

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

**Co-Mo/MgO KATALİZÖRÜ İLE YÜKSEK VERİMLİ KARBON NANOTÜP  
SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ayşegül Çağla GERÇEK**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Programı**

**ARALIK 2018**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

**Co-Mo/MgO KATALİZÖRÜ İLE YÜKSEK VERİMLİ KARBON NANOTÜP  
SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ayşegül Çağla GERÇEK  
(301151025)**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün YAVUZ**

**ARALIK 2018**



İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301151025 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ayşegül Çağla Gerçek, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Co-Mo/MgO KATALİZÖRÜ İLE YÜKSEK VERİMLİ KARBON NANOTÜP SENTEZİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

**Jüri Üyeleri :**        **Prof. Dr. Üner ÇOLAK** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Sevil YÜCEL** .....  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi**        : 16.11.2018  
**Savunma Tarihi**     : 13.12.2018



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince beni her zaman destekleyen, yol gösteren ve tez çalışmalarım da her zaman yanımda olarak, fedakarlığı ve desteği sayesinde çalışmamı tamamlamamı sağlayan sevgili danışmanım Prof. Dr. Nilgün Yavuz'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım da destek olan sevgili arkadaşım Araş. Gör. Gökçen Gökçeli'ye ve İTÜ Enerji Enstitüsü Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı'nda benden önce yaptıkları çalışmalar ıyla çalışmama ışık tutan arkadaşlara en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım kapsamında analiz ve karakterizasyonlardaki desteği için İTÜ Kimya Mühendisliği bölümünden Prof. Dr. Reha Yavuz'a, Koç Üniversitesi Yüzey Bilimi ve Teknolojileri Merkezi'ne (KUYTAM) ve Arel Üniversitesi bünyesinde bulunan Polimer Teknolojiler ve Kompozit Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (POTKAM) teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bugüne kadar hayatımın her kademesinde yanımda olarak bana güç veren, hayatımda sahip olduğum için gurur duyduğum değerli aileme; sevgili annem Derya Gerçek'e, babam Rıza Gerçek'e, abim Yusuf Can Gerçek'e, eşi Hande Morgil Gerçek'e ve ailem gibi bana her zaman destek olan çok sevgili arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi ve sevgilerimi iletirim.

Aralık 2018

Ayşegül Çağla Gerçek  
(Kimya Mühendisi)





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KARBON NANOTÜPLER .....</b>	<b>3</b>
2.1 Karbon Yapıları.....	3
2.2 Karbon Nanotüplerin Yapısı .....	4
2.3 Karbon Nanotüplerin Çeşitleri .....	6
2.3.1 Tek duvarlı karbon nanotüpler.....	6
2.3.2 Çok duvarlı karbon nanotüpler.....	7
2.4 Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....	7
2.4.1 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri.....	8
2.4.2 Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri.....	8
2.4.3 Karbon nanotüplerin termal özellikleri.....	9
2.5 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri.....	10
2.5.1 Ark boşalım yöntemi.....	12
2.5.2 Lazer buharlaştırma yöntemi.....	13
2.5.3 Kimyasal buhar birikimi yöntemi.....	14
2.6 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu.....	15
2.6.1 Raman spektroskopisi.....	16
2.6.2 Termogravimetrik analiz (TGA).....	17
2.6.3 Elektron mikroskopu (TEM & SEM).....	19
2.6.4 X-Işını difraktometresi (XRD).....	19
2.7 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları.....	21
2.7.1 Elektron alan emisyon uygulamaları.....	21
2.7.2 Sensörler ve problemler.....	22
2.7.3 Enerji depolama.....	23
2.7.4 Kompozitlerde kullanımı.....	24
2.7.5 Tıbbi uygulamalar.....	25
<b>3. KİMYASAL BUHAR BİRİKİMİ YÖNTEMİYLE KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ.....</b>	<b>27</b>
3.1 Büyüme Mekanizması.....	27
3.2 Karbon Nanotüp Üretim Parametreleri .....	28
3.2.1 Katalizör.....	29
3.2.2 Destek malzemesi.....	30
3.2.3 Sıcaklık.....	31
3.2.4 Karbon kaynağı.....	31

3.3 KNT Üretiminde Co-Mo Kullanımının Önemi ve Literatür Çalışmaları.....	32
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>35</b>
4.1 Karbon Nanotüp Üretimi.....	35
4.1.1 Katalizörün hazırlanması.....	35
4.1.2 Kalsinasyon prosesi.....	36
4.1.3 İndirgeme prosesi.....	37
4.1.4 Kimyasal buhar birikimi yöntemi ile KNT oluşumu.....	37
4.2 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu.....	38
4.2.1 Termogravimetrik analiz (TGA).....	38
4.2.2 Raman spektroskopisi.....	39
4.2.3 Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	39
4.2.4 X-Işını difraktometresi (XRD).....	40
4.3 Lityum İyon Pil Uygulaması.....	41
<b>5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>43</b>
5.1 Karbon Nanotüp Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	43
5.1.1 FEGSEM sonuçlarının değerlendirilmesi.....	44
5.1.2 Raman sonuçlarının değerlendirilmesi.....	45
5.1.3 TGA sonuçlarının değerlendirilmesi.....	46
5.1.4 XRD sonuçlarının değerlendirilmesi.....	47
5.2 Farklı Koşullarda Üretilen Karbon Nanotüp Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	50
5.2.1 Co:Mo oranının etkisi.....	50
5.2.2 Destek malzemesinin etkisi.....	53
5.2.3 Katalizör hazırlama yöntemi etkisi.....	59
5.3 Pil Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	60
<b>6. GENEL SONUÇLAR.....</b>	<b>63</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>65</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>69</b>

## KISALTMALAR

<b>ÇDNT</b>	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
<b>KBB</b>	: Kimyasal Buhar Birikimi
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskopu
<b>TDKNT</b>	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
<b>TEM</b>	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>XRD</b>	: X-Işını Difraktometresi





## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1:</b> Farklı malzemeler için 10 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda eşik elektrik alan değerleri.....	22
<b>Çizelge 5.1:</b> Co:Mo=1:3,5 oranı ve %15 metal/destek oranlarında hazırlanan katalizör ile üretilmiş KNT numunesinin çap ve I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> değerleri. ....	46
<b>Çizelge 5.2:</b> Farklı destek ve metal oranlarında hazırlanan katalizör ile KNT üretimi deney koşulları ve karbon verimleri. ....	50
<b>Çizelge 5.3 :</b> Farklı Co:Mo oranları ile KNT üretim verimleri. ....	51
<b>Çizelge 5.4 :</b> Raman analiz sonuçlarına göre çap ve I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> değerleri.....	56
<b>Çizelge 5.5 :</b> Farklı katalizör üretim yöntemleri ile KNT verimleri.....	59



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1	:Karbonun allotropları.....	3
Şekil 2.2	:Karbon nanotüpün oluşumu.....	4
Şekil 2.3	:Karbon nanotüp yapısını tanımlamak için kullanılan bir vektör yapısı sınıflandırmasını gösteren 2D grafen şematik diyagram. ....	5
Şekil 2.4	:Farklı karbon nanotüplerin kiralite yapılarının oluşumu. ....	5
Şekil 2.5	:Örnek bir TDKNT görüntüsü .....	6
Şekil 2.6	:1991 yılında Iijima tarafından gözlemlenen karbon nanotüplerin TEM görüntüleri.....	7
Şekil 2.7	:Tek bir nanotüpe bağlı dört tungsten kablunun odaklanmış iyon ışın mikroskobunda görüntüsü.....	9
Şekil 2.8	:Karbon nanotüp üretim yöntemlerinin şematik olarak gösterimi. ....	11
Şekil 2.9	:Ark boşalım yöntemi sistem düzeneği.....	13
Şekil 2.10	:Lazer buharlaştırma yöntemi için şematik gösterim.....	14
Şekil 2.11	:KBB Yöntemi ile KNT üretimi .....	15
Şekil 2.12	:Belin ve Epron'un çalışmasından bir TDKNT örneğinin Raman spektrumu.....	16
Şekil 2.13	:Karbon yapı malzemelerin Termogravimetrik analizleri .....	18
Şekil 2.14	:TDKNT'lerin elektron mikroskobu görüntülerine örnek .....	19
Şekil 2.15	:Bragg Yansıması .....	20
Şekil 2.16	:Örnek XRD grafiği .....	21
Şekil 2.17	:Nanotüp demetlerinde hidrojen depolaması.. ....	24
Şekil 3.1	:Karbon nanotüp büyüme mekanizmaları.....	28
Şekil 3.2	:Farklı karbon kaynakları için KNT büyümesi.....	32
Şekil 3.3	:KNT üretimi öncesi ve reaksiyon sırasında katalizör bileşenlerinin şematik gösterimi.....	33
Şekil 4.1	:Sol-jel yöntemi ile üretilen katalizörün etüvde kurutulduktan sonraki görünümü. ....	36
Şekil 4.2	:Öğütülmüş katalizör.....	36
Şekil 4.3	:Kalsinasyon işleminin yapıldığı sistem.....	37
Şekil 4.4	:Karbon nanotüp üretim sistemi.....	38
Şekil 4.5	:TGA sistemi.....	38
Şekil 4.6	:FEGSEM analiz cihazı.....	40
Şekil 4.7	:Pil bileşenleri ve dizilimleri.....	42
Şekil 5.1	:Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında sol jel yöntemi ile hazırlanan katalizör kullanılarak üretilmiş KNT'lerin SEM görüntüleri.....	44
Şekil 5.2	:Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında sol jel hazırlanan katalizör kullanılarak üretilmiş KNT'lerin Raman spektrumu .....	46
Şekil 5.3	:Co:Mo=1:3,5 ve %15 Metal/destek oranlarında sol jel yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörle üretilen KNT numunesinin TG ve DTG Eğrileri.....	47

<b>Şekil 5.4</b>	: %15 metal/destek ve Co:Mo=1:3,5 oranlarında sol jel yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin a)kalsinasyon sonrası b)indirgenme sonrası ve c) üretilen KNT numunesinin XRD spektrumları .....	49
<b>Şekil 5.5</b>	: %15 metal/destek ve Co:Mo=1:3,5 oranlarında sol jel yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizör ile üretilen KNT numunesinin XRD spektrumları.....	52
<b>Şekil 5.6</b>	: %15 metal/destek ve Co:Mo=2:1 oranlarında sol jel yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizör ile üretilen KNT numunesinin XRD spektrumları .....	53
<b>Şekil 5.7</b>	:Farklı metal/destek oranlarında hazırlanan katalizörler ile üretilen KNT'lerin verimi.....	54
<b>Şekil 5.8</b>	:Co:Mo=1:3,5 ve a)%5, b)%10, c)%15 metal/destek oranlarında hazırlanan katalizörlerden üretilmiş KNT'lerin Raman spektrumları.....	55
<b>Şekil 5.9</b>	:Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında sol jel yönetmi ile hazırlanan katalizörler kullanılarak üretilmiş KNT'lerin SEM görüntüleri.....	57
<b>Şekil 5.10</b>	:Co:Mo=1:3,5 ve %5 metal/destek oranlarında sol jel yöntemi ile hazırlanan katalizörler kullanılarak üretilmiş KNT'lerin SEM görüntüleri .....	57
<b>Şekil 5.11</b>	:Co:Mo=1:3,5 ve % 15 metal/destek oranlarında hazırlanan katalizör ile üretilen KNT'lerin XRD spektrumları .....	58
<b>Şekil 5.12</b>	:Co:Mo=1:3,5 ve % 5 metal/destek oranlarında hazırlanan katalizör ile üretilen KNT'lerin XRD spektrumları .....	58
<b>Şekil 5.13</b>	:Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında a) impregnasyon b) sol jel yöntemleri kullanılarak hazırlanmış katalizörler ile üretilmiş KNT'lerin SEM görüntüleri .....	60
<b>Şekil 5.14</b>	KNT anot kullanılarak üretilmiş Li-iyon pile ait voltaj-spesifik kapasite grafiği .....	61



## Co-Mo/MgO KATALİZÖRÜ İLE YÜKSEK VERİMLİ KARBON NANOTÜP SENTEZİ

### ÖZET

Karbonun allotroplarından biri olan karbon nanotüpler 1991 yılında keşfedilen, önemli özellikleri sebebiyle malzeme biliminde yeni bir dönem başlatmış malzemelerdir. Karbon nanotüpler nanoboyutta çapa sahip silindirik yapılar olup, çeşitli elektriksel, mekanik ve termal özelliklere sahip malzemelerdir. Karbon nanotüpler (KNT) termal kararlılık, optik geçirgenlik, elektriksel iletkenlik ve mekanik mukavemet gibi eşsiz özellikleri sayesinde geniş endüstriyel uygulama alanlarına sahiptirler ve çok çeşitli özellik ve kullanım alanlarından dolayı birçok araştırmaya konu olmaktadır. Enerji depolanmasında, kompozitlerde, elektron alan emisyon uygulamalarında, hidrojen teknolojilerinde, problarda, ara bağlantılarda ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilirler.

Karbon nanotüpler genel olarak, farklı uygulamalar ve kullanımına göre 3 farklı üretim yöntemi ile sentezlenmektedir. Bu üretim yöntemleri; Ark Boşalım, Lazer Buharlaştırma ve Kimyasal Buhar Birikimi olarak adlandırılır ve hepsinde, karbon atomlarının oluşturulması için karbon kaynağına enerji gereklidir. Ark Boşalım yönteminde akım, Lazer Buharlaştırma yönteminde bir lazerden gelen yüksek yoğunluklu ışık ve Kimyasal Buhar Birikimi yönteminde ise ısı ile enerji sağlanmaktadır. KNT üretim yöntemlerinden Kimyasal Buhar Birikimi yöntemi diğer üretim yöntemlerine göre daha ekonomik olup büyük ölçekli üretimler için daha uygundur. Ayrıca, bu yöntem ile karbon nanotüplerin kontrollü üretimi sağlanabildiğinden, belirtilen diğer avantajları da sebebiyle kullanımda en çok tercih edilen yöntemdir.

Kimyasal Buhar Birikimi yönteminde, hazırlanan katalizör boru reaktör içerisine yerleştirilir ve hedeflenen sıcaklığa ısıtılarak hidrokarbon kaynağı inert gaz ile birlikte sisteme beslenir. KNT'lerin büyüme mekanizması, geçiş metali ile katalize edilen hidrokarbon moleküllerinin ayrışmasını ve metal nanopartikül içinde karbon atomlarının çözülmesini içerir.

KNT üretim verimini ve oluşan nanotüplerin yapısını etkileyen parametreler; sentez sıcaklığı, katalizör, karbon kaynağı, destek malzeme ve sentez süresidir. Literatürde yapılan çalışmalarda belirtilen parametreler optimize edilerek yüksek verimli üretimler gerçekleştirilmeye çalışılmaktadır.

KNT üretiminde, katalizör en önemli parametrelerden biridir. Kullanılan katalizör ile karbon nanotüp veriminin artırılmasının yanı sıra seçici ve kontrollü üretim de sağlanmaktadır. Bu nedenle, literatürde katalizörlerle ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Özellikle Co ve Mo metallerinin birlikte katalizör olarak kullanımı üzerine son yıllarda birçok çalışma yapılmaktadır. Bu iki metalin birlikte sinerjik bir etki oluşturarak sentez sırasında KNT büyümesini destekleyen yapılar içerdiği belirtilmektedir. Ayrıca, diğer üretim parametreleri de değiştirilerek seçici ve çap

kontrollü olarak yüksek verimli KNT'lerin üretildiğini içeren çalışmalar da bulunmaktadır. Ancak, bu çalışmalarda KNT üretim mekanizması tam olarak açıklanamamış ve Co, Mo katalizörlerinin kullanım oranları belirli bir sistematiğe incelenmemiştir. Tez çalışması kapsamında, Co ve Mo metalleri birlikte kullanılarak, KNT üretim verimine etkisini incelemek üzere farklı parametreler ile KNT üretimleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü bünyesinde bulunan Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Karbon nanotüpler, kimyasal buhar birikimi (KBB) yöntemine göre üretilmiş, farklı Co/Mo ve destek malzeme oranları ile farklı katalizör üretim yöntemlerinin KNT üretim verimine etkileri incelenmiştir. Co-Mo katalizörlerini hazırlamak için kobalt nitrat ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve amonyum molibdat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) başlangıç malzemeleri, destek malzemesi olarak ise MgO kullanılmıştır. Sol-jel ve impregnasyon yöntemleri uygulanarak farklı Co/Mo oranlarında (1/1, 1/2.5, 1/3.5, 1/7, 1/14 ve 2/1) ve %5, %10 ve %15 metal/destek malzemesi içerecek şekilde katalizörler hazırlanmıştır. KNT üretimleri ise hazırlanan katalizörler ile karbon kaynağı olarak asetilen kullanılarak akışkan yataklı reaktör sisteminde 800°C sıcaklıkta ve 45 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Üretilen KNT'lerin karakterizasyonu için Raman Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskopu ve X-Işını Difraktometresi kullanılmıştır.

Üstün özelliklere sahip KNT'ler birçok uygulamada kullanılmakta olup, yaygın uygulama alanlarından biri de enerji depolamadır. Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu, uzun ömrü ve düşük maliyeti gibi avantajları sebebiyle enerji depolamada öne çıkan teknolojidir. Tez çalışması kapsamında yüksek verimle üretilen KNT'lerden biri seçilerek lityum iyon pilde anot malzemesi olarak kullanılmış ve pil performansı belirlenmiştir.

## **HIGH EFFICIENCY CARBON NANOTUBE SYNTHESIS WITH Co-Mo/MgO CATALYST**

### **SUMMARY**

Carbon nanotubes, one of the allotropes of carbon, are materials that were discovered in 1991 and have started a new era in material science because of their important properties. Carbon nanotubes are cylindrical structures with a diameter of nanoscale and are materials with various electrical, mechanical and thermal properties. Carbon nanotubes (CNT) have a wide range of industrial applications due to their unique properties such as thermal stability, optical transmittance, electrical conductivity and mechanical strength. They can be used in energy storage and energy conversion mechanisms, composites, electron field emission applications, hydrogen technologies, probes, interconnections and medical applications.

Carbon nanotubes are generally produced by three different production methods according to different applications and usages. These methods are Arc Discharge, Laser Evaporation and Chemical Vapor Deposition. In all of these production methods, a carbon source is provided to generate carbon atoms in the production of carbon nanotubes. In the arc discharge method, the current is energized by heating with a furnace in high intensity light and chemical vapor deposition method from a laser in Laser Evaporation method. Chemical vapor deposition method from CNT production methods is more economical than other production methods and it is stated that it is more suitable for large scale production. In addition, controllability is provided by this method, which is the most widely used method because of all these advantages.

The supported catalysts prepared in the Chemical Vapor Deposition method are placed in the pipe reactor and heated to high temperatures and the carbon source is fed to the system together with the inert gas at the selected test temperature. In this method, the growth mechanism of carbon nanotubes involves the decomposition of hydrocarbon molecules catalyzed by the transition metal and the dissolution of carbon atoms in the metal nanoparticle.

There are various parameters affecting the production efficiency of the carbon nanotubes and the structure of the nanotubes. These parameters affecting the production of carbon nanotube; synthesis temperature, catalyst, carbon source, support material and synthesis time. Diameter controlled and selective productions are possible by changing production parameters. In the literature studies, these production parameters are optimized and compared with carbon nanotube properties for high efficiency production.

The catalyst is one of the most important parameter in the production process of carbon nanotubes. Selective and diameter controlled production is achieved with the catalyst used. Therefore, in addition to synthesis conditions, the effects of metals used as catalysts and support materials are investigated in the literature. A large number of studies have been carried out Co and Mo bimetallic catalysts in particular.

It is indicated that these two metals together form a synergistic effect and that structures that promote the growth of carbon nanotubes occur during synthesis. Studies have been carried out to observe these effects and to produce highly efficient carbon nanotubes with selective and diameter control by changing various parameters. In the scope of the thesis, different Co/Mo and support material ratios and different catalyst production methods were used for carbon nanotube synthesis. The results were evaluated with Co-Mo catalyst by interpreting the studies in the literature.

The master thesis study was carried out at the Materials Production and Preparation Laboratory of the İstanbul Technical University Energy Institute. The chemical vapor deposition method was chosen as the carbon nanotube synthesis and the effects of different Co/Mo and support material ratios on the production efficiency of different catalysts were investigated. Cobalt nitrate ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and ammonium molybdate ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) starting materials were used to prepare the Co/Mo catalysts and MgO was used as the support material. Sol-gel and impregnation methods are applied for the catalyst preparation with different Co/Mo ratios (1/1, 1/2.5, 1/3.5, 1/7, 1/14 and 2/1) and 5%, 10% and 15% metal/support material. Carbon nanotube productions were carried out in a fluidized bed reactor system at 800 °C and 45 minutes using acetylene as a carbon source with prepared catalysts. Synthesized carbon nanotubes were characterized by Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Thermogravimetry and X-Ray Diffractometry.

Carbon nanotubes formed in the synthesis using  $\text{C}_2\text{H}_2$  as a carbon source with catalysts prepared with Co-Mo catalyst and MgO support for 45 minutes at 800 °C were expected to be single-walled carbon nanotubes. Single-walled carbon nanotubes have a wider range of applications due to their structural properties. In this thesis, the effects of production parameters were compared with the results of FEGSEM, Thermogravimetric analysis, Raman Spectroscopy and XRD characterization methods. Thermogravimetric analysis was also used to determine the amount of metal remaining after carbon nanotube synthesis and then nanotube yields were calculated.

Before evaluating the effects of all parameters examined within the scope of the thesis, the structural properties of a CNT sample selected as an example were determined and single-walled carbon nanotubes were clearly identified. When the Raman spectra of the synthesized carbon nanotubes were examined, it was determined that the structures were single walled carbon nanotubes due to the presence of peaks in the RBM band, which is the descriptive of single walled carbon nanotubes. According to XRD analysis of synthesized carbon nanotubes, XRD spectra changed depending on catalyst ratios and support material, but graphitic structures were found in all samples. It was also observed that the yields were changed according to synthesized parameters, such as Co:Mo and MgO support ratios, the catalysts preparation methods.

Carbon nanotubes can be used in many applications with their properties. One of the most important applications of carbon nanotubes is lithium ion batteries. Lithium ion batteries are preferred due to their advantages such as high energy density, long life and low cost. In order to see the use of carbon nanotubes in lithium ion batteries, the high yield carbon nanotube was selected and its battery performance was determined as an anode material. When the discharge capacities were examined, the specific

capacity was 282 mAh/g at the end of the first cycle. It was found that as the number of cycles increased, specific discharge capacities approached each other.





## 1. GİRİŞ

Bilimsel çalışmalar ile birlikte teknolojik uygulamalar da sürekli geliştirilmektedir. Özellikle yeni malzemelerin keşfi bilim dünyasında yeni araştırma alanları oluşturmaktadır. Birçok uygulamada farklı malzemelerin kullanımıyla iyileştirmeler yapılmakta ve uygulamalarda verimlilik artırılmaktadır. Uygulamalarda ve cihazlarda teknolojiler geliştiriliken, verimler iyileştirilmeye çalışılarak aynı zamanda daha az yer kaplayan küçük yapıda malzemelerin kullanımı istenmektedir. Malzemelerin nano ölçekte farklı davranışlar göstermesi sebebiyle nanoteknolojik malzemeler, özellikle üstün teknoloji gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir. Nanoteknolojik uygulamalar sayesinde nanometre boyutlarındaki yapıların analizi, fiziksel özelliklerin anlaşılması ve nano ölçekli cihazların geliştirilmesi mümkün olup, nanoteknolojik gelişmeler ile malzemelerin uygulamalarda kullanımını arttırmaktadır.

Bilim dünyasında uzun yıllardır çok önemli bir araştırma alanı oluşturan nano karbon yapıları malzemeler farklı yapı ve geometrileri sebebiyle çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. 1985 yılında fullerenlerin keşfi, sonraki çalışmalara yön vermiş kapsamlı bir çalışma niteliğindedir. Karbon nanotüpler ise 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilen, nanoboyutta çapa sahip silindir şeklinde yapılarıdır. Karbonun allotroplarından biri olan karbon nanotüpler (KNT), termal kararlılık, optik geçirgenlik, elektriksel iletkenlik ve mekanik mukavemet gibi çeşitli üstün özellikleri ile malzeme biliminde yeni bir çağ başlatmış malzemelerdir. Üstün özelliklerinden dolayı çeşitli kullanım alanlarına sahip bu yapıların özellikle enerji dönüşümü ve depolama uygulamaları için uygun olduğu bilinmektedir. Ayrıca, kompozitlerde, elektron alan emisyon uygulamalarında, nanosensörlerde, ara bağlantılarda ve tıbbi uygulamalarda da kullanılabilir. Özellikle tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) yapısal özellikleri sebebiyle çok duvarlı karbon nanotüplere göre daha çok kullanım alanına sahiptir. TDKNT'lerin elektronik ve optik özellikleri tüp yapısına bağlı olduğundan, oluşan nanotüp çaplarının ve kiralitelerinin dağılımını kontrol etmek üretimde önemli bir etkidir.

Karbon nanotüpler keşfedildikleri yıldan günümüze kadar çok yoğun ilgi görmüş ve çeşitli üretim yöntemleri geliştirilerek en uygun koşullarda sentezi için çalışmalar yapılmıştır. Üretim yöntemleri arasında yaygın olarak kullanılan kimyasal buhar birikimi yöntemidir. Üretim düşük sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştiğinden diğer üretim yöntemlerine göre basit ve ekonomik bir tekniktir. Ayrıca, KNT çapları katalizör tanecik boyutları değiştirilerek kontrol edilebilmektedir ve büyük ölçekli üretimler için uygundur. Tüm bu avantajları sebebiyle kimyasal buhar birikimi yöntemi en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Ülkemizde de KNT'lerin ticari üretimi geliştirilerek yaygınlaştırılmalıdır.

Literatürde yapılan çalışmalarda üretim verimini ve oluşan karbon nanotüplerin yapısını etkileyen sentez parametreleri değiştirilerek yüksek verimli ve istenen yapılarda karbon nanotüpler elde edilmeye çalışılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında da, yüksek verimli karbon nanotüp üretimi amacıyla, MgO destekli Co-Mo katalizörü kullanılarak farklı Co/Mo, destek malzeme oranları ve farklı katalizör üretim yöntemlerinin karbon nanotüp sentez verimine etkileri incelenmiştir. İstanbul Teknik Üniversitesi-Enerji Enstitüsü-Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, karbon nanotüpler kimyasal buhar birikimi yöntemi uygulanarak Co-Mo/ MgO katalizörü üzerinde asetilen ( $C_2H_2$ ) gazının dekompozisyonu ile sentezlenmiştir. Sentez koşulları olarak sıcaklık  $800^{\circ}C$ , reaksiyon süresi 45 dk seçilmiştir. İncelenen parametrelerin KNT çaplarına ve üretim verimlerine etkisi değerlendirilmiştir.

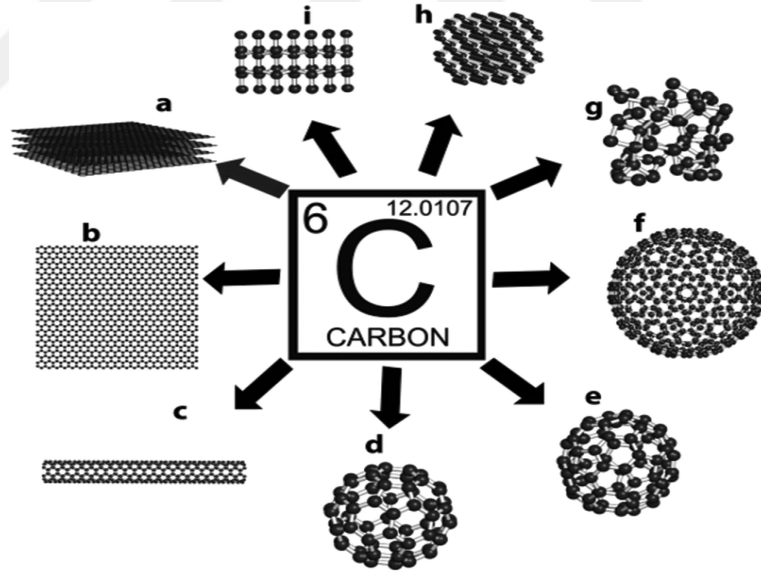


## 2. KARBON NANOTÜPLER

### 2.1 Karbon Yapıları

Karbon nanotüplerin yapılarını anlayabilmek için öncelikle karbon elementinin özelliklerini çözümlenmek gerekmektedir.

Karbon  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  olmak üzere 3 farklı hibritleşme gösterebilir. Bu nedenle karbon atomları çok farklı geometrik yapılar oluşturabilir, yapısal ve geometrik olarak farklı yapıda oluşan bu yapılar allotrop olarak adlandırılır. Bir karbon atomunun oluşturabileceği farklı allotrop yapılar Şekil 2.1'de görülmektedir. Örneğin; elmas, grafit, amorf karbon ve karbon nanotüpler, karbonun allotroplarına örnek olarak gösterilebilir.



Şekil 2.1 Karbonun allotropları.

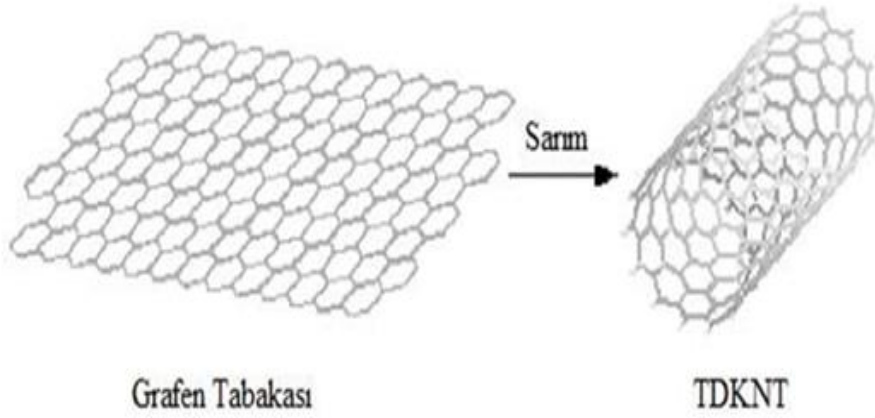
(a) grafit, (b) grafen, (c) karbon nanotüp, (d)  $C_{60}$ , (e)  $C_{70}$ , (f)  $C_{540}$ ,

(g) amorf karbon, (h) altıgen elmas and (i) elmas.

Bu çalışmanın konusu olan karbon nanotüpler de karbonun allotroplarından biri olup, yapısı sebebiyle çeşitli özelliklere sahiptir. Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde daha detaylı olarak yapısı ve özellikleri anlatılacaktır.

## 2.2 Karbon Nanotüplerin Yapısı

Karbon nanotüpler, yine karbonun allotroplarından biri olan grafen levhasının silindir şeklinde yuvarlanmasıyla meydana gelen yapılardır. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi grafen tabakasının tüp şeklinde yuvarlanmasıyla oluşan yapılardır. Yapısı silindirik olan karbon nanotüpler, nanometre ölçeğinde çapa sahiptir.



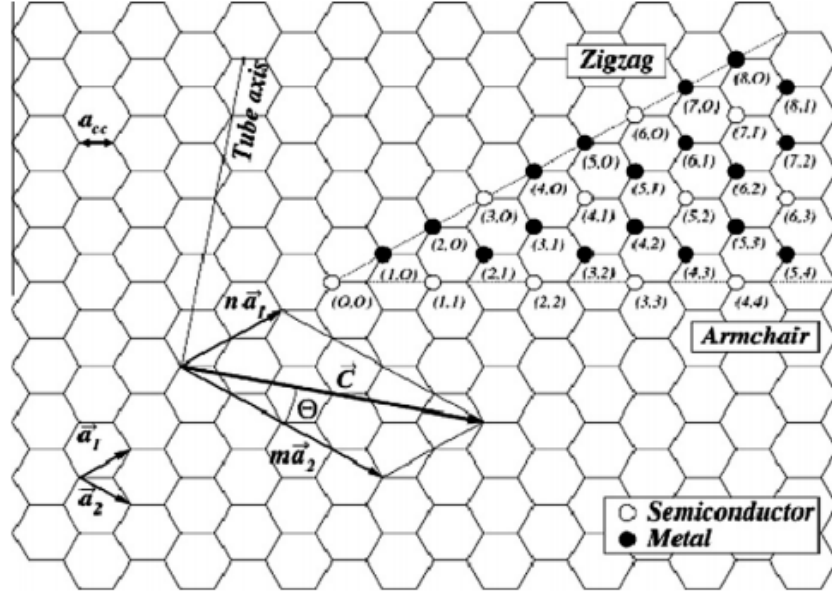
Şekil 2.2 Karbon nanotüpün oluşumu.

Karbon nanotüplerdeki bağlar  $sp^2$  hibritleşmesi ile oluşmuş yapılar olup, petek kafeslerden oluşan, grafitte olduğu gibi her atomun üç komşu atom ile birleştiği yapılardır.

Nanotüplerin atomik yapısı, aşağıdaki (2.1) numaralı ifadedeki kiral vektör  $C$  ile açıklanabilir. Kiral vektör, aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilirse;  $(n,m)$  karbon bağları boyunca basamakların sayısıdır ve nanotüpler grafit tabakasının bu  $C$  kiral vektörü boyunca sarılması ile oluşurlar. Bu yapının oluşumu Şekil 2.3’de 2 boyutlu olarak grafen levhasının şematik diyagramı üzerinde görülmektedir [1].

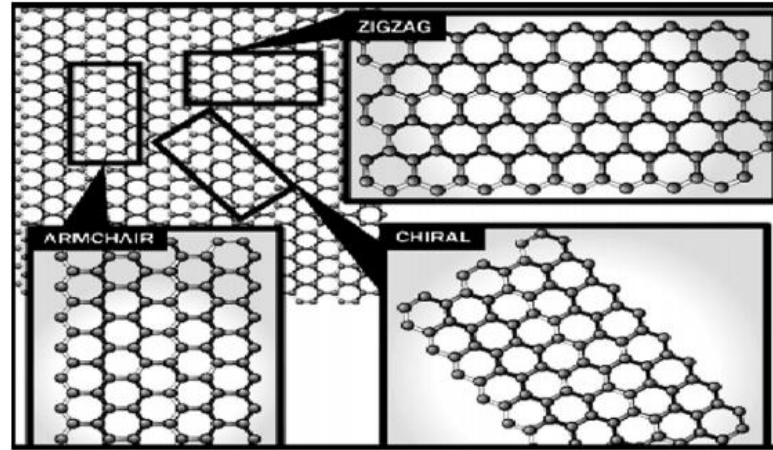
$$C = na_1 + ma_2 \quad (2.1)$$

Grafen tabakası farklı şekillerde yuvarlanarak farklı türde karbon nanotüp yapıları oluşturabilir. Farklı  $n$ ,  $m$  ve kiral açı ( $\Theta$ ) değerlerine göre oluşan 3 farklı kristal yapısı Şekil 2.4’de görülmektedir. Oluşan bu yapılar, koltuk, zigzag ve kiral adlı yapılardır.



**Şekil 2.3** Karbon nanotüp yapısını tanımlamak için kullanılan bir vektör yapısı sınıflandırmasını gösteren 2D grafen şematik diyagram.

Yapıların oluşumu incelendiğinde;  $m=0$  ve  $(\Theta = 30^\circ)$  olduğu durumlarda zigzag tüpler elde edilirken,  $m=n$  olduğu ve  $(\Theta= 0^\circ)$  durumlarda genellikle koltuk tipi yapılar görülmektedir. Geri kalan tüm durumlarda,  $n \neq m$  olduklarında ve  $(\Theta < \theta < 30^\circ)$  ise kiral yapıları oluşmaktadır.



**Şekil 2.4** Farklı karbon nanotüplerin kiralite yapılarının oluşumu.

Karbon nanotüpün kiralitesinin, malzeme özellikleri üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Boru kirallığıne bağlı olarak karbon nanotüplerinin elektronik özellikleri değişmektedir. Örneğin, Grafit yarı metal olarak bilinirken, karbon nanotüplerin kirallıklarına göre metalik veya yarı iletken olabileceği bulunmuştur. Şekil 2.3'te değişen bu yapılar görülmektedir [2].

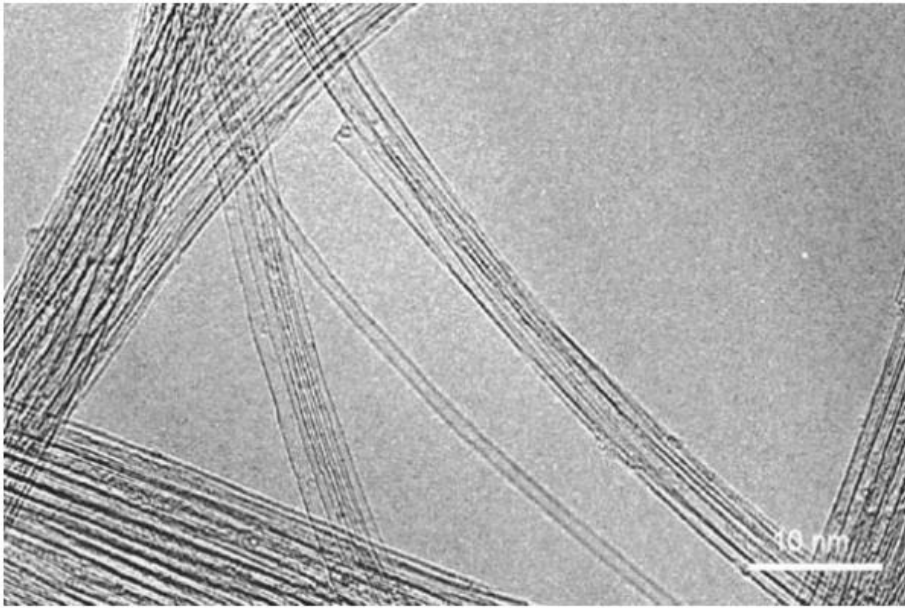
## 2.3 Karbon Nanotüplerin Çeşitleri

Karbon nanotüpler temelde tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler olarak sınıflandırılırlar.

### 2.3.1 Tek duvarlı karbon nanotüpler

Tek duvarlı karbon nanotüpler tek bir grafen levhasının silindir şekli oluşturacak şekilde sarılmasıyla oluşan yapılardır. 1993 yılında birbirlerinden bağımsız iki farklı çalışma olarak “Iijima ve Tshinari” ve Donald Bethune ve arkadaşları TDKNT sentezini raporlamışlardır. TDKNT’ler yapılarından dolayı ideal özelliklerde olduklarından bu çalışmaların Karbon Nanotüp tarihinde çok önemli gelişmeler oldukları söylenebilir. Sonrasından 1996 yılında Smalley ve grubu, lazer buharlaştırma yöntemi ile TDKNT sentezini gerçekleştirmişlerdir [3].

Şekil 2.5’te TDKNT’ler için örnek bir görüntü görülmektedir. Tek duvarlı karbon nanotüplerin çapı yaklaşık 1 nm değerinde olup, genellikle eğimli yapıya sahiptirler [3].



Şekil 2.5 Örnek bir TDKNT görüntüsü.

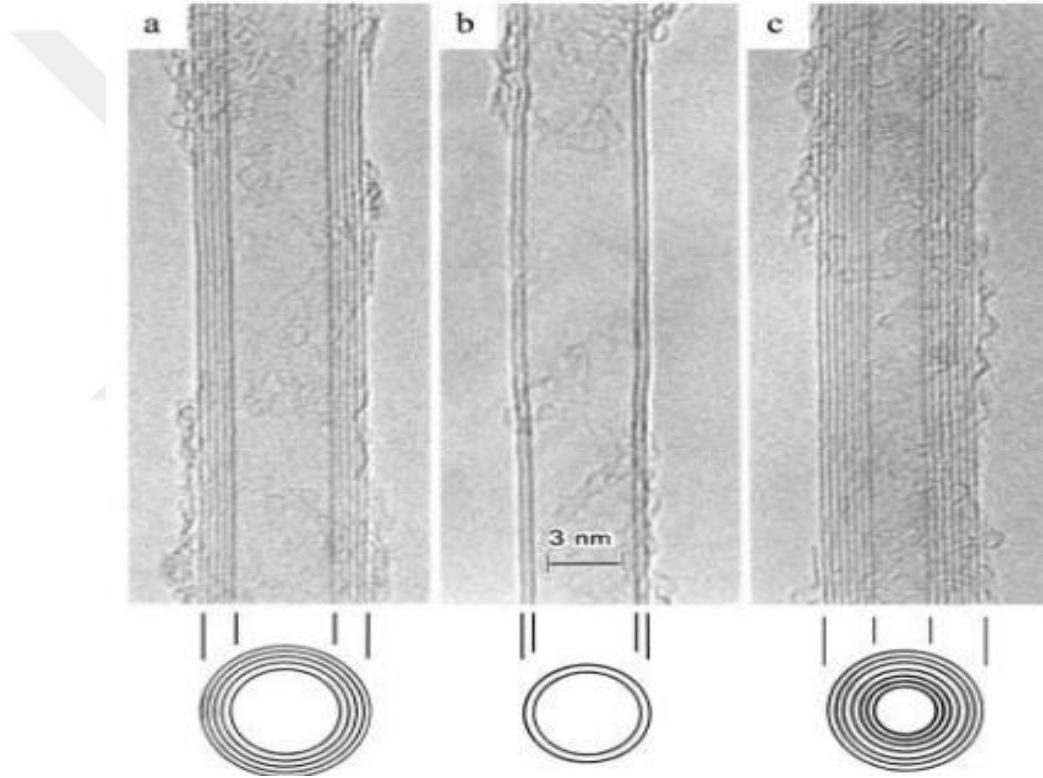
Tek duvarlı karbon nanotüpler, grafen tabasının sarım vektörüne göre farklı elektriksel özelliklere sahip olabilmektedirler. Tek duvarlı karbon nanotüplerin daha avantajlı olduğu belirtilmekte ancak, sentez yöntemlerinin daha pahalı uygulamaları içerdiği de bilinmektedir.

### 2.3.2 Çok duvarlı karbon nanotüpler

Çok duvarlı karbon nanotüpler, farklı çaplara sahip tek duvarlı karbon nanotüplerin bir araya gelerek oluşturduğu yapılardır. Farklı çap ve uzunluklara sahip yapılar olduklarından, özellikleri de bundan dolayı farklılık göstermektedir [4].

TDKNT'ler ÇDKNT'lere göre daha iyi özelliklere sahip olduğundan literatürde daha çok TDKNT'ler ile ilgili çalışmalar mevcuttur.

1991 yılında Iijima tarafından gözlemlenen ilk nanotüpler birden fazla tabakadan oluşan çok duvarlı karbon nanotüpler olup Şekil 2.6'da görülmektedir. Çift duvarlı karbon nanotüpler ise 2003 yılında gözlemlenmiştir.



Şekil 2.6 1991 yılında Iijima tarafından gözlemlenen karbon nanotüplerin TEM görüntüleri [5].

### 2.4 Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Karbon nanotüpler, çeşitli üstün özellikleri ile malzeme biliminde yeni bir çağ başlatmıştır. Karbon nanotüpler termal kararlılık, optik geçirgenlik, elektriksel iletkenlik ve mekanik mukavemet gibi eşsiz özellikleri sayesinde geniş endüstriyel uygulama alanlarına sahiptirler.

### **2.4.1 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri**

Karbon nanotüpler çekme dayanımı ve elastisite modülü (Young Modülü) açısından bilinen en güçlü sert malzemelerden biridir. Karbon nanotüplerin elastisite modüllerinin en yüksek 1000 GPa değerlerine kadar çıkabileceği bilinmektedir, bu değer çelik malzemesiyle karşılaştırıldığında, çeliğin elastisite modülünden 5 kat daha büyük olduğu söylenebilir. Alüminyum için de Young modülü değerinin yaklaşık 70 GPa olduğu bilinmektedir. Bir diğer önemli mekanik özellik olarak çekme dayanımlarının en yüksek 63 GPa değerinde olabileceği bilinerek; çelikten 50 kat daha fazla kuvvet değerlerine kadar dayanım gösterebileceği görülmektedir. Ayrıca düşük yoğunluklu malzemeler olduklarından tüm bu özellikleriyle uygulamalarda büyük bir avantaja sahiptirler [3, 6].

Elastisite modülü uygulamalarda yapısal olarak işlev ve kullanım için önemli bir özelliktir. Modül katı maddenin kohezyonuyla ilgili olduğundan, atomlar arası kimyasal bağlara da bağlıdır. Karbon nanotüplerde Young modülü  $sp^2$  hibritleşme kuvvetine bağlıdır. Grafit, elmas gibi kovalent bağlı yapılar daha yüksek elastisite modülüne sahiptir [7].

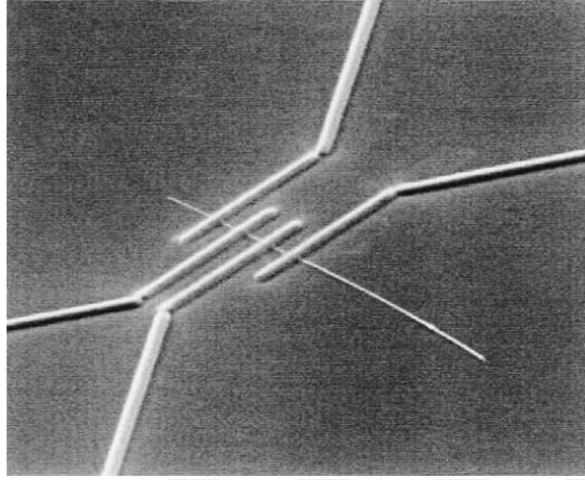
### **2.4.2 Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri**

Karbon nanotüplerin elektronik yapısı grafenin yapısına dayanılarak açıklanmaktadır. Grafenin yarı metalik özelliğe sahip olduğu bilinirken, ancak karbon nanotüplere bakıldığında, daha önce Bölüm 2.2’de Şekil 2.3’e göre anlatıldığı gibi nanotüp oluşum kiral vektörüne bağlı olarak karbon nanotüpler metalik veya yarı iletken özellik gösterebilmektedir.

Nanotüpler üzerindeki elektriksel ölçümler ilk kez 1996 yılında Belçika Louvain Katolik Üniversitesi’nde çok duvarlı karbon nanotüp ile gerçekleştirilmiştir. Yaptıkları çalışmada oksitlenmiş silikon desteği ile ark boşalım yöntemi ile üretilen çok duvarlı karbon nanotüplerde,  $T=30\text{ K}$ ’e kadar elektriksel direncin sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Sıcaklık azalırken elektriksel direncin arttığını gözlemlemişlerdir [8].

Bu çalışmadan sonra Ebbesen ve arkadaşları, sekiz farklı nanotüpün elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Bozukluklarını gidermek için  $2850^\circ\text{C}$ ’de tavlanan nanotüpler, oksitlenmiş silikon ile desteklenmiş ve odaklanmış iyon ışın mikroskobu

ile gözlemlenmiştir. Uygun bir nanotüp görüldüğünde Şekil 2.7'deki gibi bir düzenek elde etmek için 4 Tungsten kablo çöktürülmüştür.



**Şekil 2.7** Tek bir nanotüpe bağlı dört tungsten kablonun odaklanmış iyon ışın mikroskobunda görüntüsü.

Çalışma sonucunda sekiz farklı nanotübün elektronik özelliklerinin çok geniş bir aralıkta dağılım gösterdiği görülmüştür. Ölçülen en yüksek direnç  $10^8 \Omega$ 'den büyüktür ve 10 nm çaplık tüpte ölçülmüştür, en düşük direnç ( $2 \times 10^2 \Omega$ ) ise 18.2 nm çapına sahip nanotüpte görülmüştür. Bu değerler öz dirençlere çevrildiğinde, grafitin öz direnciyle karşılaştırılabilir veya daha düşük olabileceği sonucuna ulaşılmıştır [9].

Çok duvarlı karbon nanotüplerde kabuk çapı arttıkça elektriksel taşıyıcılığın artması beklenmektedir. Singh ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, karbon nanotüplerin elektriksel taşıyıcı özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada kabuklardan geçen akımın iç kabuklara doğru gittikçe azaldığı, çok duvarlı karbon nanotüplerde her bir kabuğun akıma katkıda bulunduğu görülmüştür [10].

Karbon nanotüpler elektriksel özellikleri sayesinde elektron alan emisyon uygulamaları, probalar ve nanoelektronik cihazlarda kullanılabilir.

#### **2.4.3 Karbon nanotüplerin termal özellikleri**

Karbonun allotroplarından olan elmas ve grafitin yüksek ısı iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir. Karbon nanotüplerin de benzer özellikler göstermesi beklenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda, oda sıcaklığında izole edilmiş KNT için 6600 W/mK değerinde yüksek bir ısı iletkenlik gözlemlenmiştir [11].

Alex Zettl ve grubunun yaptığı çalışmada, oda sıcaklığında ip demetleri şeklindeki TDNT'lerin ısı iletkenlikleri 2-35 W/mK, ancak bu değerler herbir ip için ayrı olarak 1750 – 5800 W/mK arası değerlerde gözlemlenmiştir.

Karbon nanotüplerin yapıları ve küçük boyutlu olmalarının termal özellikleri üzerinde etkili olduğu söylenebilir. Bu özelliklerden dolayı, nanotüplerin düşük boyutlu fonon fiziğinin termal etkisinin araştırılması için ideal bir malzeme olacağı öngörülmüştür. Bunun için Hone ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, tek duvarlı karbon nanotüp örneklerinin özgül ısı ve ısı iletkenliğini ölçerek nanotüplerin termal özelliklerini incelemiştir. Daha sonra nanotüp bazlı kompozit malzemeler sentezleyerek termal iletkenliklerini ölçmüşlerdir. Nanotüplerin kompozitlerde kullanımında yüksek mukavemet özelliklerinin yanı sıra yüksek termal iletkenlik özelliklerinden dolayı da etkili olduklarını belirtmişlerdir [12].

Karbon nanotüpler yüksek vakum altında gösterdikleri termal kararlılık özelliklerinden dolayı da çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Bu uygulama alanlarına alan yayıcılar, alan etkili transistörler, elektriksel ara bağlantılar ve nano ısıtıcılar örnek olarak gösterilebilir. KNT'lerin 3000 K'i aşan bozulmadan dayanabileceği maksimum sıcaklığı ölçmek nano boyutta teknik olarak zordur. Literatürde bu ölçümlerin nanopartiküllerin eritilmesi ile yapılabileceği öngörülmüştür. Wei ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, metaller arasında KNT'lerin teorik olarak bozunma sıcaklığına en yakın erime noktasına sahip olan Tungsten metalini kullanarak, KNT'lerin vakum altında yaklaşık 3400 K olan Tungsten nanopartiküllerinin erime noktasına kadar dayanabildiklerini gözlemleyerek, KNT'lerin bozulma sıcaklıklarının bu sıcaklıktan da yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bu sonuç ile birlikte; KNT tabanlı cihazların vakum altında yüksek sıcaklıklarda çalışabileceğini ve KNT'lerin yüksek sıcaklıklar elde etmek için nano ölçekli ısıtıcılar olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [13].

## **2.5 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri**

Karbon nanotüpler genel olarak, farklı uygulamalar ve kullanımına göre 3 ana üretim yöntemi ile üretilmektedir. Bu 3 temel üretim tekniği;

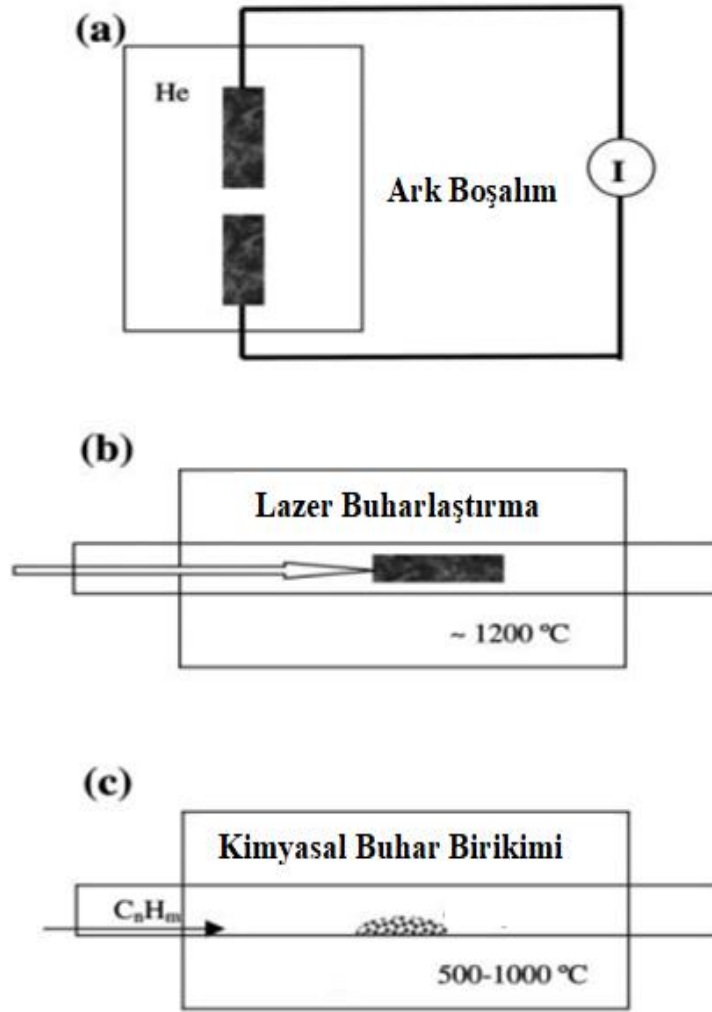
- Ark Boşalım
- Lazer Buharlaştırma



- Kimyasal Buhar Birikimi yöntemleridir.

Bu üretim yöntemlerinin hepsinde, karbon nanotüp üretiminde karbon atomlarının oluşturulması için bir karbon kaynağına enerji sağlanır. Ark Boşalım yönteminde akım, Lazer Buharlaştırma yönteminde bir lazerden gelen yüksek yoğunluklu ışık ve Kimyasal Buhar Birikimi metodunda bir fırın ile ısıtılarak enerji sağlanmaktadır [6].

Karbon Nanotüp üretim yöntemleri genel olarak Şekil 2.8'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.8 Karbon nanotüp üretim yöntemlerinin şematik olarak gösterimi.

Üretimlerde temel amaç; düşük sıcaklıklarda yüksek üretim kapasitesi ile yüksek saflıkta nanotüp üretimidir. Üretim yöntemi sentezlenecek karbon nanotüplerin miktarı, saflığı, yapısal özellikleri ve maliyet parametrelerine göre seçilmektedir. Yukarıda belirtilen üç temel üretim metodu karşılaştırılırsa; Ark Boşalım yöntemi

çok iyi tek duvarlı karbon nanotüp kristalliği elde edilebilen, basit bir proses içeren bir yöntemdir, ancak üretilen nanotüpler düşük saflıktadır. Lazer Buharlaştırma yöntemi karmaşık uygulamalar gerektirdiğinden yüksek maliyetli olup, üretim kapasitesi sınırlıdır. Kimyasal buhar birikimi yöntemi ise düşük maliyet ile yüksek verimde karbon nanotüp oluşumuna imkan veren ve kolay kontrol edilebilirlik sağlayan en avantajlı sentez yöntemidir. Bu özellikleri sebebiyle en yaygın kullanılan yöntem olduğu söylenebilir [14].

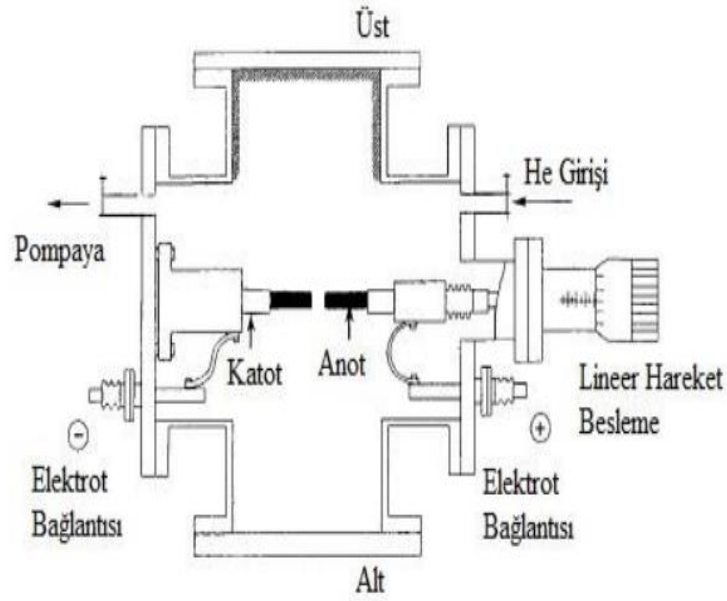
### **2.5.1 Ark boşalım yöntemi**

Sumio Lijima tarafından 1991 yılında gözlemlenen karbon nanotüpler, ilk kez Ark Boşalım yöntemi ile üretilmiştir.

Ark Boşalım yöntemi için sistemin en basit kurulumu Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Sistem düzeneği, fırın, paslanmaz çelik bir vakum haznesi, grafit elektrotlar, su soğutmalı tuzak ve yüksek gerilimli güç kaynağı içerir. Bu yöntemde anot ve katot olmak üzere iki adet yüksek saflıkta grafit çubuk kullanılır. 50 ile 700 mbar arasında değişen indirgenmiş basınçlarda, çubuklar arası 1 mm mesafede tutularak, inert bir atmosfer ortamı için argon veya helyum atmosferi altında bir araya getirilir ve düzenli bir ark meydana gelene kadar bir voltaj uygulanır. Yaklaşık 30 V'luk bir potansiyel ile üretilen 50 ile 120 A'lık bir doğru akım, iki grafit elektrod arasındaki boşlukta yüksek sıcaklık oluşturur. Bu plazma bölgesinde, grafit elektrotlar kademeli olarak buharlaşır ve diğer karbonlu yan ürünler ile birlikte karbon nanotüpleri büyötmek için hızla yoğunlaşır. Anot çubuğa geçen elektronlar anot ile çarpışarak katot üzerinde bir depozit oluşumuna yol açarlar. Ark Boşalımını diğer tekniklerle karşılaştırıldığında daha az yapısal kusurlu karbon nanotüplerin sentezlendiği ve daha yüksek sıcaklıkların oluştuğu söylenebilir.

Plazma bölgesinde oluşan sıcaklık çok yüksek olduğundan karbon buharlaştırılır ve elektrot aşındırılarak tüketilir. İki karbon elektrot arasında sabit bir mesafe tutmak için anodun sürekli olarak çevrilmesi gerekir. 30 ile 35 V arasındaki voltajı kontrol ederek ve iki elektrodun ayrılmasıyla plazmanın dalgalanmalarını azaltmak mümkündür [6, 15, 16].

Ark Boşalımını ile üretilen çok duvarlı karbon nanotüpler, yüksek kristalliğe sahiptirler. Tek duvarlı karbon nanotüplerin oluşumu ve büyümesi için bu yöntemde geçiş metali katalizörlerin kullanılması gerekmektedir [17].



Şekil 2.9 Ark boşalım yöntemi sistem düzeni.

### 2.5.2 Lazer buharlaştırma yöntemi

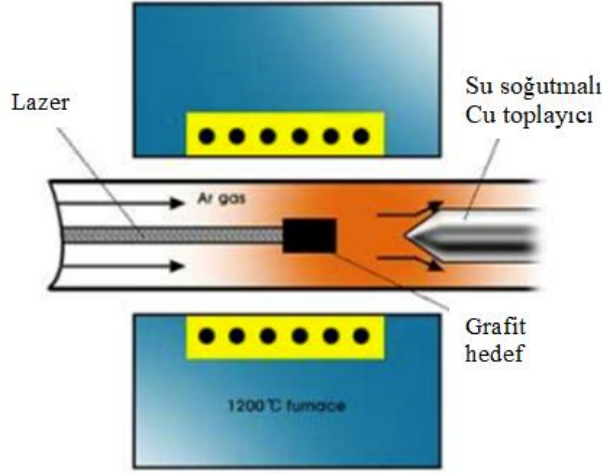
Lazer Buharlaştırma yöntemi prensip olarak, ark boşalım yöntemi ile benzerlik gösterir. Bu yöntemde bir karbon hedefi üzerinde yüksek sıcaklık oluşturmak için elektrik deşarjı yerine bir lazer kaynağı kullanılır. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi odaklanmış ve güçlü bir lazer, yaklaşık 1200°C sıcaklıkta çalışan fırının ortasına yerleştirilen katalizörlü grafiti hızla ısıtmak ve buharlaştırmak için kullanılır. Süblimlenmiş karbon, karbon nanotüpler ve diğer karbonlu yan ürünlerin üretilmesi için helyum veya argon gibi inert bir gaz akımı içinde hızla soğutulur. Ark Boşalım ve Lazer Buharlaştırma teknikleri, kimyasal buhar birikimi yöntemine göre yüksek kalitede karbon nanotüp oluşumuna imkan vermektedir. Bununla birlikte, ark boşalım ve lazer buharlaştırma yöntemlerinde yüksek sıcaklıkta vakum koşulları gerekli olduğundan zor ve maliyetli prosesler oldukları söylenebilir.

Ayrıca, üretim sırasında grafit elektrotları ve hedefleri sürekli olarak değiştirilmek zorunda olduğundan dolayı bu teknikler sürekli olarak çalıştırılmaz.

Lazerle Buharlaştırma yöntemi, ark boşalım yöntemine göre mekanik dayanımı daha yüksek, daha kaliteli tek duvarlı karbon nanotüpler üretmek için uygun olmasına

rağmen yüksek maliyeti ve düşük üretim kapasitesi nedeniyle pek tercih edilmemektedir.

Son yıllarda düşük miktarda ve yüksek kalitede karbon nanotüp sentezi için ark boşalımı ve lazer buharlaştırma yöntemleri kullanılmaktadır [15, 17].



Şekil 2.10 Lazer buharlaştırma yöntemi için şematik gösterim.

### 2.5.3 Kimyasal buhar birikimi yöntemi

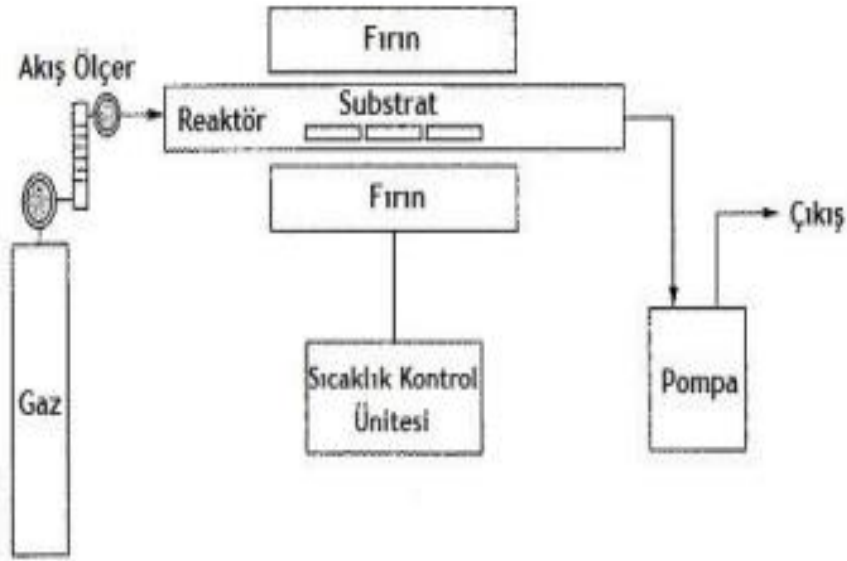
Son yirmi yıldır, karbon elyaf ve filamentleri, bir metal katalizörü ile birlikte hidrokarbonların kimyasal buhar birikimi (KBB) yöntemi kullanılarak üretilmektedir [18].

Kimyasal buhar birikimi yöntemi önceki sentez yöntemleri ile karşılaştırıldığında çeşitli üstünlüklere sahiptir. Üretim daha düşük sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştiğinden daha basit ve ekonomik bir tekniktir. Ayrıca, KNT çapları katalizör tanecik boyutları değiştirilerek kontrol edilebilmektedir ve büyük ölçekli üretimler için uygundur.

KBB yöntemi, katalizörün hazırlanması ve karbon nanotüpün sentezlenmesi olarak temelde 2 aşamadan oluşmaktadır. Bu sentez yönteminde katalizör olarak geçiş metalleri veya bu metallerin bir bileşiği kullanılmaktadır, sisteme beslenen karbon kaynağı katalizör yüzeyinde birikerek karbon nanotüp oluşumu gerçekleşmektedir. Karbon kaynağı olarak çoğunlukla metan, karbon monoksit, asetilen kullanılmaktadır. Sentez sıcaklığı genellikle 500-1000°C arasında istenen ürün dağılımına göre seçilir. 600-800 °C gibi düşük sıcaklıklarda çok duvarlı karbon

nanotüp üretimi, 800-1200 °C gibi daha yüksek sıcaklıklarda tek duvarlı karbon nanotüp oluşumu gerçekleşmektedir. Oluşan tek duvarlı karbon nanotüpler, daha küçük çaplara sahip olmaları yüksek eğrilme ve gerilme enerjisine neden olduğundan daha yüksek bir oluşum enerjisine sahiptirler. Katalizör tanecik boyutunun nanotüp çapını etkilediği de bilinmektedir. Tüm proses koşulları göz önüne alındığında; sentez sıcaklığı, süresi, katalizör tipi ve karbon kaynağı karbon nanotüp oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerdir [6, 19].

KBB yöntemi ile KNT büyümesi basit olarak Şekil 2.11’de görülmektedir. Sistem, ısıtma hızı kontrollü bir boru fırının içerisine yerleştirilmiş kuartz tüp, katalizör ve karbon kaynağından oluşmaktadır. Tez çalışmasında karbon nanotüplerin üretimi KBB yöntemi ile gerçekleştiğinden yöntem Bölüm 3’te daha detaylı olarak anlatılacaktır.



Şekil 2.11 KBB Yöntemi ile KNT üretimi [6].

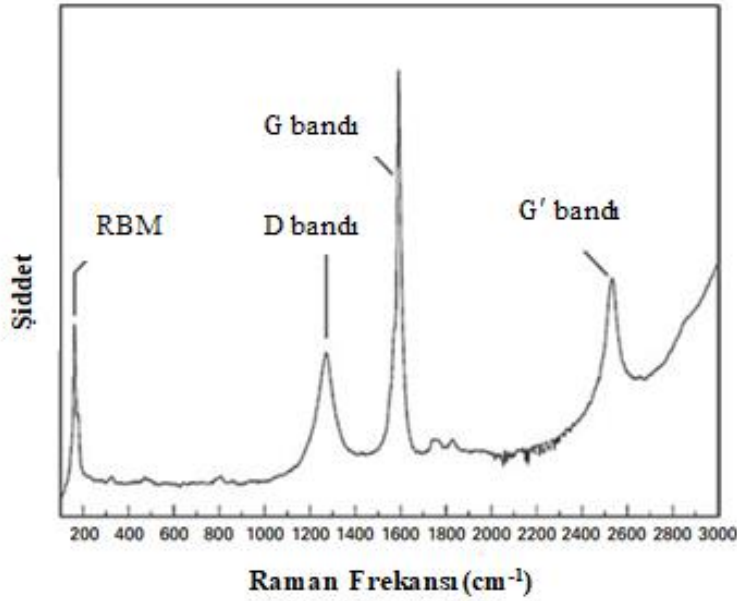
## 2.6. Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

Farklı üretim yöntemleriyle çok çeşitli özelliklere sahip karbon nanotüpler sentezlenebilmektedir. Üretilen nanotüplerde tür, çap, uzunluk, kiralite ve safsızlıklar seçim yöntemine ve katalizöre göre değişkenlik göstermektedir. Ürünlerin özelliklerini, kalitesini ve miktarını belirleyebilmek için çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılmaktadır [4].

KNT'lerin yapısı ve morfolojisi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Raman spektroskopisi, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Termogravimetrik Analiz (TGA), katalizörlerin yüzey durumunu anlamak için ise X-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan yöntemler aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

### 2.6.1 Raman spektroskopisi

Raman Spektroskopisi karbon nanotüplerin yapılarının analizi için en sık kullanılan ve kullanışlı yöntemlerden biridir. Spektrum ile oda sıcaklığında ve ortam basıncında, hızlı ve hassas kayıt yapılabilir. Belin ve Epron'un çalışmasında üretilen tek duvarlı karbon nanotüplere ait Raman spektrumu örneği Şekil 2.12'de gösterilmektedir [20].



**Şekil 2.12** Belin ve Epron'un çalışmasından bir TDKNT örneğinin Raman spektrumu [20].

Spektrumda görülen frekans aralıkları bant aralıkları ile tanımlanmıştır. Bu tanımlar ve özellikleri aşağıdaki gibidir;

- Düşük frekanslı pik ( $<300 \text{ cm}^{-1}$ ), RBM (radial breathing mode) olarak adlandırılmaktadır, bu pikin frekansı tüp çapına bağlıdır.
- $1340 \text{ cm}^{-1}$  civarında tanımlanan D (disorder) bandı, karbon nanotüplerin yan duvarlarındaki kusurlarla ilişkilidir.

- Yaklaşık 1550-1600  $cm^{-1}$  aralığında G (Grafit) bandını tanımlanmıştır ve grafen levhalarının düzlemindeki titreşimlerle ilgilidir.
- 2600  $cm^{-1}$  frekans değerlerinde G' bandı adı olarak belirlenmiştir [3].

Karbon nanotüplerin özelliklerini tanımlayıcı olması açısından RBM, D ve G bantları önemlidir. Farklı tüp geometrilerinin tanımlanmasında belirleyici rol oynayan RBM piki karbon nanotüplerin çaplarının hesaplanmasında kullanılır. RBM bandında görülen pikler özellikle tek duvarlı karbon nanotüplerin oluşumunu göstermektedir. Aşağıda görülen (2.2) eşitliği ile pik yapılan frekans değeri baz alınarak oluşan nanotüplerin çapı bulunabilmektedir. Bu ifadedeki A ve B değerleri deneysel çalışmalar sonucunda belirlenmiştir [21].

$$W (cm^{-1}) = (A/dia (nm)) + B (cm^{-1}) \quad (2.2)$$

Formülde  $A=223 \text{ cm}^{-1}/nm$ ,  $B=10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $dia(nm)=TDKNT$  çapını ifade etmektedir. RBM pikinin gözlemlendiği frekans değeri kullanılarak bu ifadeyle TDKNT'lerin çapı ( $dia(nm)$ ) hesaplanabilmektedir.

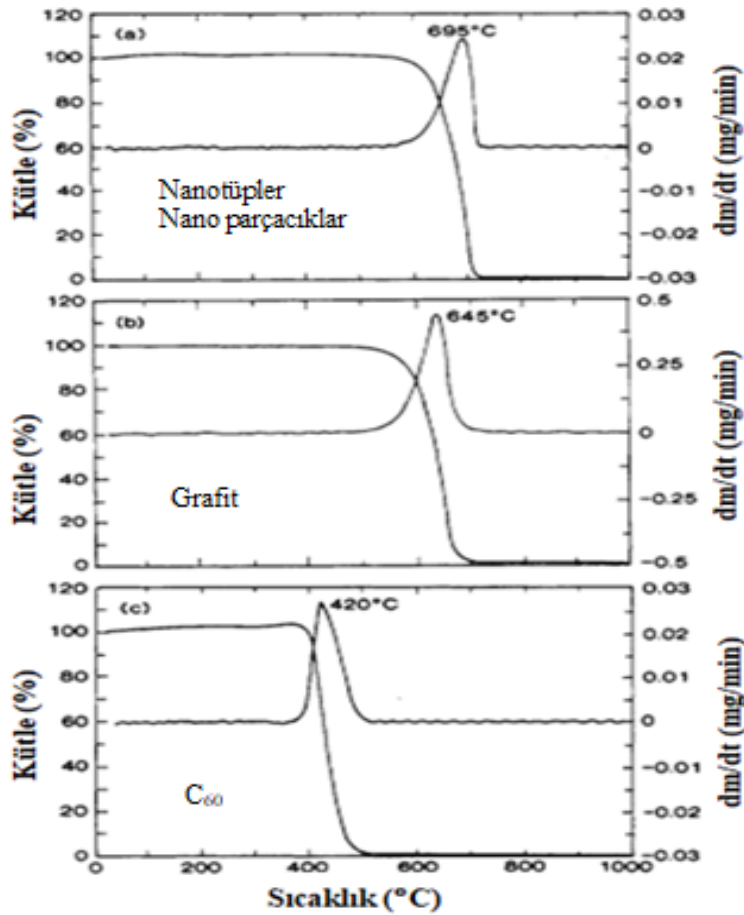
Raman Spektroskopisi ile karakterizasyonda belirlenen bir diğer özellik ise oluşan karbon nanotüplerin kalitesidir. Yukarıda tanımlanan frekans değerlerine göre tanımlı D ve G bantlarının oranları (ID/ IG) oluşan yapıların içeriği hakkında bilgi vermektedir. Yüksek ID/ IG oranlarında karbon içerikli kalıntı yapılar ve kusur oluşumu gözlemlenmiştir. Küçük oranlarda ise karbon nanotüp duvarlarındaki düşük seviyede kusurlar görülmektedir [22].

### 2.6.2 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz yönteminde, KNT numunesi ısıtma maruz bırakılarak kütle kaybının yüzdesel değeri üzerinden sentez dönüşüm verimi hesaplanmış olur. Yöntemde karbon nanotüplerin termal kararlılıkları ve yanma sıcaklıkları ile ilgili bilgi de sağlanabilmektedir. Ayrıca, TGA ile oluşan ürün analiz edilerek amorf karbon, grafit yapıları ve çeşitli katalizörlerden gelen metaller de belirlenebilmektedir. Sabit bir hız ile ısıtılan numunelerin analizi inert atmosfer ortamında (Ar, He) veya hava ortamında gerçekleştirilmektedir. TGA sonucunda üründeki kütle kaybının sıcaklık ile değişimi eğrisi elde edilir. Isıtma sonrası kalan kütle içerisinde metaller ve bazen çeşitli yan ürünler bulunabilmektedir. Malzemenin ayrışmaya başladığı sıcaklık olarak başlatma sıcaklığı, ağırlık kaybının azami olduğu

ve numunenin termal stabilitesiyle ilgili olduğu sıcaklık olarak tanımlanan oksidasyon sıcaklığı ve son olarak ısıtma işlemi bittiğinde kalan kütle miktarı analizdeki önemli parametrelerdir. Ancak, yanma sıcaklıklarını karbon nanotüp duvar sayısı, kullanılan katalizör, oluşan kusurlar, amorf karbon ve grafitik parçacıklar gibi oluşan yan ürünler de değiştirebilmektedir [23].

Louis S. K. Pang ve arkadaşları yaptıkları deneysel çalışmalarda karbon nanotüpleri ve nano parçacıkları Termogravimetrik Analiz yöntemiyle incelemişlerdir. Nanotüp/nanopartikül numuneleri için en yüksek kütle kaybının 695 °C’lerde olduğu gözlemlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda aynı koşullarda, diğer karbon yapıları malzemelerden fullerenler için 420 °C ve grafit için 645 °C olduğu görülmüştür (Şekil 2.13). Karbon nanotüplerin ve nanoparçacıkların, diğer karbon allotroplarına göre oksitlenmeye karşı daha dayanıklı olduğu sonucu elde edilmiştir [24].



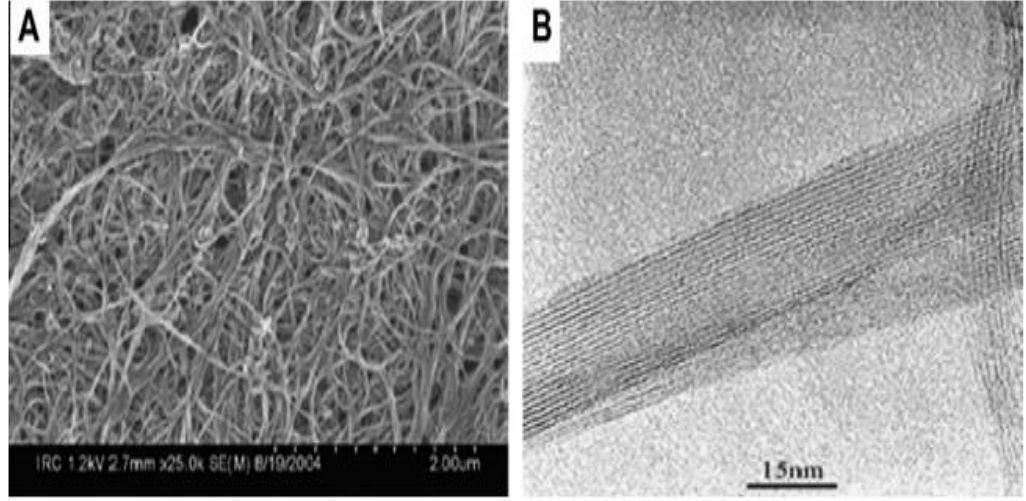
Şekil 2.13 Karbon yapıları malzemelerin Termogravimetrik analizleri

(a) Nanotüpler ve nanoparçacıklar, (b) Grafit ve (c) C<sub>60</sub> [24].



### 2.6.3 Elektron mikroskobu (TEM & SEM)

Elektron mikroskobu “Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)” ve “Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)” olmak üzere 2 çeşittir. Elektron mikroskobu ile nano malzemelerin yapı, boyut ve şekilleri ile ilgili bilgi edinilebilir. Şekil 2.14’te örnek olarak tek duvarlı karbon nanotüplerin SEM ve TEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 2.14 TDKNT’lerin elektron mikroskobu görüntülerine örnek

A) SEM B) TEM

Tarayıcı Elektron Mikroskobu (SEM), KNT'lerin atomlarıyla etkileşime giren odaklanmış bir elektron demetiyle tarayarak görüntüler üretir. Bu analiz yöntemi genellikle, KNT'lerin kalitesini değerlendirmek, morfolojilerini ve uzunluklarını incelemek için kullanılır. Gerekli ölçümlerin SEM çözünürlüğünü aştığı durumlarda TEM kullanılır. TEM’de yüksek enerjili elektronlar kullanılır. Yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri ile daha detaylı sonuçlar elde edilmekte olup, özellikle ÇDKNT'lerdeki çaplar, katman sayısı ve katmanlar arasındaki mesafe gibi küçük boyutlar belirlenebilir.

### 2.6.4 X-Işını difraktometresi (XRD)

X Işını Difraktometresi, KNT’lerde tabakalar, yapısal gerilme ve safsızlıklar ile ilgili bilgi edinebilmek için kullanılır. Aynı zamanda çaplar ve kiralite dağılımları da bu yöntemle görülebilmektedir [20]. X Işını kırınımı ile malzemelerin kristal yapısı ve içerdiği fazlar tespit edilebilmektedir.

Yöntemin çalışma prensibine göre, kristal örgüden saçılan X-ışınları aşağıda belirtilen koşullarda saçılma siddeti pikleri gözlemlenir;

1. Geliş açısı = Saçılma açısı

2. Yol boyu farkı, dalga boyunun tam katlarına eşittir.

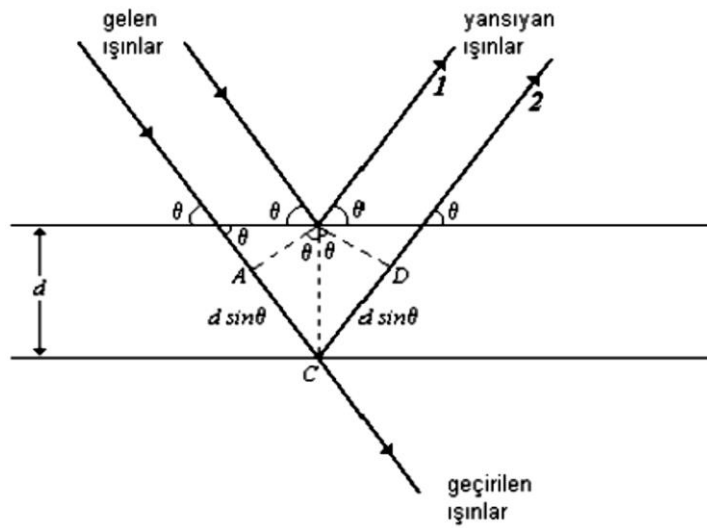
Şekil 2.15'te görülen Bragg Yansıması ile ilgili olarak Denklem (2.3)'de verilen Bragg Yasası ile kristal yapısı biliniyorsa kristalle ilgili x-ışını dalga boyu belirlenebilir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Bragg Yasası}) \quad (2.3)$$

n: tamsayı

d: atomik kafeste düzlemler arası mesafe

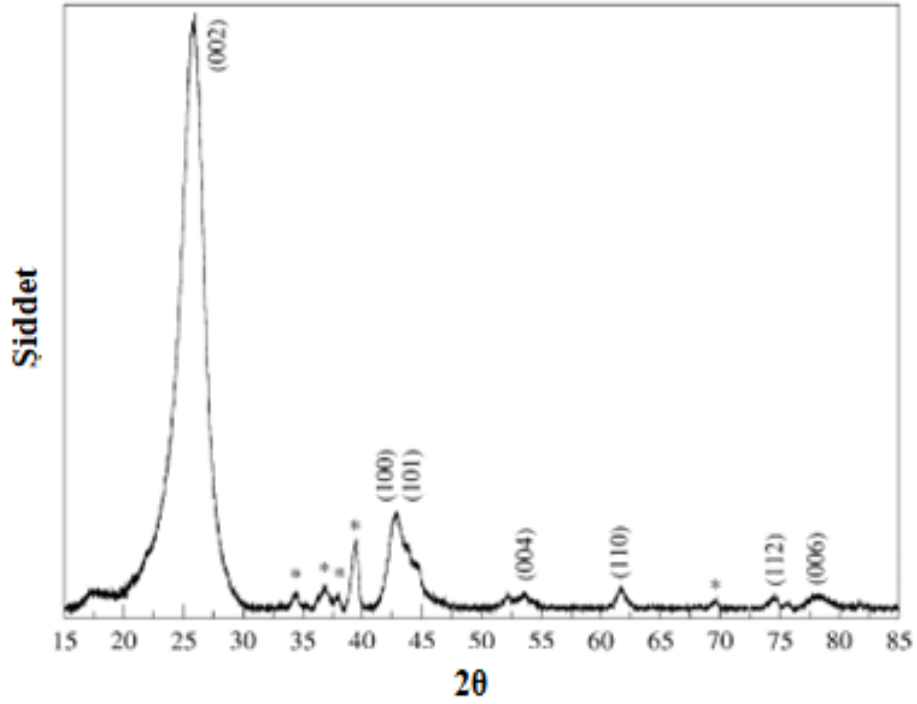
$\theta$ : gelen ışın ve saçılma düzlemi arasındaki açı



Şekil 2.15 Bragg Yansıması.

Şekil 2.16'da örnek olarak çok duvarlı karbon nanotüpe ait XRD grafiği görülmektedir. Grafit benzeri bir tepe noktası mevcut olup, bu nokta ile Bragg yasası kullanılarak katman aralıkları hesaplanabilir. Ayrıca tek bir grafit levhasının petek kafes yapısına bağlı oluşan pikler bulunmaktadır. X-Işını Difraktometresi tekniği KNT ve grafit yapıları arasındaki mikro ölçekteki detayları ayırmak için yeterli değildir, ancak, KNT yapısındaki katalizör ve fonksiyonel grupları belirlemede katkı

sağlamaktadır. Şekil 2.16'dan da görüldüğü gibi en yüksek pik TDKNT'ler için  $2\theta=26^\circ$  iken, grafit için bu değer  $26,5^\circ$ 'dir.



Şekil 2.16 Örnek XRD grafiği [20].

## 2.7 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Önceki bölümlerde anlatıldığı gibi karbon nanotüpler olağanüstü özellikleri bir arada bulunduran malzemeler olarak çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Yapısal özellikleri sebebiyle sahip olduğu fiziksel, elektriksel, termal ve optik özellikleri sayesinde geniş endüstriyel uygulama alanlarına sahiptirler. Enerji depolanması ve enerji dönüşümü mekanizmalarında, kompozitlerde, elektron alan emisyon uygulamalarında, hidrojen depolanmasında, probalar ve ara bağlantılarda kullanılabilir.

### 2.7.1 Elektron alan emisyon uygulamaları

Karbon nanotüpler nanometre ölçeğinde çap değeri, yapısal bütünlük, elektriksel iletkenliği ve kimyasal kararlılık özelliklerini bir arada bulundurmasından dolayı iyi elektron yayıcıdır. Elektron alan emisyon uygulamalarında karbon nanotüplerin kullanımı ilk kez 1995 yılında kanıtlanmıştır.

Çizelge 2.1’de farklı malzemeler için  $10 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda eşit elektrik alan değerleri görülmektedir. Bu çizelgeye göre karbon nanotüpler geleneksel emitörler ile karşılaştırıldıklarında daha düşük eşik elektrik alanına sahip oldukları söylenebilir [25].

**Çizelge 2.1** Farklı malzemeler için  $10 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda eşik elektrik alan değerleri [25].

<b>Malzeme</b>	<b>Eşik Elektrik Alanı (V/m)</b>
Mo uç	50-100
Si uç	50-100
p-tipi yarıiletken elmas	130
Kusurlu CVD elmas	30-120
Amorf elmas	20-40
Sezyum kaplı elmas	20-30
Grafit toz (< 1 mm)	17
Nanoyapılı elmas	3-5 (dengesiz $>30 \text{ mA/cm}^2$ )
Karbon nanotüp	1-3 ( $1 \text{ A/cm}^2$ , de sabit)

Endüstriyel ve akademik araştırma faaliyetlerinde, düz panel ekranlar, lambalar, aşırı gerilim koruma sağlayan gaz deşarj tüpleri, x-ray ve mikrodalga jeneratörlerinde alan emisyon elektron kaynakları olarak TDKNT'leri ve ÇDKNT'leri kullanma üzerine yoğunlaşmıştır. Karbon nanotüp kaplı bir yüzey ile anot arasında uygulanan bir potansiyel ile nanofiber ucu küçük yarıçapı ve nanofiber uzunluğunun bir sonucu olarak yüksek yerel alanlar üretilebilir. Bu lokal alanlar elektronların nanotüp ucundan vakuma tünel oluşturmaya neden olur [26].

### 2.7.2 Sensörler ve problemler

Karbon nanotüpler çeşitli özellikleri sebebiyle algılama uygulamalarında kullanılabilir. Örneğin, büyük yüzey alanlı küçük boyutlu yapılar olmaları, yüksek duyarlılık, hızlı tepki verebilmeleri ve iyi tersinirlik özellikleri ile gaz molekül sensörü olarak kullanımları mümkün olmaktadır [26].

Özellikle tek duvarlı karbon nanotüpler, yüksek duyarlılık, küçük boyut, yüksek yüzey alanı ve yüksek en boy oranı nedeniyle sensörlerde tercih edilmektedir. Bu avantajlar ile daha önceleri kullanılan sensörlerden daha küçük gaz molekül konsantrasyonlarını algılanabilmektedir [27].

### 2.7.3 Enerji depolama

Karbon yapılı malzemeler uzun yıllardır pillerde, yakıt hücrelerinde ve bazı elektrokimyasal uygulamalarda kullanılmaktadır. Karbon nanotüplerin de küçük boyutlu olmaları, düz bir yüzey topolojisine ve iyi bir yüzey özgülüğüne sahip olmaları sebebiyle enerji üretimi ve depolanmasında kullanımı mümkündür [26].

Karbon nanotüpler elektriksel bağlantıyı ve mekanik bütünlüğü arttırarak hızı ve çevrim ömrünü arttırır. Özellikle çok duvarlı karbon nanotüpler dizüstü bilgisayarlarda ve cep telefonlarında lityum iyon pillerde kullanılmaktadır. Çok az miktarda ÇDKNT tozunun, aktif malzemeler ve bir polimer bağlayıcı ile beraber karıştırılarak kullanımı yeterli olmaktadır [28].

Lityum-iyon piller, yüksek geri dönüşümlü kapasiteli, yüksek güç kapasitesili ve uzun ömürlü olmaları gibi birçok ayrıcalığa sahiptir. Bataryaların performansında elektrot malzemeleri çok önemli olup, son yıllarda nanoteknolojide yapılan çalışmalarda yeni elektrot malzemeleri tasarlanmaya çalışılmıştır. Karbon nanotüpler de sahip oldukları elektriksel ve termal iletkenlik, mekanik esneklik ve geniş yüzey alanı özellikleri ile elektrot malzemelerde katkı maddesi olarak kullanıma uygun malzemelerdir.

Tipik bir Li-iyon hücresi anot, katot ve iletken bir elektrolit olmak üzere üç parçadan oluşmaktadır. Enerji, elektrotlar içerisinde depolanmaktadır [29].

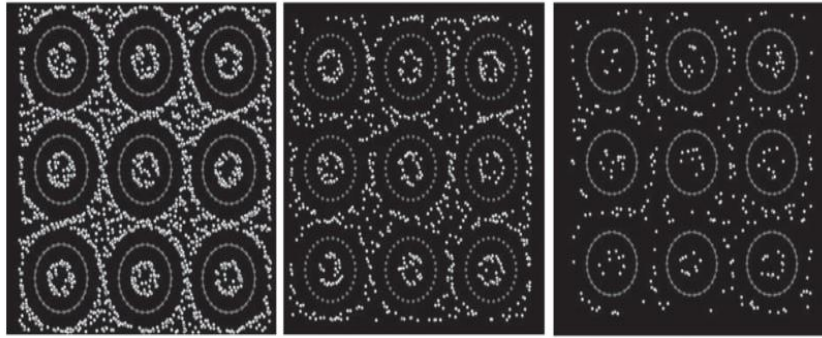
Enerjinin depolanması çalışmalarının içerisinde hidrojenin depolanması önemli bir araştırma alanıdır. Hidrojen enerji sistemleri; gelecekte fosil yakıtların yerine kullanımının artması beklenen, temiz, sürdürülebilir yenilenebilir enerji taşıyıcısı olarak büyük ilgi görmektedir. Hidrojen kullanım avantajlarının yanı sıra üretim maliyetleri ve depolama özellikleri olarak dezavantajlara sahiptir.

Akademik ve endüstriyel çalışmalarda, tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler, grafit nanofiberleri, grafen ve fullerenler gibi çeşitli karbon malzemeleri hidrojen adsorpsiyonu için araştırılmış ve hidrojenin depolanması için verimli olabileceği bildirilmiştir. Karbon nanotüpler; kimyasal kararlılıkları, geniş yüzey alanı, boşluklu ve düzenli nanometrik mikroyapıda olmaları ve ıslatma özellikleri sayesinde güvenli bir depolama ortamı sağlamak için uygundur [30].

Yapılan çalışmalara göre hidrojenin karbon nanotüplerde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak 2 şekilde adsorpsiyonu gözlemlenmiştir. Fiziksel adsorpsiyon,

hidrojen moleküler yapısını korurken karbon atomlarının hidrojen moleküllerine zayıf van der Waals kuvvetlerine uyguladığında, 0.1 eV bağlanma enerjisi (9.6 kJ/mol) ile oluşur. Kimyasal adsorpsiyon ise hidrojen atomunun nanotüplerdeki karbon ile oluşturduğu kimyasal bağlar ile oluşur. Bağlanma enerjisi 2–3 eV'dan (192.5–288.7 kJ/mol) fazladır [30].

Şekil 2.17'de Monte Carlo simülasyonlarından elde edilen fotoğraflarda 100 Bar basınç altında 77 K'de (solda), 175 K'de (ortada) ve 293 K (sağda) koşullarında nanotüplerde hidrojen depolanması görüntüleri görülmektedir. Bu fotoğraflara göre karbon nanotüplerin hidrojeni dondurucu koşullar altında depolayabildiği söylenebilir. Bunun sebebi olarak, H<sub>2</sub> ve nanotüpler arasındaki etkileşim enerjisinin (yaklaşık 1 kcal/mol) çok düşük olması öne sürülmektedir. Bu düşük etkileşim enerjisi ile oda sıcaklığında ve düşük basınçlarda hidrojenin büyük ölçekte depolanmasına uygun olmadığı gözlemlenmiştir [31].



**Şekil 2.17** Nanotüp demetlerinde hidrojen depolanması. (100 Bar basınç altında 77 K'de (solda), 175 K'de (ortada) ve 293 K (sağda)) [31].

Literatürde, H<sub>2</sub> ve nanotüpler arasındaki etkileşim enerjisini arttırmak için iki çözüm önerilmiştir. Bunlar karbon yapıları malzemelere heteroatomlarla katkılama yapılması veya hafif metal atomlarının eklenmesidir [31].

Karbon nanotüplerin hidrojen üretim proseslerinde kullanılacak katalizörlerde bir destek olarak ilavelerinin verimi yükselteceği kanıtlanmıştır.

#### **2.7.4 Kompozitlerde kullanımı**

Karbon nanotüpler üstün mekanik ve elektriksel özellikleriyle yapısal uygulamalarda kullanıma uygun malzemelerdir. Bu uygulamalardan en önemlisi de kompozit malzemelerde dayanıklılığı arttırmak için destek olarak kullanılmasıdır. Karbon nanotüpler yüksek mukavemet özelliğiyle kompozitlerde kullanım için idealdir [2].

Çok duvarlı karbon nanotüpler için ilk ticari kullanım; elektrik iletkenliği sebebiyle polimer kompozitlerde dolgu malzemesi olarak kullanılmasıdır [28].

J.Zhu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, tek duvarlı nanotüpleri kullanarak ürettikleri kompozitlerde, mekanik özelliklerin iyileştiğini gözlemlemişlerdir. Ağırılıkça %1-4 gibi çok az oranlarda nanotüp ilavesiyle mukavemet ve kesme modülünün % 30'dan %70'e yükseldiği görülmüştür [32].

### **2.7.5 Tıbbi uygulamalar**

Karbon nanotüpler önceki bölümlerde anlatılan çeşitli uygulamaların yanı sıra tıbbi uygulamalarda da kullanılabilir.

Karbon nanotüpün biyolojik ve biyomedikal ortamlarda kullanılabilmesi için dikkat edilmesi gereken durumlar mevcuttur; bunlar KNT'lerin işlevselleştirilmesi, farmakolojisi ve toksisitesi olarak söylenebilir. Kullanımda dezavantajları sulu ortamda çözünememeleridir. Bunu ortadan kaldırmak için yapılan çalışmalarda farklı hidrofilik moleküller ile KNT'lerin yüzeyi modifiye edilmektedir.

Nanotüpler proteinler ve amino asitler ile bağlanarak yapay implantlarda kullanılabilir. Ayrıca yüksek gerilme mukavemeti özelliği sayesinde, kalsiyum ile doldurulduğunda ve kemik yapısında şekillendirildiğinde kemik ikamesi ve implant olarak kullanılabilir.

Malzeme bilimi ve mühendislik alanlarındaki gelişmelerle birlikte ilerleyen doku mühendisliği alanında da KNT'lerin kullanımı mümkün olmaktadır. KNT'ler, hücresel davranışın algılanması, hücre takibi ve tanımlanması, doku matrislerinin geliştirilmesi ve hücresel davranışın artırılması alanlarında kullanılabilir.

Karbon nanotüpler ayrıca kanser hücrelerinin tanımlanmasında KNT temelli tespit sistemleri geliştirilerek kullanılabilir. Bir diğer uygulama alanı olarak, KNT'lerin yüksek yüzey alanı sayesinde, KNT duvarlarına ilaç ve genler entegre edilerek, taşıyıcı sistemlerde kullanımları geliştirilmektedir [33].





### **3. KİMYASAL BUHAR BİRİKİMİ YÖNTEMİYLE KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ**

Kimyasal Buhar Birikimi yönteminde hazırlanan destekli katalizörler boru reaktör içerisine yerleştirilerek yüksek sıcaklıklara ısıtılır ve seçilmiş deney sıcaklığında karbon kaynağı inert gaz ile birlikte sisteme beslenir. Bu yöntemde karbon nanotüplerin büyüme mekanizması, geçiş metali ile katalize edilen hidrokarbon moleküllerinin ayrışmasını ve metal nanopartikül içinde karbon atomlarının çözülüp doyumunu içerir [2].

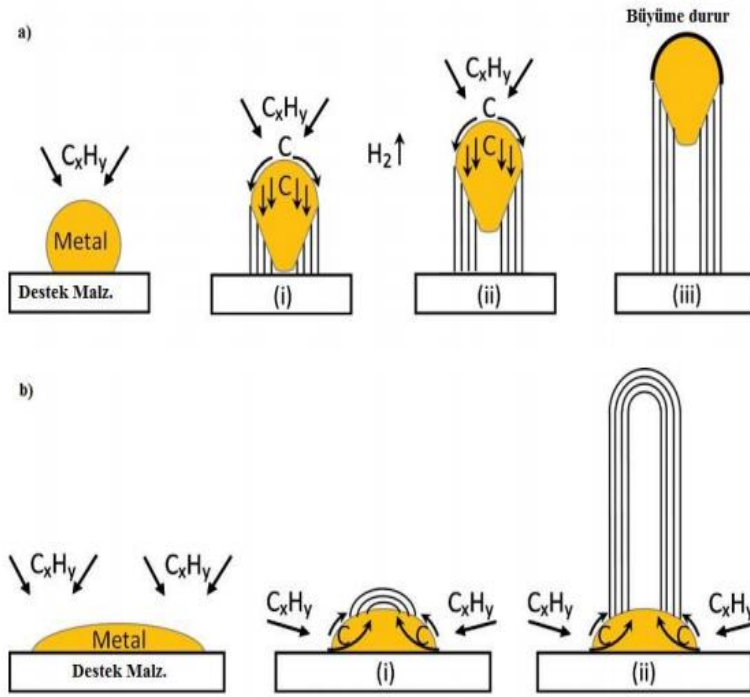
Kimyasal Buhar Birikimi yöntemi, düşük maliyetle büyük ölçekte ve yüksek verimlilikte kontrollü karbon nanotüp üretimine olanak sağlayan ticari olarak en yaygın kullanılan yöntemdir. Tüm bu avantajları sebebiyle tez çalışması kapsamında nanotüp üretim yöntemi olarak kimyasal buhar birikimi yöntemi seçilmiş ve farklı parametrelerin nanotüp verimine etkisi incelenmiştir. Bu nedenle, büyüme mekanizması ve üretimi etkileyen parametreler daha detaylı olarak aşağıda anlatılmıştır.

#### **3.1 Büyüme Mekanizması**

Kimyasal Buhar Birikimi yönteminde, reaksiyon sırasında ilk olarak destek malzemeye impregne edilmiş geçiş metali katalitik nanoparçacıklarının yüzeyi üzerinde karbon kaynağının emilimi ve ayrışması gerçekleşir. Metal taneciklerde çözünen karbon atomları derişimi süper doygunluğa ulaşana kadar artar. Doygunluğa ulaştıktan sonra metal yüzeyinde karbon birikimi gerçekleşir, daha sonra grafitik tabaka oluşumu ile birlikte nanotüp büyümesi gözlemlenir.

Metal ve destek arasındaki etkileşime bağlı olarak iki farklı büyüme mekanizmasının mümkün olduğu bilinmektedir. Metal-destek bağı zayıf olduğunda; katalizör taneciği destekten ayrılarak boru ucundan büyüme gerçekleşir, bu büyüme uçtan büyüme olarak adlandırılır.

Karbon nanotüp büyürken katalizörün destekten kaldırıldığı uç büyümesi, metal destek etkileşimi zayıf olduğunda gerçekleşir. Buna karşılık kök büyüme işlemi, metal destek teması korunduğunda ve karbon nanotüp büyümesi sırasında katalizör parçacıkları desteğin üzerinde kaldığında gerçekleşir. Metal ve destek arasındaki etkileşim güçlü olduğunda ise tabandan büyüme mekanizması gözlemlenir. Tabandan büyüme mekanizmasında metal parçacığı destek yüzeyinde kalarak gerekli karbon kaynağını tabandan sağlayarak büyür. Şekil 3.1’de bu iki oluşum mekanizması şematik olarak görülmektedir [2].



**Şekil 3.1** Karbon nanotüp büyüme mekanizmaları

a) Uçtan büyüme b) Tabandan büyüme.

### 3.2 Karbon Nanotüp Üretim Parametreleri

Kimyasal Buhar Birikimi yöntemi ile üretilen karbon nanotüplerin büyümesini etkileyen çeşitli parametreler vardır. Oluşan nanotüplerin verimi ve kalitesini etkileyen bu parametreler şunlardır;

- Katalizör
- Destek Malzemesi
- Büyüme Sıcaklığı
- Karbon Kaynağı

- Büyüme zamanı
- Gaz akış hızı

Bu parametreler detaylı olarak aşağıda incelenmiştir.

### 3.2.1 Katalizör

Karbon nanotüp üretimini etkileyen en önemli parametrelerden biri katalizördür. Katalizör olarak genellikle nikel, demir, kobalt, molibden ve bakır gibi geçiş metalleri kullanılmaktadır. Bu metaller arasında özellikle demir, kobalt ve nikel, karbon atomlarının yüksek çözünürlüğü ve yüksek sıcaklıklarda bu metallerdeki difüzyonundan ötürü tercih edilmektedir [15].

Karbon nanotüp oluşumu üzerine literatürde yapılan çalışmalarda farklı katalizörlerin etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalarda, tekli veya ikili metal yapıları kullanılmıştır. Tekkaya yaptığı yüksek lisans tez çalışması sonucunda en yüksek karbon verimini Fe katalizörü ile elde etmiş ve diğer metal katalizörler ile karşılaştırıldığında, verim  $Fe > Co > Ni > V$  katalizör sıralamasına göre değişmiştir [34].

Hoyos-Palacio ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada farklı metallerin karbon nanotüp üretimine etkisini incelemişlerdir. Katalizör olarak Nikel ile üretilen KNT'lerin daha homojen ve kararlı olduğunu, Kobalt kullanıldığında ise daha küçük çaplı nanotüpler oluştuğu görülmüştür. Ancak katalizör olarak demir seçildiğinde kararlı yapılar gözlemlenmediği ve düşük kalitede yapılar oluştuğu tespit edilmiştir [35].

Literatürde yapılan ikili metal yapılarında tekli metal kullanımına göre daha yüksek verimlerde karbon nanotüp oluşumu gözlemlenmiştir [36, 37].

Yakın zamanda yapılan çalışmalardan, Awadallah ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; asetilenin kimyasal buhar birikimi yöntemi ile karbon nanotüplerin oluşumunda katalizör olarak kullanılan metalleri periyodik özellik ve katalitik aktivitesi bakımından araştırmışlardır. Bunun için monometalik olarak Co/MgO ile 6. grup metallerinin etkisini gözlemlmek için Co-Cr/MgO, Co-Mo/MgO ve Co-W/MgO katalizörleri karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Katalizörler ve karbon nanomalzemeler XRD, TPR, TEM, Raman spektroskopisi, BET yüzey ölçümleri ve TG analizi ile karakterize edilmiştir. Sonuçlara göre; 6. grup metallerinin ilavesinin, MgO kristalleri ile güçlü bir etkileşime neden olarak yüzey özelliklerinde bir

iyileşme sağladığı görülmüştür. TGA verilerine göre, Co-W katalizörünün Co-Cr veya Co-Mo içeren katalizörlere göre daha yüksek karbon nanotüp verimi gösterdiği belirtilmiştir. Karbon nanotüplerin veriminin 6. grup metallerinin atomik ağırlığının artması ile bağlantılı olarak arttığı tespit edilmiştir ( $W > Mo > Cr$ ). Co-W/ MgO katalizörü kullanıldığında daha yüksek yüzey alanı ile diğer bimetalik katalizörlere kıyasla daha yüksek KNT verimi oluşması; yüksek metalik yüzey alanı ile daha fazla  $C_2H_2$  molekülünün daha verimli bir şekilde ayrışması ile açıklanmıştır [38].

Yapılan çalışmalara göre; molibden, bu geçiş metalleriyle birlikte kullanıldığında, oluşum verimini artırır ve özellikle karbon kaynağının parçalanması için gerekli aktivasyon enerjisini azaltır. Ayrıca, bazı durumlarda molibdenin karbon nanotüplerin büyümesi için bir destekleyici rolü de olduğu bilinmektedir. Mo özellikle Co metali ile birlikte kullanıldığında yüksek verimli üretimler gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında, farklı oranlarda Co/Mo ve destekler ile hazırlanan katalizörlerin nanotüp üretimine etkisi incelenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar 3.3 bölümünde daha detaylı olarak anlatılacaktır.

### **3.2.2 Destek malzemesi**

Nanotüp üretiminde kullanılan metal katalizör destek malzemesi ile etkileşim halinde olup, verimli bir üretim için metal-destek etkileşimlerinin güçlü olması ve bunun için de yüksek yüzey alanı ve gözenekli bir destek yapının olması gerekmektedir. Ayrıca, bu özelliklerin yüksek sıcaklıklardan da etkilenmeden kalması istenmektedir. Katalizörün etkileşim yüzey alanının artırılması için destek malzemesi olarak genellikle  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , zeolit ve MgO gibi inorganik malzemeler kullanılır. Bir katalizör desteğinin seçiminde önemli bir kriter, KNT büyümesinden sonra saflaştırma işlemi sırasında kolay uzaklaştırılabilmesidir.  $SiO_2$  ve MgO desteklerinin,  $TiO_2$  ve  $Al_2O_3$  desteklerine göre bu konuda daha iyi olduğu bilinmektedir.  $SiO_2$  desteği alkali çözelti ile uzaklaştırılabilirken, MgO desteği ise seyreltik asit çözeltisi ile kolayca çıkarılabilmektedir [39].

Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Co-Mo katalizörü ile  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , MgO ve  $TiO_2$  desteklerini kullanarak seçici TDKNT kontrollü üretimini araştırmışlardır. Raman Spektroskopisi ve TGA sonuçlarına göre,  $SiO_2$  ve MgO destekli Co-Mo katalizörlerinin TDKNT üretiminde iyi bir seçiciliğe sahip olduğunu gösterirken,

TiO<sub>2</sub> destekli katalizörler ile ÇDKNT'ler ve TDKNT'ler bir arada üretilmiş, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli katalizör ile ise ÇDKNT üretimi gözlemlenmiştir [39].

### 3.2.3 Sıcaklık

Karbon nanotüp üretiminde en önemli parametrelerden bir diğeri de büyüme sıcaklığıdır. Sıcaklığın artışıyla moleküllerin kinetik enerjileri artarak, reaksiyon olasılığının artar ve bu da KNT üretiminin artmasına neden olur. Ancak, büyüme sıcaklığının artışıyla, belli bir sıcaklıktan sonra da katalizör tanecikleri aglomera olarak daha büyük kümeler oluştururlar. Bu da daha büyük çaplı tek duvarlı karbon nanotüplerin veya çok duvarlı karbon nanotüplerin oluşmasına neden olur. Bu nedenle sıcaklığın optimize edilmesi gerekir.

KNT büyüme sıcaklığının etkisini inceleyen literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Kibria ve Shajahan yaptıkları çalışmada, kimyasal buhar birikimi yöntemi ile Co/Mo/MgO katalizörü üzerinde C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>'nin dekompozisyonu ile 500, 700 ve 900 °C sıcaklıklarda KNT üretimini gözlemlemişlerdir. En yüksek verim 700 °C'de, en küçük çap ise 900 °C'de görülmüştür. Oluşan nanotüplerin XRD ve Raman analizleri sonuçlarına göre; karbon nanotüplerin büyümesi sırasında 500, 700 ve 900 °C'lerde sırasıyla Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoMoO<sub>4</sub> ve CoO-MgO yapılarının oluştuğu tespit edilmiştir. Oluşan bu yapılar nanotüplerin büyümesinde karbonun taşıma ortamı olarak görev almışlardır. Kuadrupol kütle spektrometresi sonuçlarına göre karbonun tükenme periyodunun sıcaklıkla değiştiği ve bunun da karbon verimiyle doğru orantılı olarak ilişkili olduğu belirtilmiştir [40].

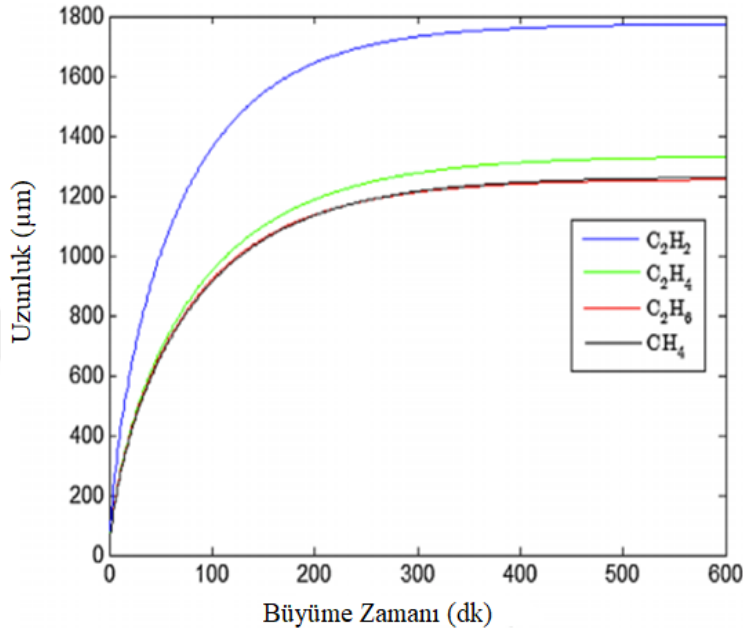
Niu ve Fang yaptığı çalışmada, Mo-Co-MgO bimetalik katalizörünün TDKNT'leri sentezlemek için etkili olduğunu doğrulamıştır. TDKNT sentezi için optimum sıcaklığın yaklaşık 1123 K olabileceğini öngörmüşlerdir. 1123 K'de ürettikleri nanotüplerin çaplarını 0.75-1.65 nm aralığında ölçmüşlerdir. 1123 K değerine kadar sıcaklık artışı ile TDKNT sentezi ve karbon veriminin de arttığı sonucuna ulaşmışlardır. Bununla birlikte, 1123 K üzerinde, sıcaklık artışı ile TDKNT'lerin azaldığı tespit edilmiştir [41].

### 3.2.4 Karbon kaynağı

KNT üretiminde karbon kaynağı olarak genellikle hidrokarbonlar ve karbonlu yapılar kullanılmaktadır. Bu yapılara C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> örnek olarak verilebilir.

Beslenen karbon kaynağının fazla olması, üretimin artmasını sağlarken, diğer yandan katalizör yüzeyinin daha hızlı doyurulmasına yol açmaktadır.

Shahivandi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, 4 farklı karbon kaynağı kullanarak KNT üretimine etkilerini incelemiştir. Şekil 3.2’de görüldüğü gibi karbon kaynağı olarak asetilen kullanıldığında en iyi sonucu gözlemlemiştir [42].

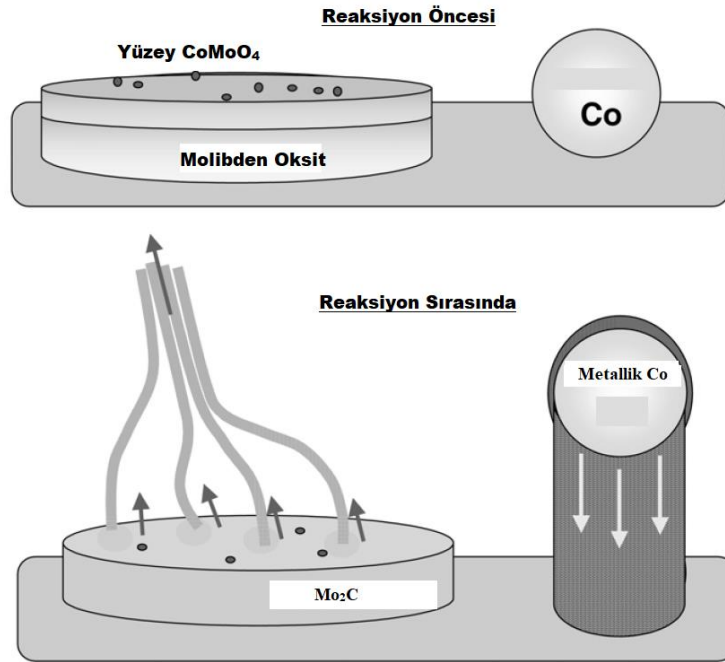


Şekil 3.2 Farklı karbon kaynakları için KNT büyümesi [42].

### 3.3 KNT Üretiminde Co-Mo Kullanımının Önemi ve Literatür Çalışmaları

Literatürde, Co ve Mo metallerinin birlikte kullanımının KNT üretim verimine etkisini inceleyen birçok çalışma bulunmaktadır. Resasco ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, SiO<sub>2</sub> destek malzemesi üzerinde Co ve Mo kullanarak kimyasal buhar birikimi yöntemi ile TDKNT üretimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada, Co ve Mo arasında sinerjik bir etki gözlemlenmiştir. Bu iki metalin ayrı olduğu durumlarda; molibdenin tek başına aktif olmadığı ve kobaltın da tek başına olduğunda seçici olmadığı görülmüştür. Ancak, katalizör olarak bu iki metalin birlikte kullanımı ile daha kontrollü üretim gerçekleşmiş ve verim artmıştır. Karakterizasyonda kullanılan X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (EXAFS ve XANES) sonuçlarına göre, başlangıçta kobaltın oksit yapıda olduğu, ancak sonrasında metalik forma indirgendiği görülmüştür. Eş zamanlı olarak, molibdenin de MoC<sub>2</sub> formuna dönüştüğü gözlemlenmiştir [37].

Resasco ve arkadaşlarının yaptıkları diğer bir çalışmada ise, Co/Mo katalizörünün TDKNT üretime etkisi Şekil 3.3'te belirtilen mekanizma ile açıklanmıştır. Co-Mo etkileşiminin Co:Mo oranına bağlı olduğunu ve üretim aşamalarında farklı formlar oluşturduklarını gözlemlemişlerdir. Kalsinasyon aşamasında Mo'nin iyi dispers edilmiş olarak oksit formda olduğunu, Co'nun ise Co:Mo oranına bağlı olarak değiştiğini belirlemişlerdir. Düşük Co:Mo oranlarında, Mo ile etkileşerek  $\text{CoMoO}_4$ , yüksek oranlarda ise  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fazlarının oluştuğunu tespit etmişlerdir.  $\text{H}_2$  ile indirgenme işlemi sırasında; etkileşmeyen Co fazının metalik forma, etkileşim içinde olan  $\text{CoMoO}_4$  yapılarının ise  $\text{Co}^{+2}$  iyonuna dönüşmektedir. Burada önemli olan Co:Mo etkileşiminin Co yapılarının sinterleşmesini engellemesidir. Büyük Co tanecikleri ile ÇDKNT'ler, fiberler ve grafit gibi daha az istenen formlar oluşurken, Co partikülleri küçük olduğunda ise TDKNT'lerin oluşumu gözlemlenmiştir. Şekil 3.3'te reaksiyon öncesi ve sonrasında oluşan yapılar görülmektedir. Mo tarafından stabilize edilen Co yapılarının reaksiyon öncesinde indirgenme ve sinterleşmeye karşı direnç göstermekte, ancak reaksiyon sırasında CO uygulandığında Mo'nun karbid forma dönüşümü ile kobaltmolibdat yapısı bozularak metalik forma dönüşmekte ve böylece TDKNT üretilmektedir. Mo tarafından stabilize edilmeyen, fazla Co mevcut olduğunda ise ÇDKNT ve lifli yapıların oluştuğu belirtilmiştir [43].



**Şekil 3.3** KNT üretimi öncesi ve reaksiyon sırasında katalizör bileşenlerinin şematik gösterimi [43].

Shajahan ve arkadaşları, MgO destek malzemesi ve Co/Mo katalizörü ile karbon kaynağı olarak  $C_2H_2$  kullanarak KNT üretiminde metal/destek oranının etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, ağırlıkça %5 ve %10 Co-Mo/ MgO katalizörler ile tek duvarlı karbon nanotüpler üretildiği, ancak %20, %30 ve %40 Co-Mo/MgO katalizörleri kullanıldığında çok duvarlı karbon nanotüplerin oluştuğu belirlenmiştir. Tek başına molibden kullanıldığında KNT oluşmadığı, ancak Co ve Mo birlikte kullanıldığında, KNT'lerin oluşumunda aktif Co kümelerinin oluşumu için öncül yapı olarak  $CoMoO_4$  formu görülmüştür. Ağırlıkça %5 ve %10 Co-Mo/MgO katalizörleri kullanıldığında  $CoMoO_4$  küçük partiküllerinden TDKNT'lerin üretildiği, artan metal oranıyla birlikte  $CoMoO_4$ 'ün partikül büyüklüğünün arttığı tespit edilmiştir. Daha yüksek metal oranlarında  $Co_3O_4$  fazından oluşan daha büyük kobalt kümeleri ile ÇDKNT'ler üretilmiştir [44].

Baba ve arkadaşları da Nagasaki Üniversitesinde yaptıkları çalışmada, molibdenin karbon nanotüp üretimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Katalizör olarak Co/Mo metalleri, destek olarak MgO ve karbon kaynağı olarak etilen kullanarak üretilen KNT'lerin FESEM, TEM ve Raman Spektroskopi yöntemleri ile karakterizasyonunu yapmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, molibden ilavesi ile üretim veriminin arttığı ve katalizör ömrünün de uzadığı görülmüştür [45].

Kibria, Shajahan ve arkadaşları gerçekleştirdikleri bir diğer çalışmada, Co-Mo/ MgO katalizörü ile  $800^\circ C$  sıcaklıkta  $C_2H_2$ 'nin ayrışması ile KNT üretimini incelemişlerdir. Sonuçlara göre; destek malzemeyle birlikte sadece Mo kullanımının KNT büyümesinde aktif olmadığı, Co kullanıldığında ise verimin düşük olduğu tespit edilmiştir. Ancak, bu iki metal birlikte kullanıldığında verimin çok yüksek olduğu ve farklı oranlarda Mo ilavesi ile nanotüplerin çaplarının ve oluşumlarının değiştiği tespit edilmiştir [36].



## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen karbon nanotüp üretim yöntemi ve oluşan karbon nanotüplerin karakterizasyonu için kullanılan yöntemler hakkında bilgi verilecektir.

### 4.1 Karbon Nanotüp Üretimi

Tez çalışması kapsamında karbon nanotüp üretiminde sırasıyla; katalizörün hazırlanması, kalsinasyonu ve indirgenmesi aşamalarından sonra KBB yöntemi kullanılarak KNT üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu üretim aşamaları aşağıdaki başlıklarda detaylı olarak anlatılmıştır.

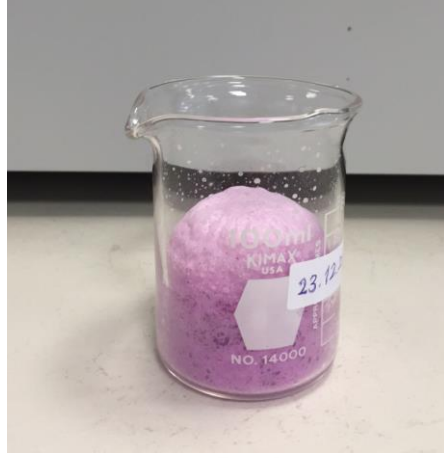
#### 4.1.1 Katalizörün hazırlanması

Karbon nanotüp üretiminde kullanılacak olan katalizör; genellikle geçiş metallerine destek malzemesi ilave edilerek farklı katalizör hazırlama yöntemleri ile üretilir. Bu çalışmada, bimetalik katalizör olarak Co-Mo ve destek malzeme olarak ise MgO seçilmiştir. Katalizör sol-jel ve impregnasyon yöntemleri, farklı molekül ağırlık oranlarında ve farklı metal/destek oranlarında hazırlanmıştır. 1:1, 1:2.5, 1:3.5 , 1:7, 1:14 ve 2:1 oranlarında bu 2 yöntem ile katalizörler hazırlanarak karbon nanotüp boyutlarına ve oluşum verimlerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, metal/destek oranının etkisini gözlemlemek için %5, %10 ve %15 oranlarında metal/destek malzemesi ile katalizörler üretilmiştir.

Katalizör, kobalt nitrat ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve amonyum molibdat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) karışımına destek malzemesi olarak MgO ilave edilerek hazırlanmıştır. İmpregnasyon yönteminde metal nitratlar ve MgO karışımına etanol ilave edilerek ultrasonik karıştırıcıda  $70^\circ\text{C}$ 'de 1 saat karıştırılmış ve daha sonra  $80^\circ\text{C}$ 'de etüvde 1 gece bekletilerek kurutulmuştur.

Sol-jel yönteminde ise MgO desteği için magnezyum nitrat ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) kullanılmış ve karışıma sitrik asit eklenerek, deiyonize su ilavesiyle manyetik karıştırıcı ile  $90^\circ\text{C}$ 'de 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra  $120^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki etüvde 1

gece kurutulmuştur. Örnek olarak sol-jel yöntemi ile üretilen katalizörün etüvde bekletildikten sonra aldığı köpüksü yapı Şekil 4.1’de görülmektedir.



**Şekil 4.1** Sol-jel yöntemi ile üretilen katalizörün etüvde kurutulduktan sonraki görünümü.

Her iki yöntemle hazırlanan katalizörler, havanda homojen bir karışım sağlanacak şekilde öğütme işlemine tâbi tutulmuştur. (Şekil 4.2).



**Şekil 4.2** Öğütülmüş katalizör.

#### **4.1.2 Kalsinasyon prosesi**

Kalsinasyonu işlemi için fırın içerisine yerleştirilen katalizör, hava ortamında 10 °C/dk ısıtma hızı ile 550°C sıcaklığa ısıtılmış ve 1 saat süre ile bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Kalsinasyon işleminin amacı, katalizör yapısındaki nitratların parçalanarak oksit yapıya dönüştürülmesidir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm katalizörlere aynı koşullarda kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon işleminin gerçekleştirildiği fırın sistemi Şekil 4.3’de görülmektedir.



**Şekil 4.3** Kalsinasyon işleminin yapıldığı sistem.

#### **4.1.3 İndirgeme prosesi**

Kalsine edilmiş numunelerin indirgeme işlemi, KNT üretiminin gerçekleştirileceği sistemde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4’de görülen, İTÜ Enerji Enstitüsü Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarında bulunan akışkan yataklı reaktör sistemi; 1100°C sıcaklıklara kadar çalışabilen “Protherm” marka fırın, 2.5 cm çap ve 94.5 cm uzunlukta quartz bir reaktörden oluşmaktadır. Kalsinasyon işleminden sonra tekrar öğütülen katalizör, bu sistemde dikey olarak konumlandırılmış reaktörün ortasında yer alan disk üzerine yerleştirilmiştir. Bu disk nano gözenekli olup gaz akışına imkân vermektedir.

İndirgeme işlemi, 500 °C’de 100 ml/dk akış hızında beslenen H<sub>2</sub> gazı ortamında 15 dk süre ile gerçekleştirilmiştir.

#### **4.1.4 Kimyasal buhar birikimi yöntemi ile KNT oluşumu**

Kimyasal Buhar Birikimi yöntemi ile KNT üretim prosesinde, sisteme beslenen karbon kaynağının metal yüzeyi üzerinde ayrışması ile karbonun nanotüp şeklinde büyümesi gerçekleşir. Bu çalışmada, karbon kaynağı olarak asetilen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), taşıyıcı ve inert gaz olarak da Argon seçilmiştir. Argon gazı, reaktör içinde gerekli akışkan hızını sağlamak ve ortamın hava ve diğer gazlardan temizlenmesi için kullanılmıştır.

Nanotüp üretimi, indirgemenin de yapıldığı sistemde gerçekleştirilmiştir. İndirgeme aşamasından sonra KNT üretim sıcaklığı olarak seçilen 800°C’ye 10°C/ dk ısıtma hızı ile Argon gazı ortamında ulaşılmış ve C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gazı sisteme beslenmiştir. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gaz besleme hızı toplam gaz karışımının %10’u olacak şekilde belirlenmiştir. Reaksiyon süresi 45 dk olarak seçilmiştir. Sentez sonrası sistem, 300°C’ye 100 ml/dk akış hızında Ar gazı ortamında soğutulmuş ve oda sıcaklığına ulaştığında üretilen KNT numunesi sistemden alınmıştır.



**Şekil 4.4** Karbon nanotüp üretim sistemi.

## **4.2 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu**

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen KNT'lerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları ile üretim verimlerinin hesaplanması için Termogravimetrik Analiz (TGA), Raman Spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-Işını Difraktometresi (XRD) kullanılmıştır.

### **4.2.1 Termogravimetrik analiz (TGA)**

Termogravimetrik Analiz ile nanotüp üretimi sonrası yapıda kalan metal miktarı tespit edilerek, nanotüp oluşum verimi hesaplanır. Bu çalışmada, Şekil 4.5'de görülen TA firmasına ait Q600 SDT model TGA cihazı kullanılmıştır. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1500°C'dir ve sistemde Pt-Rh ısıl çifti ile sıcaklık ölçümü yapılmaktadır. TG cihazı ile çeşitli gaz atmosferlerinde çalışılabilmektedir ve sistemin ağırlık hassasiyeti 0.1 mg'dır.



**Şekil 4.5** TGA sistemi.

TGA analizi, karbon nanotüplerden yaklaşık 5 mg numune alınarak kuru hava ortamında, 10°C/dk hız ile 800°C'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir.

Karbon nanotüp verimi, TGA cihazında gerçekleştirilen ısı işlem sonucu elde edilen verilerden yararlanılarak Denklem 4.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Karbon verimliliği (\%)} = \frac{g\%(200^\circ\text{C}) - g\%(800^\circ\text{C})}{g\%(200^\circ\text{C})} \times 100 \quad (4.1)$$

g % (200°C): Isıl işlem sırasında numunenin neminin tamamen uzaklaştırıldığı sıcaklıktaki (200°C) ağırlığı.

g % (800°C): 800°C'de gerçekleşen ısı işlem sonrası numunenin ağırlığı.

#### 4.2.2 Raman spektroskopisi

Çalışmalarda üretilen nanotüplerin Raman spektroskopisi analizleri 633 nm dalga boyunda lazer ışını ile "Koç Üniversitesi Yüzey Bilimi ve Teknolojileri Merkezi'nde (KUYTAM)" bulunan Renishaw Invia marka cihaz ile yapılmıştır. Bölüm 2.6 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu bölümünde anlatıldığı gibi Raman analizi sonuçlarında tanımlı bant aralıklarına göre yapıları ve özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak mümkündür. Örneğin; düşük frekanslı RBM bandı sadece karbon nanotüplere özgü olup, TDKNT'lerde görülmektedir. Bu bant aralığında oluşan pik değeri ile nanotüplerin çapı hesaplanabilmektedir.

Denklem 2.2 ile pik yapılan frekans değeri baz alınarak oluşan nanotüplerin çapı bulunabilmektedir.

Raman Spektroskopisi ile belirlenen bir başka özellik de oluşan karbon nanotüplerin kalitesidir. Tanımlı D ve G bantlarının oranları (ID/ IG) oluşan yapıların içeriği hakkında bilgi vermektedir. Yüksek ID/ IG oranlarında karbon içerikli kalıntı yapılar ve kusur oluşumu gözlemlenirken, küçük oranlarda ise karbon nanotüp duvarlarındaki düşük seviyede kusurlar görülmektedir.

#### 4.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen nanotüplerin yapılarının karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır. Arel Üniversitesi bünyesinde bulunan Polimer Teknolojiler ve Kompozit Uygulama ve Araştırma Merkezi (POTKAM)'da bulunan Fe1 Quanta 450 (FEG 450) model Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu

(FEGSEM-EDS) ile seçili numunelerin görüntüleri alınmıştır. Kullanılan cihaz Şekil 4.6'da görülmektedir. FEGSEM cihazı ile yüksek çözünürlükte malzemeler görüntülenebilmekte ve böylece parçacıkların morfolojik yapısı ve boyutları belirlenebilmektedir. Bu cihazda numunelere yüksek veya düşük vakumda bakılabilmektedir. Yüksek vakum ile daha yüksek çözünürlükte analiz yapılmaktadır. Vakum derecesinin numune iletkenliğine ve boyutlarına göre seçilmesi gerekmektedir. Eğer numune iletken veya kaplama yapılacaksa numunenin yüksek vakum altında incelenmesi gerekirken, numune yalıtıksa veya düşük iletkenliğe sahipse ve numune boyutları 20-50 nm'nin altındaysa numune düşük vakum ortamında incelenmelidir [46].



Şekil 4.6 FEGSEM analiz cihazı.

#### 4.2.4 X-Işını difraktometresi (XRD)

X-Işını Difraktometresi ile KNT üretim prosesi aşamalarında (katalizör kalsinasyonu ve indirgeme ile KNT üretimi) oluşan yapıları tespit edilmiş ve proses parametrelerinin etkisi değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan X-ışını difraktometresi, PAN analytical marka X'pert PRO modeldir. Katalizör karakterizasyonunda, cihazın jeneratör kısmı çalıştırılarak 40 mA akım ve 40 kV voltaj değerine ayarlanmıştır. Ni filtre ile dalga boyu ( $\lambda$ ) 1.5406 Å olan tek renkli  $\text{CuK}\alpha$  ışınımı kullanılmıştır.  $5 \leq 2\theta \leq 60$  aralığında ve  $0,085^\circ/\text{s}$  tarama hızı kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

### 4.3 Lityum İyon Pil Uygulaması

Karbon nanotüplerin önemli uygulama alanlarından biri lityum iyon pillerdir. Tez çalışması kapsamında üretilen nanotüplerden yüksek verimli olan nanotüp seçilmiş ve lityum iyon pilde anot olarak kullanılarak düğme pil üretilmiştir.

Karbon nanotüp numunesine öncelikle saflaştırılma işlemi yapılmıştır. Bu amaçla, KNT'lere 6M HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karışımı ile 120 °C'de 6 saat süreyle reflux işlemi uygulanmış, sonrasında asitlerin uzaklaştırılabilmesi için deiyonize su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Düğme pil üretimi ise KNT numunesinin slurry haline getirilerek bakır folyo üzerine kaplanması, kaplanmış numunelerin düğme pil boyutunda kesilmesi ve glove-box içerisinde düğme pil haline getirilmesinden meydana gelen üç temel aşamadan oluşmaktadır.

Kaplama yapılacak numune; 1 g aktif maddeye (KNT) sırasıyla 0.044 g karbon siyahı, 1.5 g n-metil-2-pirolidon (NMP) çözücüsü ve 0.176 g polivinil florid (PVdF) bağlayıcı malzemesi ilave edilerek slurry haline getirilmiştir. Slurry haline geldikten sonra bakır folyo üzerine Doctor Blade sistemi ile kaplanmış ve 80°C'de yarım saat süre ile ön kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra çözücünün tamamen uzaklaştırılması için 120 °C'deki vakum fırınında 24 saat süre ile bekletilmiştir. Bakır folyo üzerine kaplanmış KNT anot malzemesi, pile dönüştürülmeden önce, düğme pil boyutunda kesilmiştir.

Pil üretimi Glovebox sisteminde gerçekleştirilmiştir. Pil bileşenleri ve üretimde sırasıyla dizilimleri aşağıdan yukarıya doğru Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Ara halka üzerine yayılan lityum katot, pozitif muhafaza içine yerleştirildikten sonra, kısa devreyi önlemek amacıyla, üzerine elektrolitle (LiPF<sub>6</sub>) iyice ıslatılan separatör yerleştirilmiştir. Separatör üzerine, KNT anot malzemesiyle kaplanmış bakır folyo diskleri yerleştirildikten sonra negatif muhafaza ile kapatılmıştır. Son olarak, pilin iyice kapanması ve içindeki elektroliti sızdırmaması için glovebox içerisinde bulunan hidrolik pres ile 50 kg/cm<sup>2</sup> basınç uygulanmıştır.

Pil testleri, Gamry Interface 1010 model potansiyostat/galvonostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm koşulları belirlenirken, öncelikli olarak kullanılan KNT anot aktif malzemenin ağırlığı göz önüne alınmıştır (~0,01 g). Saf grafit spesifik kapasite değeri 372 mAh/g olduğu için deşarj/şarj adımları C/10 = 0,372 mAh

(yaklaşık 0,38 mAh) olarak belirlenmiştir. Bu değerin seçilmesinin nedeni, lityum iyonlarının anota düzgün ve yavaş bir şekilde enterkale olmasını sağlamaktır. Kapasite kayıplarını belirlemek için ise ölçümler 5 çevrim için 0,01V şarj-4,5V deşarj aralığında ve 100 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.7** Pil bileşenleri ve dizilimleri.



## 5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

1991 yılında keşfedilen karbon nanotüpler sahip oldukları yapısal, mekanik, elektronik ve termal özellikler sebebiyle birçok araştırmaya konu olmuşlardır. Yapılan bilimsel çalışmalarda, çoğunlukla katalizörler ve üretim parametreleri değiştirilerek üretilen karbon nanotüpler incelenmektedir. Böylece üretim parametrelerinin etkisi değerlendirilerek yüksek verimli KNT oluşumunu sağlayacak optimum bir üretim yöntemi araştırılmaktadır.

Tez çalışması kapsamında, karbon nanotüpler katalizör olarak MgO destekli Co-Mo katalizörü ve karbon kaynağı olarak  $C_2H_2$  kullanılarak  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 45 dk süre ile üretilmiştir. Farklı Co-Mo oranları, MgO desteği miktarı ve katalizör üretim yöntemleri ile sentezlenen karbon nanotüplerin üretim verimleri ve KNT çapına etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, elde edilen karbon nanotüpler TGA, Raman, SEM ve XRD ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar yorumlanarak parametrelerin etkileri değerlendirilmiştir.

### 5.1 Karbon Nanotüp Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Co-Mo katalizörü ve MgO desteği ile hazırlanan katalizörler ile  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 45 dk sürede karbon kaynağı olarak  $C_2H_2$  kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde oluşan karbon nanotüplerin TDKNT olması beklenmiştir. Üretim parametrelerinin etkileri incelenmek üzere elde edilen KNT'ler, FEGSEM, TGA, Raman Spektroskopisi ve XRD karakterizasyon yöntemleri ile değerlendirilerek karşılaştırılmıştır.

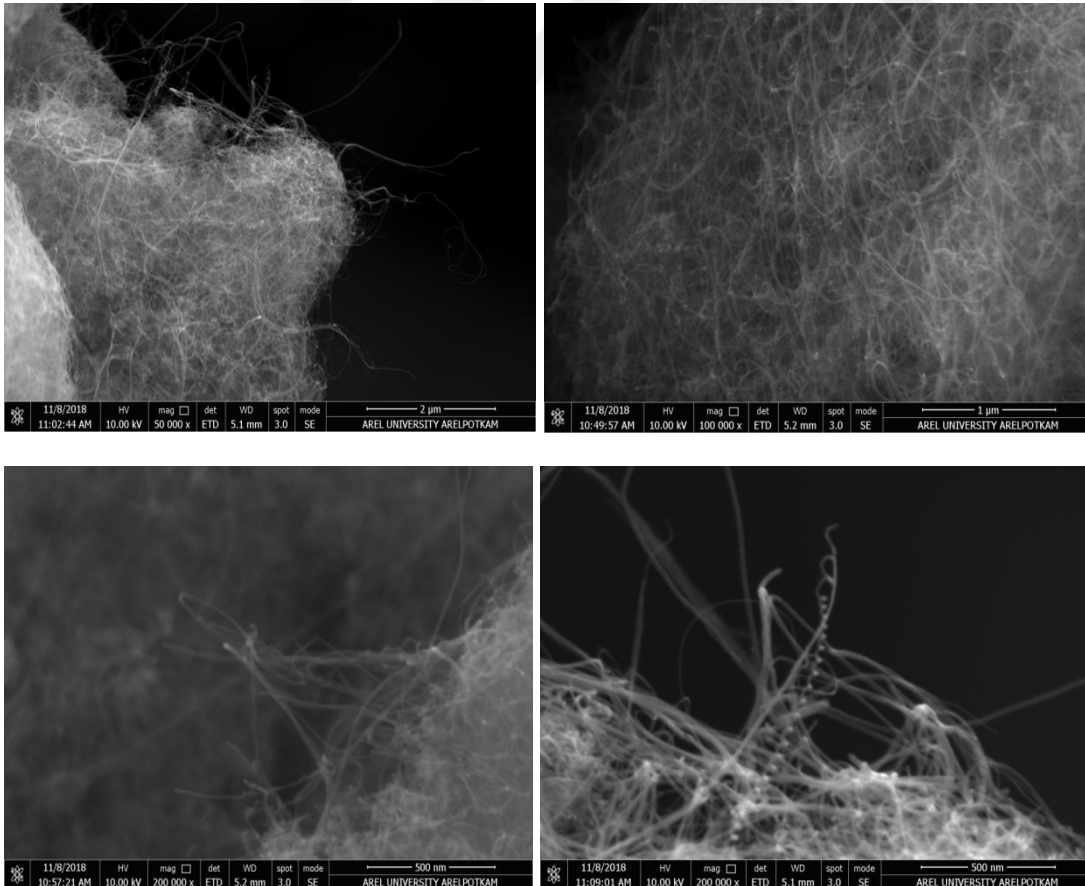
Tez kapsamında incelenen tüm parametrelerin etkileri değerlendirilmeden önce örnek olarak seçilen bir KNT numunesinin yapısal özellikleri karakterize edilerek belirlenmiştir. Bu amaçla, Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında sol jel yöntemi ile hazırlanan katalizör kullanılarak üretilen KNT'nin FEGSEM, TGA, Raman ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 5.1.1 FEGSEM sonuçlarının değerlendirilmesi

Elektron mikroskobu temel prensip olarak cisimlerden saçılan elektronların görüntülenmesine dayanmaktadır. Atomlarla etkileşen elektronların dalga boyu ile nanoboyutta görüntü elde etmek mümkün olup, nanomalzemelerin yapı ve morfolojileri ile ilgili bilgi edinilmektedir. Bu amaçla, tez çalışması kapsamında elde edilen karbon nanotüplerin yapılarının analizi için Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu (FEGSEM) kullanılmıştır.

Şekil 5.1’de Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında ve sol jel yönetmi ile hazırlanan katalizör kullanılarak sentezlenmiş KNT numunesine ait SEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde, seçilen koşullarda oluşan yapıların KNT olduğu açıkça anlaşılmaktadır. Görüntülerdeki beyazlıkların katalizörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Görüntüler yakınlştırıldığında netliği azaldığı için hassas olarak çap ölçümü alınamamıştır.

Elde edilen SEM sonuçlarına göre oluşan yapıların KNT olduğu görülmüştür.



Şekil 5.1 Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında sol jel yönetmi ile hazırlanan katalizör kullanılarak üretilmiş KNT’lerin SEM görüntüleri.

### 5.1.2 Raman sonuçlarının değerlendirilmesi

Raman Spektroskopisi, temel çalışma prensibi olarak bir lazer kaynağından seçilmiş bir dalga boyunda ışının gönderilmesi ve gönderilen ışının gönderildiği maddeyle etkileşmesi sonucunda farklı enerji seviyelerinde saçılması ile çalışmaktadır. Oluşan enerji seviyeleri malzemenin yapısı hakkında bilgi vermektedir. Raman spektroskopisinde 514.5, 633, 785 ve 1064 nm dalga boylu lazer ışınları kullanılmaktadır. Dalga boyu büyüdükçe bant aralıklarındaki pikler daha net görülebilmektedir. Tez çalışması kapsamında, belirlenen koşullarda üretilen karbon nanotüplerin Raman spektrumları, 633 nm dalga boylu He-Ne ışını kullanılarak elde edilmiştir.

Raman Analizi, özellikle TDKNT'lerin çap hesabı ve oluşan nanotüplerin yapısı hakkında bilgi edinebilmek için kullanılan önemli bir karakterizasyon yöntemidir. Raman analiz grafiklerinde RBM aralığında görülen pikler TDKNT yapılarını tanımlayıcı olup, üretilen karbon nanotüplerin TDKNT olduğu RBM bandında görülen piklerle açıkça kanıtlanabilmektedir.

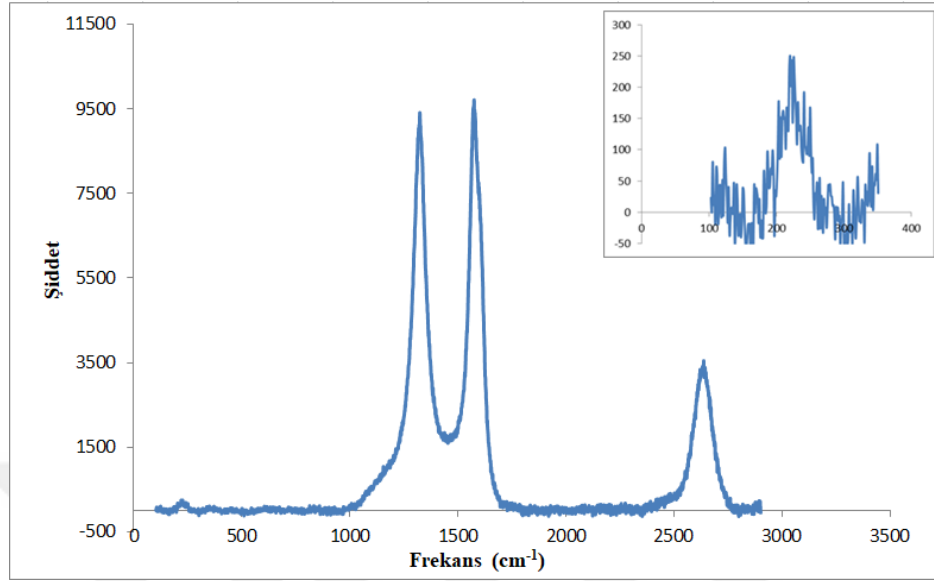
RBM bandında görülen pik şiddetlerine göre nanotüp çapları, daha önce Bölüm 2.6.1.'de anlatıldığı gibi 2.2 denklemi ile RBM bandındaki piklerin frekans değerleri temel alınarak hesaplanabilmektedir.

Raman analizi grafiklerinde görülen diğer bant aralıklarındaki pikler de çeşitli yapıları ve özellikleri göstermektedir.  $1340\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen D bandı kusur ve yapısal hataları,  $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen pik şiddeti ise  $sp^2$  hibritleşmesine sahip yapıları tanımlamaktadır.

Raman Spektroskopisi ile belirlenen bir başka özellik de oluşan karbon nanotüplerin kalitesidir. Tanımlı D ve G bantlarının oranları ( $I_D/I_G$ ) oluşan yapıların içeriği hakkında bilgi vermektedir. Yüksek  $I_D/I_G$  oranlarında karbon içerikli kalıntı yapılar ve kusur oluşumu gözlemlenirken, küçük oranlarda ise karbon nanotüp duvarlarındaki düşük seviyede kusurlar görülmektedir.

Tez çalışması kapsamında, Co:Mo=1:3,5 oranı ve %15 metal/destek oranı ile üretilmiş KNT numunesinin Raman analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.2'de verilmiştir. Analiz, 3 noktalı olarak ölçüm alınarak yapılmış ve oluşan nanotüplerin çaplarının değişim aralığı tespit edilmiştir. Ayrıca,  $I_D/I_G$  hesabı yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Numuneye ait Raman spektrumları

incelendiğinde, RBM bandındaki piklerin varlığından yapının TDKNT olduğu anlaşılmıştır.



**Şekil 5.2** Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında sol jel hazırlanan katalizör kullanılarak üretilmiş KNT'lerin Raman spektrumu.

3 noktalı olarak ölçüm alınarak gerçekleştirilen Raman analizine göre KNT numunesinin Denklem 2.2'ye göre çap değerleri hesaplanmış, ayrıca yapı kalitesinin değerlendirilmesi için  $I_D/I_G$  değerleri de belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

**Çizelge 5.1** Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında hazırlanan katalizör ile üretilmiş KNT numunesinin çap ve  $I_D/I_G$  değerleri.

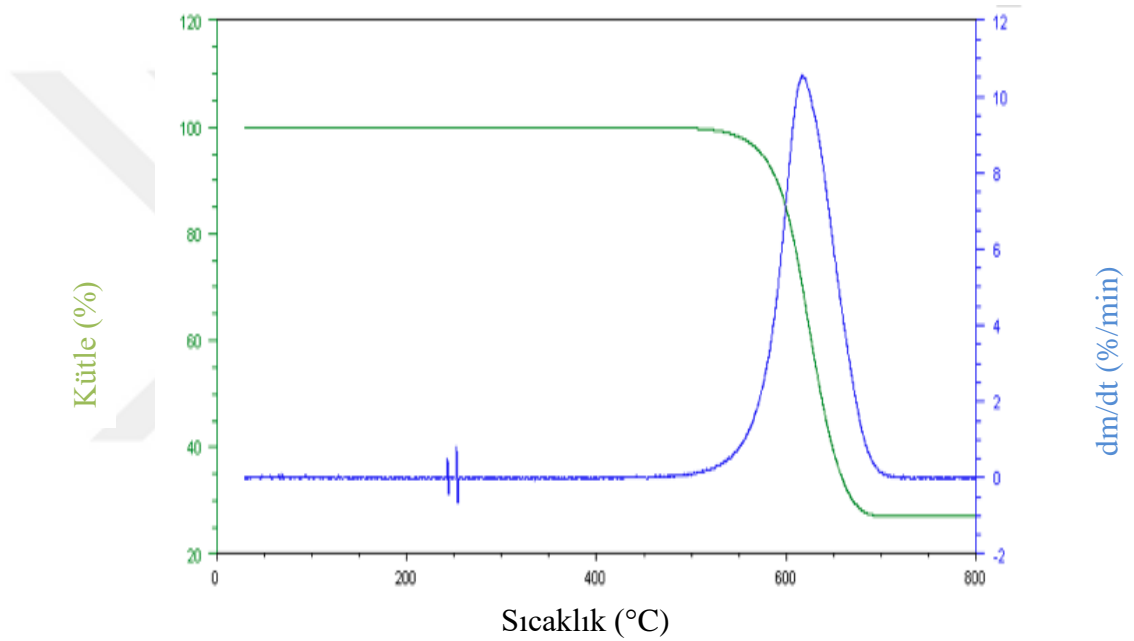
Co:Mo Oranı	Metal/Destek Oranı (%)	Katalizör Hazırlama Yöntemi	Çap (nm)	$I_D/I_G$
1:3,5	15%	Sol jel	0,74-2,94	0,97-1,22

### 5.1.3 TGA sonuçlarının değerlendirilmesi

Termogravimetrik analiz yönteminde, numuneler ısıtılma maruz bırakılarak kütle kaybının azalışı ile sentez dönüşüm verimi hesaplanabilmekte ve oluşan ürünün içerisinde bulunan yapılar analiz edilebilmektedir. Sabit bir hız ile ısıtılan numunelerin analizi inert atmosfer (Ar, He) veya hava ortamında gerçekleştirilmektedir. Malzemenin ayrışmaya başladığı sıcaklık ve ısıtma işlemi sonrası kalan kütle miktarı analizdeki önemli parametrelerdir.

Elde edilen KNT numunelerinin TGA analizi kuru hava ortamında, 10°C/dk hız ile 800°C'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik Analiz ile KNT sentezi sonrasında kalan metal miktarı tespit edilerek, nanotüp oluşum verimi hesaplanmıştır. Karbon nanotüp verimi, daha önceki bölümde (Bölüm 4.2.1) anlatıldığı gibi TGA cihazında gerçekleştirilen ısıl işlem sonucu elde edilen verilerden yararlanılarak 4.1 eşitliğine göre hesaplanmıştır.

Şekil 5.3'te sol jel yöntemi hazırlanan, Co:Mo=1:3,5 ve %15 Metal/destek oranlarında hazırlanan katalizör ile sentezlenen KNT numunesine ait TG ve Derivative Termogravimetrik (DTG) Analizi eğrileri görülmektedir.



**Şekil 5.3** Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında sol jel yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörle üretilen KNT numunesinin TG ve DTG Eğrileri.

Şekil 5.3'teki verilere göre hesaplanan KNT üretim veriminin %73 olduğu ve nanotübün metal içeriğinin ise %27 olduğu tespit edilmiştir. DTG analiz eğrileri incelendiğinde ise numunenin maksimum ağırlık kaybının yaklaşık 625 °C'de gerçekleştiği, literatürde yapılan çalışmalarda da TDKNT'lerin maksimum ağırlık kayıplarının yaklaşık 600 °C gözlenmesi nedeniyle bu sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir.

#### 5.1.4 XRD sonuçlarının değerlendirilmesi

XRD, malzemelerin kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesini sağlayan hasarsız analiz yöntemidir ve KNT'lerde tabakalar, yapısal

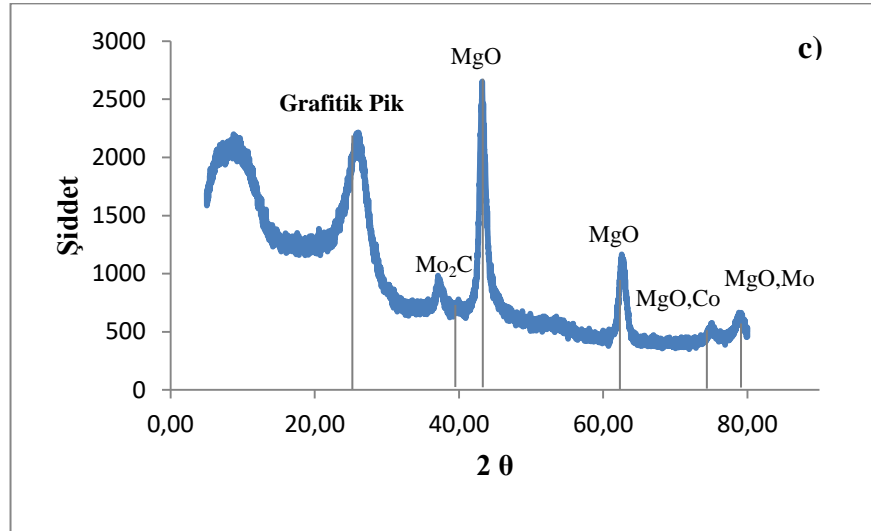
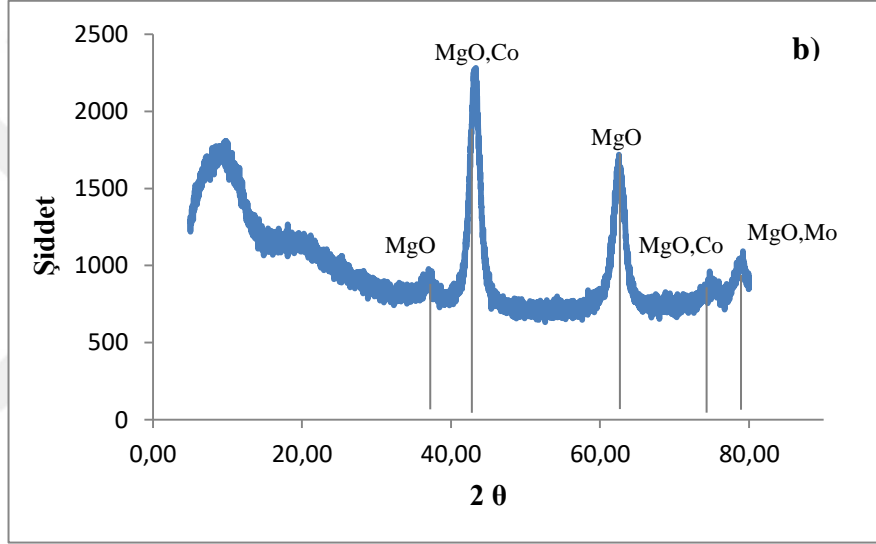
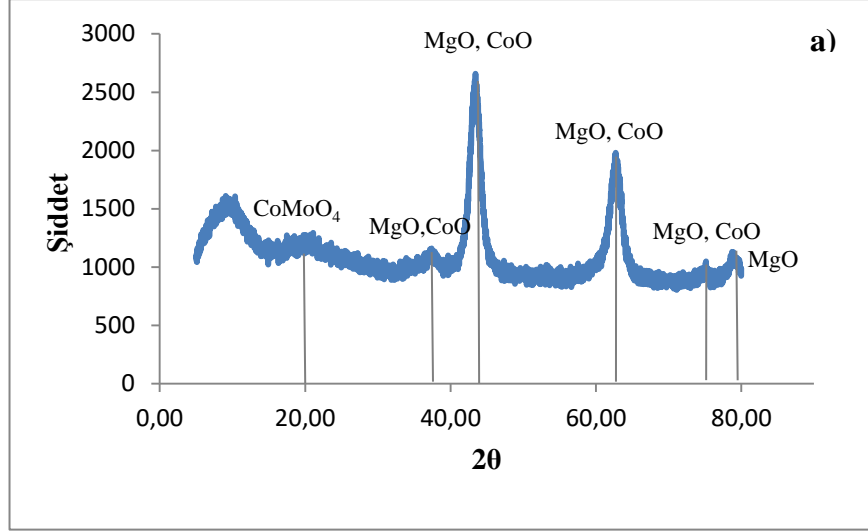
gerilme ve safsızlıklar ile ilgili bilgi edinebilmek için de kullanılır. Aynı zamanda çaplar ve kiralite dağılımları da bu yöntemle görülebilmektedir. Tez kapsamında incelenen parametrelerin etkisini ve KNT üretim aşamalarında oluşan yapı farklılıklarını gözlemlemek için numunelerin XRD analizi gerçekleştirilmiştir.

Literatürde yapılan birçok çalışmaya göre, Co-Mo metal katalizörü ile KNT sentezinde nanotüp oluşumu sırasında farklı yapılar oluştuğu ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$  gibi) ve bu yapıların büyümeyi destekleyici yapılar oldukları belirtilmektedir. Katalizör hazırlama aşamasında oluşan  $\text{CoMoO}_4$ ,  $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyon aşamasında  $\text{CoO}$  ve  $\text{MoO}_3$  yapılarına ayrışmaktadır. Daha sonra karbon kaynağı ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) sisteme verildiğinde ve nanotüp sentez reaksiyonları sırasında  $\text{Mo}_2\text{C}$  yapısına dönüşmektedir. Literatür çalışmalarında oluşan bu karbür yapının KNT büyümesini desteklediği belirtilmektedir [36,43]. XRD spektrumlarında,  $2\theta=39.2^\circ$ 'de gözlenen pikler  $\text{Mo}_2\text{C}$  yapısının varlığını göstermektedir. XRD spektrumlarından belirlenecek bir başka özellik ise grafitik yapıdır.  $2\theta=26^\circ$ 'de görülen pikler grafitik özelliği tanımlayıcı piklerdir.

%15 metal/destek ve Co:Mo=1:3,5 oranlarında sol jel yöntemi ile hazırlanan katalizör ile üretilen KNT numunesine ait XRD spektrumları Şekil 5.4'te görülmektedir. KNT numunelerinde grafitik özelliği tanımlayıcı  $2\theta=26^\circ$ 'de pikler görülmüştür (Şekil 5.4c).  $2\theta=26^\circ$ 'de gözlenen pik şiddetleri grafitleşme derecesinin bir ölçütüdür.

$2\theta=39,2^\circ$ 'de oluşan pikler ise  $\text{Mo}_2\text{C}$  yapısının varlığını göstermektedir. Ayrıca, hem katalizör hem de KNT numunelerinde (a, b, c) katalizör ve destek malzemeye ait MgO, Co ve Mo pikleri görülmüş olup, sentez sonrası katalizör taneciklerin yapıda bulunması (saflaştırma işlemi yapılmadığı için) beklenen bir durumdur.

Şekil 5.4 incelendiğinde, MgO pikleri katalizör kalsinasyonu, indirgeme ve KNT üretim aşamalarında literatürdeki çalışmalarla uyumlu olarak  $2\theta= 37^\circ, 43^\circ, 62^\circ, 75^\circ$  ve  $79^\circ$ 'de görülmüştür. Ayrıca, Co-Mo bimetalik katalizörünün hazırlanma ve kalsinasyon aşamasında oluşan  $\text{CoMoO}_4$  yapısı  $2\theta=20^\circ$ 'de, CoO pikleri ise  $2\theta=36^\circ, 42^\circ, 62^\circ$  ve  $74^\circ$ 'de görülmüştür (Şekil 5.4a). İndirgenme işlemi sonrası numunenin XRD spektrumları (Şekil 5.4b) incelendiğinde ise  $2\theta=44^\circ$  ve  $75^\circ$ 'de gözlenen pikler metalik Co'a aittir. KNT üretim verimin artırmak amacıyla katalizöre uygulanan indirgeme işleminin başarı ile gerçekleştiği bu bulgu ile doğrulanmıştır.



**Şekil 5.4** %15 metal/destek ve Co:Mo=1:3,5 oranlarında sol jel yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin a)kalsinasyon sonrası b)indirgenme sonrası ve c) üretilen KNT numunesinin XRD spektrumları.

## 5.2 Farklı Koşullarda Üretilen Karbon Nanotüp Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deney koşulları ve bu koşullarda üretilen karbon nanotüplerin üretim verimleri Çizelge 5.2’de görülmektedir. Karbon nanotüp verimi, daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi TGA cihazında gerçekleştirilen ısıtma işlem sonucu elde edilen verilerden yararlanılarak 4.1 eşitliğine göre hesaplanmıştır.

**Çizelge 5.2** Farklı destek ve metal oranlarında hazırlanan katalizör ile KNT üretimi deney koşulları ve karbon verimleri.

Co:Mo Oranı	Metal/Destek Oranı (%)	Katalizör Hazırlama Yöntemi	Sıcaklık (°C)	Karbon Kaynağı	Deney Süresi	Karbon Verimi (%)
2:1	5%	Sol jel	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	44
1:1	5%	Sol jel	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	56
1:2,5	5%	Sol jel	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	44,3
1:3,5	5%	Sol jel	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	59,5
1:7	5%	Sol jel	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	45
1:3,5	10%	Sol jel	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	69,9
2:1	15%	Sol jel	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	72,6
1:1	15%	Sol jel	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	69,5
1:2,5	15%	Sol jel	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	67,1
1:3,5	15%	Sol jel	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	73
1:3,5	20%	Sol jel	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	69
1:2,5	5%	İmpregnasyon	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	39,6
1:3,5	5%	İmpregnasyon	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	28,5
1:2,5	15%	İmpregnasyon	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	64,8
1:3,5	15%	İmpregnasyon	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	64,3
1:7	20%	İmpregnasyon	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	70,2
1:14	25%	İmpregnasyon	800	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	45 dk	49

### 5.2.1 Co:Mo oranının etkisi

Tez çalışması kapsamında, Co:Mo oranının KNT üretimine etkisini incelemek için farklı oranlarda katalizörler hazırlanarak KNT’ler üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Çizelge 5.3’te sol jel yöntemi ile farklı Co:Mo oranlarında üretilen katalizörler ile sentezlenen KNT oluşum verimleri görülmektedir. Çizelge incelendiğinde, molibden



oranının artışıyla verimin arttığı, ancak, belirli bir orandan sonra düştüğü ve en uygun oranın Co:Mo=1:3,5 olduğu görülmektedir.

**Çizelge 5.3** Farklı Co:Mo oranları ile KNT üretim verimleri.

<b>Co:Mo Oranı</b>	<b>Metal/Destek Oranı (%)</b>	<b>Katalizör Hazırlama Yöntemi</b>	<b>Karbon Verimi (%)</b>
2:1	5%	Sol jel	44
1:1	5%	Sol jel	56
1:2,5	5%	Sol jel	44,3
1:3,5	5%	Sol jel	59,5
1:7	5%	Sol jel	45
2:1	15%	Sol jel	72,6
1:1	15%	Sol jel	69,5
1:2,5	15%	Sol jel	67,1
1:3,5	15%	Sol jel	73

Literatürde yapılan çalışmalarda da molibdenin Co ile birlikte kullanımında destekleyici rolü olduğu belirtilmektedir. Resasco ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Co ve Mo metallerinin birlikte kullanıldıklarında aktif ve seçici olduklarını, aralarında sinerjik bir etki gözlemlediklerini açıklamışlardır [37]. Yapılan çalışmada da bu etki görülmüş ancak optimum bir oran belirlenmiştir.

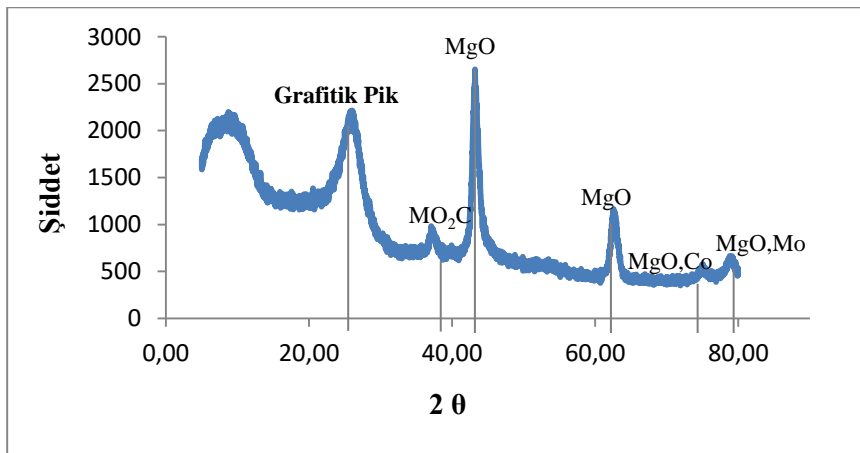
İTÜ Enerji Enstitüsü Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı'nda yapılan önceki çalışmalarda [34], sadece kobalt katalizörü ile üretilen karbon nanotüplerinin veriminin %50-55 aralığında olduğu görülürken, yapılan tez çalışmasında Mo ilavesi ile bu verimin %73 değerlerine kadar yükseldiği Çizelge 5.3'ten görülmektedir.

Çizelge 5.3 incelendiğinde, en yüksek verimle KNT oluşumunun sağlandığı katalizör, sol jel yöntemi ile %15 metal/destek ve Co:Mo=1:3,5 oranlarında hazırlanan katalizördür. Bu sonuca çok yakın olarak, aynı yöntemle hazırlanan ve aynı metal/destek oranına sahip Co:Mo=2:1 katalizörü ile de yaklaşık %72,6 gibi bir verimle KNT üretimi gözlemlenmiştir. Bu sonuç, KNT üretiminde temel unsurun katalizör olarak kullanılan kobaltın aktifliği olduğunu göstermektedir. Çalışma kapsamında, molibdenin destekleyici etkisi incelendiği için molibden miktarı belirli oranda arttırılmıştır. Mo artışına bağlı olarak KNT üretiminde yüksek verimler elde

edilmiştir. Böylelikle katalizör maliyeti azaltılarak benzer yüksek verimlerde KNT üretiminin gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir.

Farklı Co:Mo oranlarında hazırlanan katalizörler ve üretilen karbon nanotüplerin kristal yapılarını değerlendirmek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Literatür çalışmalarına göre, katalizör olarak Co-Mo kullanıldığında aktif ve seçici olarak KNT üretimi gerçekleştiği belirtilmiştir. Co-Mo etkileşiminin Co sinterleşmesini engellediği tespit edilmiştir. Çünkü, Co sinterleşmesi ile ÇDKNT'ler ve fiberler gibi istenmeyen türdeki yapılar oluşmaktadır. Bu nedenle, Co-Mo etkileşimi ile TDKNT oluşumu daha kontrollü sağlanmaktadır. Düşük Co:Mo oranlarında Co-Mo etkileşimi ile  $\text{CoMoO}_4$  yapısı oluşmakta ve sonrasında sentez sırasında karbon kaynağı uygulandığında Mo'nun karbid forma dönüşümü ile kobaltmolibdat yapısı bozularak metalik forma dönüşmekte ve böylece TDKNT'ler üretilmektedir [43].  $\text{Mo}_2\text{C}$  yapısının KNT oluşumunda destekleyici görevi bulunmaktadır. XRD analiz grafiklerinde  $2\theta=39,2^\circ$  de oluşan pikler  $\text{Mo}_2\text{C}$  yapısının varlığını göstermektedir.

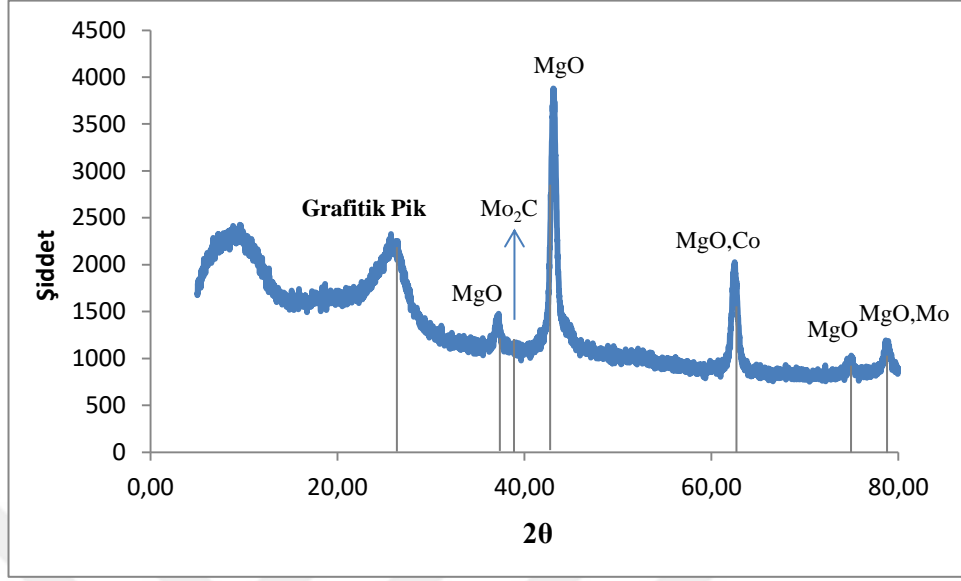
%15 Metal/destek ve Co:Mo=1:3,5 oranlarında sol jel yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizör ile üretilen KNT numunesinin XRD grafiği Şekil 5.5'te verilmiştir. XRD spektrumları incelendiğinde,  $2\theta=39,2^\circ$  de  $\text{Mo}_2\text{C}$  yapısına ait pik gözlemlenmiştir.



**Şekil 5.5** %15 metal/destek ve Co:Mo=1:3,5 oranlarında sol jel yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizör ile üretilen KNT numunesinin XRD spektrumları.

Şekil 5.6'da ise %15 Metal/destek ve Co:Mo=2:1 oranlarında sol jel yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizör ile üretilen KNT numunesinin XRD spektrumları

verilmiştir. Beklenildiği gibi, Mo oranı düşük olduğundan  $2\theta=39,2^\circ$  de gözlenen  $\text{Mo}_2\text{C}$  pikinin şiddeti de oldukça küçüktür.



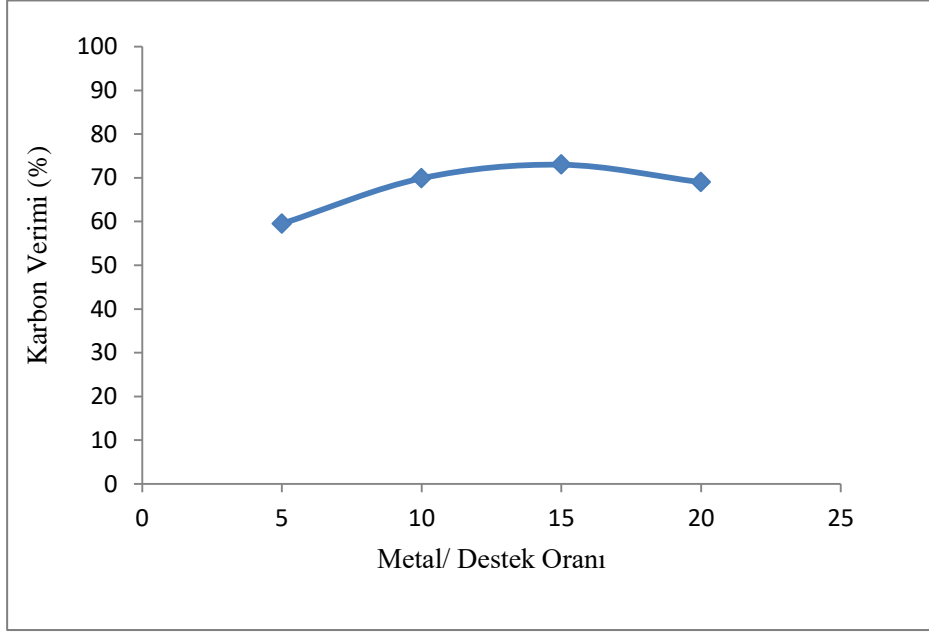
**Şekil 5.6** %15 metal/destek ve Co:Mo=2:1 oranlarında sol jel yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizör ile üretilen KNT numunesinin XRD spektrumları.

Daha önce de belirtildiği gibi XRD spektrumlarında  $2\theta=26^\circ$  de görülen pikler grafitik yapıları göstermekte olup, üretilen tüm KNT'lerde bu pik gözlemlenmiştir.  $2\theta=26^\circ$  de gözlenen pik şiddetleri grafitleşme derecesinin de bir ölçütüdür. Numuneler arasında en yüksek  $2\theta=26^\circ$  pikleri, birbirine çok yakın olarak %15 metal/destek ve Co:Mo=1:3,5 ile Co:Mo=2:1 oranlarında sol jel yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörler ile büyütülen KNT numunelerinde görülmüştür (Şekil 5.5 ve Şekil 5.6). Çizelge 5.2'de verilen TGA sonuçlarına göre hesaplanan karbon verimleri gözönüne alındığında bu iki katalizör ile en yüksek verimlerde KNT oluşumu elde edilmiştir. Yüksek verim değerlerinden de beklenildiği gibi en yüksek grafitleşme dereceleri bu iki katalizör ile elde edilmiştir.

### 5.2.2 Destek malzemesinin etkisi

Literatürde destek malzeme olarak birçok yapı ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vb) kullanılmaktadır. Bu destek malzemeler arasında,  $\text{MgO}$ , KNT üretiminden sonra seyreltik asit çözeltisi ile kolayca uzaklaştırılabildiğinden tercih edilmektedir. Tez çalışması kapsamında da destek olarak  $\text{MgO}$  seçilmiş ve kullanılan destek malzemesinin etkisini gözlemlemek için KNT üretim verimi yüksek olan

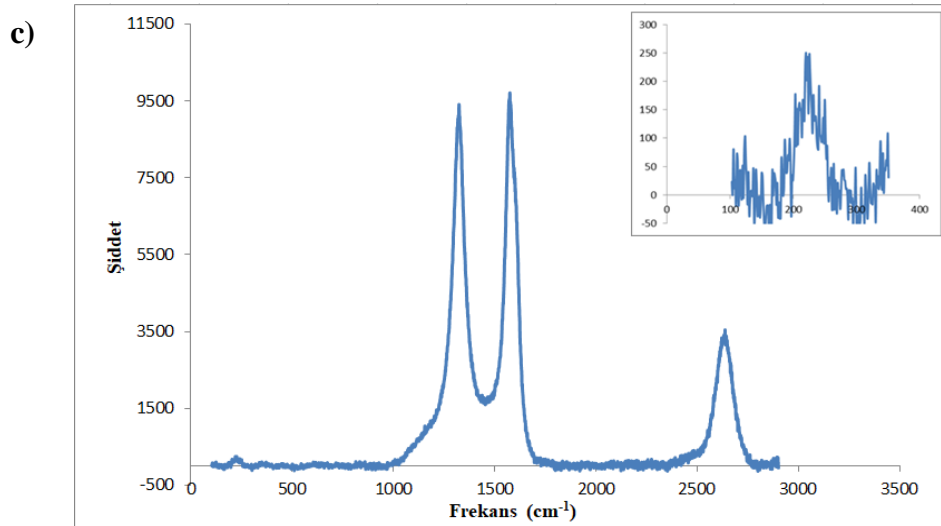
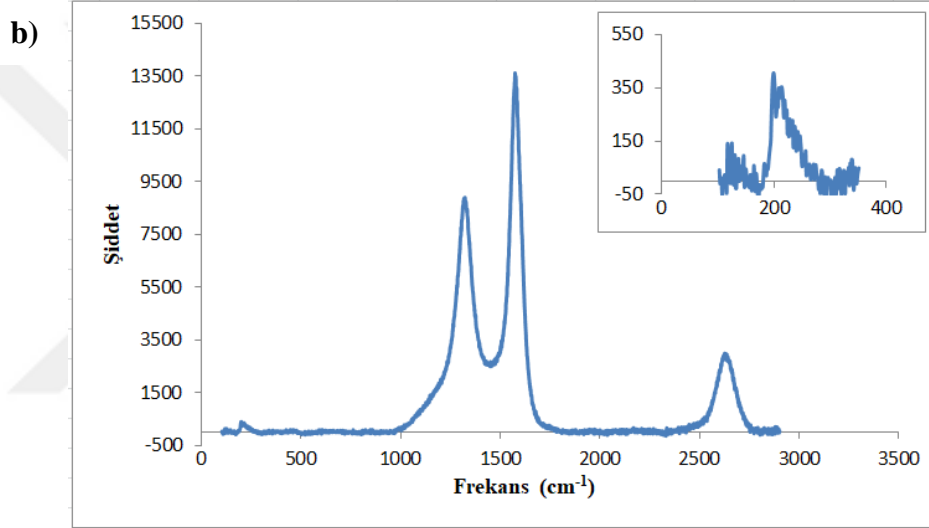
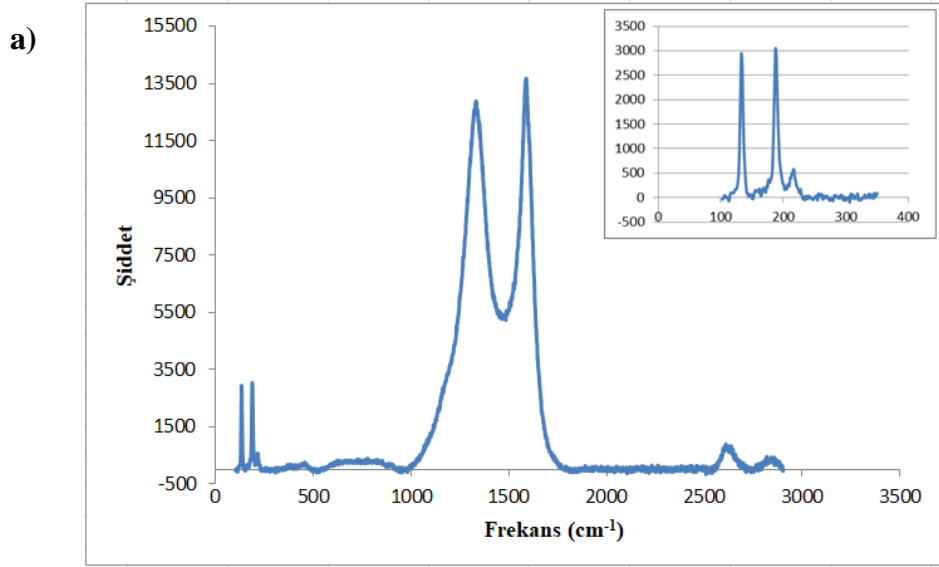
Co:Mo=1:3,5 oranı seçilerek %5, %10 ve %15 metal/destek oranlarında katalizörler hazırlanarak KNT'ler üretilmiştir. Farklı destek oranlarında hazırlanan katalizörler ile üretilen KNT'lerin verimleri Şekil 5.7'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, destek malzemesinin artışıyla sentez veriminin arttığı, ancak %15 metal/destek oranından sonra verimde az da olsa azalma (%73 ten %69'a) tespit edilmiştir. Bu, istenen bir durumdur. Katalizör miktarı daha düşük olacağından üretim maliyeti de azalacaktır.



**Şekil 5.7** Farklı metal/destek oranlarında hazırlanan katalizörler ile üretilen KNT'lerin verimi.

Yapılan çalışmalarda en yüksek verim ile üretilen KNT, sol jel yöntemi kullanılarak Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarına sahip katalizör ile elde edilmiştir. Daha önceki bölümlerde de örnek olarak verilen bu numuneye ait TG ve Derivative TG (DTG) analiz eğrilerinden (Şekil 5.3) hesaplanan karbon verimi %73 olarak tespit edilmiştir.

Raman Analizi özellikle TDKNT'lerin çap hesabı ve oluşan nanotüplerin yapılarının analizi için kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Yapılan çalışmalarda en iyi sonucun elde edildiği Co:Mo=1:3,5 oranı seçilerek destek oranının etkisini gözlemlemek için %5, %10 ve %15 metal/destek oranı ile hazırlanan katalizörlerden üretilmiş KNT'lerin Raman analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen Raman spektrumları Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8 Co:Mo=1:3,5 ve a)%5, b)%10, c)%15 metal/destek oranlarında hazırlanan katalizörlerden üretilmiş KNT'lerin Raman spektrumları.

Şekil 5.8'deki Raman Spektrumlarından yararlanarak TDKNT'lerin belirlenmesi için tanımlayıcı olan RBM bant aralığındaki piklere göre KNT numunelerinin çapları, D ve G bantlarındaki piklere göre ise KNT numunelerinin yapı kalitelerini gösteren  $I_D/I_G$  değerlerinin hesabı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.4'te verilmiştir.

**Çizelge 5.4** Raman analiz sonuçlarına göre belirlenen KNT çap ve  $I_D/I_G$  değerleri.

Co:Mo Oranı	Metal/Destek Oranı (%)	Katalizör Hazırlama Yöntemi	Çap (nm)	$I_D/I_G$
1:3,5	5%	Sol jel	0,07-1,94	0,94-1,07
1:3,5	10%	Sol jel	0,56-1,02	0,65-0,93
1:3,5	15%	Sol jel	0,74-2,94	0,97-1,22

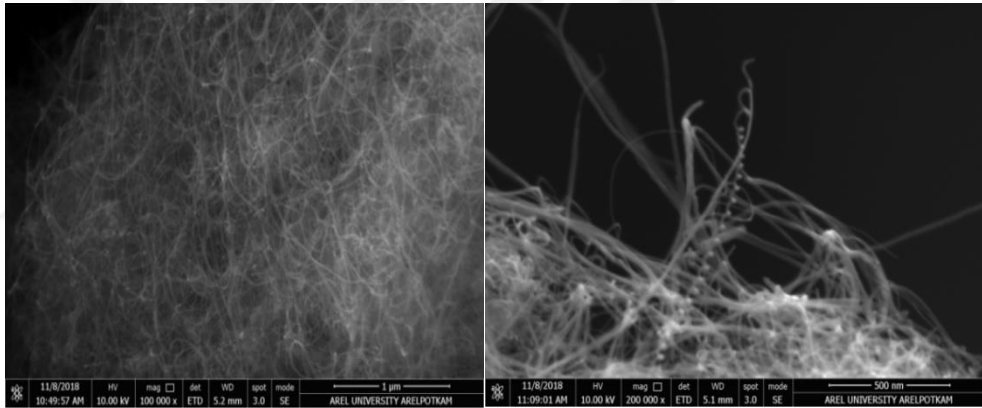
Çizelge incelendiğinde, en düşük çap değerleri, Co:Mo=1:3,5 ve %5 metal/destek oranı ile üretilmiş KNT'lerde, en yüksek çap değerleri ise Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranı ile üretilmiş KNT'lerde gözlenmiştir. Bu durum literatürde yapılan çalışmalarla da uyumludur. Shajahan ve arkadaşları, MgO desteği ile Co/Mo katalizörü ile karbon kaynağı olarak  $C_2H_2$  kullanarak KNT üretiminde metal/destek oranının etkisini inceledikleri çalışma sonucunda; ağırlıkça %5 ve %10 Co-Mo/MgO katalizörler ile tek duvarlı karbon nanotüpler üretildiği, ancak %20, %30 ve %40 Co-Mo/MgO katalizörleri kullanıldığında çok duvarlı karbon nanotüplerin oluştuğunu belirtmişlerdir. Tez çalışması kapsamında, Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranında hazırlanmış katalizör ile üretilmiş KNT'lerin çap aralığı düşük destek oranlarında üretilen KNT'lere göre daha büyük olmakla birlikte oluşan KNT'lerin tek duvarlı karbon nanotüpleri içerdiği tespit edilmiştir.

Co:Mo=1:3,5 ve %10 metal/destek oranlarında hazırlanmış katalizör ile üretilmiş KNT'lerin çaplarının 0,56-1,02 nm aralığında değiştiği ve çap dağılımının daha düşük aralıkta yani çap kontrollü gerçekleştiği belirlenmiştir.

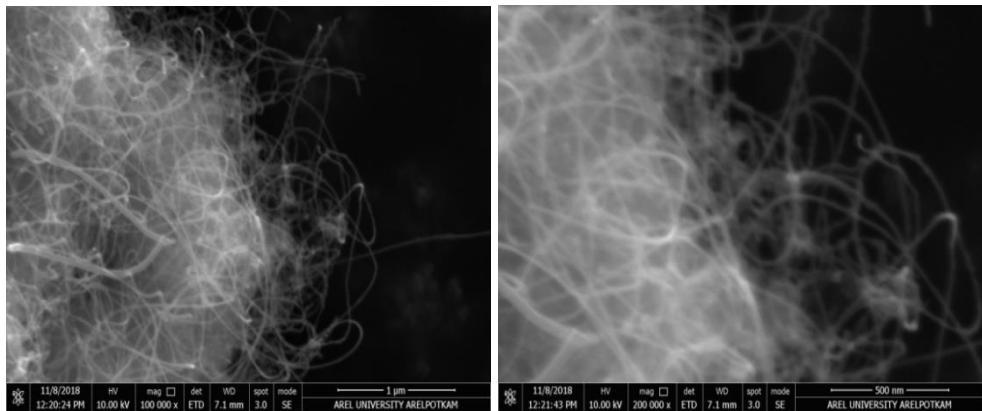
Raman spektrumlarının değerlendirilmesi ile elde edilen bir başka sonuç; karbon nanotüplerin kalitesinin belirlenmesidir. D bandında görülen spektrum kusur ve yapısal hataları ifade ettiğinden, üretilen KNT'lerde bu pikin şiddetinin düşük olması, G bandında gözlenen spektrum ise  $sp^2$  hibritleşmesine sahip yapıları tanımladığından bu pikin şiddetinin de yüksek olması beklenmektedir. Bu nedenle D bandında gözlenen pikin şiddetinin G bandındaki pikin şiddetine oranının ( $I_D/I_G$ ) 1'den küçük olması gerekmektedir. Düşük  $I_D/I_G$  oranlarında, KNT yapısındaki hata

ve bozukluklar az olacağından daha yüksek kalitede KNT'ler elde edilmiş olacaktır. Üretilen KNT'lerin Raman spektrumlarına göre hesaplanan  $I_D/I_G$  değerleri Çizelge 5.4'te görülmektedir. En düşük  $I_D/I_G$  oranı, Co:Mo=1:3,5 ve %10 metal/destek oranlarında hazırlanan katalizörden üretilmiş KNT ile elde edilmiştir.

Farklı metal/destek oranları ile hazırlanan katalizörler ile elde edilen KNT numunelerinin FEGSEM görüntüleri Şekil 5.9 ve 5.10'da verilmiştir. Görüntülerden sentezlenen yapıların karbon nanotüp olduğu kanıtlanmıştır. Görüntüler karşılaştırıldığında; Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında hazırlanan katalizör kullanılarak üretilmiş KNT'lerin daha yoğun olduğu görülmektedir (Şekil 5.9). Çizelge 5.2'de verilen karbon verimleri incelendiğinde, aynı katalizör oranı için %5 metal/destek oranında hazırlanan katalizör ile KNT üretim verimi % 59,5 iken metal destek oranı %15'e artırıldığında KNT üretim verimi %73'e yükselmiştir. FEGSEM görüntüleri de bu bulguyu desteklemektedir.

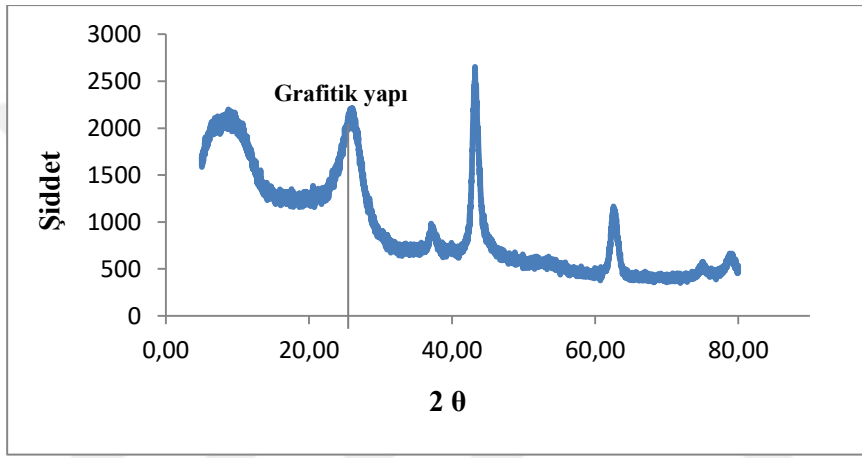


**Şekil 5.9** Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında sol jel yöntemi ile hazırlanan katalizörler kullanılarak üretilmiş KNT'lerin SEM görüntüleri.

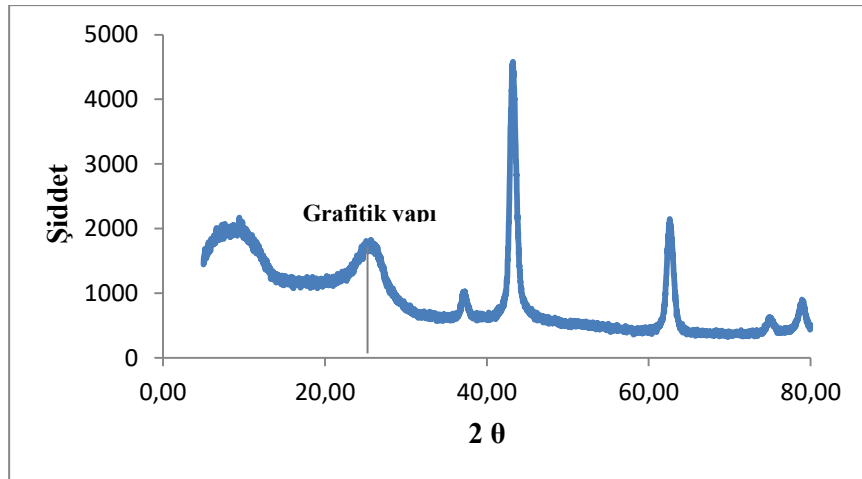


**Şekil 5.10** Co:Mo=1:3,5 ve %5 metal/destek oranlarında sol jel yöntemi ile hazırlanan katalizörler kullanılarak üretilmiş KNT'lerin SEM görüntüleri.

Metal/destek oranının katalizör hazırlama ve KNT üretimine etkilerini incelemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Co:Mo=1:3,5 ve %5 ve %10 metal/destek oranlarında hazırlanan katalizörler ile üretilen KNT'lerin XRD spektrumları Şekil 5.11 ve 5.12'de verilmiştir. %5 metal/destek oranında hazırlanan katalizör ile üretilen KNT'nin  $2\theta=26^\circ$  gözlenen ve grafitik yapıya ait olan pikin şiddeti, %15 metal destek oranında hazırlanan KNT'ye göre daha düşük bulunmuştur. Çizelge 5.2'de verilen sonuçlara göre de düşük metal/destek oranı için KNT oluşum verimi daha düşük olduğundan XRD spektrumlarında  $2\theta=26^\circ$  pikinin düşük bulunması uyumludur.



**Şekil 5.11** Co:Mo=1:3,5 ve % 15 metal/destek oranlarında hazırlanan katalizör ile üretilen KNT'lerin XRD spektrumları.



**Şekil 5.12** Co:Mo=1:3,5 ve % 5 metal/destek oranlarında hazırlanan katalizör ile üretilen KNT'lerin XRD spektrumları.



### 5.2.3 Katalizör hazırlama yöntemi etkisi

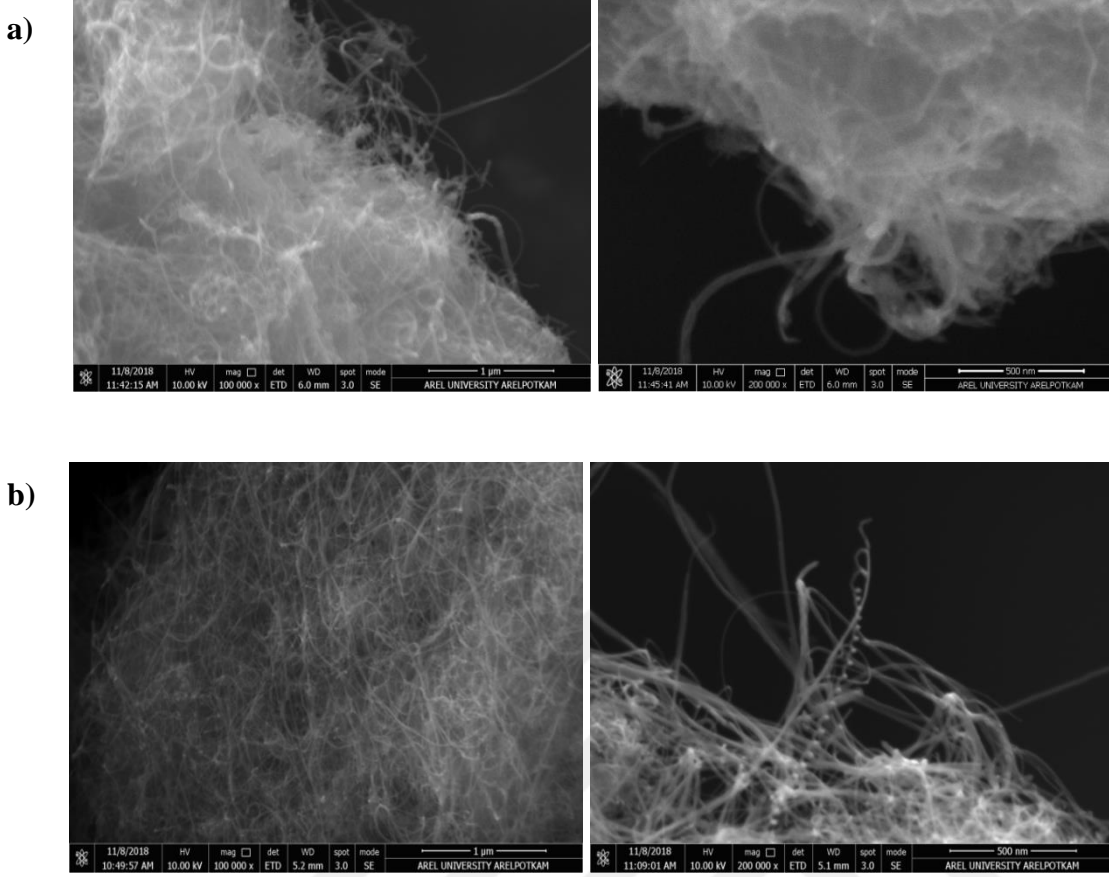
KNT üretiminde kullanılan katalizörlerin hazırlanmasında literatürde birçok yöntem mevcuttur. Bu yöntemler arasında, yaygın olarak kullanılan sol jel yöntemidir. Literatürde sol jel yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin yüksek yüzey alanı, yüksek porozite ve düşük yoğunluğa sahip olduğu belirtilmekte ve bu karakteristik özelliklerin de sentez sırasında yüksek karbon nanotüp verimini sağladığı bilinmektedir [47]. Tez çalışması kapsamında da, sol jel ve impregnasyon yöntemleri ile katalizörler hazırlanarak KNT üretim verimine etkileri incelenmiştir. Her iki yöntem için, iki farklı Co:Mo (1:2,5 ve 1:3,5) ve destek oranlarında (% 5 ve % 15) katalizörler hazırlanmış ve bu katalizörler ile üretilen KNT'lerin verimleri Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5 incelendiğinde, sol jel yöntemi ile hazırlanan katalizörler ile üretilen KNT'lerin, impregnasyon yöntemi ile hazırlananlara göre verimlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Yüksek verimin, sol jel yöntemi ile daha homojen hazırlanan katalizörlerin yüksek yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 5.5** Farklı katalizör üretim yöntemleri ile hazırlanan katalizörler ile üretilen KNT'lerin verimleri.

Co:Mo Oranı (% ağırlık)	Katalizör Hazırlama Yöntemi	Metal/Destek Oranı (%)	Karbon Verimi (%)
1:2,5	Sol-jel	5%	44,3
1:2,5	İmpregnasyon	5%	39,6
1:3,5	Sol-jel	15%	73
1:3,5	İmpregnasyon	15%	64,3

Farklı katalizör hazırlama yöntemleri ile hazırlanan katalizörler ile elde edilen KNT numunelerinin FEGSEM görüntüleri Şekil 5.13'te verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde; her iki yöntemle hazırlanan katalizörler kullanılarak üretilen KNT'lerin oldukça yoğun yapıda olduğu, bu yoğunluğun sol jel yöntemi ile hazırlananda biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

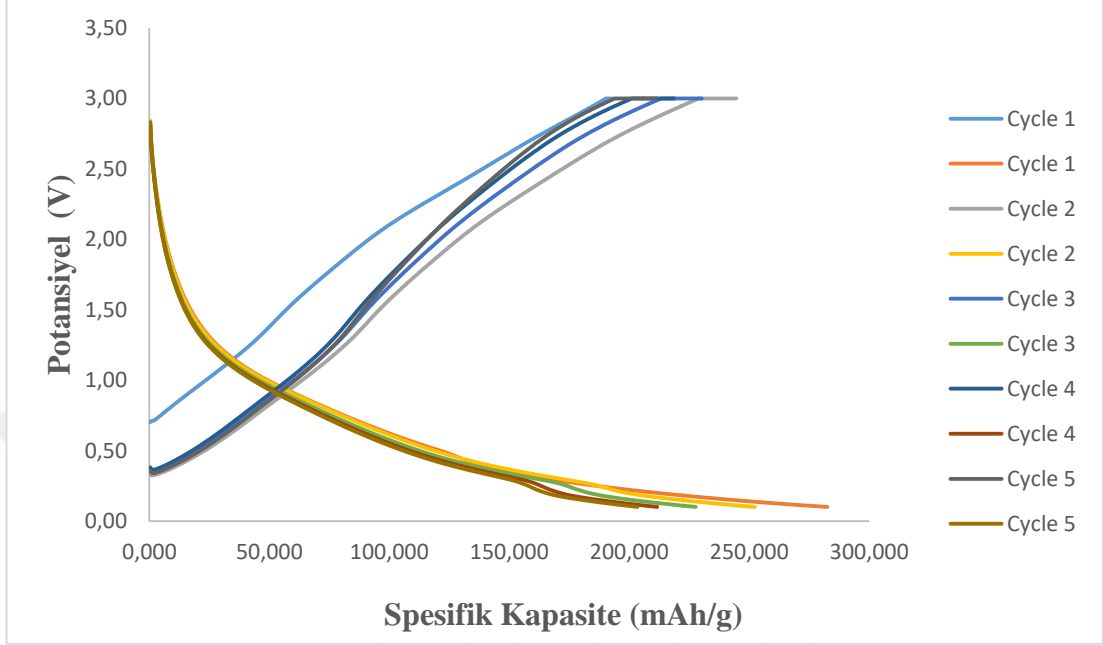


**Şekil 5.13** Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranlarında a) impregnasyon b) sol jel yöntemleri kullanılarak hazırlanmış katalizörler ile üretilmiş KNT'lerin SEM görüntüleri.

### 5.3 Pil Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Karbon nanotüplerin uygulama alanlarından biri olan lityum-iyon pillerde anot elektrot olarak kullanımına örnek olarak, yüksek verimli KNT numunesi ile düğme pil hazırlanmış ve pil performansı incelenmiştir. Şekil 5.14'te KNT anot elektrotun 5 çevrim için galvanostatik şarj/deşarj eğrileri görülmektedir. Deşarj kapasiteleri incelendiğinde, ilk çevrim sonunda spesifik kapasitesi 282 mAh/g iken 2. çevrimde 252 mAh/g, 3. çevrimde 227 mAh/g, 4. çevrimde 211 mAh/g, 5. çevrimde 203 mAh/g değerine düşmüştür. Çevrim sayısı arttıkça spesifik deşarj kapasitelerin birbirine yaklaştığı görülmektedir. En yüksek kapasite farkı KEY tabakası oluşumu nedeni ile ilk çevrimde oluşmuştur. Ancak, ticari anot malzemesi olarak kullanılan grafitte KEY etkisi daha yüksektir. KNT'nin hem elektriksel hem de mekanik ve ısı özelliklerinin daha iyi olması nedeniyle grafitte göre daha uygun bir malzeme olacağı düşünülmekle birlikte çalışma kapsamında sentezlenen KNT numunesinin örnek

amaçlı uygulama olarak pil testi gerçekleştirildiğinden ve proses koşulları optimize edilmediğinden pil kapasitesi çok yüksek değildir. Ayrıca, farklı malzemeler (Si, Sn vb) ile desteklenen yapılarla daha iyi sonuçlar elde edildiği de bilinmektedir.



Şekil 5.14 KNT anot kullanılarak üretilmiş Li-iyon pile ait voltaj-spesifik kapasite grafiği.



## 6. GENEL SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında, farklı Co:Mo ve MgO destek oranlarında iki farklı katalizör hazırlama yöntemi ile Co:Mo/MgO katalizörleri hazırlanmış ve KBB yöntemi ile KNT'ler sentezlenerek yapıları ve üretim verimleri incelenmiştir. Nanotüp yapıların üretim verimleri TGA ile belirlenmiş, karakterizasyonları ise Raman, SEM ve XRD ile gerçekleştirilmiştir. Tüm sonuçlar yorumlanarak proses parametrelerinin KNT üretim verimine etkileri değerlendirilmiştir. Tez çalışmasının genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Katalizör olarak MgO destekli Co-Mo ve karbon kaynağı olarak  $C_2H_2$  kullanılarak KBB yöntemi ile  $800^{\circ}C$ 'de ve 45 dk sürede üretilen yapıların KNT olduğu SEM, Raman Spektroskopisi, XRD ve TGA ile tespit edilmiştir.
2. Sentezlenen karbon nanotüplerin Raman spektrumları incelendiğinde, TDKNT'leri tanımlayıcı olan RBM bandındaki piklerin varlığından yapının TDKNT olduğu belirlenmiştir.
3. Farklı Co:Mo ve MgO destek oranlarında iki farklı yöntemle hazırlanan katalizörler ile üretilen KNT'lerin verimleri incelenmiş ve bu parametrelere göre verimlerin değiştiği gözlemlenmiştir.
4. Katalizör olarak Co ile birlikte kullanılan molibdenin destekleyici etkisi olduğu görülmüş ve en iyi üretim verimi Co:Mo=1:3,5 oranı ile elde edilmiştir.
5. En yüksek verimle KNT üretiminin, sol jel yöntemi ile %15 metal/destek ve Co:Mo=1:3,5 oranlarında hazırlanan katalizör ile elde edildiği belirlenmiştir ve verim %73 olarak bulunmuştur.
6. Destek malzemenin etkisini belirlemek için, KNT üretim verimi yüksek olan Co:Mo=1:3,5 oranı seçilerek; %5, %10 ve %15 metal/destek oranlarında hazırlanan katalizörler ile KNT'ler üretilmiştir. Destek malzemesinin artışıyla KNT üretim veriminin arttığı, ancak %15 metal/destek oranından sonra verimin azaldığı tespit edilmiştir.

7. Farklı parametreler ile sentezlenen KNT'lerin XRD spektrumları incelendiğinde, katalizör oranları ve destek malzemesine bağlı olarak XRD spektrumlarının değiştiği, ancak tüm numunelerde grafitik yapıların varlığı tespit edilmiştir.
8. Co-Mo etkileşimi ile KNT oluşumu daha kontrollü sağlanmıştır. Düşük Co:Mo oranlarında Co-Mo etkileşimi ile  $\text{CoMoO}_4$  yapısı oluşmakta ve sonrasında sentez sırasında karbon kaynağı uygulandığında Mo'nun karbid forma dönüşümü ile kobaltmolibdat yapısı bozularak metalik forma dönüşmekte ve böylece TDKNT'ler üretilmektedir.
9. Üretilen KNT'lerin Raman spektrumlarında, RBM bandında görülen pikler ile KNT çapları hesaplanmış ve en düşük çap değerleri, Co:Mo=1:3,5 ve %5 metal/destek oranı ile üretilmiş KNT'lerde, en yüksek çap değerleri ise Co:Mo=1:3,5 ve %15 metal/destek oranı ile üretilmiş KNT'lerde gözlenmiştir.
10. Co:Mo=1:3,5 ve %10 metal/destek oranlarında hazırlanmış katalizör ile üretilmiş KNT'lerin çaplarının 0,56-1,02 nm aralığında değiştiği ve çap dağılımının daha düşük aralıkta yani çap kontrollü gerçekleştiği belirlenmiştir.
11. Katalizör hazırlama yönteminin KNT üretim verimine etkisini incelemek için, katalizörler sol jel ve impregnasyon yöntemleri ile üretilmiştir. Sol jel yöntemi ile hazırlanan katalizörler ile üretilen KNT'lerin, impregnasyon yöntemi ile hazırlananlara göre verimlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek verimin, sol jel yöntemi ile daha homojen hazırlanan katalizörlerin yüksek yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
12. Karbon nanotüplerin uygulama alanlarından biri olan lityum-iyon pillerde anot elektrot olarak kullanımına örnek olarak, yüksek verimli KNT numunesi ile düğme pil hazırlanmış ve pil performansı incelenmiştir.
13. Deşarj kapasiteleri incelendiğinde, ilk çevrim sonunda spesifik kapasitesi 282 mAh/g iken 2. çevrimde 252 mAh/g, 3. çevrimde 227 mAh/g, 4. çevrimde 211 mAh/g, 5. çevrimde 203 mAh/g değerine düşmüştür. Çevrim sayısı arttıkça spesifik deşarj kapasitelerin birbirine yaklaştığı görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- [1] **Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T. W.** (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites science and technology*, 61(13), 1899-1912.
- [2] **Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Eklund, P. C.** (1996). *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. Academic press.
- [3] **Harris, P. J. F.** (2009). *Carbon nanotube science: synthesis, properties and applications*. Cambridge University Press.
- [4] **Aqel, A., El-Nour, K. M. A., Ammar, R. A., & Al-Warthan, A.** (2012). Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(1), 1-23.
- [5] **Iijima, S.** (1991). Helical microtubules of graphitic carbon nature, 354(6348),56.
- [6] **Purohit, R., Purohit, K., Rana, S., Rana, R. S., & Patel, V.** (2014). Carbon nanotubes and their growth methods. *Procedia Materials Science*, 6, 716-728.
- [7] **Salvetat, J. P., Bonard, J. M., Thomson, N. H., Kulik, A. J., Forro, L., Benoit, W., & Zuppiroli, L.** (1999). Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 69(3), 255-260.
- [8] **Langer, L., Bayot, V., Grivei, E., Issi, J. P., Heremans, J. P., Olk, C. H., ... & Bruynseraede, Y.** (1996). Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube. *Physical review letters*, 76(3), 479.
- [9] **Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Hiura, H., Bennett, J. W., Ghaemi, H. F., & Thio, T.** (1996). Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 382(6586), 54.
- [10] **Singh, L. T., & Nanda, K. K.** (2011). General theories for the electrical transport properties of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 22(31), 315705.
- [11] **Berber, S., Kwon, Y. K., & Tománek, D.** (2000). Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical review letters*, 84(20), 4613.
- [12] **Hone, J., Llaguno, M. C., Biercuk, M. J., Johnson, A. T., Batlogg, B., Benes, Z., & Fischer, J. E.** (2002). Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Applied physics A*, 74(3), 339-343.
- [13] **Wei, X., Wang, M. S., Bando, Y., & Golberg, D.** (2011). Thermal stability of carbon nanotubes probed by anchored tungsten nanoparticles. *Science and technology of advanced materials*, 12(4), 044605.

- [14] **Liu, C., & Cheng, H. M.** (2013). Carbon nanotubes: controlled growth and application. *Materials Today*, 16(1), 19-28.
- [15] **Yan, Y., Miao, J., Yang, Z., Xiao, F. X., Yang, H. B., Liu, B., & Yang, Y.** (2015). Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 44(10), 3295-3346.
- [16] **Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T. W.** (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites science and technology*, 61(13), 1899-1912.
- [17] **Zhang, Q. (Ed.).** (2012). Carbon nanotubes and their applications. CRC Press.
- [18] **Kaushik, B. K., & Majumder, M. K.** (2015). Interconnects. In Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects (pp. 1-15). Springer India.
- [19] **Magrez, A., Seo, J. W., Smajda, R., Mionić, M., & Forró, L.** (2010). Catalytic CVD synthesis of carbon nanotubes: towards high yield and low temperature growth. *Materials*, 3(11), 4871-4891.
- [20] **Belin, T., & Epron, F.** (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B*, 119(2), 105-118.
- [21] **Jorio, A., Pimenta, M. A., Souza Filho, A. G., Saito, R., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S.** (2003). Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics*, 5(1), 139.
- [22] **Pillai, S. K., Ray, S. S., & Moodley, M.** (2008). Purification of multi-walled carbon nanotubes. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 8(12), 6187-6207.
- [23] **Herrero-Latorre, C., Álvarez-Méndez, J., Barciela-García, J., García-Martín, S., & Peña-Crecente, R. M.** (2015). Characterization of carbon nanotubes and analytical methods for their determination in environmental and biological samples: A review. *Analytica chimica acta*, 853, 77-94.
- [24] **Pang, L. S., Saxby, J. D., & Chatfield, S. P.** (1993). Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(27), 6941-6942.
- [25] **Ajayan, P. M., & Zhou, O. Z.** (2001). Applications of carbon nanotubes. In *Carbon nanotubes* (pp. 391-425). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [26] **Paradise, M., & Goswami, T.** (2007). Carbon nanotubes—production and industrial applications. *Materials & Design*, 28(5), 1477-1489.
- [27] **Vairavapandian, D., Vichchulada, P., & Lay, M. D.** (2008). Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing. *Analytica chimica acta*, 626(2), 119-129.
- [28] **De Volder, M. F., Tawfick, S. H., Baughman, R. H., & Hart, A. J.** (2013). Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *science*, 339(6119), 535-539.



- [29] **Sehrawat, P., Julien, C., & Islam, S. S.** (2016). Carbon nanotubes in Li-ion batteries: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 213, 12-40.
- [30] **Oriňáková, R., & Oriňák, A.** (2011). Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage. *Fuel*, 90(11), 3123-3140.
- [31] **Froudakis, G. E.** (2011). Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures. *Materials today*, 14(7-8), 324-328.
- [32] **Zhu, J., Peng, H., Rodriguez-Macias, F., Margrave, J. L., Khabashesku, V. N., Imam, A. M., ... & Barrera, E. V.** (2004). Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 14(7), 643-648.
- [33] **Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., ... & Joo, S. W.** (2014). Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale research letters*, 9(1), 393.
- [34] **Dündar Tekkaya, E.** (2011). *Carbon Nanotube Synthesis With Different Catalysts* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- [35] **Hoyos-Palacio, L. M., García, A. G., Pérez-Robles, J. F., González, J., & Martínez-Tejada, H. V.** (2014). Catalytic effect of Fe, Ni, Co and Mo on the CNTs production. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 59, No. 1, p. 012005). IOP Publishing.
- [36] **Kibria, A. F., Shajahan, M., Mo, Y. H., Kim, M. J., & Nahm, K. S.** (2004). Long activity of Co–Mo/MgO catalyst for the synthesis of carbon nanotubes in large-scale and application feasibility of the grown tubes. *Diamond and related materials*, 13(10), 1865-1872.
- [37] **Alvarez, W. E., Kitiyanan, B., Borgna, A., & Resasco, D. E.** (2001). Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO. *Carbon*, 39(4), 547-558.
- [38] **Awadallah, A. E., Aboul-Enein, A. A., Aboul-Gheit, N. A., & El-Ahwany, O. M.** (2015). Correlation between periodicity and catalytic growth activity of bimetallic Co-group VI/MgO catalysts for production of carbon nanotubes by acetylene using chemical vapor deposition. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(7), 591-598.
- [39] **Wang, B., Yang, Y., Li, L. J., & Chen, Y.** (2009). Effect of different catalyst supports on the (n, m) selective growth of single-walled carbon nanotube from Co–Mo catalyst. *Journal of materials science*, 44(12), 3285-3295.
- [40] **Shajahan, M., & Kibria, A. F.** (2007). Growth Phenomena of Carbon Nanotubes Over Co-Mo/MgO Catalyst from the Decomposition of Acetylene. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 42(2), 105-114.

- [41] **Niu, Z., & Fang, Y.** (2008). Effect of temperature for synthesizing single-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition over Mo-Co-MgO catalyst. *Materials Research Bulletin*, 43(6), 1393-1400.
- [42] **Shahivandi, H., Vaezzadeh, M., & Saeidi, M.** (2017). Theoretical study of effective parameters in catalytic growth of carbon nanotubes. *physica status solidi (a)*, 214(11), 1700101.
- [43] **Resasco, D. E., Alvarez, W. E., Pompeo, F., Balzano, L., Herrera, J. E., Kitiyanan, B., & Borgna, A.** (2002). A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst. *Journal of Nanoparticle Research*, 4(1-2), 131-136.
- [44] **Shajahan, M., Mo, Y. H., Kibria, A. F., Kim, M. J., & Nahm, K. S.** (2004). High growth of SWNTs and MWNTs from C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> decomposition over Co-Mo/MgO catalysts. *Carbon*, 42(11), 2245-2253.
- [45] **Baba, M., Sano, H., Zheng, G. B., & Uchiyama, Y.** (2009). Effect of Mo in Co-Mo/MgO catalysts on the synthesis yield and structure of carbon nanotubes. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117(1365), 654-658.
- [46] **Url-3** <[https://potkam.arel.edu.tr/cihazlar/cevresel-taramali-elektron mikroskobu-fegsem-eds](https://potkam.arel.edu.tr/cihazlar/cevresel-taramali-elektron-mikroskobu-fegsem-eds), erişim tarihi 05.11.2018
- [47] **Teo, K. B., Singh, C., Chhowalla, M., & Milne, W. I.** (2003). Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, 10(1).

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Ayşegül Çağla Gerçek

**Doğum Tarihi ve Yeri** : 1991-İstanbul

**E-posta** : gerceka@itu.edu.tr

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği

### YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Gerçek A., Karatepe N., 2018. Karbon Nanotüplerin Co/Mo Katalizörü ile Kontrollü Sentezi., 2. *Ulusal Karbon Konferansı*, Mart 16-17, 2018 İstanbul, Türkiye.
- Gerçek A., Karatepe N., 2017. Diameter-Controlled Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Acetylene on Bimetallic Co–Mo Catalysts., 2. *Uluslararası Enerji Hammaddeleri ve Enerji Zirvesi* , Eylül 27-30, 2017 İstanbul, Türkiye.