineering Science*,Cilt.58, Sf.4475-5582
- [19]Cullity,B.D.(1967). Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Comp.Inc.Cilt.2, Sf.29-54.Massachusetts
- [20]Chung Chang -Uoo,Kim Yong-Hwan, Lee Deok-Bo, Jeong Yeon-Uk, Chung Won-Sub, Cho Young-Rae, and Park Ik-Min.(2005).Catalytic Mechanism for Growth of Carbon Nanotubes under CO-H₂ Gas Mixture, *Bull. Korean Chem. Soc.*Cilt. 26,sayı. 1,Sf.103-106
- [21]Chunsheng Du, Ning Pan.(2005). CVD growth of carbon nanotubes directly on nickel substrate. *Materials Letters*.Cilt.59,Sf.1678– 1682,
- [22]Curran S. ve diğ. (1998). A composite from poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-pnenylenevinylene) and carbon nanotubes: a novel material for molecular optoelectronics.*Adv. Mater.*Cilt.10,Sf.1091–1093
- [23]Dresselhaus, M.S., Dresselhouse, G. and Eklund, P.C. (1996) Science of Fullerenes and Nanotubes, *Academic Press*,Sf.965. Boston
- [24]Dresselhaus M.S. ve diğ. (2004) Unusual Properties And Structure of Carbon Nanotubes.*Annu. Rev. Mater. Res.*Cilt.34,Sf.247-278
- [25]Dupuis, A.C.(2005).The catalysts in CCVD of carbon nanotubes-a review. *Prog. Mater. Sci.*Cilt.50,Sf.929-961.
- [26]Eklund P.C. ve diğ. (2002) LargeScale Production of SingleWalled Carbon Nanotubes Using Ultrafast Pulses from a Free Electron Laser, *Nano Lett.*Cilt.2, Sayı.6
- [27]Harutyunyan Avetik ,Bhabendra R, Pradhan K, Kim U. J, Chen Gugang, and Eklund P. C.(2002).CVD Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes under “Soft” Conditions. *Nano Letters*.Cilt.2,sayı.5
- [28]Hayashi T ve diğ. (2007) Mechanical Properties of Carbon Nanomaterials, *ChemPhysChem*,Cilt.8,Sf.999-1004
- [29]Hone J. ve diğ. (1999) Synthetic metals.Cilt.103,Sf.2498.
- [30]Jime'nez Vicente, Nieto-Ma'rquez Antonio, Antonio Dr'az Jose', Romero Rubi, Sa'nchez Paula, Valverde Jose' Luis and Romero Amaya.(2009).Pilot Plant Scale Study of the Influence of the Operating Conditions in the production of Carbon Nanofibers.*Ind. Eng. Chem. Res.*Cilt.48,Sf.8407–8417.
- [31]Jorio A. ve diğ.(2003).Characterizing carbon nanotube sample with resonance Raman scattering.*New Journal of Physics*.Cilt.5,sayı.139,Sf.1-17
- [32]Journet C. ve Bernier P. (1998) Production of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A* Cilt.67,Sayı.19.
- [33]Karr, C. Jr.(1978):Analytical methods for coal and coal products, *Academic pres.* Cilt..2.London.
- [34]Kenji Hata, Don N. Futaba, Kohei Mizuno, Tatsunori Namai, Motoo Yumura and Sumio Iijima.(2004).Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-WalledCarbonNanotubes,*Science*19 Cilt. 306.Sayı.5700 , Sf.1362-1364
- [35]Kim P. ve diğ. (2001) Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physics Rev. Letter*.Sf. 872.
- [36]Kim T.H. ve diğ. (2002) Rapid Commun.Cilt.23,Sayı.3,Sf.29

- [37]**Kingston C.T. ve Simard B.**(2003) Fabrication of Carbon Nanotubes, *Analytical Letters*,Cilt.**36**,Sayı.15,Sf.3119-3145.
- [38]**Kiselev N.A. ve Zakharov D.N.** (2001), Electron Microscopy of Carbon Nanotubes, *Crystallography Reports*,Cilt.**46**,Sayı.4, Sf.577-585
- [39]**Kratschmer, W., Lamb, L.D. and Huffman, D.R.** (1990) Solid C60: A New Form of Carbon.*Nature*.Cilt **347**, Sf.354-358.
- [40]**Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F and Smalley, R.E.** (1985) C60:Buckminsterfullerene. *Nature*.Cilt **318**,Sf.162-163.
- [41]**Kuchibhatla S.V. ve diğ.** (2007) One dimensional nanostructured materials,*Progress in Materials Science*.Cilt.52,Sf.699-913
- [42] **Kuznetsova A. ve diğ.** (2001). Oxygen containing functional groups on single wall carbon nanotubes.*Journal of the American Chemical Society*. Sayı. **123**,Sf.10699-10704
- [43]**Lee C.J. ve diğ.** (2002) *Chemical Physics Letters*,Cilt.**359**,Sf.1,2
- [44]**Li J. ve diğ.** (2007) Chemical Anisotropies of Carbon Nanotubes and Fullerenes Caused by the Curvature Directivity, *Chem. Eur. J.*Cilt.**13**, Sf.6430-6436.
- [45]**Li W.Z,Wen,J.G,Sennett M, Ren Z.F.(2003).**Clean double-walled carbon nanotubes synthesized by CVD.*Chemical Physics Letters* Cilt.**368**,Sf.299–306
- [46]**Li Yan and Liu Jie.**(2001).Preparation of Monodispersed Fe-Mo Nanoparticles as the Catalyst for CVD Synthesis of Carbon Nanotubes, *Chem. Mater.* Cilt.**13**,Sf.1008–1014
- [47]**Mamalis A.G. ve diğ.** (2004) Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes, *Precision Engineering*, Cilt.**28**,Sf.16–30
- [48]**Maultzsch J.** (2004) *Vibrational properties of carbon nanotubes and graphite* (Doktora Tezi).Fakültät II - Mathematik und Naturwissenschaften Berlin Teknik Üniversitesi,Almanya
- [49]**Oral A.(2005).**Taramalı uç mikroskobu: Atomlarda magnetik girdaplara görüntüleme. *Bilim Teknik*
- [50]**Özgür Irmak.**(2008).*Nanotüp ve nanotel yapılarının xrd ile karakterizasyonu*, (yüksek lisans tezi), Ankara Üniversitesi. Ankara
- [51]**Pender Mark J, Sowards Laura A, Maruyama Benji, Vaia Richard A, and Stone Morley O.**(2004). Spin-On Catalyst: Straightforward and Flexible Route
- [52]**Piao Lingyu, Li Yongdan, Chena Jiuling, Chang Liu, Lin Y.S Jerry.**(2002). Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst, *Catalysis Today* .Cilt.**74**,Sf.145–155
- [53]**Popov V.N.** (2004) Carbon nanotubes: properties and application, *Materials Science and Engineering*, Cilt.**43**,Sf.61-102.
To Substrate-Grown Single Wall Carbon Nanotubes.*Chem. Mater.*Cilt.**16**,Sf.2544-2550
- [54]**Qin L.C. ve diğ.** (2000) The smallest carbon nanotube, *Nature*.Cilt.**408**,2 Kasım
- [55]**Saito R. ve diğ.** (1998) Physical Properties Of Carbon Nanotubes. *ImperialCollege Press*, London.
- [56]**Saito R. ve diğ.** (2002) Dispersive Raman spectra observed in graphite and single wall carbon nanotubes, *Physica B*.Sayı.32,Sf.100-106

- [57]**Saito R. ve diğ.** (2003).Physical Properties of Carbon Nanotubes.*Imperial College Pres.*
- [58]**Salvetat, J.P. ve diğ.** (1999) Mechanical properties of carbon nanotubes, *Applied Physics A Material Science&Processing*,Springer-Verlag NewYork.
- [59]**Sinnott S.B , Andrews R , Qian D , Rao A.M , Mao Z, Dickey E.C , Derbyshire F.**(1999).*Chemical Physics Letters*.Cilt.**315**.Sayı.1-2,Sf.25-30 17 Aralık
- [60]**Sinnot S.B. ve Andrews R.** (2001) Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci*.Cilt.**26**.Sayı.3, Sf.45-249
- [61]**Sun X. ve diğ.** (1996) Stacking characteristics of graphene shells in carbon nanotubes, *Physical Review B*.Cilt.**54**.Sayı.18, 1 Kasım
- [62]**Sümer, A.**(1996).X-Işınlari Kırınımı.Sf.56–80.İ.T.Ü
- [63]**Terrones M.** (2003) Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties and Applications of Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Mater.Res.* Cilt.**33**,Sf.419-501
- [64]**William D. ve diğ.** (2003) *Materials Science and Engineering*, ISBN 0-471-13576-31, 6.basım
- [65]**Yang R.T.** (2003) Adsorbents: Fundamentals and Applications. *John Wiley & Sons Inc.* USA, Sf. 410
- [66]**Yurovskaya M.A.** (1996) The Methods of Preparation of Fullerene C60 Organic Derivatives. *Soros Educational Journals*.Cilt.**6**,Sf.26-30
- [67]**Yu L. T. ve diğ.** (1965). *C. R. Acad. Sci. Ser.* Cilt.**260**,Sf.5026
- [68]**Yudasaka M. ve diğ.** (1997). Behavior of Ni in Carbon Nanotube Nucleation, *Applied Physics Letters*, Cilt.**70**,sayı.14,Sf.1817-1818
- [69]**Zhang D. ve Chuan L.**(2003).Carbon Nanotubes.12Mayıs
- [70]**Zhao X. ve diğ.** (2002) Radial breathing modes of multiwalled carbon Nanotubes.*Chemical Physics Letters*.Sayı.361,Sf.69-174.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Nazlı Çınar

Doğum Yeri ve Tarihi : Kartal/İstanbul 11.11.1986

Adres : Altay Çeşme Mah . Altay Çeşme Yaşamkent Konutları . Erguvan Blok .
Daire 12 . Maltepe/İstanbul

E-Posta : nazlicinar2004@yahoo.com

Lisans : Marmara Üniversitesi Makine Mühendisliği

Yüksek Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü Enerji Bilim ve
Teknoloji Anabilim Dalı , Enerji Bilim ve Teknoloji Programı