

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**DIKEY KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ VE ÇEŞİTLİ UYGULAMALAR İÇİN
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep DALKILIÇ

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**DIKEY KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ VE ÇEŞİTLİ UYGULAMALAR İÇİN
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Zeynep DALKILIÇ
(301111029)**

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ

MAYIS 2014

İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301111029 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Zeynep DALKILIÇ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ **DİKEY KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ VE ÇEŞİTLİ UYGULAMALAR İÇİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

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

Doç. Dr. Gülcemal YILDIZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **05 Mayıs 2014**
Savunma Tarihi : **28 Mayıs 2014**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bana yol gösteren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nilgün Karatepe Yavuz'a, çalışmalarım sırasında bilimsel katkıları ile yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Burak Barutçu'ya içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca gösterdikleri özveri ve desteklerinden dolayı aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2014

Zeynep Dalkılıç
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOLLER	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KARBON NANOTÜPLER	5
2.1 Karbon Allotropları	5
2.2 Karbon Nanotüplerin Tarihçesi	9
2.3 Karbon Nanotüplerin Yapısı	10
2.4 Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....	13
2.4.1 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri.....	13
2.4.2 Karbon nanotüplerin elektriksel ve elektronik özellikleri.....	13
2.4.3 Karbon nanotüplerin ısı özellikleri	14
2.4.4 Karbon nanotüplerin kimyasal özellikleri.....	15
2.5 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri	16
2.5.1 Ark boşalım.....	17
2.5.2 Lazer buharlaştırma.....	19
2.5.3 Kimyasal buhar birikimi (CVD)	19
2.6 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu	23
2.6.1 Raman spektroskopisi	23
2.6.2 Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	24
2.6.3 Temas açısı ölçümü.....	25
3. DOĞAYI TAKLİT EDEN YAPILAR: BİYOMİMETRİ	27
3.1 Mikro-Nano Yapıların Güneş Pillerinde Kullanımı	28
4. KİMYASAL BUHAR BİRİKİMİ YÖNTEMİ İLE DİKEY KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ	33
4.1 Dikey Karbon Nanotüp Üretimini Etkileyen Parametreler	35
4.1.1 Destek malzemesi.....	35
4.1.2 Ara tabaka	36
4.1.3 Katalizör	38
4.1.4 Karbon kaynağı	39
4.1.5 Reaksiyon süresi	39
4.2 Dikey Karbon Nanotüp Üretimi İle İlgili Literatür Çalışmaları	40
4.3 Dikey Karbon Nanotüplerin Çeşitli Uygulamalarda Kullanımı.....	44
4.3.1 Alan yayıcı olarak kullanımı	44
4.3.2 Lityum iyon bataryalarda kullanımı.....	44
4.3.3 Güneş pillerinde kullanımı	45
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	47
5.1 Numune Hazırlama	47
5.2 Karbon Nanotüp Üretimi	47
5.3 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu	49
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	50
6.1 ACCVD Yöntemi İle Dikey Karbon Nanotüp Üretimi.....	51

6.1.2 Katalizör ince filmlerinin üst üste tabakalar halinde uygulanması sonuçlarının değerlendirilmesi.....	65
6.1.3 EDS analizi ile katalizör dağılımının belirlenmesi	70
6.1.4 Raman spektrumlarının değerlendirilmesi	71
6.1.5 Temas açısı ölçümlerinin değerlendirilmesi	73
6.2 CCVD Yöntemi İle Dikey Karbon Nanotüp Üretimi.....	73
6.2.1 Katalizör derişimi etkisinin değerlendirilmesi	73
6.2.2 Katalizör ince filmlerinin üst üste tabakalar halinde uygulanması sonuçlarının değerlendirilmesi.....	73
6.2.3 Sıcaklık etkisinin değerlendirilmesi	74
6.2.4 Hidrojen derişimi etkisinin değerlendirilmesi.....	75
6.2.5 Oksidasyon süresi etkisinin değerlendirilmesi	75
6.2.6 Raman spektrumlarının değerlendirilmesi	76
6.3 Genel Sonuçlar	77
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	86

KISALTMALAR

ACCVD	: Alkol Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
CCVD	: Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi
ÇDNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
DKNT	: Dikey Karbon Nanotüp
EDS	: Enerji Dağılımlı Spektroskopi
KNT	: Karbon Nanotüp
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TDNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Karbon elementinin bazı allotroplarının fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Çizelge 2.2 : Karbon nanotüp tanımlayıcı piklerin oluşma frekans değerleri.	23

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : a) Bir ormanın görüntüsü b) DKNT'lerin SEM görüntüsü.....	2
Şekil 1.2 : a) Kimyasal aşındırma yöntemi ile üretilen Si kuleleri b) DKNT'lerden oluşan kuleler	3
Şekil 2.1 : Karbonun çeşitli hibritleşmeleri	5
Şekil 2.2 : Karbonun allotropları, a) elmas b) grafit c) altıgen elmas; d-f) fullerenler (C60, C540, C70); g) amorf karbon; h) karbon nanotüp	6
Şekil 2.3 : Elmas, grafit, C60 ve KNT yapılarının molekül modelleri	7
Şekil 2.4 : Bir grafen düzleminin kıvrılarak karbon nanotüpü oluşturması	8
Şekil 2.5 : Grafen yapısında karbonun değişik hibritleşmeleriyle oluşturulmuş yapılar.....	8
Şekil 2.6 : Bir grafen tabakasından karbon nanotüp oluşumunun şematik gösterimi.	10
Şekil 2.7 : TDKNT ve ÇDKNT'lerin şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.8 : Katlanarak nanotüp birim hücrelerini oluşturan grafen levha	12
Şekil 2.9 : Grafen tabakasını değişik yön ve açılarda sararak elde edilebilecek nanotüp formları.....	14
Şekil 2.10 : Nanotüplerin açık uçlarına bağlanabilecek muhtemel kimyasal gruplar	15
Şekil 2.11 : Nanotüp ve fulleren üretiminde kullanılan ark boşalım sistemi.....	17
Şekil 2.12 : Tek duvarlı karbon nanotüp sentezinde kullanılan lazer buharlaşma fırını	19
Şekil 2.13 : Tipik bir kimyasal buhar birikimi sisteminin şematik görünümü	21
Şekil 2.14 : Sabit yataklı KBB reaktörü	22
Şekil 2.15 : Akışkan yatak reaktörünün şematik gösterimi	22
Şekil 2.16 : Farklı dalga boyunda lazer ışını ile RBM ve G bandı görünümü	24
Şekil 2.17 : Yüzey (katı) ile su damlası (sıvı) arasındaki açı: temas açısı (θ)	25
Şekil 2.18 : Karbon nanotüp kalplı yüzeyin temas açısı ölçümü.....	26
Şekil 3.1 : Doğadaki hiyerarşik yapılar ve özellikleri a) kir tutmayan yüzeyler b) mekanik özellikler c) yapısal renk d) optik özellikler.....	27
Şekil 3.2 : (a) Oluşturulan nanoyapılı yansımayı azaltıcı filmin SEM görüntüsü (b) Oluşturulan yansımayı azaltıcı filmin görüntüsü	28
Şekil 3.3 : (a, b) ZnO kaplanmamış Si nano-çubuklar (c, d, e) ZnO kaplanmış Si nano-çubuklar (f) Hibrit hücrenin şematik gösterimi	29
Şekil 3.4 : Hibrit güneş hücresi üretiminin şematik gösterimi	30
Şekil 3.5 : FESEM görüntüleri: AAO tabakası (a,d) TiO ₂ nanotüpleri (b, e) P3HT kaplanmış TiO ₂ nanotüpleri (c,d).....	30
Şekil 3.6 : Mikro prizmaların şematik gösterimi ve SEM görüntüsü	31
Şekil 3.7 : a) Yansıma spektrumu b) Si nano çubukların SEM görüntüsü	31
Şekil 3.8 : a) Oluşturulan yapının şematik gösterimi b) Akım-voltaj grafiği	31

Şekil 3.9 : ZnO nanoyapılarını SEM görüntüleri ve Akım-voltaj grafikleri.....	32
Şekil 4.1 : a) Yığın karbon nanotüplerden oluşturulmuş ince filmin SEM görüntüsü b) Yüzey üzerinde büyütülmüş DKNT'lerin SEM görüntüsü	33
Şekil 4.2 : Maksimum ve tipik KNT yoğunluklarının KNT çaplarına göre karşılaştırılması	34
Şekil 4.3 : Çeşitli altlıklar a) silikon altlıklar b) esnek çelik folyo c) kuartz altlıklar	35
Şekil 4.4 : a) Alüminyum folyo boş ve DKNT kaplanmış hali b) karbon nanotüp kaplı folyonun genel görünümü	35
Şekil 4.5 : Farklı iki oksit tabakası kalınlığına sahip silikon altlığın üretim şeması ve sırasıyla 125 ve 70 µm uzunlukta üretilen KNT tabakalarının SEM görüntüsü.....	37
Şekil 4.6 : Alüminyum ara tabakasının karbon nanotüp büyüme mekanizmasına etkisinin şematik gösterimi	38
Şekil 4.7 : Üretilen dikey karbon nanotüplerin SEM görüntüsü.....	40
Şekil 4.8 : KNT reaksiyon süreleri a) 5 dk b) 12 dk c) 24 dk d) 40 dk e) 90 dk f) 120 dk	40
Şekil 4.9 : Üretilen KNT'ler a) MeOH, Al/Cr/Fe-Ni-Co alaşımı b-d) su buharı+etilen çelik/Al ₂ O ₃ /Fe, deney süresi sırasıyla 10s, 20, ve 40s	41
Şekil 4.10 : Dikey karbon nanotüplerin SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.11 : SEM görüntüleri (a) silikon aşındırılarak yapılan kare şeklindeki DKNT sütunları (b) silindirik şeklindeki DKNT sütunları (c) altıgen, kare ve üçgen DKNT sütunları (d) bir kare DKNT sütunu (e) karbon nanotüplerin yakın gösterimi.....	42
Şekil 4.12 : Bir DKNT sütununun yakından gösterimi	43
Şekil 4.13 : Mekanik olarak yoğunlaştırılan 1mm DKNT filminin hacimsel oranları %1 (üretildiği şekilde), %8 (uniaxially yoğunlaştırma) ve %20 (biaxiall yoğunlaştırma	43
Şekil 4.14 : a) DKNT yapılarının oluşturduğu elektrostatik alan b) DKNT adacıkları c) 20 mikrometre uzunluğundaki DKNT'lerin SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.15 : Dikey ve dağınık haldeki karbon nanotüplerle oluşturulan pillerin şematik gösterimi	45
Şekil 4.16 : DKNT kullanılarak elde edilen güneş hücresinin şematik gösterimi	45
Şekil 5.1 : ACCVD sisteminin şematik gösterimi	48
Şekil 5.2 : CCVD sisteminin şematik gösterimi	49
Şekil 6.1 : Numune hazırlama aşamalarının şematik gösterimi.....	51
Şekil 6.2 : Co+Al numunesinin SEM görüntüleri a) 400°C, 2 saat b) 200°C, 2 saat	52
Şekil 6.3 : (Fe+Al)-1 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 1 saat).....	53
Şekil 6.4 : (Fe+Al)-2 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 1 saat).....	53
Şekil 6.5 : (Fe+Al)-3 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 1 saat).....	54
Şekil 6.6 : (Fe+Al)-1 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 30 dk).....	55
Şekil 6.7 : (Fe+Al)-2 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 30 dk).....	55
Şekil 6.8 : (Fe+Al)-3 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 30 dk).....	56
Şekil 6.9 : (Fe+Al)-1 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 10 dk).....	57

Şekil 6.10 : (Fe+Al)-2 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 10 dk).....	58
Şekil 6.11 : (Fe+Al)-3 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 10 dk).....	58
Şekil 6.12 : Oksidasyon yapılmayan (Fe+Al)-1 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	59
Şekil 6.13 : Oksidasyon yapılmayan (Fe+Al)-2 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	60
Şekil 6.14 : Oksidasyon yapılmayan (Fe+Al)-3 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	60
Şekil 6.15 : (Co+Al)-1 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 10 dk).....	61
Şekil 6.16 : (Co+Al)-2 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 10 dk).....	62
Şekil 6.17 : (Co+Al)-3 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 10 dk).....	62
Şekil 6.18 : Oksidasyon yapılmayan (Co+Al)-1 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	63
Şekil 6.19 : Oksidasyon yapılmayan (Co+Al)-2 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	64
Şekil 6.20 : Oksidasyon yapılmayan (Co+Al)-3 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	64
Şekil 6.21 : Numune hazırlama aşalarının şematik gösterimi	66
Şekil 6.22 : Al/Fe/Al/Fe numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C’de 30 dk).....	66
Şekil 6.23 : Al/Fe/Al/Co numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C’de 30 dk).....	67
Şekil 6.24 : Al(2)/Fe/Al/Co numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C’de 30 dk).....	68
Şekil 6.25 : Al(2)/Fe/Al/Co numunesi kesitinin SEM görüntüsü(200 °C’de 30 dk). 68	
Şekil 6.26 : Al/Fe(2)/Al/Co numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C’de 30 dk).....	69
Şekil 6.27 : Al/Fe(2)/Al/Co numunesi kesitinin SEM görüntüsü (200 °C’de 30 dk) 69	
Şekil 6.28 : Al/Fe/Al/Co(2) numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C’de 30 dk).....	70
Şekil 6.29 : Al/Fe/Al/Co(2) numunesinin kesitinin SEM görüntüsü (200 °C’de 30 dk).....	70
Şekil 6.30 : EDS analizi haritalama yöntemi kullanılarak elde edilen görüntü.....	71
Şekil 6.31 : Al(2)/Fe/Al/Co numunesinin raman spektrumları	71
Şekil 6.32 : Al/Fe/Al/Co(2) numunesinin raman spektrumları	72
Şekil 6.33 : Al/Fe(2)/Al/Co numunesinin raman spektrumları	72
Şekil 6.34 : a) Al(2)/Fe/Al/Co b) Al/Fe/Al/Co(2) c) Al/Fe(2)/Al/Co numunelerinin temas açısı ölçüm görüntüleri	73
Şekil 6.35 : (a,b) Al/Fe/Al/Co numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C’de 30 dk).....	74
Şekil 6.36 : 700 °C’de KNT üretimi gerçekleştirilen Al/Fe/Al/Co numunesinin SEM görüntüsü.....	74
Şekil 6.37 : %25.9 H ₂ derişimi kullanılarak KNT üretimi gerçekleştirilen Al/Fe/Al/Co numunesinin SEM görüntüsü.....	75

Şekil 6.38 : Al/Fe/Al/Co numunesinin SEM görüntüsü (200 °C’de 10 dk).....	75
Şekil 6.39 : Al/Fe/Al/Co numunesinin raman spektrumları	76

SEMBOLLER

sp^3, sp^2, sp	: Hibrit orbitalleri
Si	: Silikon
$^{\circ}C$: Celsius derecesi
C	: Karbon
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
d	: ap
μm	: Mikrometre
μl	: Mikrolitre

DIKEY KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ VE ÇEŞİTLİ UYGULAMALAR İÇİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Karbon elementinin oluşturduğu sıradışı yapılardan biri olan karbon nanotüpler (KNT) 1991 yılından beri üstün özellikleri ile bilim dünyasının odağında olmuştur. Karbon nanotüpler, mükemmel elektriksel, mekanik, termal ve kimyasal özellikler gösterdiği çok yönlü doğası sebebiyle değişik çalışma alanlarında uygulamaları olan malzemelerdir. Çoğunlukla bilgisayar ve iletişim teknolojilerinde kullanılmakla beraber biyoteknoloji, malzeme, tekstil, kimya, mimarlık ve enerji üretimi gibi diğer birçok alanda da kullanılmaktadır. Bugüne kadar yayınlanan makalelerde, karbon nanotüplerin yapısını ve özelliklerini anlayabilmek için KNT büyümesine etki eden parametreler incelenmiş ve çeşitli karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Yapılan çalışmalara rağmen karbon nanotüplerin büyüme mekanizması hala tam olarak anlaşılammıştır. Kimyasal buhar birikimi (CVD) yöntemi, KNT sentezinde kolay ve ucuz olmasıyla yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Karbon kaynağı, katalizör, destek malzeme (substrat), sentez sıcaklığı ve süresi, katalizör kalsinasyonu, karbon nanotüp yapısını (morfolojisini) ve karbon verimliliğini etkileyen önemli parametrelerdir.

Ticari uygulamalarında istenen özelliklere göre karbon nanotüpler yığın halinde ya da ince film şekilde üretilebilmektedir. Dikey karbon nanotüpler (DKNT) olarak adlandırılan ve yüzey üzerinde büyütülen karbon nanotüpler ince bir film tabakası oluşturmakta ve bu film üzerinde yüzey modifikasyonları yapılabilmektedir. İnorganik filmlerde sıklıkla kullanılan Biyomimetik (doğayı taklit eden) mikro-nano hiyerarşik yapılarının karbon nanotüplerle yapılması son yıllarda yapılan çalışmalarda görülmektedir. Böylelikle karbon nanotüplerin sahip olduğu eşsiz özelliklerle hiyerarşik yapıların sistemlere sağladığı avantajlar daha da artırılmıştır. Ancak çoğunlukla pahalı tekniklerle üretimi yapılan mikro-nano boyutlardaki bu sistemlerin üretimi için daha kolay ve ucuz yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasının amacı mevcut sistemlere göre basit ve maliyeti düşük yöntemler kullanarak çeşitli uygulamaların ihtiyacını karşılayabilecek yüzey özelliklerine sahip dikey karbon nanotüpleri üretmektir.

Tez çalışması kapsamında, kimyasal buhar birikimi yöntemi ile dikey çok duvarlı karbon nanotüpler üretilmiştir. Karbon nanotüp üretime etki eden deney koşulları belirlenerek sistem optimizasyonu yapılmıştır. Daha sonra uygun özelliklerde üretilen karbon nanotüplerin yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen karbon nanotüplerin karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Enerji

Dağılım Spektroskopisi (EDS), Raman Spektroskopisi ve temas açısı ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

Karbon nanotüp filmlerin üretiminde, katalitik kimyasal buhar biriktirme (CCVD) ve alkol katalitik kimyasal buhar biriktirme (ACCVD) yöntemi olmak üzere iki farklı sistem kullanılmıştır. KNT'ler silisyum destek malzemesi üzerine üretilmişlerdir. Karbon kaynağı olarak ise asetilen ve etanol, ara katmanda alüminyum nitrat $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, katalizörler demir nitrat $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ ve kobalt nitrat $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ kullanılarak dikey karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, KNT üretimine metal katalizörlerin etkisini incelemek için demir, kobalt ve alüminyum ince filmleri üst üste tabakalar halinde uygulanarak çeşitli kombinasyonlarda hazırlanmıştır. Sıcaklık, hidrokarbon derişimi, indirgenme süresi, katalizör derişimi ve katalizör kalsinasyon süresi incelenen sistem parametreleridir. Bu çalışma ile dikey karbon nanotüplerin iki sistemde de üretilebildiği gözlemlenmiştir. CCVD yöntemindeki karbon nanotüplerin, ACCVD yöntemiyle üretilenlere oranla yoğunluğunun daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Karbon kaynağı olarak asetilen kullanıldığında düşük verimli nanotüpler, etanol kullanıldığında ise, yüksek verimli nanotüplerin büyüdüğü belirlenmiştir. Çalışmalarımız sonunda, oluşturulan katalizör kombinasyonlarından bazılarının Biyomimetik mikro-nano hiyerarşik yapıları oluşturduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen bu hiyerarşik yapılar hiçbir şekillendirme işlemi gerektirmeden kendi kendine oluşmuştur. Yüzeyde oluşturulan yoğunluğu yüksek KNT adacıklarından oluşan hiyerarşik yapı lotus bitkisinde olduğu gibi yüksek seviyede süper hidrofobik özellik göstermektedir. Ayrıca yüzey alanını artıran bu yapılar ışığın daha fazla kırılmasını sağlayarak yüzeydeki yansımaları azaltmaktadır. Bu tez çalışmasında elde edilen yüzey özellikleri geliştirilmiş yüksek yoğunluklu dikey karbon nanotüp filmler, kullanılan kolay ve ucuz üretim yöntemiyle birçok uygulamada kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

SYNTHESIS OF VERTICALLY ALIGNED CARBON NANOTUBES AND INVESTIGATION OF THEIR SURFACE PROPERTIES FOR DIFFERENT APPLICATIONS

SUMMARY

One of the unusual structure of the element carbon, the carbon nanotubes (CNT) which formed since 1991 with outstanding features has been at the center of the scientific world. Carbon nanotubes have excellent electrical, mechanical, thermal and chemical properties and due to their multifaceted nature they are materials which have applications in different fields. Although mostly used in computer and communication technologies, they are also used in biotechnology, material science, textile, chemistry, power generation, architecture and in many other areas. In articles published so far, to understand the structure and properties of carbon nanotubes, a variety of parameters affecting the CNT growth were examined and characterization techniques were applied. Despite the great effort in studies, growth mechanism of carbon nanotubes is still not fully understood.

Chemical Vapor Deposition (CVD) method, easy and inexpensive method is widely used for CNT synthesis. System parameters such as carbon source, catalyst, support material (substrate), synthesis temperature and time of the catalyst calcination are affecting the carbon nanotube structure (morphology) and carbon efficiency.

Depending on the properties desired in commercial applications, carbon nanotubes can be produced in bulk or thin film form. Vertically aligned carbon nanotubes (VACNT) which are carbon nanotubes grown on a substrate creates a CNT thin film and modifications can be made on this surface. Studies conducted in recent years shows us that micro-nano biomimetic hierarchical structures which are often used inorganic thin films can also be made with carbon nanotubes. Thus, with the unique features of carbon nanotubes advantages of hierarchical structure to systems is further improved.

For example, shading is an important practical issue for light absorption in solar cells. The dust accumulation on the surface reduces the conversion efficiency due to the light blocking of the dust particles. To avoid dust blocking and efficiency reduction, a self-cleaning property is desirable for the panel surfaces. Normally, high antireflectivity and self-cleaning properties are exhibited on the textured and highly porous surfaces. Therefore, control of surface roughness is required to satisfy both superhydrophobicity and antireflectivity.

In recent years, various texturing methods for fabricating superhydrophobic surfaces have been investigated. These artificial superhydrophobic surfaces have been fabricated with hierarchical structures using electrodeposition, colloidal particles, photolithography, soft lithography, plasma treatment, self-assembly, and imprinting but these methods are generally expensive. Due to often expensive production techniques are used for the production of micro-nano-sized materials, easier and cheaper methods need to be developed.

Vertically aligned periodic arrays of carbon nanotubes are used to create topographically enhanced lighttrapping photovoltaic cells. The achievement of both high antireflectivity and superhydrophobicity are thought to be generated by the micro-, submicro-, and nanoscale roughness on the porous silicon surfaces, which are effective to avoid intense light scattering and ensure enough air is being trapped in the surfaces. The carbon nanotube based porous silicon surface with both high antireflectivity and superhydrophobicity have potential applications in the construction of high efficiency, silicon-based solar cells with self-cleaning function.

The purpose of this study, according to existing systems using simple and low cost methods to produce vertically aligned carbon nanotubes which have surface properties meeting the needs of various applications.

In this thesis, with chemical vapor deposition method vertically aligned multi-walled carbon nanotubes were produced. As determining the experimental conditions affecting production of carbon nanotubes, system parameters are optimized. Then the surface of carbon nanotubes produced in suitable properties were characterized. Characterization of the produced carbon nanotubes is performed using Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Raman Spectroscopy and contact angle measurements.

In the production of carbon nanotube films, catalytic chemical vapor deposition (CCVD) and alcohol catalytic chemical vapor deposition (ACCVD) method were used as two different systems. Silicon wafer is used as a substrate which VACNT grown on it.

Vertically aligned carbon nanotube synthesis were performed by using acetylene and ethanol as the carbon source, as an intermediate layer aluminum nitrate $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ as the catalysts iron nitrate $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ and cobalt nitrate $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.

To examine the influence of the metal catalyst in production of VACNT, iron, cobalt and aluminum thin films were also stacked in layers in various combinations. System parameters such as reaction temperature, hydrocarbon concentration, reduction time catalyst concentration and catalyst calcination time are examined. In this study, vertically aligned carbon nanotubes produced in both systems.

VACNT which produced with CCVD method showed more dense structure compared to produced with ACCVD method. When using acetylene as a carbon source of carbon nanotubes shows low efficiency, when ethanol is used with high efficiency was determined to grow nanotubes.

Our efforts finally generated in the combination of some catalysts were found to form biomimetic micro-nano hierarchical structures. The resulting hierarchical structures that formed spontaneously without using any texturing process. Hierarchical structure formed by surface islands composed of high density VACNT on the surface a high level of super-hydrophobic property. These structures also increases light refraction with high surface area and providing more less reflections on the surface. In this thesis, the resulting surface features improved vertically aligned carbon nanotube films, with its easy and inexpensive manufacturing method has the potential to be used in many applications.

1. GİRİŞ

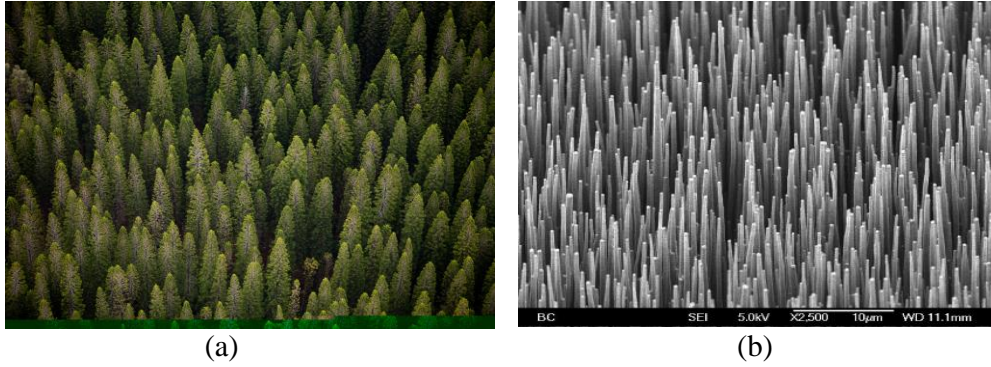
Nano terimi sadece birkaç yüz atomun oluşturduğu nanometre ya da 10^{-9} m ile ifade edilen uzunluk ölçüsünün karşılığıdır. Nanomalzeme ise, uzunlukları iki ya da üç boyutta 1 ile 100 nm arasında değişen malzemelerdir. Nanobilim ve nanoteknoloji gözle göremeyeceğimiz kadar küçük bu nanomalzemelerin sentezlenmesi karakterizasyonu ve bunlarla ilgili araştırmaları kapsamaktadır. Nanoteknoloji, temelde cihazların ve sistemlerin oluşturulması konusunda geliştirilen yeni ve farklı düşünceler bütünüdür. Bu bilim, maddenin en temel seviyesinden makroskopik sistemlerine kadar maddeye bir işlevsellik kazandırmaktır. Nanoteknolojinin hedefi, bireysel atomları ve molekülleri kontrol ederek güncel teknolojilerin kullandıklarından binlerce kat daha küçük yapılar ve cihazlar oluşturmaktır. Bu nedenle bilgisayar ve iletişim teknolojilerinin yanında biyoteknoloji, malzeme, tekstil, kimya, mimarlık ve enerji üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Nanomalzemelerin ilgi çekici yanları kimsiyal bileşimlerinden öte büyüklükleri ve şekilleridir. Bu malzemeler yapıları nedeniyle kendilerine özgü özellikler gösterir. Bu yapılara örnek olarak metal ve yarı iletken nano parçacıkları ve fulleren, karbon nanotüp gibi karbon içerikli nano malzemeler verilebilir. 1985 yılında fullerenlerin, 1991 yılında da karbon nanotüplerin keşfi ile nanoteknolojide büyük ilerleme sağlanmıştır. Ve günümüzde karbon nanotüpler nanobilimin temelini oluşturan en önemli nanomalzemelerden biri haline gelmiştir [1].

Karbon nanotüpler, mükemmel elektriksel, mekanik, termal ve kimyasal özellikler gösterdiği çok yönlü doğası sebebiyle bilim dünyasının ilgisini çeken en önemli nanoyapılardır. Karbon nanotüpler değişik çalışma alanlarında uygulamaları olan malzemelerdir. Ancak KNT uygulamalarının önünde önemli engeller bulunmaktadır. Bunlar, yeterince iyi kalitede ve yığın üretimin yapılamaması, KNT'lerin çözücü içerisinde dispersiyonunun iyi gerçekleştirilememesi ve saflaştırma zorluğu gibi engellerdir. Yapılan teorik hesaplamalara göre, mükemmel özelliklere sahip olarak nitelendirilen KNT'ler, ne yazık ki pratik uygulamalarda beklenen sonuçları verememektedir. Bu durumu ortadan kaldırmak için KNT oluşum mekanizmalarının iyi

anlaşılması gerekmektedir. Bunun yanısıra sistem parametrelerinin ayrı ayrı incelererek karbon nanotüplerin büyüme mekanizmasına nasıl etki ettiği belirlenmelidir [2].

Karbon nanotüplerin uygulaması yapılan alana göre istenilen özellikleri değişmektedir. Örneğin, bilgisayar çiplerinde yarıiletken özellikleri kullanılırken, elektrot olarak kullanıldığında metalik özellikleri kullanılır. Bazen saydam, geçirgen bir film tabakası haline getirilirken bazen de yoğun ve dayanıklı filmler halinde kullanılabilir. Bu nedenle karbon nanotüplerin uygulamalarda istenilen özelliklere göre üretilmesi önemlidir.

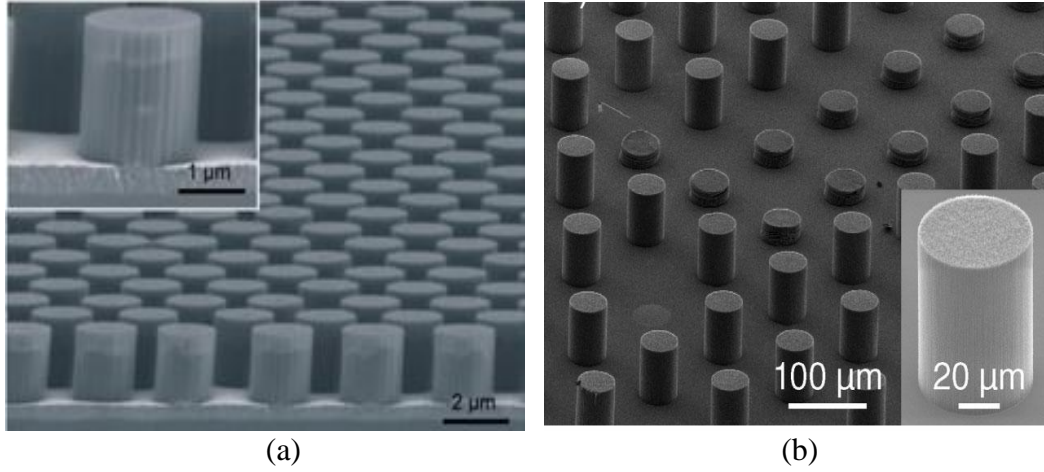
Karbon nanotüplerin uygulamalara yönelik olarak üretilen çeşitlerinden biri dikey karbon nanotüplerdir. Düz bir yüzeye bağlı olarak ve düzgün bir sıra halinde dik duran bu karbon nanotüpler tıpkı Şekil 1.1'de görüldüğü gibi nano boyuttaki bir ormana benzemektedir.



Şekil: 1.1 : a) Bir ormanın görüntüsü b) DKNT'lerin SEM görüntüsü [3].

Dikey karbon nanotüpler sahip oldukları düzenli yapı ile düzensiz, yığın haldeki karbon nanotüplere oranla uygulama alanları daha fazladır. DKNT'ler yüzeye bağlı üretildikleri için ince bir film oluştururlar. Bu ince filmler üzerinde modifikasyonlar yapılabilir. Şekil 1.2'de görüldüğü gibi inorganik ince filmlerde sıklıkla kullanılan mikro ve nano boyutlardaki hiyerarşik dizi halindeki yapılar karbon nanotüplerle de üretilebilmektedir. Böylelikle karbon nanotüplerin sahip olduğu önemli özellikler bu hiyerarşik yapıların sağladığı avantajları daha da arttırmaktadır. Malzemelerin yüzey alanını arttıran hiyerarşik yapılar diğer yüzeylere daha iyi temas sağlarken süper hidrofobiklik özelliği ile kendi kendini temizleyen yüzey ve de ışığın kırılma oranını artırarak yansıtma yüzeylere dönüşebilmektedir [4]. Bu nedenle lityum iyon piller, elektronik sistemler, güneş pilleri ve kir tutmayan, yansımayı engelleyen

yüzeyler gibi çeşitli uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Genellikle özel koşullar gerektiren uygulaması zor ve pahalı yöntemlerle üretilen bu gibi mikro ve nano hiyerarşik yapılar için daha basit ve maliyeti düşük yöntemler geliştirilmesi için yapılan çalışmalar devam etmektedir.



Şekil: 1.2 : a) Kimyasal aşındırma yöntemi ile üretilen Si kuleleri b) DKNT'lerden oluşan kuleler [4,5].

Bu tez çalışması; dikey karbon nanotüplerin, karbon kaynağı olarak asetilen gazı ve etanol kullanılan iki farklı kimyasal buhar biriktirme tekniği (ACCVD ve CCVD) ile ısıl yöntem kullanılarak silikon altlık üzerine uygulanan alüminyum, kobalt ve demir ince katalizör filmlerin üzerinde büyütülmesine odaklanmıştır. Bu çalışmada dikey karbon nanotüpleri büyütmek için etkili deney parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra oluşturulan dikey karbon nanotüp ince filmlerinin yüzey özellikleri incelenmiştir.

ACCVD ve CCVD yöntemleri ile dikey karbon nanotüpler düzgün ve iyi kalitede üretilmiştir. Katalizör oksidasyon süresi ve derişiminin etkisinin incelenmesi sonucu elde edilen standart oksidasyon süresi ve katalizör miktarıyla üst üste tabakalar halinde uygulanan katalizör filmlerinin mikro-nano yapılardan oluşan bir hiyerarşik yapı oluşturduğu görülmüştür. Bu yapıyı oluşturan etkenleri anlayabilmek için katalizörün yüzeye nasıl dağıldığı SEM ve EDS ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Yapılan SEM ölçümünde katalizörün yüzeyde adacıklar oluşturduğu ve EDS analizi ile bu adacıkların kobalt yoğunluklu olup alüminyum ve demirin yüzeye daha homojen dağıldığı görülmüştür. Katalizörün yüzeyde oluşturduğu adacıklara

bağlı olan dikey karbon nanotüpler böylelikle kısa ve uzun nanotüplerin birleşimi olan Biyomimetik hiyerarşik yapıyı oluşturmuş ve yüksek seviyede süper hidrofobik özellik kazanmışlardır. Temas açısı ölçümleriyle elde edilen sonuçlarla dikey karbon nanotüplerin suyla bir miktar zarar gördüğü ancak geliştirilen deney koşullarıyla bunun azaltılabildiği görülmüştür. Katalizör miktarı ve kombinasyonları değiştirilerek elde edilen farklı yoğunluktaki karbon nanotüpler raman ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre farklı karbon kaynağıyla farklı kalitede karbon nanotüpler elde edildiği görülmüştür. CCVD ile üretilen dikey karbon nanotüplerin kristal yapılarının ACCVD ile üretilenlere göre daha iyi olduğu anlaşılmıştır.

Bu tez çalışmasında geliştirilen yüzey alanı geniş, yüksek süper hidrofobik ve ışığı yansıtmayan yüzeye sahip yüksek kalitede dikey karbon nanotüpler, kullanılan basit ve maliyeti düşük üretim yöntemiyle enerji, kimya, elektronik ve sağlık vb. alanların çeşitli uygulamalarında kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

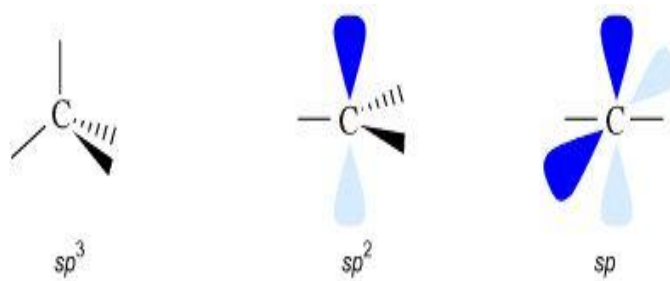
2. KARBON NANOTÜPLER

2.1 Karbon ve Allotropları

Karbon periyodik tabloda yer alan elementler içinde oluşturduğu milyonlarca bileşik ile en çarpıcı elementtir. Canlıların yapısını oluşturan dört elementten biri olan karbon yaşam için vazgeçilmezdir. Yaşamın dayandığı temel işlevleri yerine getirmek için yeterli çeşitlilikte ve karmaşıklıkta düzenlemeler oluşturarak başka elementlerle birleşme yeteneği, yalnızca karbonda vardır. Öyleki bilim insanları sadece karbonu ve oluşturduğu bileşikleri incelemek için karbon kimyasını ayrı bir dal olarak sınıflandırmışlardır [6].

Karbon atomu altı elektronu ile periyodik tabloda IV. grup elementlerinin ilk elemanıdır ve atomik orbitalleri konfigürasyonu temel düzeyde $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Karbon atomunun elektronlarının ilk ikisi ($1s^2$) güçlü bağlarla çekirdekte yer almakta iken, geri kalan elektronlar ($2s^2 2p^2$) zayıf bağlı değerlik elektronlarını oluşturmaktadır.

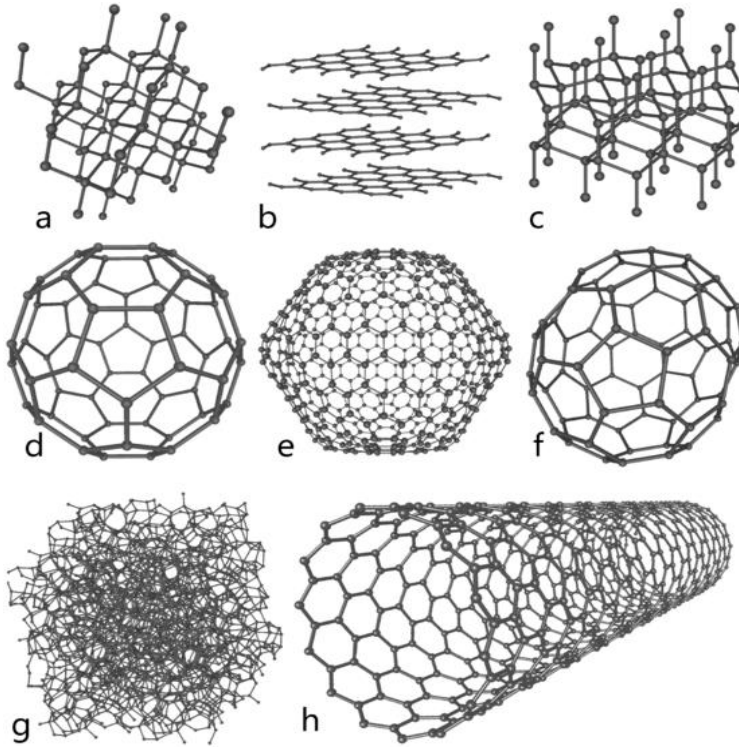
Karbonun birbirinden farklı ve kararlı birçok yapı oluşturabilmesinin temel sebebi üç farklı (sp , sp^2 , sp^3) hibritleşme gösterebilmesidir. Şekil 2.1'de karbon yapıları malzemelerde görülebilecek değişik hibrit türleri görülmektedir.



Şekil 2.1 : Karbonun çeşitli hibritleşmeleri [7].

Bu gösterimler aynı zamanda bağlanma geometrisini de temsil eder. sp ile tanımlanan bağlanmada, karbon atomları birbiri ile doğrusal bir geometri oluşturur

ve iki bağ oluşturur. sp^2 ile tanımlanan bağlanmada, karbon atomları birbirleri ile üçgen bir geometri oluşturur ve her atomda üç bağ bulunur (grafende olduğu gibi). sp^3 ile tanımlanan bağlanmada ise karbon atomları birbirleri ile piramit bir geometri oluşturur ve her atomda dört bağ bulunur (elmas kristalinde olduğu gibi). Buradaki her bir farklı geometrik şekil farklı bir malzeme anlamına gelir. Karbon elementi her üç bağlanma geometrisini gösterebilen tek element olması bakımından istisnai bir özelliğe sahiptir. Şekil. 2.2'de çeşitli karbon allotropları görülmektedir [8].



Şekil 2.2 : Karbonun allotropları, a) elmas b) grafit c) altıgen elmas; d-f) fullerenerler (C60, C540, C70); g) amorf karbon; h) karbon nanotüp [9].

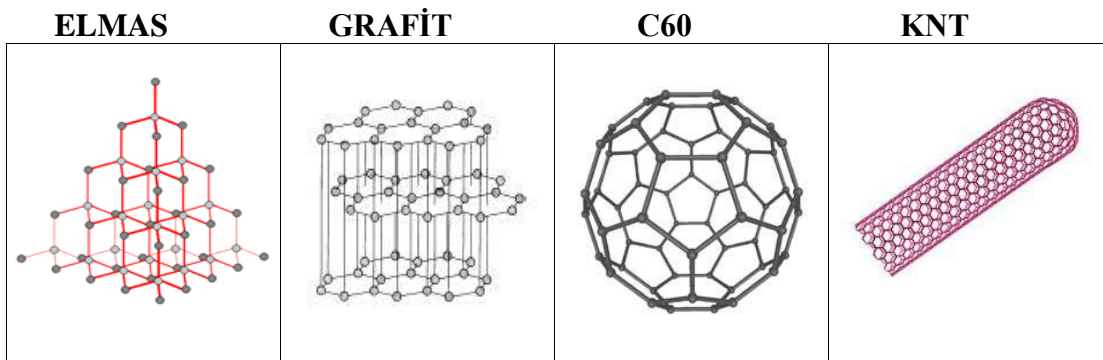
Karbon atomlarından oluşan malzemeler, karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanma geometrisine bağlı olarak çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. En bilinen karbon allotroplarından elmas, grafit, C60 ve KNT'lerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Karbon atomları kovalent bağ aracılığıyla bağlanır ve bu bağlanma doğada en güçlü kimyasal bağ olarak nitelenir. Elmasın bütün karbon atomları birbirine kovalent bağ ile bağlıdır ve bu nedenle aşırı derecede sert ve güçlü bir moleküldür.

Çizelge 2.1 : Karbon elementinin bazı allotroplarının fiziksel ve kimyasal özellikleri.

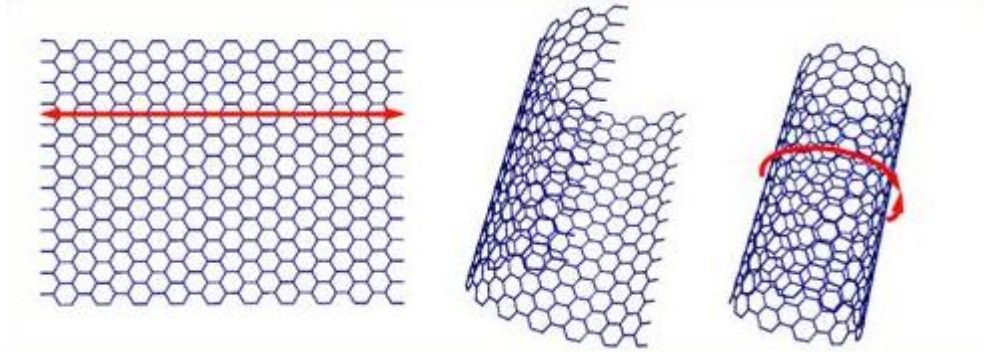
	ELMAS	GRAFİT	C60	KNT
Renk	renksiz	çelik siyahı-gri	siyah/ mor (çözelti)	siyah
Yoğunluk (g/cm ³)	3.515	1.9-2.3	1.69	1.33-1.4
Özgül ağırlık	3.52	2.2	1.7-1.9	2
Sertlik (Mohs ölçüsü)	10	1-2	1-2	1-2
Ergime noktası (°C)	3550	3652-3697	>800 buharlaşır	grafite benzer
Kaynama noktası (°C)	4827	4200	-	-
Elektriksel iletkenliği	yalıtkan	iletken	yarıiletken	İletken/yarıiletken
Hibritleşmesi	sp ³ tetrahedral	sp ² -üçgen düzlem	sp ² -üçgen düzlem	sp ² -üçgen düzlem
Kristal yapısı ya da şekli	kübik	tabaka halinde	futbol topu şekli (Truncated icosahedron)	silindirik

Grafit ise karbon atomları arasında çift bağ bulunmasından dolayı 2-boyutta güçlü olmasına rağmen tabakaları arasında zayıf Van der Waals bağları bulunması onu kolayca kırılabilen yumuşak bir yapı yapmaktadır. C60 ve KNT ise kovalent bağlardan oluşmuşlardır. C60 molekülü top şeklini alırken KNT ise tüp şeklini almıştır [10].



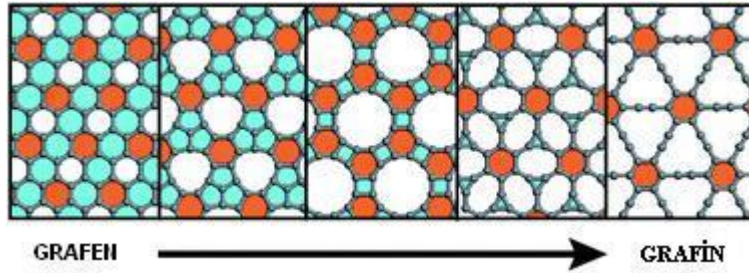
Şekil 2.3 : Elmas, grafit, C60 ve KNT yapılarının molekül modelleri.

Karbon nanotüplerin açılmış hali olan bal peteği görünümündeki düzlem grafen olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.4). Tek atom kalınlığındaki bu yapı, altıgen karbon halkalarının dizilerinden oluşmaktadır. sp^2 hibritleşmenin görüldüğü halkalar 2-boyutta (2-D) çok sağlam bir yapı oluşturmaktadır. Çok iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir [11].



Şekil 2.4 : Bir grafen düzleminin kıvrılarak karbon nanotüpü oluşturması [12].

2005 yılından beri üstün özellikleriyle birçok alanda uygulamaları bulunan grafen tabakasının yapısı üzerindeki araştırmalar devam etmektedir. Son yıllarda, grafen tabakasında bulunan karbon atomlarının farklı hibritleşmeler kullanılarak oluşturulan değişik yapıda ve özelliklerde grafen allotropları üzerinde çalışılmaktadır.



Şekil 2.5 : Grafen yapısında karbonun farklı hibritleşmeleriyle oluşturulmuş yapılar [13].

Bu yapılardan biri olan grafenin (graphyne) sahip olduğu özelliklerle gelecekte grafenin yerini alabileceği düşünülmektedir. Teorik olarak üzerinde çalışmalar yapılmasına rağmen bu yapılar henüz sentezlenememiştir [14].

2.2 Karbon Nanotüplerin Tarihçesi

Karbon elementi, sayısız farklı yapı ve bileşenleriyle her zaman bilim dünyasının odağında olmuştur. Işıl ışıl görünen elmastan kullandığımız yakıt ve lif, polimer vb. formlarda kullandığımız malzemelere kadar birçok yapının hammaddesini oluşturmasıyla karbon hayatımızın her alanında yer almaktadır. Karbon ve onun yapısını araştırmak her zaman yeni keşifler ve sürprizlere açık olmuştur.

Karbon liflerinin 19. yüzyılda keşfiyle birlikte karbon yapılar üzerine yapılan araştırmalar ivme kazanmıştır. Uzun yıllar süren çalışmaların sonucunda 1950'li yıllarda modern anlamda karbon lifi üretimi gerçekleştirilmiştir. Roger Bacon 1958 yılında karbon ve grafitin lif formunda ağırlıklarına oranla o güne değin üretilmiş en sert ve dayanıklı yapıyı oluşturduğunu göstermiştir. 1960 yılında yayınlanan makalesine atfen bazıları tarafından Bacon'ın karbon nanotüpleri keşfeden ilk kişi olduğu kabul edilmektedir [15].

1950-1960 yılları arası yapılan çalışmalar uzay endüstrisi için daha dayanıklı karbon lifler üzerine odaklanmıştı ancak karbon liflerin içindeki boşlukların ve yapısal bozuklukların kontrol altına alınamaması istenilen seviyede dayanıklılık elde edilmesini engellemekteydi. Daha kontrollü koşullarda kristalik yapısı iyi karbon lifleri elde edebilmek için kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılmaya başlandı. Bunun sonucunda karbon lifler 1990 yılının başında ticarileşip birçok uygulamada kullanılacak düzeye erişmiş oldu.

Karbon lifler üzerindeki araştırmalar sürerken mikrometre ölçüsünde olan karbon liflerinin yanında çapı 10 nm'den küçük yapılar oluştuğu gözlenmesine rağmen bu yapılar üzerinde araştırma yapılmamıştı. Daha sonraki yıllarda bu liflerin minimum boyutlarda oluşup oluşmadığı sorgulanmaya başlanmış ve buna yönelik çalışmalar yapılmıştır.

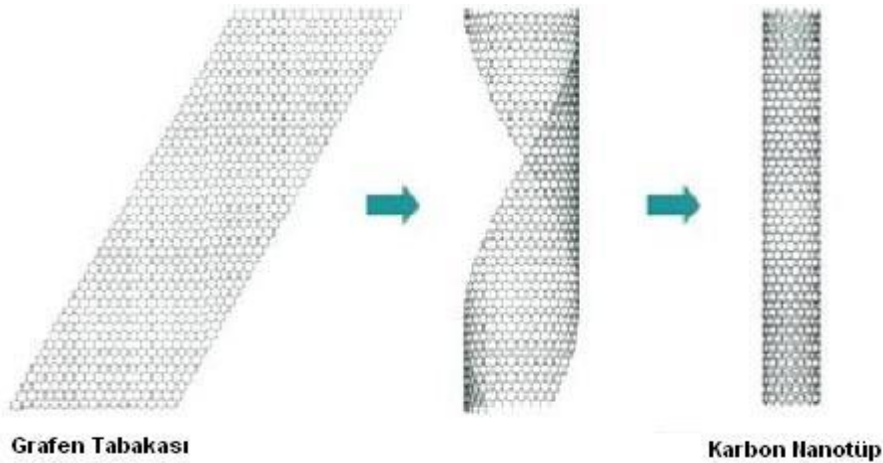
Rice Üniversitesinden araştırmacılar Kroto, Smalley and Curl tarafından 1985 yılında dünyaya tanıtılan fulleren, karbon nanotüplerin tanımlanmasında bir basamak olmuştur. Smalley, 1990 yılındaki bir çalışmada karbon nanotüplerin fullerenle aynı boyutta olabileceğini öne sürmüştür. Sonraki yıl karbon nanotüplerin her iki ucunun

fulleren yarım kürelerinden oluştuğu düşünülen hipotezler ortaya konmuştur. Ancak karbon nanotüplerle ilgili en net gözlem Iijima'nın taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile aldığı görüntüyle elde edilmiştir. Elektrik ark yöntemi ile ürettiği karbon nanotüpleri ilk kez isimlendirmiştir. Böylelikle karbon nanotüplerin fullerene ve tek boyutlu sistemlerle olan bağlantısının teorisiyle deneysel gözlemlerin arasındaki bağlantı kurulmuş ve karbon nanotüpler bilim dünyasına kazandırılmıştır [16].

2.3 Karbon Nanotüplerin Yapısı

Karbon nanotüpler yüksek yüzey alanı, yüksek mekanik dayanıklılık, asitlere ve bazlara karşı direnci, yüksek elektriksel iletkenliği gibi birçok önemli özelliğe sahiptir. Bu nedenle nanoelektronikler, nanomekanik cihazlar, hidrojen depolama, katalizör desteği, sensör sistemleri, güneş pilleri ve daha bir çok sistemde uygulama alanı bulmaktadır [17,18,19].

Karbon nanotüpler Şekil 2.6'da gösterildiği gibi bir grafen tabakasının kıvrılarak silindir haline getirilmiş hali olarak düşünülebilir. Bu silindirin ucunda fullerene yarım küresi bulunur bu nedenle tüp şekline benzetilmektedir. Uçları açık olarak düşünüldüğünde boyunun çapına göre çok büyük olması nedeniyle (boy/çap oranı $10^4 - 10^5$) karbon nanotüpler tek boyutlu kabul edilirler.

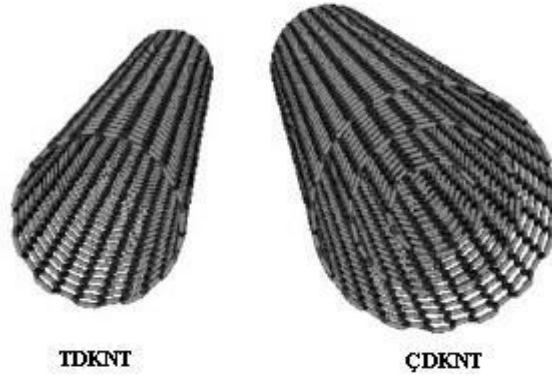


Şekil 2.6 : Bir grafen tabakasından karbon nanotüp oluşumunun şematik gösterimi.

Karbon nanotüplerin Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (TDKNT) ler ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (ÇDKNT) ler olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır. TDKNT'ler sadece bir tane atomik grafen katmanından meydana gelmiştir. ÇDKNT'ler ise iç içe geçmiş eş eksenli TDKNT'lerden oluşurlar Çok duvalı karbon nanotüplerde grafen

tabakalar arası 0.34 nm uzunluğundadır, çapları 2 nm-100 nm arasındadır ve uzunluğu birkaç mikrona kadar çıkmaktadır.

TDKNT'ler grafit levhaların eksiz ve hatasız birer silindir halini almasıyla ya da büyük fullerenlerin silindirik izomerleri olarak kavramsallaştırılabilir [20]. Genellikle deneysel olarak gözlenen TDKNT'lerin çapı 0.6 – 2.0 nm'dir. Ancak daha küçük (0.4 nm) ve daha büyük (3.0 nm) çaplı TDKNT'ler de çeşitli araştırmalarda rapor edilmiştir [21]. Büyük çaplı TDKNT'ler bir başka kuvvet tarafından desteklenmediği sürece çökme eğilimindedir. TDKNT ipi genellikle, Van der Waals kuvvetinin nanotüpleri bir arada tutması sonucunda oluşmaktadır.



Şekil 2.7 : TDKNT ve ÇDKNT'lerin şematik gösterimi.

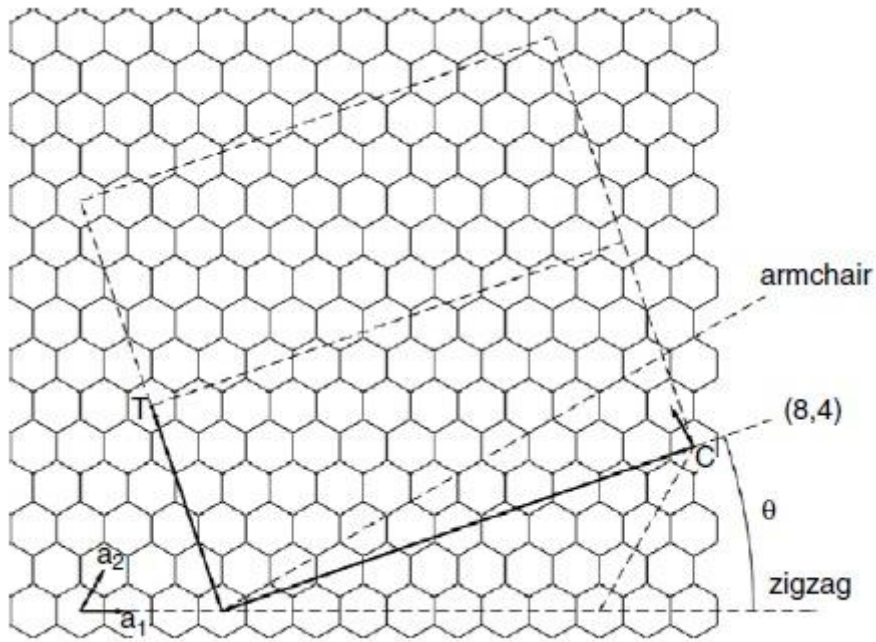
Çok duvarlı karbon nanotüpler, Şekil 2.7'de görüldüğü gibi birden fazla eş merkezli grafit tabakasının içi boş silindirik bir yapı oluşturması ile tanımlanabilmektedir. ÇDKNT'lerin iç çapları 0.4-5 nm arasında değişirken, dış çapları 15 nm civarında olabilmektedir [22]. İç ve dış duvarlar arasındaki mesafenin 0.339 nm olması gerektiği hesaplanmıştır ve bu değer XRD ile TEM analizlerinde 0.34-0.39 nm olarak ölçülmüştür [23]. Ölçülen ve gözlenen bu değerler, grafit tabakaları arasındaki 0.334 nm mesafeden daha büyük olduğu için, ÇDKNT'lerin duvarlarının birbiri ile kristalografik olarak ilişkisi olmadığı söylenebilir [24]. Bu nedenle, çok duvarlı karbon nanotüplerde duvarlar birbirinden bağımsız olarak hareket edebilir ve dönebilir. Bu özellikleri sayesinde özel kullanım alanlarına sahip olmaktadır.

Tek duvarlı karbon nanotüplerde zigzag ve koltuk kristal yapıları gözlenmektedir (Şekil 2.9). Grafit tabakasının sarım şekline göre TDKNT'lerin elektronik özellikleri değişebilmektedir. Buna göre tek duvarlı karbon nanotüpler ya metalik ya da yalıtkan özellik göstermektedir.

Karbon nanotüpler kristal yapılarına göre, koltuk (arm chair), zigzag ve kiral (chiral) olmak üzere üç farklı yapıya ayrılır. KNT kristal yapısını tanımlamak üzere kullanılan bazı temel terimler vardır. Şekil 2.8 ile bu terimlerin açıklaması yapılmıştır.

TDKNT'lerin tek bir grafit tabakasının, içi boş silindir formunu elde etmek üzere sarılması ile modellenenmektedir. Şekil 2.8 incelendiğinde, \mathbf{a}_1 ve \mathbf{a}_2 vektörleri grafit kafes vektörleri olarak tanımlanmaktadır. Nanotüp (n,m), şekilde görülen grafit tabakasının \mathbf{C} kiral vektörü ($\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$) boyunca sarılması ile oluşturulur. Ayrıca, $|\mathbf{C}|$ çap uzunluğu ve kiral açı θ ile nanotüp karakterizasyonu yapılabilir [25].

(n,m) değerlerine göre oluşan nanotüplerin kristal yapısı incelendiğinde; $m=n$ olduğu durumlarda genellikle *koltuk* tibi yapı gözlenirken, $m=0$ olduğu durumlarda zigzag tüpler gözlenmektedir. Geri kalan tüm durumlarda ise *kiral* yapı tüpler oluşmaktadır.



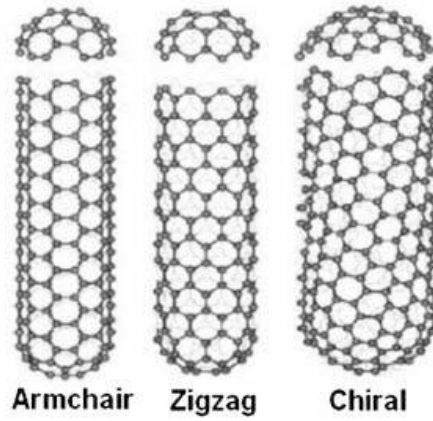
Şekil 2.8 : Katlanarak nanotüp birim hücrelerini oluşturan grafit levha.

Kiral vektörü \mathbf{C} ile zigzag yönü \mathbf{a}_1 arasında kalan θ , kiral açısı, aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$\theta = \tan^{-1} [3^{1/2}m/(m + 2n)] \quad (2.1)$$

θ açısı 0 ile 30° arasında değişebilmektedir (zigzag yapı için $\theta=0^\circ$, koltuk yapı için $\theta=30^\circ$).

Kafes sabiti, ara boşluk nanotüpleri ve nanotüp demetlerini oluşturabilmek için gereklidir. Bu iki parametre tüp çapı ve radyal yön ile değişmektedir. Deneysel ölçümlere ve teorik hesaplamalara göre, ortalama bir C-C bağ uzunluğu $d_{cc}=0.142\text{nm}$ ya da $a = |a_1| = |a_2| = 0.246\text{ nm}$ ve ara boşluk uzunluğu $d_{tt}= 0.34\text{ nm}$ olmaktadır. KNT'ler, kristal yapılarının cinsine göre metalik ya da yarı-iletken olabilirler. Nanotüpün metalik olmasını belirleyen kiral vektördeki ilişki $(n-m)/3=p$ eşitliği ile açıklanabilir. p : 0 ise nanotüp metalik ve p : bir tam sayı ise pseudo metaliktir. Diğer değerler için yarı iletkendir.



Şekil 2.9 : Grafen tabakasını değişik yön ve açılarda sararak elde edilebilecek nanotüp formları.

2.4 Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Karbon nanotüpler, üstün mekanik, termal, elektriksel ve optik özellikleri sahiptir. Bu özellikleri sayesinde, çeşitli uygulamalarda çok fonksiyonlu malzemelerin üretimi mümkün olmaktadır.

2.4.1 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri

σ bağları doğadaki en güçlü bağlardır. Bu nedenle tamamen σ bağları içeren bir nanotüpün, şüana kadar üretilmiş en sert ve en güçlü fiber olduğu söylenebilir. Hem deneysel hem de teorik çalışmaların hepsi, daha yüksek Young modülü ve çekme dayanımı ile nanotüplerin sertliğinin elmasinkine eşit ya da daha fazla olduğunu ortaya koymaktadır. En iyi yapıya sahip nanotüpün Young modülü 1000 GPa

mertebelerine ulaşabilmektedir ve bu değer çelikten yaklaşık 5 kat daha fazladır. Çekme dayanımı ise 63 GPa değeriyle çelikten yaklaşık 50 kat daha fazladır [26]. Bu özelliklerinin yanında düşük yoğunlukları sayesinde yapısal uygulamalarda kullanım potansiyelleri oldukça yüksektir.

2.4.2 Karbon nanotüplerin elektriksel ve elektronik özellikleri

Karbon nanotüplerin olağanüstü özelliklerinden bir diğeri de yapılarına bağlı olarak; bakır gibi metalik, silikon gibi yarı-iletken olabilmeleridir.

Grafitin bant yapısı belirlenirken, grafen tabakalarının iki yönde sonsuz olduğu kabul edilir ve sanal sınır durumları bant yapısını kararlaştırmak üzere makroskobik ölçek üzerinde değerlendirilir. Karbon nanotüpler için ise, fiber eksen boyunca atomik ölçüler çevresinde makroskobik bir yapı söz konusudur. Bu nedenle, izin verilen elektron durumları eksenel yönde oldukça büyük olurken, çevresel yöndeki durum sayısı oldukça sınırlı olacaktır.

Dağılım bağıntısı hesaplarına göre küçük çaplı nanotüplerin 1/3'ü metalik, geri kalanları ise çaplarına ve kiral açılara bağlı olarak yarı-iletkenlidir. Bu bilgilere göre, herhangi bir (n,m) tek duvarlı nanotüpün elektronik davranışı aşağıda belirtilmiştir:

$n = m$ iken nanotüp metaliktir. Bu durumda bütün koltuk tipi nanotüpler metalik olmalıdır.

$n - m = 3k$; $k \in Z$, $k \neq 0$ ise “dar aralıklı” yarı iletkenlidir. Ayrıca, verilen geometrideki nanotüpler pratik açıdan oda sıcaklığında metaliktir

$n - m = 3k \pm 1$; $k \in Z$, $k \neq 0$ ise “geniş – aralıklı”, yani gerçek yarı iletkenlidir. Karbon nanotüplerin düşük sıcaklıklarda (1-20 K) üstün iletkenlik özelliklere sahip oldukları, Kasumov ve arkadaşları ile Çinli bir araştırma grubu tarafından tespit edilmiştir [26].

2.4.3 Karbon nanotüplerin ısı özellikleri

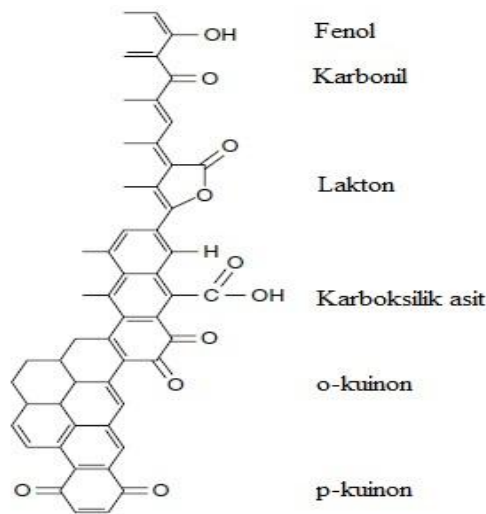
Kristal yapılı karbon, bilinen bütün malzemeler arasında ölçülen en yüksek ısı iletkenliğe sahiptir. Saf elmasın ısı iletkenliği, k , 2000-2500 W/mK iken, grafitin oda sıcaklığında düzlemsel ısı iletkenliği 2000 W/mK değerlerine ulaşabilmektedir. Karbon nanotüplerin de oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda benzer ısı özellikleri göstermesi beklenebilir, ancak düşük sıcaklıklarda fonon kuantumlama etkisinden ötürü beklenmedik davranışlar sergilerler [25].

2.4.4 Karbon nanotüplerin kimyasal özellikleri

Küçük yarıçap, geniş yüzey ve σ - π -hibritleşmesi, KNT'leri, kimyasal ya da çevresel etkileşimlere yüksek hassasiyet sağlaması nedeniyle oldukça çekici kılmaktadır. Ancak bu özelliği, diğer özellikleri belirlemede zorluklar çıkarmaktadır. Kimyasal özellikler; açma, ıslatma, doldurma, adsorpsiyon, yük transferi ve ekleme olarak sayılabilir.

Nanotüplerin uç kısımları, yan kısımlarına göre daha reaktiftir. Bunun en önemli sebebi, açık uçlarda ve büyük kıvrımlarda bulunan metalik katalizörlerin ya da pentagonların varlığıdır. Nanotüplerin uçlarını açmak için buhar faz oksidasyonu, plazma dağlama ve HNO_3 gibi asitler kullanarak kimyasal oksidasyon gibi birçok farklı yaklaşım denenmiştir [27]. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi açılan uçlara çeşitli fonksiyonel gruplar bağlanabilmektedir.

Nanotüpler, hidrofob özellik gösterir ve birçok sıvı çözücü için ıslatma davranışı göstermezler. Çeşitli organik çözücülerin ve Pb, Bi_2O_2 gibi çeşitli oksitlerin nanotüpleri ıslatabildiği tespit edilmiştir. Bir nanotüp, 1/D ile orantılı kapiler kuvveti sağlamaktadır. Bu nedenle, örnekleri verilen ıslatıcılar kapiler kuvvet etkisiyle nanotüplerin içini doldurmak üzere kullanılabilir. Islatıcı olmayan malzemeler de nanotüplerin için doldurmada mümkün olabilmektedir. Bunun için kapiler kuvvetten büyük bir basınç uygulamak gerekmektedir. Ayrıca, daha etkin bir çözüm ise, HNO_3 gibi ıslatıcıları, ıslatıcı olmayan malzemelerin nanotüplerin içini doldurmasına yardımcı olarak kullanmaktır.



Şekil 2.10 : Nanotüplerin açık uçlarına bağlanabilecek muhtemel kimyasal gruplar.

2.5 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri

Karbon nanotüpler, günümüzde yoğun olarak üç farklı yöntem ile üretilmektedir:

- Ark Boşalım
- Lazer Aşındırma
- Kimyasal Buhar Birikimi

Üretim yöntemi belirlenirken saflık, miktar, yapı özellikleri, maliyet gibi birçok farklı parametre etkili olmaktadır. Saflık ve üretim kapasitesi, seçilecek yöntemi belirlemede büyük rol oynar. Karbon nanotüplerin kullanım alanları oldukça geniş olmakla birlikte her alanda aynı miktarda KNT gereksinimi bulunmayacaktır. Örneğin, kompozit ve yapısal uygulamalarda kullanılmak üzere oldukça yüksek miktarlarda KNT üretimi gerekiyken, elektronik uygulamalarında az miktarda üretim yeterli olabilmektedir.

Ark boşalım ve lazer aşındırma yöntemlerinde üretim verimi %20-100 arasında değişebilmektedir. Kimyasal buhar birikimi (CVD) yönteminde ise verim %70 ve üzerindedir [28]. Üretim yöntemlerinin yanında sıcaklık, basınç, kullanılan gaz, üretim süresi gibi parametreler KNT üretimi için önemli olup, birçok araştırmacının ilgilendiği konular olmuştur. KNT oluşumu için gerekli enerjiyi sıcaklık sağlamaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise katalizör kullanımı gerekmektedir.

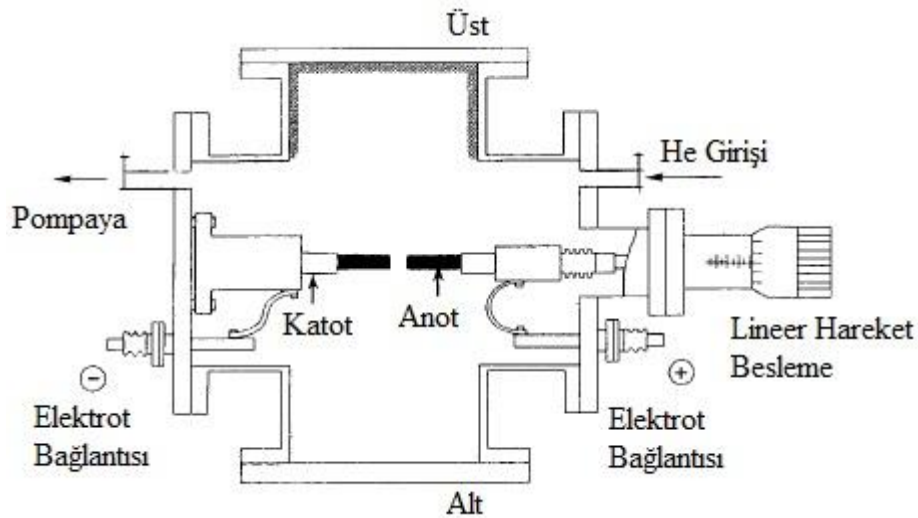
Ark boşalım ve Lazer aşındırma yöntemleriyle sentezlenen karbon nanotüpler genellikle diğer yöntemlerle üretilenlere nazaran daha az yapısal hata içermektedir. Bunun nedeni, uzun büyüme süreci sıcaklıklarının borumsu grafen tabakalarındaki hataları çok iyi bir şekilde tavlamaştır. Yüksek sıcaklık yöntemleriyle üretilen ÇDKNT'ler, düşük sıcaklıkta metal katalizörlü CVD yöntemi ile üretilen nanotüplere göre mükemmel bir yapıda ve hata içermemektedir. Düşük sıcaklık nanotüplerinin kalitesi uzatılmış sentez-sonrası tavlama ile iyileştirilebilirken, ÇDKNT'ler üstün mekanik ve elektriksel özelliklere sahiptir. Ancak, yüksek kaliteli nanotüplerin üretim verimi düşüktür. Bu nedenle bu yöntemlerin yerini daha üretken ve verimli olan katalitik yöntemlere bırakması gerekir.

2.5.1 Ark boşalım

Ark boşalım yöntemi, karbon nanotüp sentezi için kullanılan ilk yöntemlerden biridir. Ark boşalım yöntemiyle karbon nanotüp sentezinde birçok farklı ark-boşalım reaktörü kullanılmaktadır. Ancak içlerinde en sık kullanılanı vakum odası paslanmaz çelik olan ve içeriği görebilmek için gözlem kısmı bulunan reaktördür. Şekil 2.10'de fulleren ve nanotüp üretimi için kullanılan reaktörün şematik resmi görülmektedir. Şekilde görülmemekle birlikte elektrotları soğutmak için su-soğutma sistemi de mevcuttur.

Ark boşalımının gerçekleştiği oda hem He girişine hem de vakum pompasına bağlanmaktadır. Elektrotlar genellikle yüksek saflıkta grafit çubuklardır. Anot yaklaşık 6mm çapında ve uzun bir grafit çubuk iken katot 9 mm çapında ve daha kısa bir çubuktur.

İyi kalitede nanotüp üretimi için katotun verimli bir şekilde su ile soğutulması gerekir. Anotun pozisyonu, dışarıdan ayarlanabilir şekilde tasarlanmıştır böylece ark boşalımı sırasında sabit bir aralık elde edilmiş olur. Gerilim dengeleyicili DC güç sağlayıcı kullanılmaktadır ve boşalım genellikle 20 V gerilimde gerçekleşmektedir. Akım ise çubukların çaplarına, aralarındaki mesafeye, gaz basıncına göre değişebilmektedir, ancak genellikle 50-100 A arasında olmaktadır.



Şekil 2.11 : Nanotüp ve fulleren üretiminde kullanılan ark boşalım sistemi.

Basınç dengelendiğinde, gerilim açılır. Deneyin başında elektrotlar birbirine değmeyecek ve böylelikle bir akım geçmeyecektir. Daha sonra hareket edebilen anot, ark başlayıncaya kadar katota yavaş bir şekilde yaklaştırılır. Dengeli bir ark elde

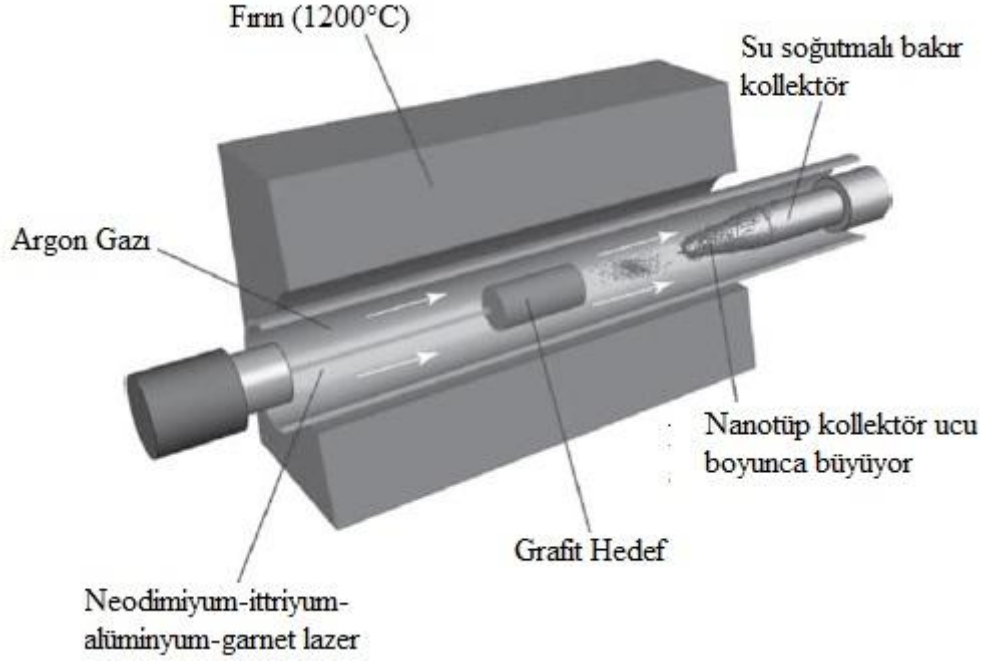
edildikten sonra, çubuklar arasındaki boşluk 1mm ya da daha az olacak şekilde korunmalıdır. Genellikle çubuğun tükenme hızı dakikada birkaç milimetredir. Çubuk tamamen tükendiğinde, güç kapatılır ve odacık soğumaya bırakılır. Ark boşalım yöntemiyle nanotüp sentezi hızı oldukça yüksektir. Çökeltiiler genellikle 20-100 mg/mm hızında oluşmaktadır.

Verimi iyi, kalitesi yüksek nanotüp eldesini etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametrelerden en önemlisi, ark boşalmanın gerçekleştiği odacıktaki He gazı basıncıdır. 20 torr, 100 torr ve 500 torr'da deneyler yapan Ebbesen ve Ajayan, basınç artışıyla nanotüp veriminin arttığını gözlemlemiştir. 500 torr'un üzerindeki basınçlarda, kalitede belirgin bir değişiklik olmasa da toplam verimde düşüş olduğu tespit edilmiştir. Nanotüp üretimi için 500 torr'un optimum basınç olduğu belirlenmiştir. Ancak bu değer, 100 torr basınçtan daha az basınç gerektiren C₆₀ üretimi için optimum basınç değildir [29].

Ark boşalım yöntemi için bir diğer önemli faktör ise akımdır. Çok yüksek akımlarda sert, sinterlenmiş ve çok az sayıda boş nanotüp içeren malzeme üretimi gerçekleştirilecektir. Bu nedenle akım olabildiğince düşük tutulmalı ve kararlı plazmayı sağlayacak şekilde uyumlu olmalıdır. Ayrıca elektrotların ve odacığın verimli bir şekilde soğutulması da kaliteli ürün eldesi ve aşırı sinterlemeden kaçınmak için oldukça önemlidir. Ark boşalmanın tamamen doğru bir şekilde uygulanması durumunda, katotun üzerinde silindirik ve homojen bir şekilde çökeltme oluşması gerekmektedir.

Ark boşalım yönteminde, ilk kullanıldığı dönemden günümüze kadar çeşitli düzenlemeler yapılmıştır. Örneğin, He gazı yerine alternatif gazlar kullanarak yapılan araştırmalar mevcuttur. H₂, N₂, CF₄ ve organik buharlar kullanılan alternatif gazlara örnek verilebilir. Bu çalışmalardan bazılarında oldukça ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Çapı 0.4 nm olan KNT, ark boşalım yöntemi ile H₂ gazı ortamında üretilmiştir.

2.5.2 Lazer buharlaşma



Şekil 2.12 : Tek duvarlı karbon nanotüp sentezinde kullanılan lazer buharlaşma fırını

Şekil 2.12’de görülen fırın yaklaşık 1200°C’ye ısıtılır ve 5cm çapındaki tüpün içinden inert gaz geçişi sağlanır. Gaz basıncı 500 torr değerinde sabit tutulur. Düşük miktarlarda katalizör ilave edilmiş silindirik grafit hedef fırının ortasına yerleştirilir. Hedef malzeme Nd:YAG lazer ile buharlaştırılır. Eşit miktarlarda buharlaşmanın sağlanması için çift lazer kullanılabilir. Bu yöntem ile günde 1 gram TDKNT üretimi mümkündür [30]

Bu teknikte KNT üretimini etkileyen parametreler; katalizör derişimi, fırın sıcaklığı, gaz debisi ve basıncıdır. Fırın sıcaklığı, gaz debisi ve gaz basıncı özellikle KNT çap dağılımını doğrudan etkilemektedir. Lazer şiddetinin artması da daha büyük çaplı nanotüp oluşumunu sağlamaktadır.

Lazer buharlaşma yöntemi, KNT üretiminde çok fazla tercih edilmemektedir. Bunun nedeni, güçlü lazer gereksinimi ve bu donanımın pahalı olmasıdır.

2.5.3 Kimyasal buhar birikimi (CVD)

Kimyasal buhar birikimi yöntemi çeşitli malzemelerin ince film tabakalarını oluşturmada kullanılan popüler bir yöntemdir. Burada “birikim” ile kastedilen buhar

fazından katı faza geçiş sonucu oluşan birikimdir. Genelde fiziksel buhar birikimi ve kimyasal buhar birikimi olmak üzere iki çeşit buhar birikimi söz konusudur.

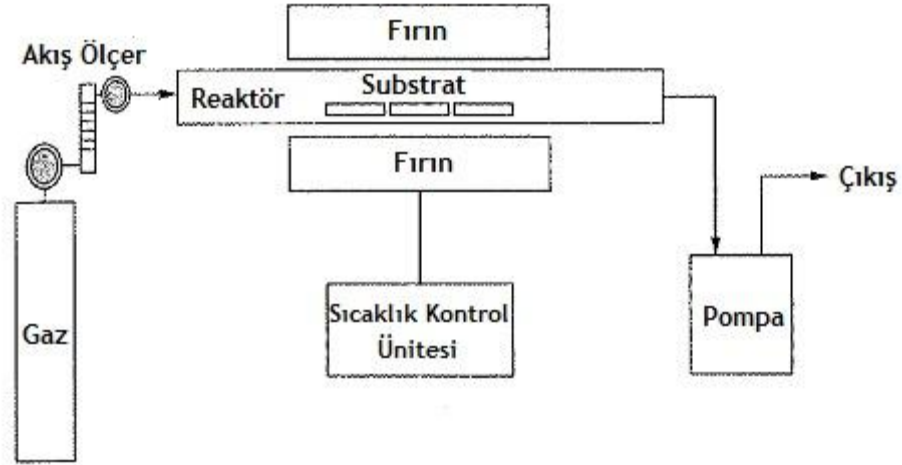
Kimyasal buhar birikimi yöntemi ile karbon nanotüp üretimi, geçiş metali veya bu metallerin bir bileşimini katalizör olarak kullanarak, karbon kaynağının (genellikle hidrokarbon yada karbonmonoksit) 400-1500°C sıcaklık aralığında dekompozisyonu ile ayrılan karbonun katalizör üzerinde birikerek KNT ve farklı formlarda kimyasal yapılar meydana getirmesi olarak açıklanabilir. Bu yöntem, oldukça uzun süredir nanofiberlerin üretiminde kullanılmaktadır.

1993 yılında Yacaman ve arkadaşları ile 1994 yılında Ivanov ve Amelinkx çok duvarlı karbon nanotüpleri (ÇDKNT) CVD yöntemi ile üretmişlerdir. 1998 yılında ise plazma zenginleştirilmiş kimyasal buhar birikimi yöntemi ile nanotüp üretimi ilk defa Z.F Ren ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [31].

Dirençli veya indüksiyon ısıtıcı, fırın ya da IR lamba gibi konvansiyonel ısı kaynakları kullanıldığında yöntemin adı “Termal Kimyasal Buhar Birikimi” olmaktadır. Plazma kaynağı kullanıldığında ise yöntem “Plazma Geliştirilmiş Kimyasal Buhar Birikimi” ismini alır. Her iki yöntem de sıklıkla kullanılmaktadır.

Katalizör kullanılarak KBB yöntemi ile KNT üretimi, ark boşalım ve lazer buharlaşma yöntemlerine göre çeşitli üstünlüklere sahiptir. KBB yöntemi, geliştirilmeye ve büyük ölçekli üretime daha uygun bir yöntemdir. Hem TDKNT hem de ÇDKNT’lerin büyük miktarlarda üretimi bu yöntem ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında CVD ile katalizör kullanımı sayesinde daha uygun koşullarda ve kontrolü daha iyi olan bir sistemde nanotüp üretimi söz konusudur.

Bu yöntem ile hizalanmış nanotüp dizilerinin destek malzemesi üzerinde sentezi mümkün olmaktadır. CVD yönteminin bilinen en büyük dezavantajı, diğer yöntemlerle üretilen karbon nanotüplere kıyasla daha kalitesiz nanotüp yapısına sahip olmasıdır.

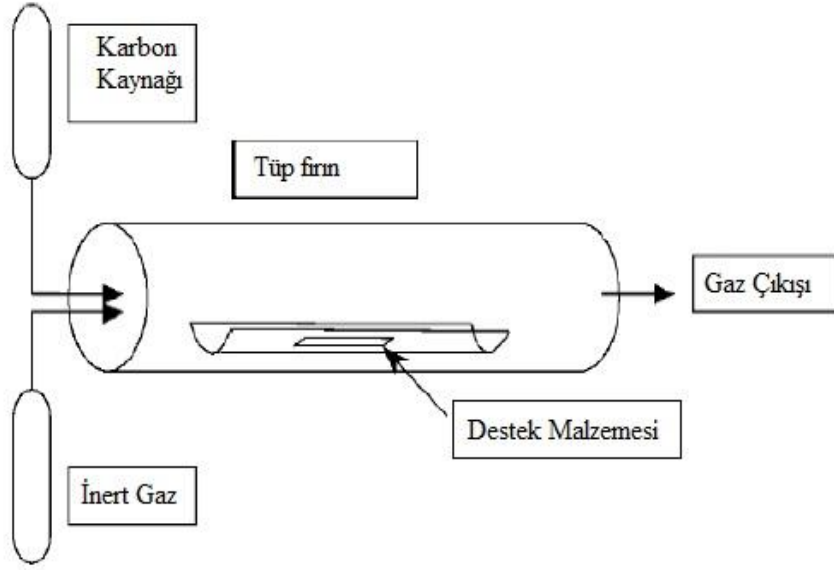


Şekil 2.13 : Tipik bir kimyasal buhar birikimi sisteminin şematik görünümü.

Şekil 2.13'de tipik bir kimyasal buhar birikimi kurulununun şematik gösterimi görülmektedir. İstenilen özelliklerde malzeme elde etmenin temel yolu iyi kimya, termodinamik, kinetik ve taşınım bilgisine sahip olmaktır.

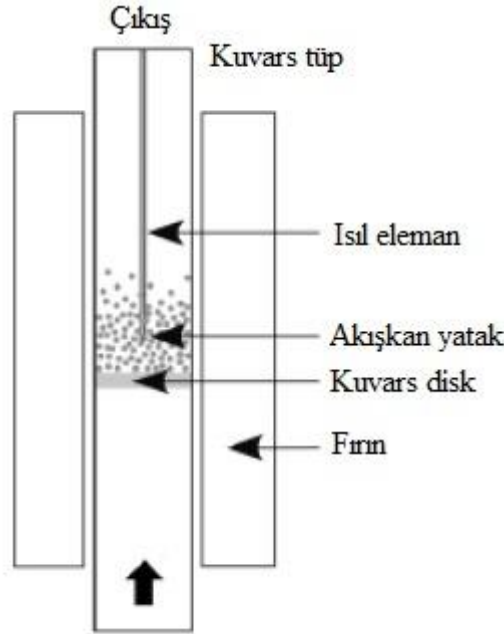
Kimyasal buhar birikimi, sabit yataklı ve akışkan yataklı olarak iki ayrı sistemde gerçekleşebilir. Genellikle silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3) ya da MgO destek (substrat) malzemesi olarak kullanılır. Destek malzemelerin üzerine serpilmiş (eklenmiş) katalizör, reaktör içine yerleştirilir ve istenen sıcaklık değerlerine ulaşıldıktan sonra reaktör içerisine karbon kaynağı gaz (genellikle metan, asetilen, etilen, propan, etanol, metanol veya karbon monoksit) ve taşıyıcı inert gaz (genellikle argon ya da helyum) akışı sağlanarak reaksiyon gerçekleştirilir.

Sabit yatak uygulamasında destek yapının toz formda olmadığı durumlarda katalizörün yerleştirme sıklığı, boyutu, şekli ayarlanabilir olduğundan daha kolay kontrol edilebilir bir üretim söz konusudur. Toz formdaki katalizörün taşıyıcı kaba yerleştirilerek akışkanlaşma hızının altında gaz akışı sağlanmasıyla gerçekleşen reaksiyonlar da sabit yatak reaksiyonları olarak tanımlanır.



Şekil 2.14 : Sabit yataklı CVD reaktörü.

Diğer yöntem ise akışkan yatak kimyasal buhar birikimi yöntemidir. Bu yöntemde akışkanlaşmayla beraber karbon gazı ile katalizörün temas yüzeyinin artması daha fazla miktarda üretim yapmayı mümkün kılmaktadır.



Şekil 2.15 : Akışkan yatak reaktörünün şematik gösterimi.

Kimyasal buhar birikimi yöntemi ile üretilen karbon nanotüplerin miktarını ve kalitesini etkileyen parametreler: katalizör malzemesinin tipi ve miktarı, destek malzemesinin tipi ve miktarı, sıcaklık, gaz akış hızı, reaktör çapı ve reaksiyon süresidir.

2.6 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

2.6.1 Raman spektroskopisi

Raman saçılması, karbon esaslı malzemelerin derinlemesine araştırılmasında oldukça uzun süredir kullanılmaktadır. Genellikle, metalik özellikler, grafitin süperiletken fazı ve fulleren esaslı katıların özelliklerini incelemek için kullanılır.

Raman spektroskopisi yöntemi ile nanotüplerin kalitesi ve yapısı, fonon ve elektron hapsedme özellikleri tespit edilebilir. Raman saçılması malzemedeki fononların birbiriyle etkileşimidir. Genellikle bir lazer kaynağından belli dalga boyunda gönderilen ışın, üzerine gönderildiği molekülle etkileşmesi sonucu farklı dalga boyunda saçılması ve enerji seviyesindeki farktan yola çıkarak yapının belirlenmesi olarak tanımlanabilir.

En çok kullanılan lazer kaynakları: HeNe, Ar⁺ or Kr⁺ iyon lazerler, CO₂ ya da N₂ ortamlı lazerler, eksimer lazerlerdir (He, F, Ar, Xe gazlarından birinin karşımı ile elde edilir).

Raman genellikle kalitatif ölçümler için kullanılır. -C≡C-, -N=N-, -S-S-, -C-O-C- bağlarının titreşimleri oldukça şiddetli Raman bantlarının gözlenmesine yol açar. Böylece bu bantlar Raman yöntemi ile rahatlıkla ölçülebilir. Raman ölçümleri yapılırken dikkat edilmesi gereken en önemli husus, karbon nanotüpler gibi sp² bağ yapısına sahip grafitin de benzer spektruma sahip olabileceğidir.

Genel olarak, 514.5, 633, 785 and 1064 nm dalga boylu lazer ışını kullanılır (Şekil 2.21). Raman spektroskopisinde beklenen en şiddetli bantlar, G band (G-Grafit), D band (D-disorder), G' band (D bandın ikinci sıra yansıması) ve RBM (radial breathing mode) olarak tanımlanabilir. Bu bantların frekans değerleri ise Çizelge 2.2'de belirtilmiştir.

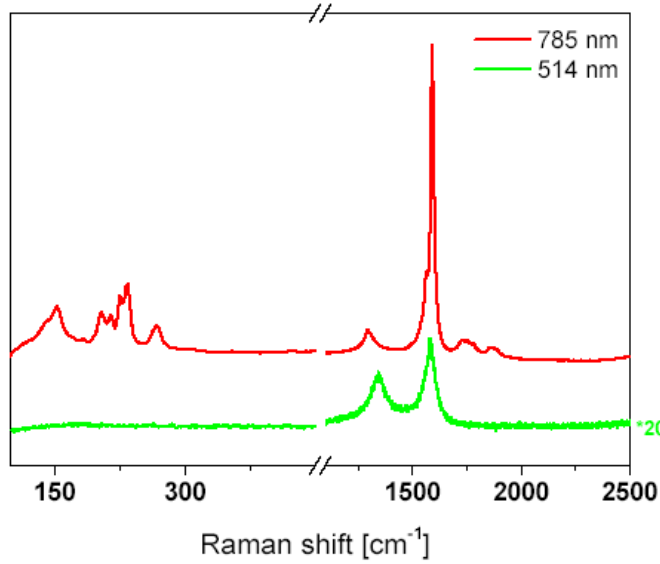
Çizelge 2.2 : Karbon nanotüp tanımlayıcı piklerin oluşma frekans değerleri.

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

G bandındaki pik şiddeti yapının sp^2 hibritleşmesine sahip olduğunu gösterirken, D band yapıdaki hataların (pentagonal ve heptagonal halklar, karbon nanotüplerin açık uçları, yapıdaki kırılmalar ve hatalar, sp^2 bağ yapısına sahip karbon vb) varlığını ifade eder. RBM piki ise artan dalgaboyunda daha iyi gözlenebilmektedir. Lazerin dalga boyu ile bandların pik şiddeti doğru orantılıdır fakat piklerin birbirine oranı sabittir. RBM pikinin önemli özelliklerinden biri ise formül yardımıyla TDKNT çap değerinin hesaplanmasını sağlamasıdır.

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

Formülde $A=223 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$, $B=10 \text{ cm}^{-1}$, $\text{dia}(\text{nm})=\text{TDKNT çapını ifade eder.}$



Şekil 2.16 : Farklı dalga boyunda lazer ışını ile RBM ve G bandı görünümü.

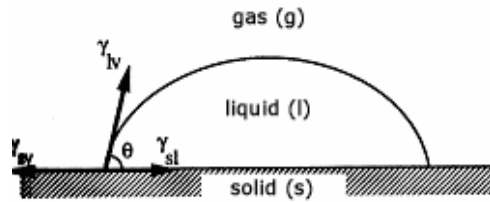
2.6.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ilk kez 1935 yılında Knoll adlı araştırmacı tarafından katı cisimlerin yüzeylerini incelemek amacıyla icat edilmiştir. Knoll televizyonlarda görüntü elde edilmesinde kullanılan katot ışın tüpü metodundan yola çıkmış, elektronların enerjisinden faydalanarak görüntü elde edilebileceğini keşfetmiştir. Sonraki yıllarda von Ardenne, Zworykin, Hiller and Snyder gibi araştırmacılar Knoll'un tekniğini geliştirerek daha fazla büyütme gücüne ve daha iyi çözünürlüğe sahip olan SEM'i geliştirmişlerdir. SEM başlıca üç kısımdan meydana gelmektedir: optik kolon, örnek haznesi ve görüntüleme sistemi. Optik kolon, elektron tabancası adı verilen ve incelenecek örnek üzerine gönderilecek olan

elektron ışınının üretildiği kısımdır. Elektron tabancasının ısınması ile uç kısımda elektron bulutu oluşturulur ve alt kısımda yer alan anot plaka tarafından elektronların çekilmesi sonucu ışın demeti elde edilir. Mercekler vasıtası ile elde edilen bu demet yoğunlaştırılır ve örnek üzerine odaklanır. Örnek haznesinde incelenmek üzere hazırlanmış materyal bulunmaktadır. Görüntünün elde edilmesi ise gelen elektron ışınlarının örnek yüzeyinden yansımalarının ardından değerlendirilmesi sonucunda olmaktadır. İncelenecek örneğin yüzeyine çarpan elektronların bir kısmı materyalin yüzeyindeki elektronların enerjilerini artırır ve bunlar koparak örnekten uzaklaşırlar. Bu kopan elektronlara ikincil elektronlar adı verilmektedir. Yüzeğe çarpan elektronların diğer kısmı ise enerji transferine uğramadan geri yansır. Bu elektronlara da geri saçılan elektronlar adı verilir. Ayrıca elektron tabancasından gelen elektronların örnekle etkileşimi sonucu örnekten X ışınları yayılmaktadır. Bütün bu elektron ve ışınların detektörlerde toplanması ve değerlendirilmesi sonucu, incelenen materyalin topografik yapısı ve görüntü kontrastı oluşturulmaktadır [33].

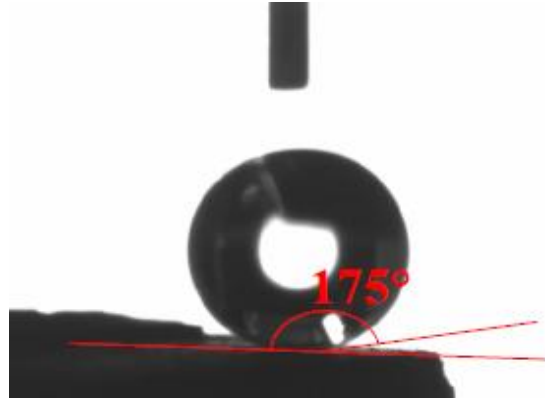
2.6.3 Temas açısı ölçümü

İslatma özelliği yüzeye konulan su damlası ile yüzey arasındaki ıslatma açısının ölçülmesiyle anlaşılabilir. Temas açısı katı ile sıvı arasındaki etkileşime göre değişebilmektedir.



Şekil 2.17 : Yüzey (katı) ile su damlası (sıvı) arasındaki açı: temas açısı (θ).

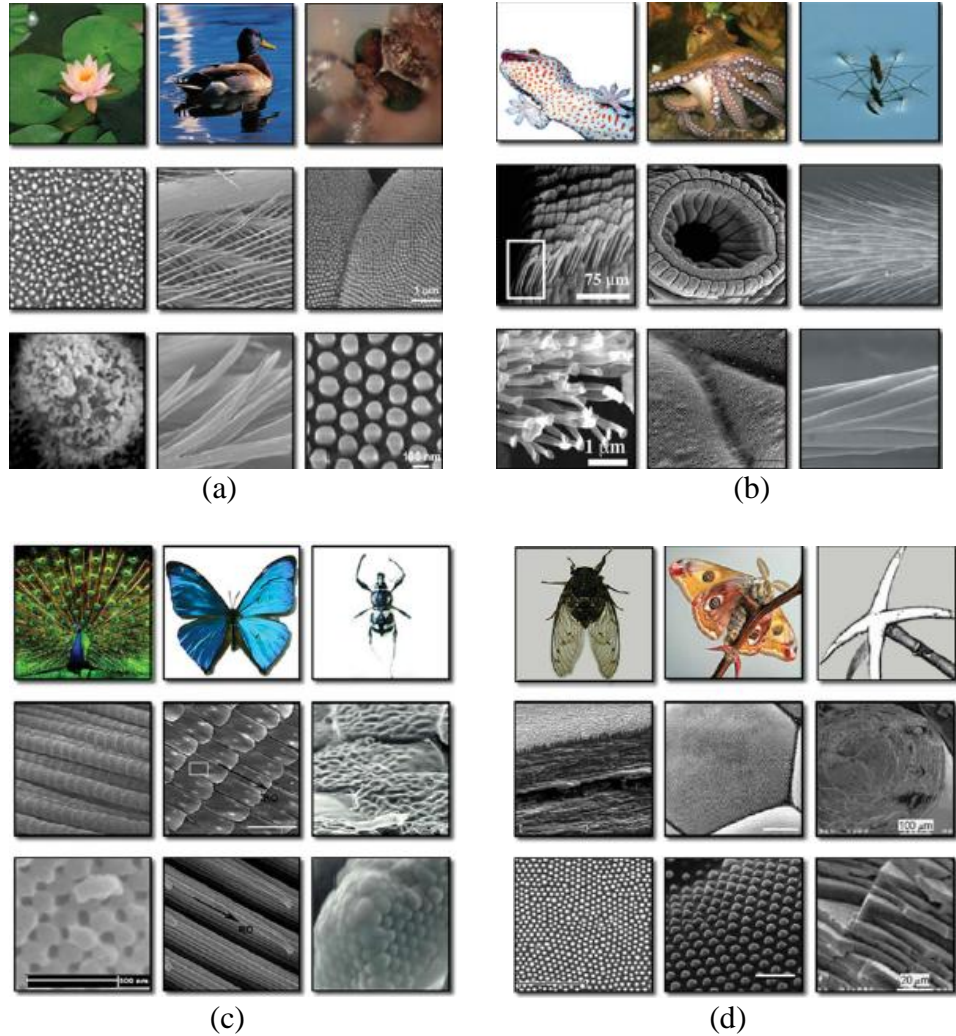
Temas açısı 0-30 arası olduğunda hidrofilik, 90-150 arası hidrofobik ve 150-180 arası süper hidrofobik yüzey kabul edilmektedir. Hidrofilik yüzeylerde su yüzeyi tamamen ıslatırken süper hidrofobik yüzeylerde ıslatma oranı çok düşüktür [32].



Şekil 2.18 : Karbon nanotüp kalplı yüzeyin temas açısı ölçümü.

3. DOĞAYI TAKLİT EDEN MALZEMELERİN ÜRETİMİ (BİYOMİMETRİ)

Biyomimetri, doğadan ilham alınarak önemli özelliklere sahip yapay malzemelerin geliştirilmesidir. Bu özellikler doğada bulunan nanometreden makrometre boyutlarına kadar çeşitli yapıların farklı maddelerle taklit edilmesiyle oluşturulur. Doğada önemli özelliklere sahip yapılardan bazıları: lotus bitkisinin yapraklarının kendi kendini temizleme özelliği, pirinç yapraklarının su tutmama özelliği ve gecko (yusufcuk) ayağında bulunan mikro yapılarla düz yüzeylere tutunma özelliği gibidir. Bu önemli özellikler doğadaki bu canlıların sahip oldukları mikro-nano boyutlardaki hiyerarşik yapılardan kaynaklanmaktadır. Şekil 3.1'de bu özellikleri oluşturan canlıları ve bu özellikleri gösteren mikro nano hiyerarşik yapılar görülmektedir.



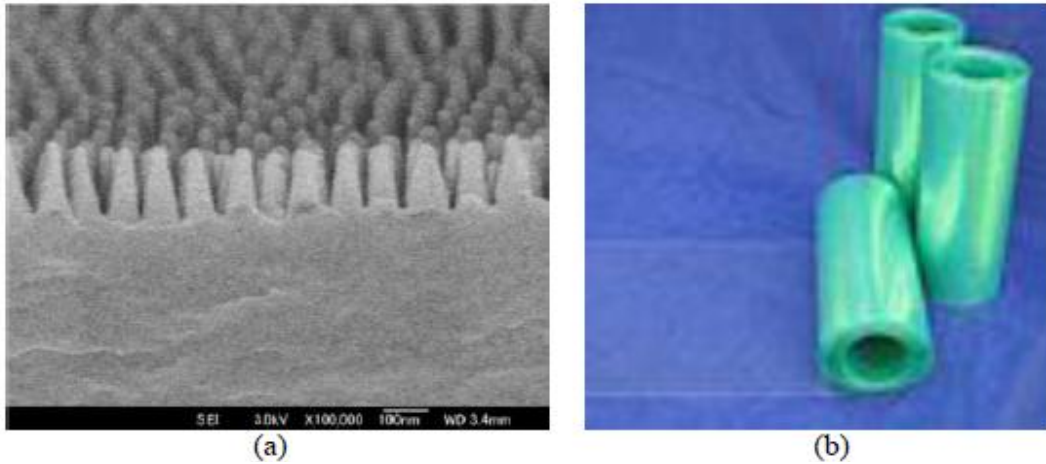
Şekil 3.1 : Doğadaki hiyerarşik yapılar ve özellikleri a) kir tutmayan yüzeyler b) mekanik özellikler c) yapısal renk d) optik özellikler.

Biyomimetik mikro-nano hiyerarşik yapıların çeşitli uygulamalarda kullanımı aşağıdaki gibidir.

3.1 Micro-Nano Yapıların Güneş Pillerinde Kullanımı

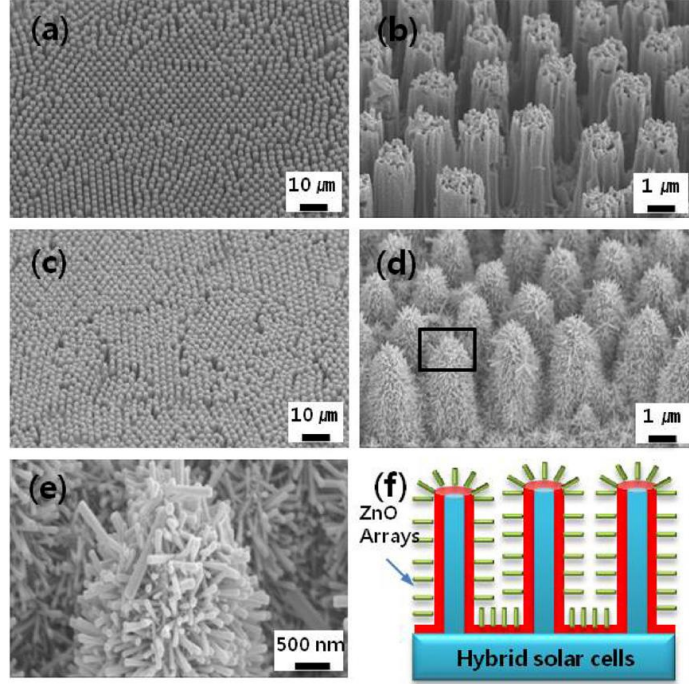
Fotovoltaik sistemlerde yer alan güneş pilleri güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Mevcut diğer enerji sistemleriyle yarışabilmesi için güneş pillerinin verimliliğın artırılması gerekmektedir. Güneş hücrelerini oluşturan ince filmlerin şekillendirilmesiyle yüzey alanı artırılarak ışığın daha fazla kırılıp yansımaların azaltılması pillerin verimliliğın arttırmaktadır. Pil verimliliğın artmasına yönelik çok sayıda bilimsel araştırma yapılmış olup birçok çalışmada yüzey alanını arttıran mikro-nano organik ya da inorganik yapılar sistemlere entegre edilmiştir [34,35,36]. Mikro-nano yapılar bulunan ince filmlerin üretim maliyetlerinin yüksek olması üretilen güneş hücrelerinin ticarileşmesini kısıtlarken üretimde daha basit ve ucuz sistemlerin kullanılabilmesi için yapılan çalışmalar devam etmektedir.

Yamada ve çalışma arkadaşları akrilik reçine (acrylic resin) kullanarak ürettikleri nanoyapılardan oluşan yansımayı engelleyen filmi güneş hücresinin üzerine kaplayarak hücre verimliliğın ölçmüşlerdir. Oluşturulan hücrenin yüzeyinin yansımadağeri azalırken hücre verimliliğın kaplama yapılmamış hücreye göre 1.05 kat oranında artış göstermiştir [37].



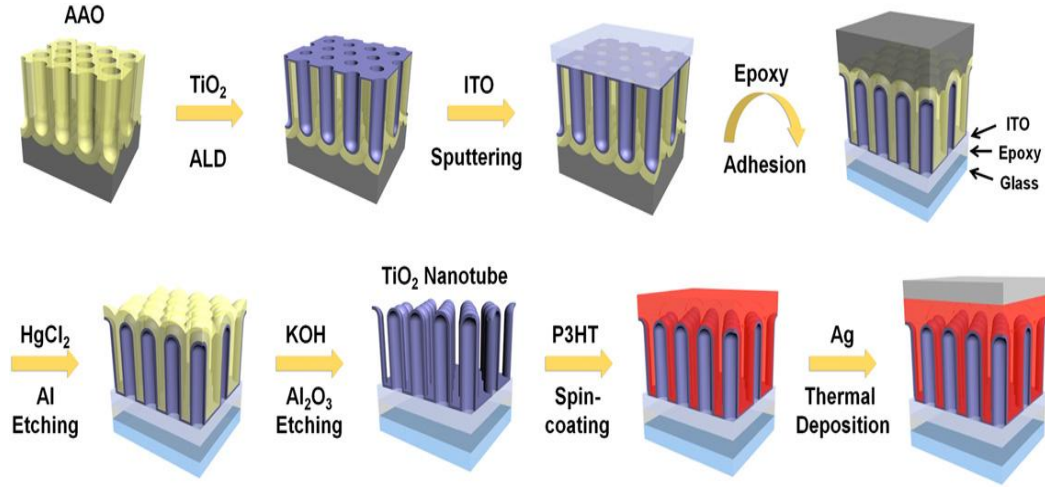
Şekil 3.2: (a) Oluşturulan nanoyapılı yansımayı azaltıcı filmin SEM görüntüsü (b) Oluşturulan yansımayı azaltıcı filmin görüntüsü

İnce film güneş hücreleri düşük maliyetleri ile geleceğin enerji teknolojilerini oluşturma yolundadır. Baek ve çalışma arkadaşları p-tipi silikonu aşındırarak nano çubuklar elde etmişler ve üzerine hidrotermal yöntemle n-tipi ZnO kaplamışlardır. Oluşturulan hibrit yapı geniş yüzey alanıyla ışın kırılmasını artırmış, yansımayı azaltmış ve böylelikle malzemenin ışığı absorplama oranını artırmıştır. Hücre verimliliği ise %5.9'dan 6.5'e yükseltilmiştir [38].

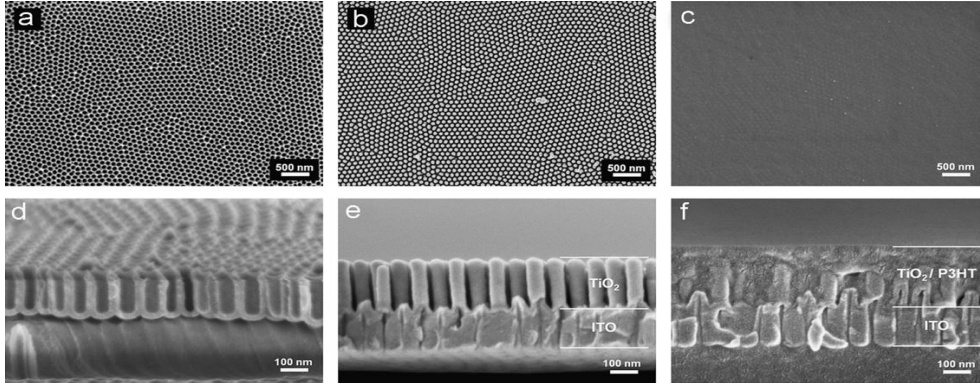


Şekil 3.3 : (a, b) ZnO kaplanmamış Si nano-çubuklar(c, d, e) ZnO kaplanmış Si nano-çubuklar (f) Hibrit hücrenin şematik gösterimi.

Lee ve çalışma arkadaşı oluşturdukları polimer/inorganik hibrit güneş hücresinde, anodik alüminyum oksit tabakasından TiO₂ nanotüpleri üretilmiş ve daha sonra dönele kaplama yöntemi ile P₃HT (poly(3-hexylthiophene)) yüzeye kaplanmıştır. Oluşturulan sistemde nanotüp yapıları içine giren P₃HT daha fazla yüzey alanı oluşturarak ışığın daha iyi absorplanmasını sağlamış ancak nanotüplerin boyutlarının yeterince kontrol edilememesi verimliliğin %0.50 seviyesinde kalmasına neden olmuştur [39].

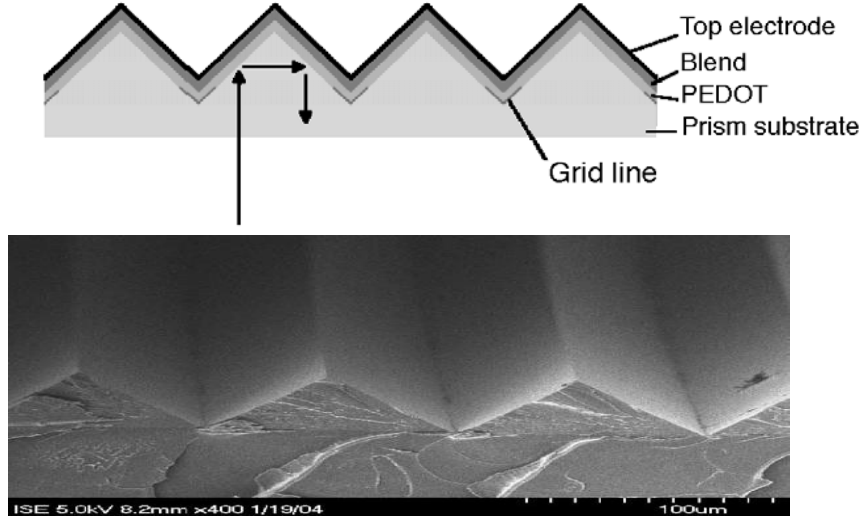


Şekil 3.4 : Hibrit güneş hücresi üretiminin şematik gösterimi.



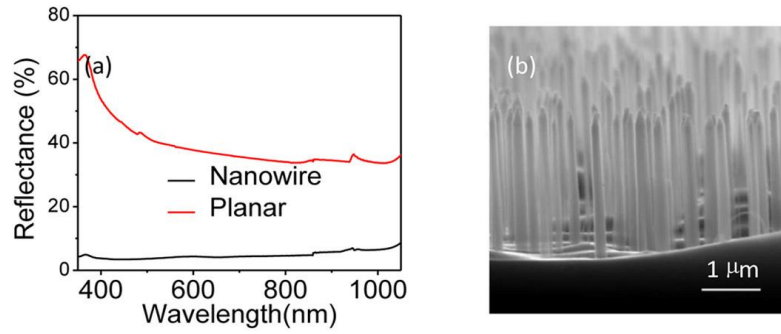
Şekil 3.5 : FESEM görüntüleri: AAO tabakası (a,d) TiO₂ nanotüpleri (b, e) P3HT kaplanmış TiO₂ nanotüpleri (c,d).

Niggemann ve çalışma arkadaşları standart bir organik güneş hücresini mikro-prizma halinde üretmişlerdir. Yaptıkları modelleme ile prizma yapılarının 120 mikrometre \pm 35 mikrometre aralıklarla olması gerektiğini hesaplamışlardır. Daha sonra hücrenin üretimine geçerek öncelikle polimer altlıkta prizmalar üretilmiş, sonra üzerine organik ince filmler dönel kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Son olarak ise elektrot kaplanmıştır. Elde edilen micro prizmalar ışığın absorplanması sağlarken keskin uçlardaki film kalınlığının yeterince kontrol edilememesi hücre veriminde iyileşme sağlamamıştır [40].

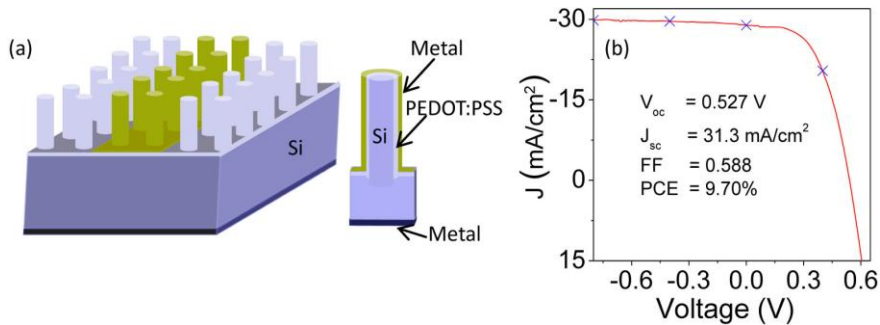


Şekil 3.6 : Mikro prizmaların şematik gösterimi ve SEM görüntüsü.

Sun, yaptığı çalışmada inorganik-organik hibrit bir sistem geliştirerek pilin verimliliğini artırmak istemiştir. Silikonu aşındırarak silikon nanoçubuklar üretmiş daha sonra üzerine dönel kaplama yöntemiyle PEDOT:PSS kaplamıştır. Oluşturulan pil yüzeyinde yansımaya oranı oldukça azaltılmıştır. Pilin verimliliği %9.70 gibi oldukça iyi bir değer ölçülmüştür [41].

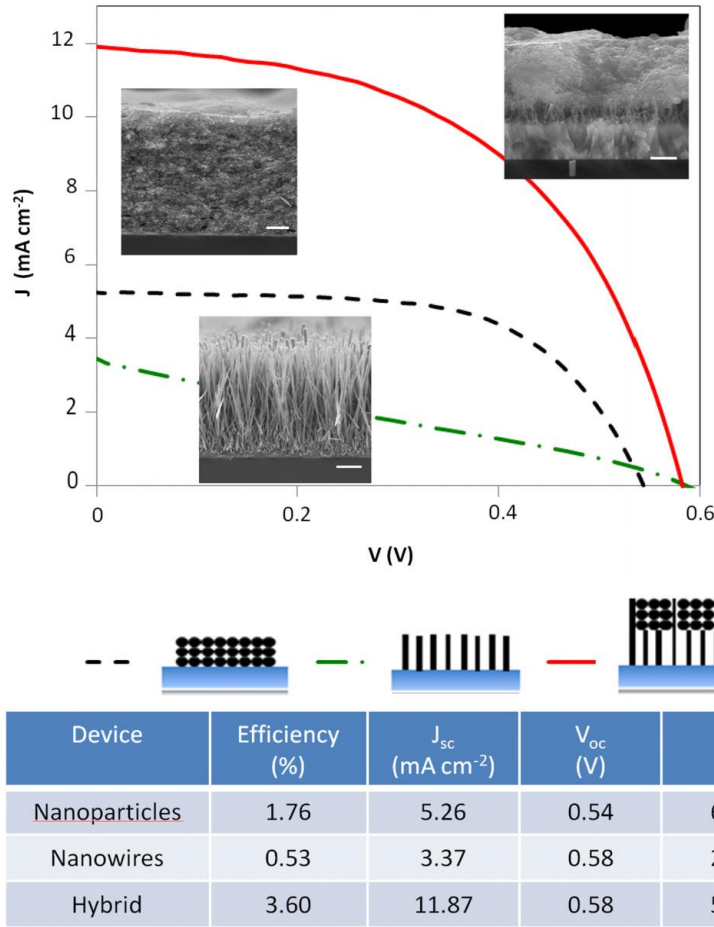


Şekil 3.7 : a) Yansımaya spektrumu b) Si nano çubukların SEM görüntüsü.



Şekil 3.8 : a) Oluşturulan yapının şematik gösterimi b) Akım-voltaj grafiği

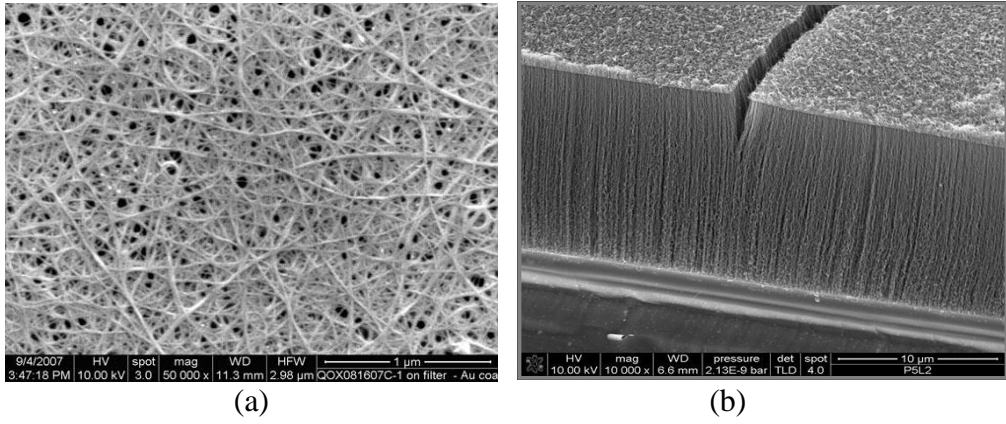
Kevin ve çalışma arkadaşları, ZnO nanopartikülleri ve nanoçubukları üretmiş daha sonra da üzerini dönele kaplama yöntemi ile polimer (PMMA-Poly(methyl methacrylate)) kaplanarak hibrit bir güneş pili oluşturmuşlardır. Bu üç düzenekten en iyi pil verimliliğini hibrit sistem vermiştir. Bu durumun, nanopartiküllerinin yüzey alanını artırması ve nanoçubukların ışığı kırma kapasitesinin fazla olmasının oluşturduğu etki ile hibrit sistemde foton absorpsiyonunun artmasının sonucu olduğu vurgulanmıştır [42].



Şekil 3.9 : ZnO nanoyapılarını SEM görüntüleri ve Akım-voltaj grafikleri.

4. KİMYASAL BUHAR BİRİKİMİ YÖNTEMİ İLE DİKEY KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ

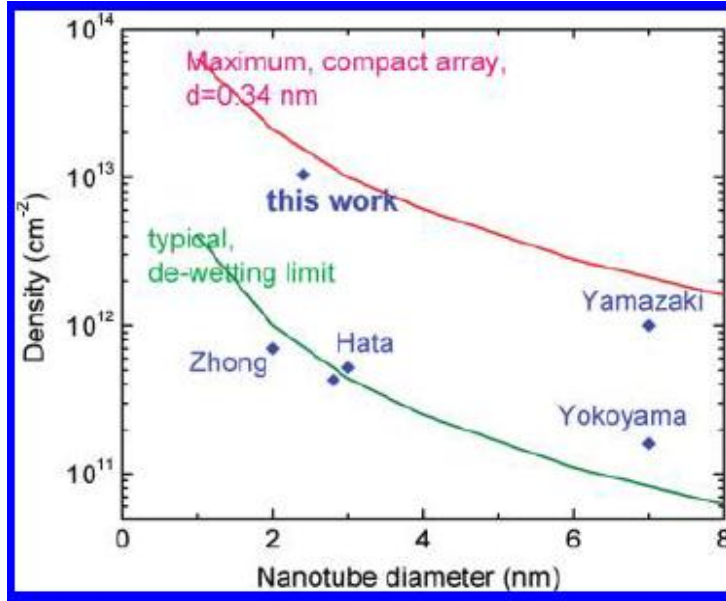
Karbon nanotüpler yığın halde üretildiklerinde herhangi bir yüzeye bağlı olmadan dağınık halde bulunmaktadır. Bu toz haldeki karbon nanotüpler ince film haline getirilerek uygulamalarda kullanılabilir. Ancak karbon nanotüplerin yapıda düzensiz oluşları aralarındaki bağlantının kopmasına ve özellikle elektriksel iletkenlikte önemli bir düşüşe sebep olmaktadır. Ayrıca yapıda homojenliğin sağlanması da ayrı bir sorundur, bu nedenle KNT'lerin karakteristik özelliklerinin kontrolü zorlaşmaktadır. Ancak karbon nanotüpler düzgün ve sıralı bir yapıyla yüzeye dik büyütüldüğünde karbon nanotüp filminin kontrolü mümkün olabilmektedir.



Şekil 4.1 : a) Yığın karbon nanotüplerden oluşturulmuş ince filmin SEM görüntüsü
b) Yüzey üzerinde büyütülmüş DKNT'lerin SEM görünütüsü [43, 44].

Dikey karbon nanotüplerin oluşturduğu ince film tabakasının yoğunluğu özellikle elektronik uygulamaları için önemlidir. DKNT'lerin seri direncinin bakırdan daha düşük olması için film yoğunluğunun $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ olması gerekmektedir. Ancak TDKNT için en yüksek yoğunluk $7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ olarak elde edilmiştir. Bu nedenle birçok çalışmada üretim parametreleri incelenip daha yoğun karbon nanotüpler

üretmek elde edilen filmlerin elektriksel, termal ve mekanik özelliklerinde iyileştirmeler yapılmıştır [45].



Şekil 4.2 : Maksimum ve tipik KNT yoğunluklarının KNT çaplarına göre karşılaştırılması (yapılan çalışmalar işaretlenmiştir).

Dikey karbon nanotüplerin üretiminde kullanılan yöntemler ark boşalımı, laser aşındırma ve kimyasal buhar birikimidir [46]. Kimyasal buhar birikimi (CVD) yöntemi, dikey karbon nanotüp sentezinde ticari olarak en çok kullanılan, maliyeti düşük ve verimi yüksek bir yöntemdir. Uygun koşullarda, daha kontrollü büyüme ile nanotüp sentezinin mümkün olması diğer yöntemlere göre önemli bir avantaj sağlamaktadır [47, 48,49].

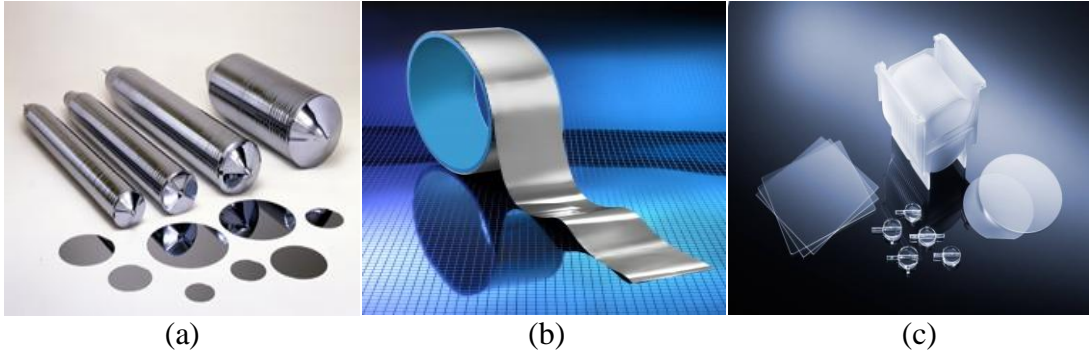
CVD yönteminde geçiş metali ya da bu metallerin bir bileşiği katalizör olarak kullanılmaktadır. Söz konusu katalizör, bir destek malzemesi (substrat) üzerine uygulanmaktadır. Katalizör tanecikleri, DKNT'lerin üzerinde büyümesini sağlayıp ve reaksiyonu hızlandırmada görev almaktadırlar [50]. Karbon kaynağı CVD fırını içine yerleştirilen kuvarz tüp içinde dekompoze olarak katalizör üzerinde karbon nanotüp büyümesini sağlamaktadır.

4.1 Dikey Karbon Nanotüp Üretimini Etkileyen Parametreler

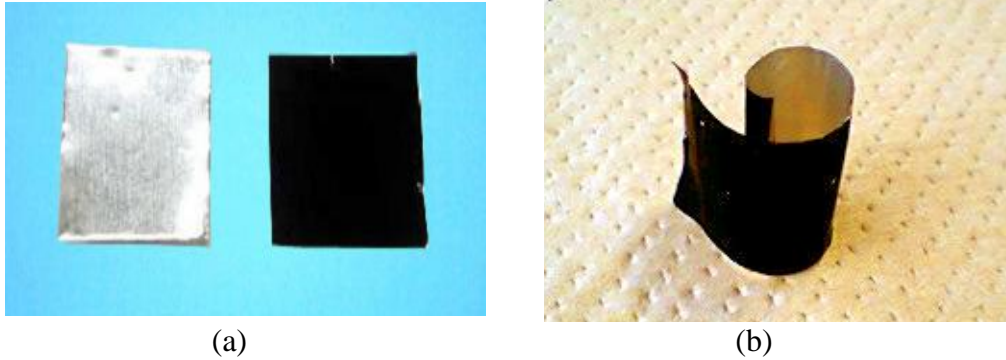
CVD yöntemiyle DKNT üretimini etkileyen parametreler aşağıda verilmiştir.

4.1.1 Destek malzemesi

Dikey karbon nanotüp üretiminde destek malzemesi olarak yüksek sıcaklığa dayanabilen diğer maddelerle etkileşmeyen inert malzemeler kullanılır. En yaygın kullanılanlar silikon, çelik ve kuartz gibi altlıklardır (Şekil 4.3). Genel olarak esnek olmayan bu altlıkların yanısıra folyo şeklinde esnek altlıklar da kullanılabilir [51, 52].



Şekil 4.3 : Çeşitli altlıklar a) silikon altlıklar b) esnek çelik folyo c) kuartz altlıklar [53, 54, 55].



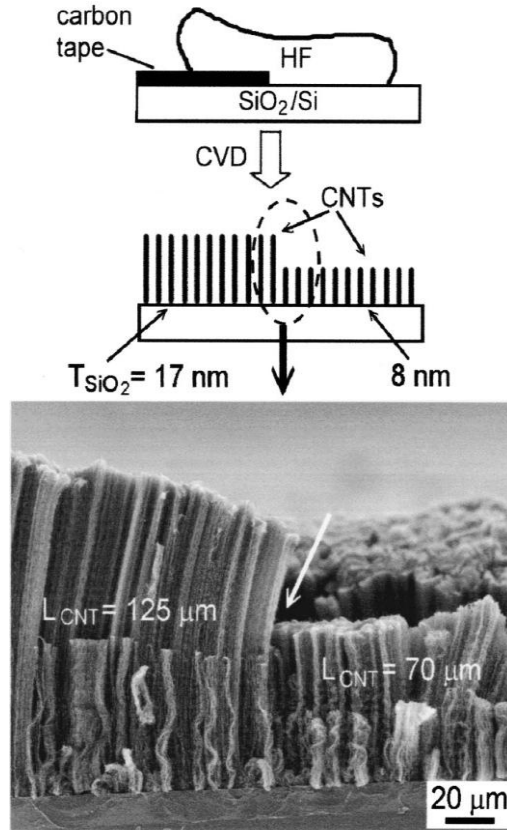
Şekil 4.4 : a) Alüminyum folyo boş ve DKNT kaplanmış hali b) karbon nanotüp kaplı folyonun genel görünümü [56].

Altık seçiminde en etkili parametre altık-katalizör ilişkisidir. Burada oluşan reaksiyonlar sonucu katalizör kaybı yaşanabilmektedir.

4.1.2 Ara tabaka

Kullanılan altlık ve katalizör arasındaki etkileşim karbon nanotüp üretimine etki eden bir parametredir. Bu nedenle altlık ve katalizör arasında SiO_2 , alüminyum ve titanyum nitrit (TiN) ara tabakaları kullanılabilir. Örneğin, silikon altlık kullanıldığında katalizör silikon içine difüze olmakta ve yüksek sıcaklıklarda bileşik oluşturmaktadır. Jung ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, 800°C 'de ksilen ve ferrosen kullanılan sistemde silikon oksitlenerek SiO_2 oluşturulmuştur. Bazı bölgeleri aşındırılarak oksit tabakası kaldırılmıştır. Deney yapıldıktan sonra SiO_2 bulunan bölgelerde DKNT'ler büyümüş ancak sadece silikon olan bölgelerde üretim gerçekleşmemiştir. Yapılan analizler sonucu, ferrosenden gelen Fe katalizörünün yüksek sıcaklıkta silikonla etkileşime girip katalitik aktivitesi olmayan demir silisit FeSi_2 ve demir silikat (Fe_2SiO_4) bileşiklerini oluşturduğu ve bu nedenle karbon nanotüplerin büyümediği belirtilmiştir. SiO_2 kaplı bölgede ise katalizörle silikon arasındaki etkileşim engellenmiş ve demir kararlı halde kalabildiği için yüksek verimlilikte karbon nanotüpler üretilmiştir [57].

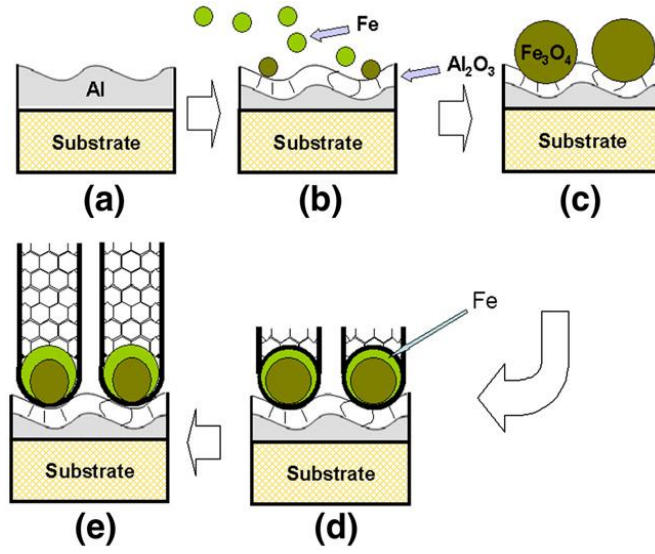
Silikon yüzeyinde oluşturulan SiO_2 tabakası katalizörün silikon içerisine difüze olmasını ve katalizör kaybı yaşanmasını engellemektedir. Bu açıdan oksit tabakasının kalınlığı da önemlidir. Cao ve arkadaşlarının bu etkiyi anlamak için yaptıkları çalışmada, 700°C - 850°C arası sıcaklıklarda oksitledikleri silikon parçalarıyla farklı kalınlıklarda SiO_2 tabakaları elde etmişler ve bu altlıklarla dikey karbon nanotüp üretmişlerdir. Karbon nanotüplerin üretimi için oksit tabakası kalınlığının (T_{SiO_2}) en az 6 nm olması gerektiği, $6 \text{ nm} < T_{\text{SiO}_2} < 24 \text{ nm}$ arası KNT'lerin boylarının kalınlık arttıkça arttığı ve $50 \text{ nm} < T_{\text{SiO}_2}$ durumunda boyların sabit kaldığı belirtilmiştir. Gerekçe olarak 6 nm kalınlığındaki oksit tabakasının katalizörle silikon arasındaki etkileşime engel olamadığı ancak kalınlık arttıkça etkinin azaldığı ve 50 nm'ye gelindiğinde tabakanın tamamen etkileşime engel olduğu vurgulanmıştır [58].



Şekil 4.5 : Farklı iki oksit kalınlığına sahip silikon altlığın üretim şeması ve sırasıyla 125 ve 70 μm uzunluğunda KNT üretilen iki ayrı tabakanın SEM görüntüsü (ok ile oksit tabakası kalınlıklarının değiştiği bölge gösterilmektedir).

Bunun dışında silikon ya da bir başka altlığın üzerine ince alüminyum tabakası kaplamak da altlık ile katalizör arasındaki etkileşimi azaltmaktadır. Alüminyum (Al), reaksiyon sırasında Al₂O₃ yapısına dönüşmekte ve gözenekli bir yapıya sahip olan, yüzey alanı geniş bu yapı katalizör parçalarının birleşip inaktif olmalarını engellemektedir. Youngs denklemine göre Fe katalizörü yüzey enerjisini minimize etmek için metal formundan oksit formuna dönüşmektedir. Şekilde görüldüğü gibi Fe katalizörü demir oksite dönüştüğünde oluşan parçacığın kabuk kısmında metalik Fe ve iç kısımda demir oksit bulunmaktadır. Dış kısımdaki metalik Fe bölümünden karbon difüze olarak karbon nanotüp oluşumunu başlatırken iç kısımdaki demir oksit parçacığı altlığa bağlamakta ve karbon nanotüplerin düzgün bir şekilde büyümesini sağlamaktadır. Ayrıca Al tabakası altlık ile katalizör arasındaki elektron transferini sağlayarak demir oksitin demire indirgenme reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Fe-Al

alaşımı oluşturularak yüzey ve altyüzey alanlarına katalitik aktivitenin yayılması karbon nanotüp üretimine büyük etki etmiştir [59].



Şekil 4.6 : Al ara tabakasının karbon nanotüp büyüme mekanizmasına etkisinin şematik gösterimi [60].

4.1.3 Katalizör

Karbon nanotüp üretiminde; kobalt, demir, platin, bakır, nikel ve bu metallerin çeşitli oranlardaki karışımları ya da oksitleri katalizör malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Katalizör taneciklerinin çapı karbon nanotüplerin çaplarıyla doğru orantılıdır [61, 62, 63].

Katalizörlerin verimlilikleri karbon kaynağına göre değişmektedir. Fe katalizörü asetilen, etilen gibi karbon kaynakları kullanılan katalitik kimyasal buhar birikimi (CCVD) yönteminde yüksek verimlilik göstermekte iken etanol, metanol, gibi alkol kullanılan alkol katalitik kimyasal buhar biriktirme (ACCVD) yönteminde verimliliği düşüktür. Co katalizörü ise tam aksine CCVD sisteminde düşük verimlilik gösterirken ACCVD sisteminde yüksek verimlilik göstermektedir [64, 65, 66].

Katalizörü yüzeye uygulayıp oksitledikten sonra tekrar katalizör uygulayıp oksitleme işlemi yaptığımızda yüksek yoğunlukta ($1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) dikey karbon nanotüplerin elde edildiği görülmüştür. Oksitleme işleminin sayısı arttıkça karbon nanotüplerin çapları küçülmüştür [67].

Kullanılan altlık iletken olduğunda, yalıtkan altlıklara göre yoğunluğu daha düşük KNT'lerin üretilmesine sebep olmaktadır. Bunun sebebi; ilk olarak metal altlıkların

yüksek yüzey enerjileri katalizatör filmi ve nanoparçacık oluşumunu engellemektedir. İkinci olarak metal katalizörün iletken altlığın içine difüze olması ve son olarak ise büyüme sırasında sinterlenen metal katalizörün metal altlık üzerinden kolayca kalkmasıdır. İnce Mo tabakasının altlık üzerine uygulandığında, katalizörün oluşturduğu bu sorunları ortadan kaldırdığı görülmüştür [68]. Kobalt katalizörü ise demire göre daha düşük sıcaklıklarda indirgenmektedir.

4.1.4 Karbon kaynağı

Karbon nanotüp üretimine karbon kaynağının etkisi konusunda birçok çalışma yapılmıştır [69, 70, 71, 72, 73].

Çeşitli uygulamalarda karbon nanotüplerin düşük sıcaklıklarda sentezlenmesi beklenmektedir. Ancak, birçok hidrokarbonun ayrışma sıcaklığı 500°C'den yüksektir. Bu yüksek sıcaklıklar, metal katalizörlerin alaşımlarını ve metal alt tabakalarını oluşturarak KNT üretimini engellemektedir [74]. Genel olarak kullanılan karbon kaynakları; metan, etilen, asetilen, benzen, ksilen, karbon monoksit, etanol, aseton'dur.

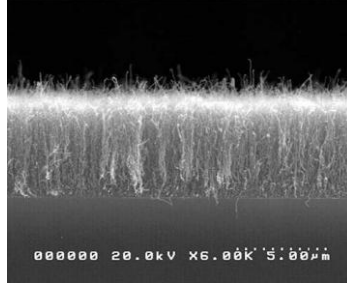
Asetilen hidrokarbon gazları içinde en verimli karbon kaynaklarından biridir [75]. Dikey karbon nanotüplerin verimli üretimini sağlayan etanol da çalışmalarda sıklıkla kullanılmıştır.

4.1.5 Reaksiyon Süresi

Genel olarak uzun tutulan reaksiyon süreleri, katalizörün aktivitesini kaybetmesine neden olduğu için karbon nanotüp üretimini olumsuz etkilemektedir. Uzun reaksiyon sırasında oluşan amorf karbon, yüzeyi ve katalizörü kaplayarak üretimi durdurmaktadır. Karbon kaynağının akış hızında üretimde önemli bir parametredir. Düşük akış oranı, yeterli yoğunlukta karbon nanotüp oluşumunu sağlayamazken; çok yüksek akış oranı, düzgün ve dik karbon nanotüplerin oluşumunu engellemiştir [76].

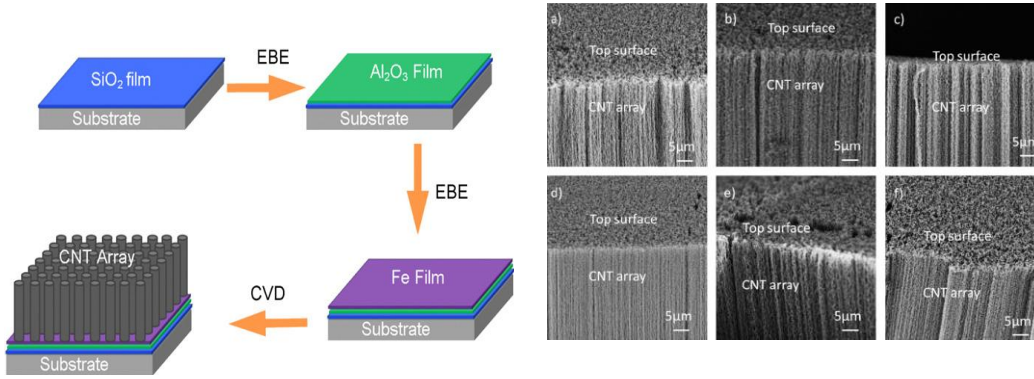
4.2 Dikey Karbon Nanotüp Üretimi İle İlgili Literatür Çalışmaları

Fe-Ni-Co alaşım katalizörleri e-beam buharlaştırma yöntemi ile TCO cam üzerine kaplanıp 550°C derecede asetilen kullanılan katalitik kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile 5 mikrometre uzunluğunda dikey karbon nanotüpler üretilmiştir [77].



Şekil 4.7 : Üretilen dikey karbon nanotüplerin SEM görüntüsü.

Luo ve çalışma arkadaşları, etilen kullanılan kimyasal buhar biriktirme tekniği ile 750°C derecede oksitlenmiş silikon altlığı (1 μm SiO_2/Si) e-beam buharlaştırma yöntemi ile önce Al_2O_3 tabakasının kaplanması daha sonra demir katalizörü yüklenmesiyle oluşturulan sistemde karbon nanotüp üretmişlerdir [78].

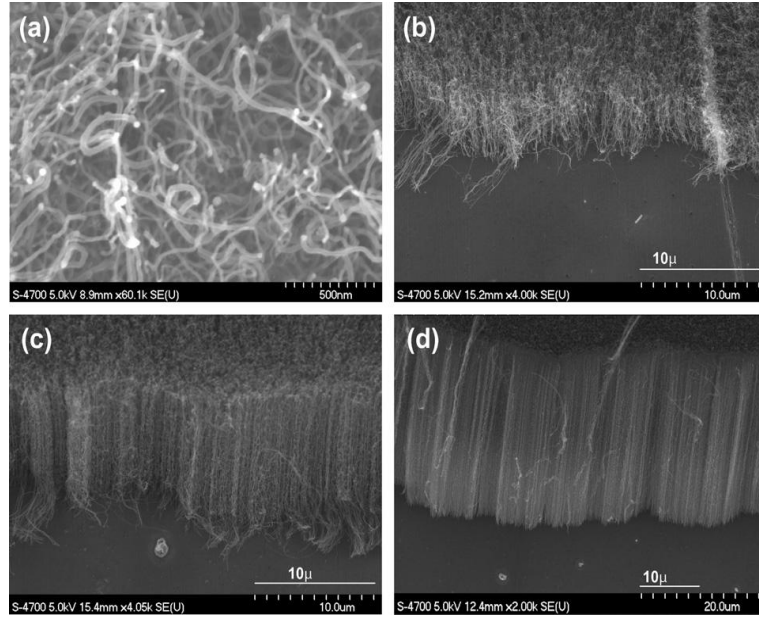


Şekil 4.8 : KNT reaksiyon süreleri a) 5 dk, b) 12 dk, c) 24 dk, d) 40 dk, e) 90 dk, f) 120 dk.

Karbon nanotüplerin raman spektrumları incelendiğinde, reaksiyon süresi artmasına rağmen $I(d)/I(g)$ değerlerinin sabit kaldığı anlaşılmıştır. Demir katalizörünün üretimdeki rolünü incelemek için hidrokarbon gazını sisteme beslemeden önce, katalizör 750°C sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiş ve yüzeyde demir nanopartiküllerin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, karbon nanotüp üretilmiş yüzeyden karbon nanotüp tabakası kaldırılmış ve tekrar KNT üretimi sırasında düşük reaksiyon sürelerinde

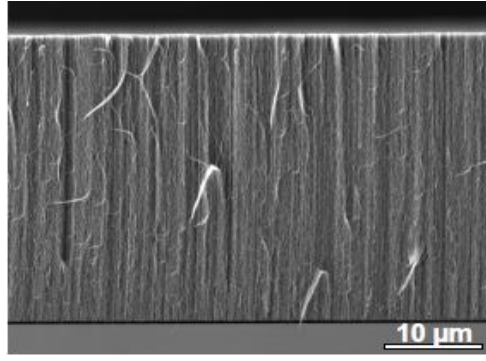
demir nanopartikülleri gözlemlenirken 40 dakikadan daha uzun reaksiyon sürelerinde demir nanopartiküllerin karbon nanotüplerin uçlarına bağlanmadığı görülmüştür. Ancak bütün sürelerde demirin birleşip aglomare olmadığı ve sabit kaldığı tespit edilmiştir.

Anwar ve çalışma arkadaşları tarafından karbon nanotüp üretimi için üç farklı yöntem gerçekleştirilmiştir. İlk olarak amonyak-etilen gazı karışımı ile 720°C'de ikinci olarak etilen hidrojen ve su buharı karışımı ile 750°C'de, üçüncü olarak metanol ile 580°C'de KNT üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca değişik altlıkların bu sistemlerdeki verimleri incelenmiştir. FTO camın üzerinde dikey üretimin bu üç yöntem için uygun olmadığı vurgulanmıştır. Alüminyum altlık üzerine ince Cr tabakası ve Fe:Ni:Co karışımı katalizörler e-beam buharlaştırma yöntemi ile uygulanarak üçüncü deney koşulları kullanılmıştır ve karbon nanotüpler dağınık halde üretilmiştir. Çelik üzerine kaplanan demir nanopartikülleri ile su buharı destekli etilen kullanılarak oluşturulan sistemde dikey karbon nanotüpler elde edilmiştir [79].



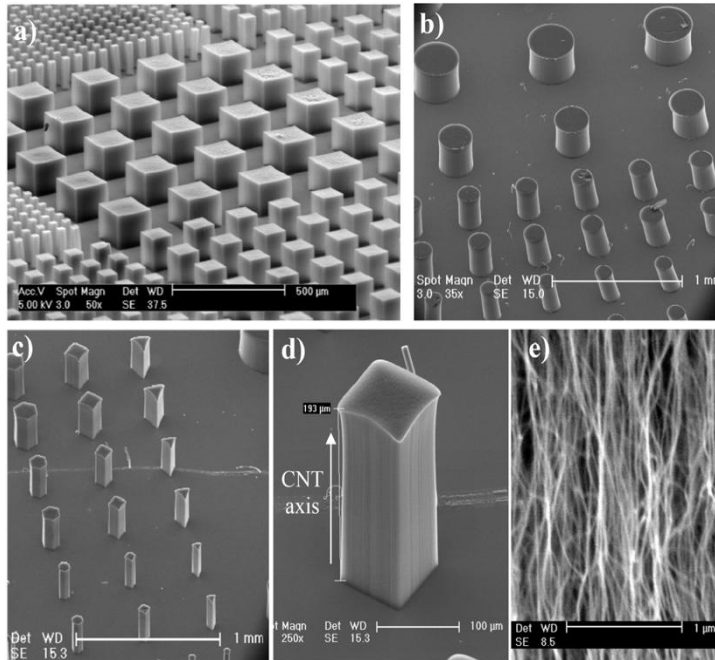
Şekil 4.9 : Üretilen KNT'ler a) MeOH, Al/Cr/Fe-Ni-Co alaşımı b-d) su buharı +etilençelik/Al₂O₃/Fe deney süresi sırasıyla 10 s, 20 s, ve 40 s.

Kuartz altlık üzerine Co-Mo asetat solüsyonları daldırma yöntemiyle kaplanmış ACCVD sisteminde hidrokarbon kaynağı olarak etanol kullanılmıştır. Sıcaklık olarak 750-825°C, reaksiyon süreleri olarak ise 10-20 dk seçilmiş ve 32 µm uzunluğunda DKNT'ler büyütülmüştür [80].

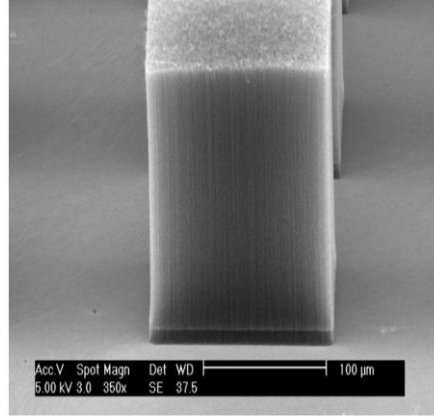


Şekil 4.10 : Dikey karbon nanotüplerin SEM görüntüsü.

Garcia ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen dikey karbon nanotüp üretiminde silikon altlık üzerine e-beam buharlaştırma yöntemi ile önce Al_2O_3 tabakası daha sonra demir katalizörü kaplanmıştır. Katalizör tabakası aşındırılarak 750 C sıcaklıkta etilen gazı ile dikey karbon nanotüpler üretilmiştir. Karbon nanotüpler, 30-600 μm arası genişlikte ve 100 μm -1.5 mm arası uzunlukta dırlar. Katalizör değişik şekillerde (altıgen, kare ve üçgen gibi) (Şekil 4.11 ve 4.12) sıralı olarak yüzeye yayılmış ve üzerinde karbon nanotüpler büyütülmüştür [81].

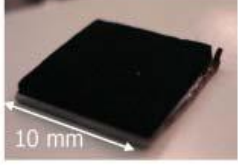
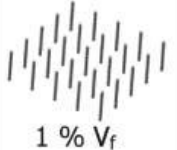
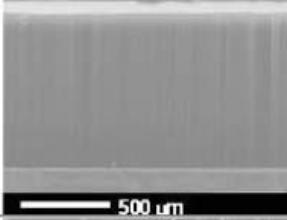
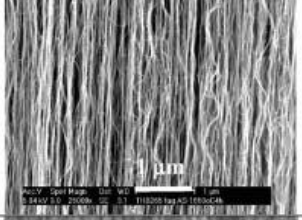
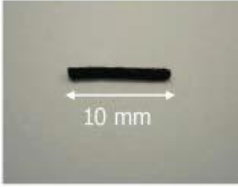
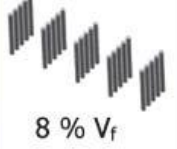
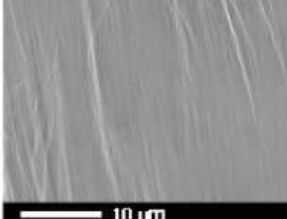
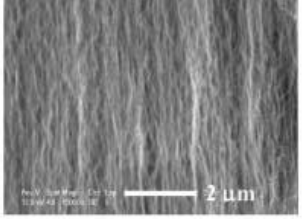
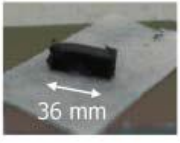

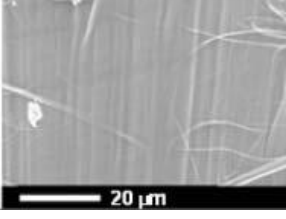
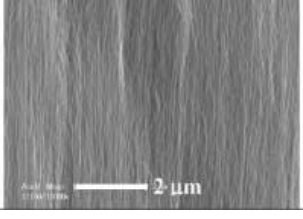


Şekil 4.11 : SEM görüntüleri (a) silikon aşındırılarak yapılan kare şeklindeki DKNT sütunları (b) silindirik şeklindeki DKNT sütunları (c) altıgen, kare ve üçgen DKNT sütunları (d) bir kare DKNT sütunu (e) karbon nanotüplerin yakın gösterimi.



Şekil 4.12 : Bir DKNT sütununun yakından gösterimi.

Wardle ve çalışma arkadaşları, silikon altlık üzerine e-beam buharlaştırma yöntemi ile demir kaplayarak etilen kullanılan kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile dikey karbon nanotüpler üretmişlerdir [82].

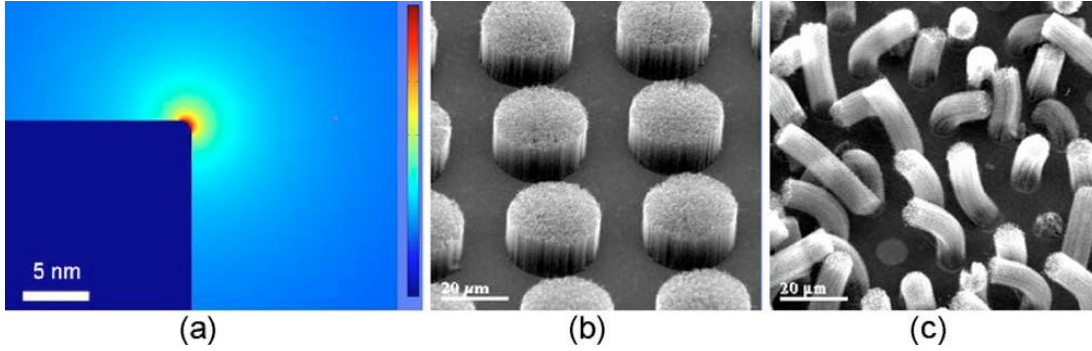
Optical Photo	Illustration	SEM Image	SEM Image (magnified)
	 1 % V_f		
	 8 % V_f		
	 20 % V_f		

Şekil 4.13 : Mekanik olarak yoğunlaştırılan 1mm DKNT filminin hacimsel oranları %1 (üretildiği şekilde), %8 (uniaxially yoğunlaştırma) ve %20 (biaxiall yoğunlaştırma).

4.3 Dikey Karbon Nanotüplerin Çeşitli Uygulamalarda Kullanımı

4.3.1 Alan yayıcı olarak kullanımı

Jeremy ve çalışma arkadaşları, silikon altlık kullandıkları sistemde alüminyum üzerine demir katalizörü kaplamışlardır. Kapladıkları metal katalizörünü şekillendirerek adacıklar elde etmişlerdir. CVD sisteminde ürettikleri DKNT'ler 10 μm uzunluğundadır. Oluşturulan yapının alan yayıcı etkisi incelenmiştir [83].



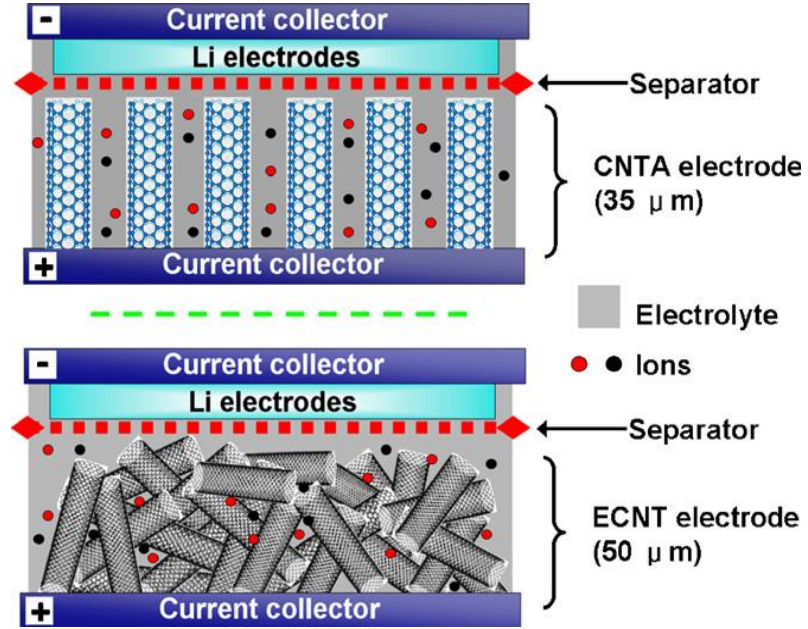
Şekil 4.14 : a) DKNT yapılarının oluşturduğu elektostatik alan b) DKNT adacıkları c) 20 mikrometre uzunluğundaki DKNT'lerin SEM görüntüsü.

4.3.2 Lityum iyon bataryalarda kullanımı

Karbon nanotüpler yüksek iletkenlikleri, düşük yoğunlukları ve sağlam yapıları nedeniyle lityum iyon bataryalarda anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Karbon nanotüpler grafitte göre daha yüksek kapasite göstermektedir. Ancak karbon nanotüplerin çapları, uzunlukları, safsızlığı ve elektriksel özellikleri bu uygulama için önemlidir. ÇDKNT'ler buldukları çoklu grafen tabakalarıyla lityum iyonun değişimi için yeterli alana sahiptir. Dikey karbon nanotüplerin oluşturduğu büyük yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik enerji ve güç yoğunluğu, yüksek oluşum hızı, yüksek şarj-deşarj döngüsü ve güvenilirliği ile diğer karbon içeren bataryalara göre daha fazla avantaja sahiptir. Karbon nanotüpler lityumun depolanmasını etkin bir şekilde sağlamaktadır. Lityumun karbon nanotüp yapısına giriş çıkışlarının hızlı olması onları anot malzemesi olarak kullanımı için uygun bir malzeme yapmaktadır [84].

Zhang ve arkadaşları 800°C sıcaklıkta kimyasal buhar birikimi yöntemiyle ürettikleri dikey karbon nanotüpleri lityum iyon bataryalarda anot malzemesi olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri ölçüm sonuçlarına göre, geniş yüzey alanının

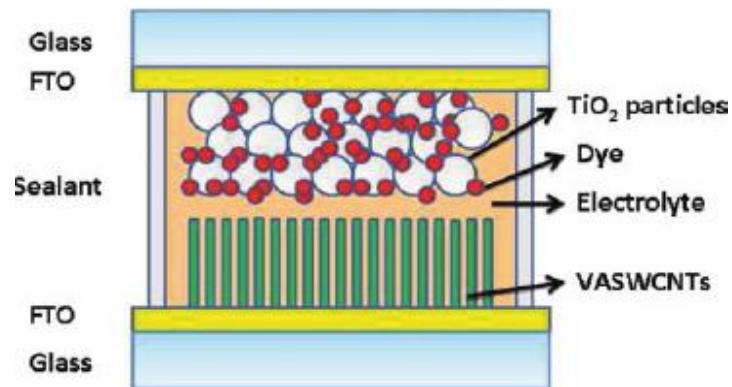
avantajıyla dikey karbon nanotüplerin yığın haldeki karbon nanotüplere göre daha yüksek kapasite (373mAhg^{-1}) ve deşarj sayısına sahip olduğu görülmüştür. $10\ \mu\text{m}$ uzunluğundan daha kısa olan karbon nanotüplerin daha yüksek kapasiteye sahip olduğu ve KNT'lerin uzunluğu arttıkça kapasitenin düştüğü belirtilmiştir [85].



Şekil 4.15 : Dikey ve dağınık haldeki karbon nanotüplerle oluşturulan pillerin şematik gösterimi.

4.3.3 Güneş pillerinde kullanımı

Dong ve çalışma arkadaşları, Fe/Al₂O₃/Si sisteminde 750°C sıcaklıkta CVD yöntemiyle 34 μm uzunluğunda dikey karbon nanotüpler üretmişlerdir. Dikey karbon nanotüpler kullanılarak elde edilen güneş pilinin verimliği % 5.5 ölçülmüştür [86].



Şekil 4.16 : DKNT kullanılarak elde edilen güneş hücresinin şematik gösterimi.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Numue Hazırlama

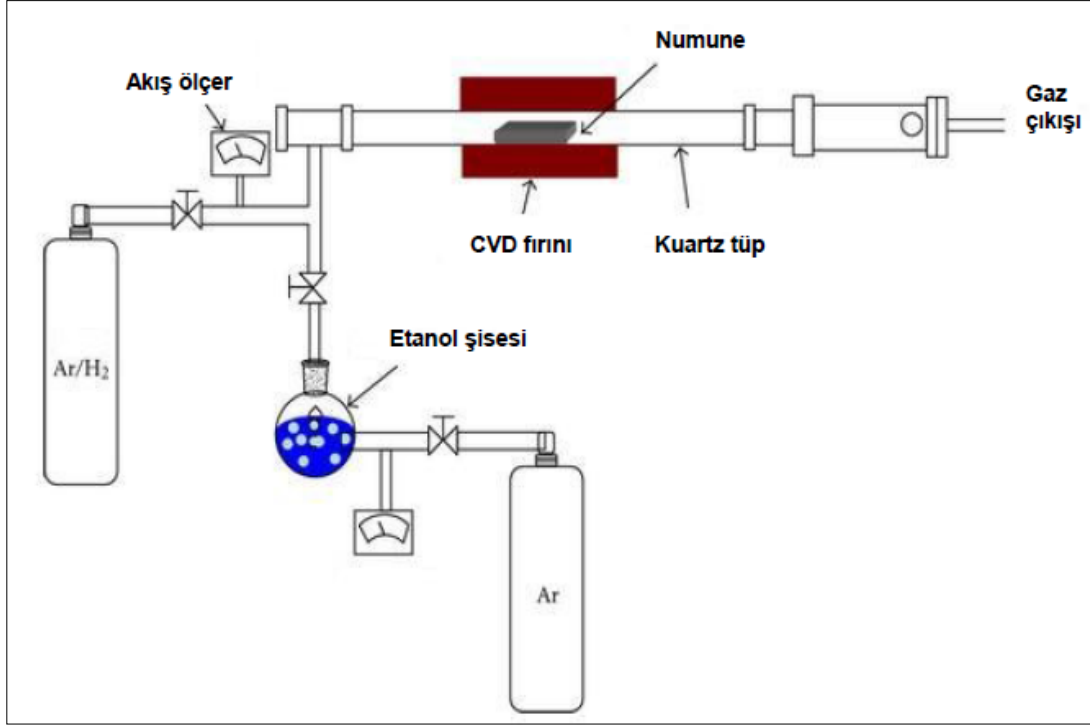
Silikon altlık 1x1cm boyutlarında kesilerek 900°C sıcaklıkta 30 dk oksitlenmiştir. Yüzeyde oluşturulan yaklaşık 20 nm kalınlığındaki SiO₂ tabakası, katalizörün silikon yüzeyinde iyi yayılmasını sağlamaktadır. Oksidasyon işleminden sonra numuneler etanol içerisinde 30 dk ultrasonik banyoda karıştırılmış ve daha sonra asetonla temizlenmiştir. Oda sıcaklığında kurutulan numunelere katalizör uygulama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Katalizör olarak; demir nitrat (Fe(NO₃)₃.9H₂O), kobalt nitrat (Co(NO₃)₂.6H₂O) ve alüminyum nitrat Al(NO₃)₃.9H₂O çözeltileri 5 mM konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Mikropipet yardımıyla katalizörler silikon yüzeyine damlatılarak yayılmıştır. Numuneler çözücünün buharlaşması için bir süre ısıtıcı üzerinde bekletilmiştir.

5.2 Karbon Nanotüp Üretimi

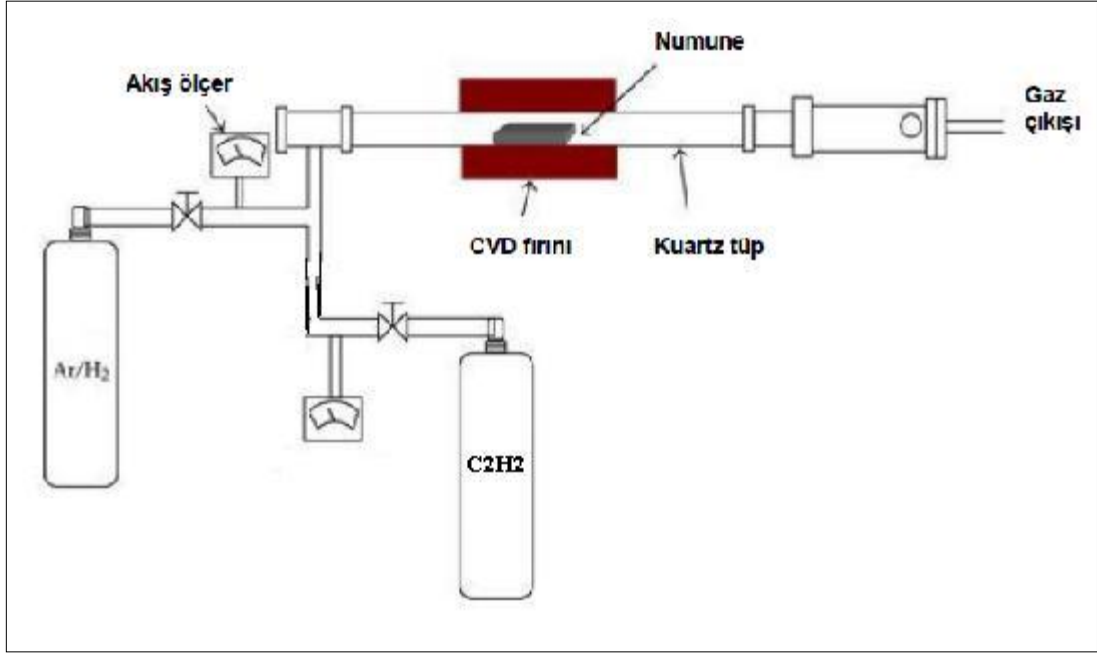
Sistem; 1100°C sıcaklıklara kadar çalışabilen ‘Protherm’ marka fırın, içine numunenin yerleştirildiği kuartz bir reaktörden oluşmaktadır. Taşıyıcı ve inert gaz olarak argon, KNT üretiminde, ACCVD yöntemi için karbon kaynağı olarak etanol, içinden argon gazı geçirilerek gaz fazda reaktöre beslenmiştir. CCVD yönteminde ise hidrokarbon gazı olarak asetilen kullanılmıştır.

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



Şekil 5.1 : ACCVD sisteminin şematik gösterimi.

Dikey çok duvarlı KNT üretmek için numunenin yerleştirildiği reaktörün fırın sıcaklığı 625°C sıcaklığa set edilmiş ve sisteme 90 ml/dk akış hızında argon beslenmiştir. İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında, hidrojen gazı akış hızı 15 ml/dk olarak ayarlanmış ve 15 dakika süresince katalizör indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. ACCVD yönteminde; 150 ml etanol içerisinde argon geçirilmiş olup CCVD yönteminde ise 53 ml/dk akış hızındaki asetilen reaktöre beslenmiştir. Karbon nanotüp oluşumu için gerekli süre daha önceki çalışmalar da göz önünde bulundurularak yarım saat olarak belirlenmiştir. KNT üretimi sonunda hidrokarbon akışı kesilmiş ve numune 200°C sıcaklığa argon gazı ortamında soğutulmuştur.



Şekil 5.2 : CCVD sisteminin şematik gösterimi.

5.3 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

Numunelerin Raman spektroskopisindeki analizleri, Horiba Jobin marka YVON HR 800UV model cihazda gerçekleştirilmiştir. 632.88 nm He-Ne lazer ışını kullanılmıştır. Numunelerin oda sıcaklığında ve ön hazırlama işlemine tabi tutulmaksızın Raman spektrumları elde edilmiştir. SEM-EDS görüntüleri A Carl-Zeiss EVO 40 XVP ile alınmıştır. Temas açısı ölçümleri, OCA 15 EC DataPhysics cihazında yapılarak Laplace-Young yöntemiyle hesaplanmıştır.

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

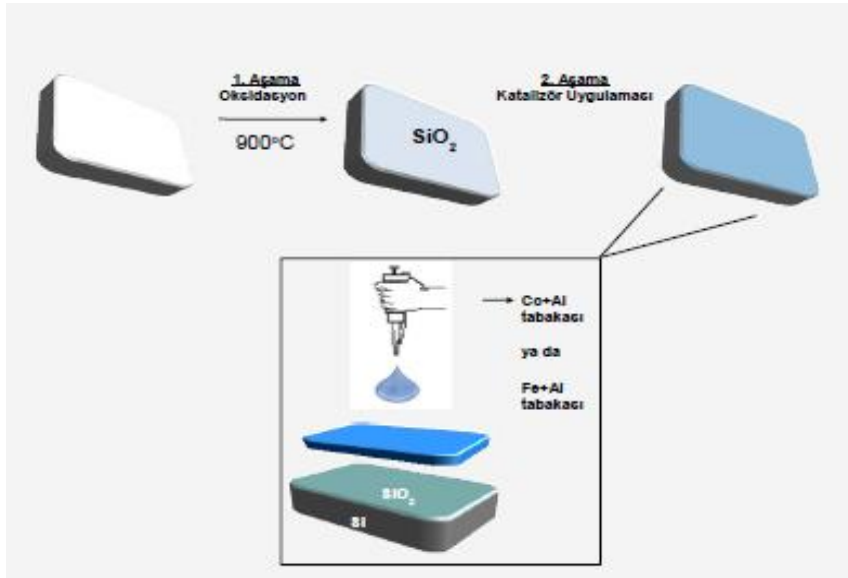
Tez çalışmasının amacı, farklı hidrokarbon kaynağı kullanarak dikey karbon nanotüp üretimi gerçekleştirmek ve üretilen KNT filmlerinin çeşitli uygulamalar için yüzey özelliklerini geliştirmektir. İstenilen yüzey özelliklerine sahip karbon nanotüpler üretebilmek için karbon nanotüplerin düzgün bir şekilde büyümesini sağlamak gerekmektedir. İyi kalitede üretimin gerçekleştiğini gösteren parametreler; karbon nanotüplerin saflık oranı, çapı, boyu, yoğunluğu ve yapısal özellikleridir. Kimyasal buhar birikimi yöntemi diğer yöntemlere göre kolay ve maliyetinin düşük olması sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, karbon nanotüp verimi ve saflığı düşüktür. Son yıllarda yapılan çalışmalarda karbon kaynağına (etilen, asetilen gibi) kontrollü bir şekilde oksijen ya da hava eklemenin yüksek kalitede dikey karbon nanotüplerin elde edilmesine olanak sağladığı belirtilmiştir [87]. Ortama eklenen oksidatifler, katalizörlerin üzerine kaplanıp katalizörleri inaktif hale getiren ve karbon nanotüplerin büyümesini engelleyen amorf karbonları ortamdaki uzaklaştırmakta ve karbon nanotüpler daha uzun ve saf halde üretilmektedir. Oksijen taşıyan küçük moleküller (karbon dioksit, aseton, tetrahidrofur, etanol, metilbenzoat, benzaldehit gibi), etilen ve asetilen hidrokarbonlarıyla beraber kullanılarak bu durum gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca, literatürde tek başına etanol ve benzeri oksijen taşıyan hidrokarbon kaynakları kullanıldığında da iyi kalitede dikey karbon üretiminin gerçekleştiği vurgulanmıştır. Etanol uzun ve düzgün karbon nanotüpler üretmek için ideal bir karbon kaynağıdır. Bu nedenle kullanılan alkol katalitik kimyasal buhar biriktirme yönteminde karbon kaynağı olarak etanol kullanılmıştır.

Alkol katalitik kimyasal buhar biriktirme yöntemini kullanarak karbon nanotüp üretebilmek için ilk olarak, altlık olarak kullandığımız $1 \times 1 \text{ cm}^2$ boyutlarındaki silikon parçaları 900°C sıcaklıkta 30 dakika oksitlenmiştir. Yüzeyde oluşturulan 20 nm kalınlığındaki SiO_2 tabakası katalizörün silikon içerisine difüze olmasını ve katalizör kaybı yaşanmasını engellemektedir.

Oksitlenen silikon altlıklar etanol içerisinde 30 dk ultrasonik banyoda bekletilmiş, daha sonra asetonla temizlenip kurutma işlemi yapılmıştır.

6.1 ACCVD Yöntemi ile Dikey Karbon Nanotüp Üretimi

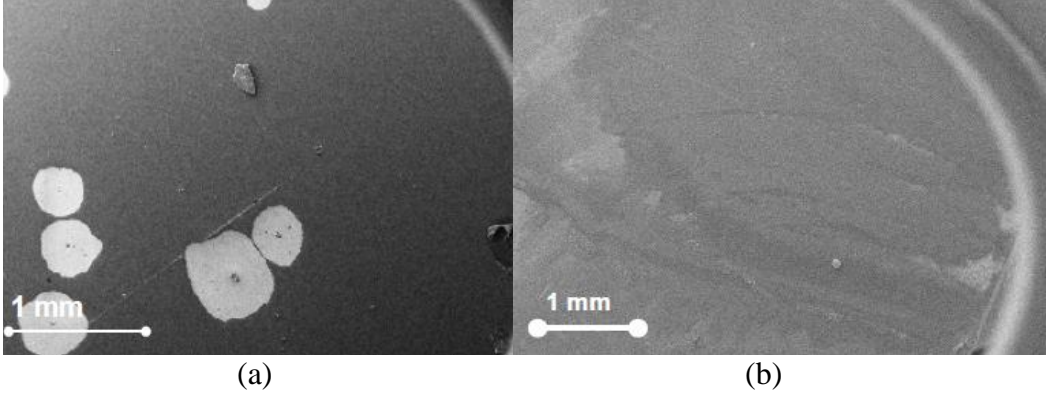
Hazırlanan silikon altlıklara katalizör uygulama işlemi için kobalt ve alüminyum nitrat etanol içerisinde çözülerek 10 mM derişimde Co+Al katalizör çözeltisi hazırlanmıştır. Aynı şekilde demir ve alüminyum nitrat etanol içerisinde çözülerek 10 mM Fe+Al katalizör çözeltisi elde edilmiştir. Mikropipet yardımıyla 20 µm çözelti silikon yüzey üzerine damlatılmıştır. Numune ısıtıcı üzerinde bekletilerek çözücünün buharlaşması sağlanmıştır.



Şekil 6.1 : Numune hazırlama aşamalarının şematik gösterimi.

6.1.1 Uygun katalizör miktarı, oksidasyon sıcaklığı ve süresi belirleme çalışmaları

Katalizör oksidasyon sıcaklığı olarak 200°C ve 400°C sıcaklıkları seçilmiş ve yapılan deneyler sonucu 200°C sıcaklıkta 2 saat bekletilen (Co+Al) numunesinin yüzeyinin daha homojen bir şekilde dikey nanotüplerle kaplandığı görülmüştür. Bu nedenle en uygun oksidasyon sıcaklığı 200°C olarak belirlenmiştir.

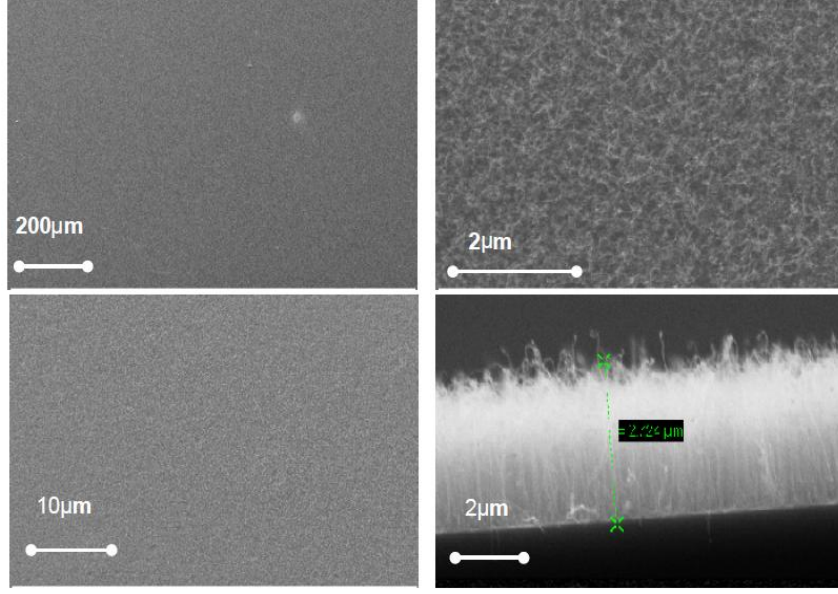


Şekil 6.2 : Co+Al numunesinin SEM görüntüleri a) 400°C, 2 saat b) 200°C, 2 saat.

En uygun oksidasyon süresini tespit edebilmek için 1 saat, 30 dakika, 10 dakika oksidasyon süreleri seçilmiş, ayrıca oksidasyon yapılmadan da KNT üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katalizör derişimi etkisini incelemek için 1 damla, 2 damla, 3 damla (1 damla= 20 µl katalizör yüzeye yayılıp kurutulduktan sonra beklemeden diğer damla yüzeye yayılmıştır) sırasıyla yüzeye yüklenen katalizör miktarı arttırılmıştır.

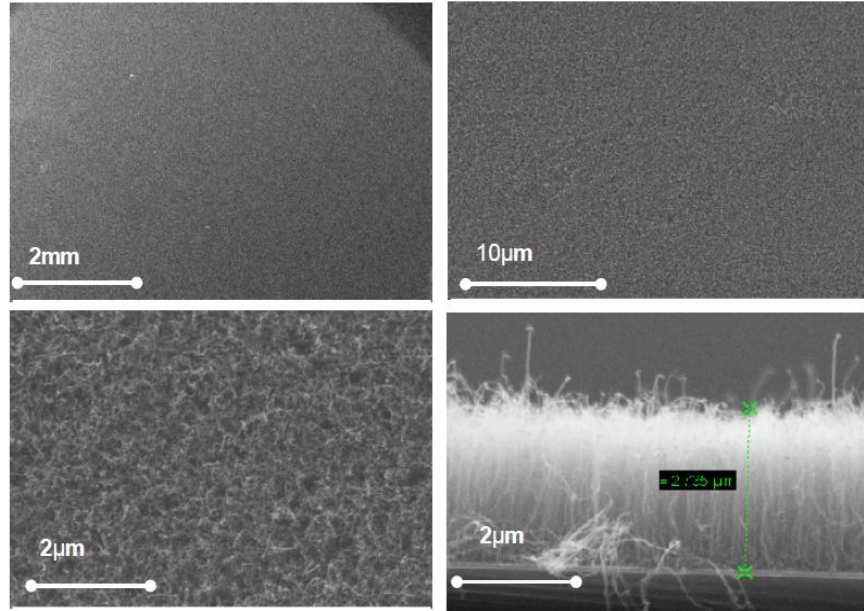
Oksidasyonu gerçekleştirmek için numuneler 200°C sıcaklıktaki fırın içerisine yerleştirilmiş ve atmosfer ortamında belirtilen sürelerde bekletilmiştir. Daha sonra karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilmiştir.

Fe+Al numunesine 1 damla katalizör uygulayıp 1 saat oksidasyon gerçekleştirilen yüzeyde ((Fe+Al)-1) dikey karbon nanotüplerin büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.3). Üretilen karbon nanotüplerin boyu 2,724 µm'dir.



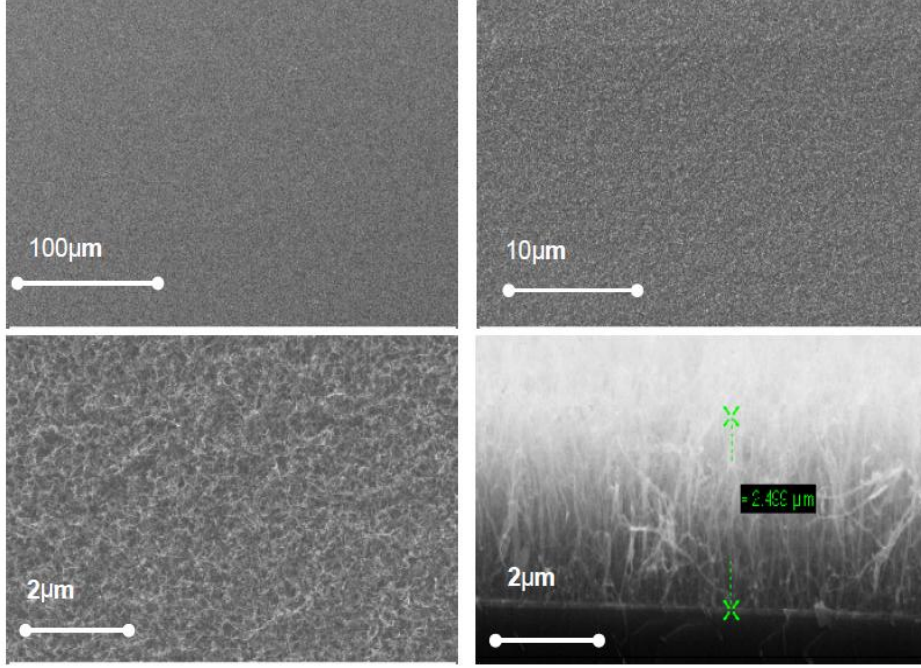
Şekil 6.3 : (Fe+Al)-1 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 1 saat).

Fe+Al numunesine 2 damla katalizör uygulayıp 1 saat oksidasyon gerçekleştirilen yüzeyde ((Fe+Al)-2) dikey karbon nanotüplerin büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.4). Üretilen karbon nanotüplerin boyu 2,105 μm uzunluktadır.



Şekil 6.4 : (Fe+Al)-2 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 1 saat).

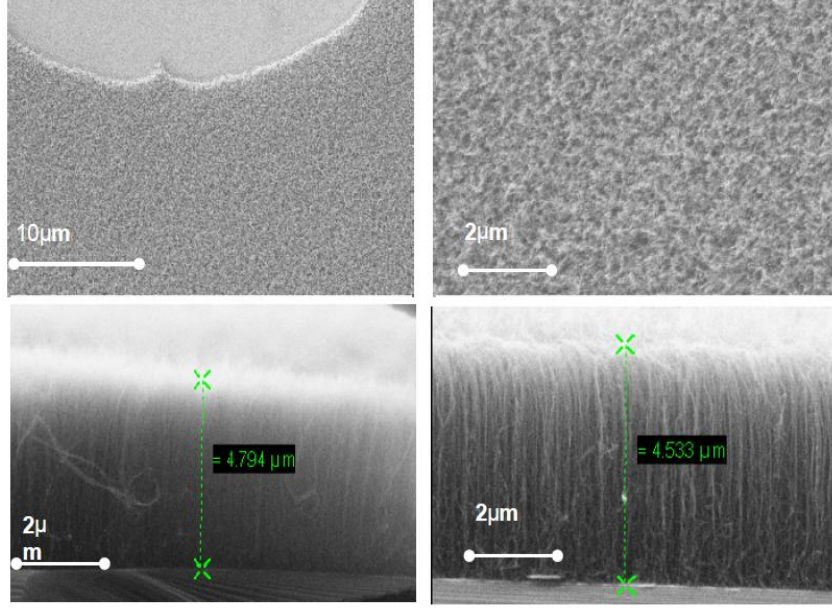
Fe+Al numunesine 3 damla katalizör uygulayıp 1 saat oksidasyon gerçekleştirilen yüzeyde ((Fe+Al)-3) dikey karbon nanotüplerin büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.5). Üretilen karbon nanotüplerin boyu 2,499 μm uzunluktadır.



Şekil 6.5 : (Fe+Al)-3 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 1 saat).

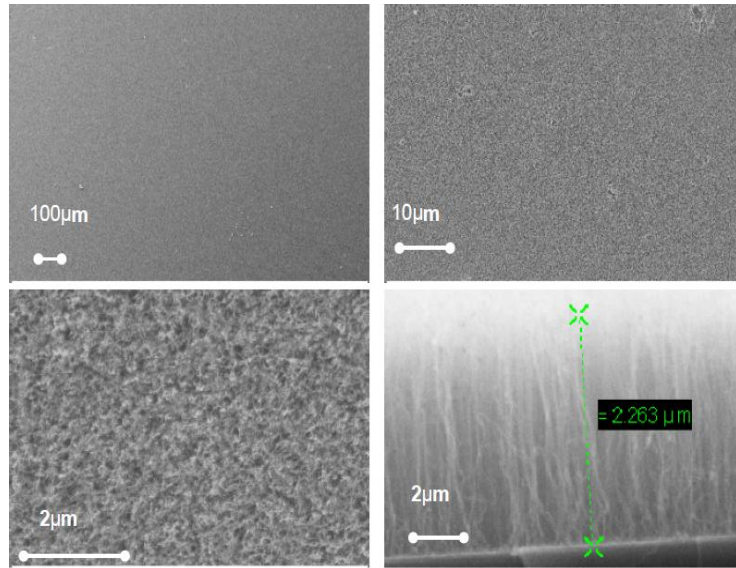
Fe+Al numunesine 1 saat oksidasyon uygulandığında en uzun karbon nanotüplerin 1 damla katalizör ile elde edildiği görülmüştür. 2 damla uygulandığında boyları kısalmışken 3 damla uygulandığında boylar 2 damlaya göre uzun olmasına rağmen karbon nanotüpler düzgün sıralanmamıştır ve bozulmalar daha net görülmektedir.

Fe+Al numunesine 1 damla katalizör uygulayıp 30 dakika oksidasyon gerçekleştirilen yüzeyde ((Fe+Al)-1) dikey karbon nanotüplerin büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.6). Üretilen karbon nanotüplerin boyu değişik yüzey kenarlarında farklı sonuçlar verirken, en uzun KNT boyu 4.929 μm olarak tespit edilmiştir.



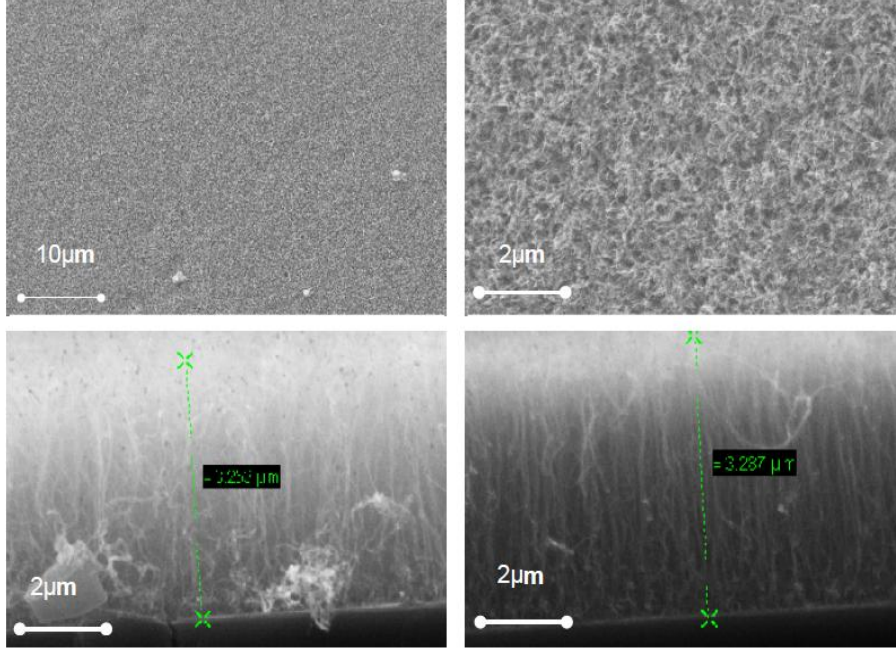
Şekil 6.6 : (Fe+Al)-1 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 30 dk).

Fe+Al numunesine 2 damla katalizör uygulayıp 30 dakika oksidasyon gerçekleştirilen yüzeyde ((Fe+Al)-1) dikey karbon nanotüplerin büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.7). Üretilen karbon nanotüplerin boyu değişik yüzey kenarlarında farklı sonuçlar verirken, en uzun KNT boyu 2,263 μm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.7 : (Fe+Al)-2 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 30 dk).

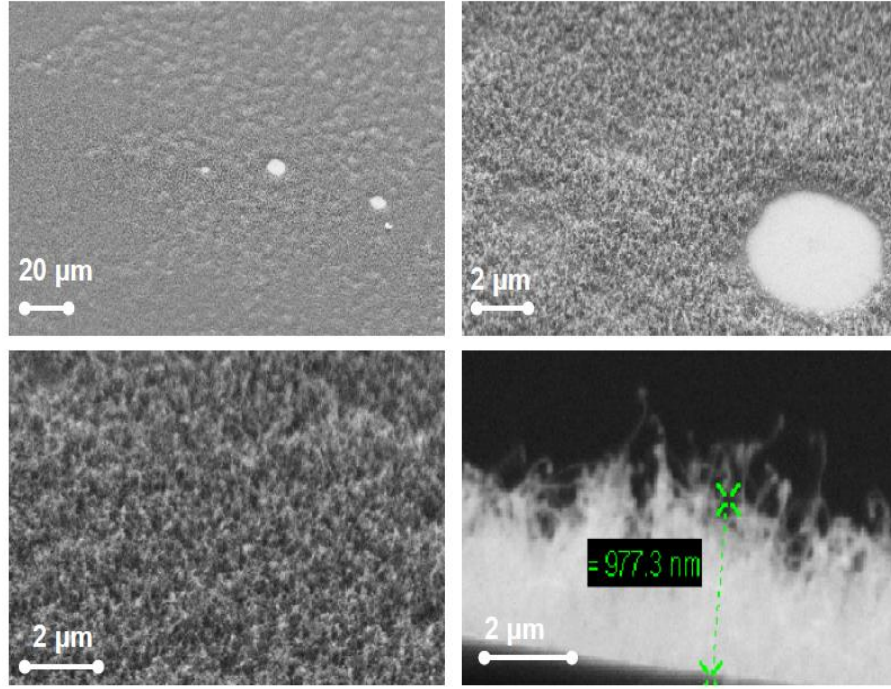
Fe+Al numunesine 2 damla katalizör uygulayıp 30 dakika oksidasyon gerçekleştirilen yüzeyde ((Fe+Al)-1) dikey karbon nanotüplerin büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.8). Üretilen karbon nanotüplerin boyu değişik yüzey kenarlarında farklı sonuçlar verirken, en uzun KNT boyu 0.287 μm olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.8 : (Fe+Al)-3 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 30 dk).

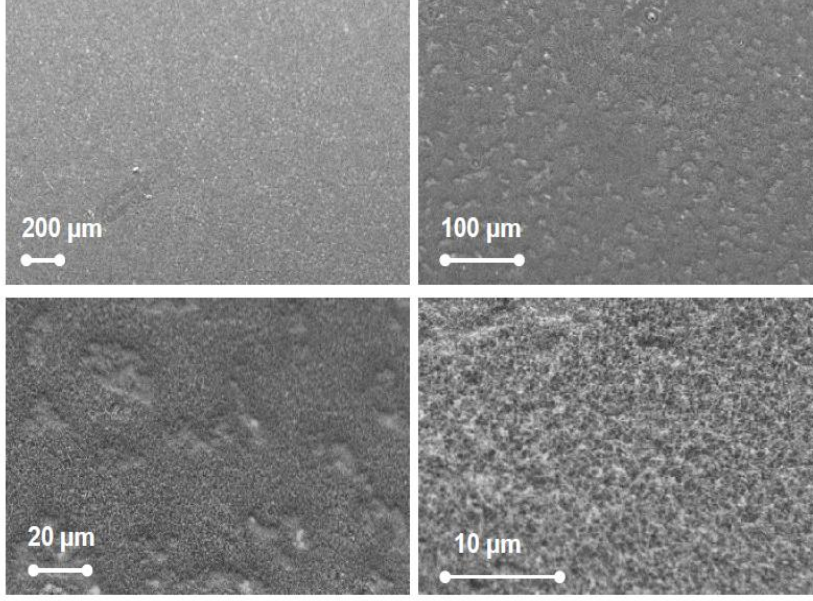
Fe+Al numunesine, 1 saat oksidasyon uygulandığında olduğu gibi 30 dakika oksidasyon gerçekleştirildiğinde en uzun karbon nanotüplerin 1 damla katalizör ile elde edildiği görülmüştür. 2 damla uygulandığında KNT boyları kısalmışken, 3 damla uygulandığında KNT boyları 2 damlaya göre uzun olmasına rağmen karbon nanotüpler düzgün sıralanmamıştır ve bozulmalar daha net görülmektedir. Oksidasyon süreleri karşılaştırıldığında ise 30 dakika oksidasyon süresinde 1 saata göre daha uzun karbon nanotüpler elde edilmiştir.

Fe+Al numunesine 1 damla katalizör uygulayıp 10 dakika oksidasyon gerçekleştirilen yüzeyde ((Fe+Al)-1) dikey karbon nanotüplerin büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.9). Ancak, karbon nanotüpler sıralı durmamakta ve bozulmalar vardır. Karbon nanotüplerin boyu, değişik yüzey kenarlarında farklı sonuçlar verirken en uzun KNT boyu 0.977 μm olarak belirlenmiştir.



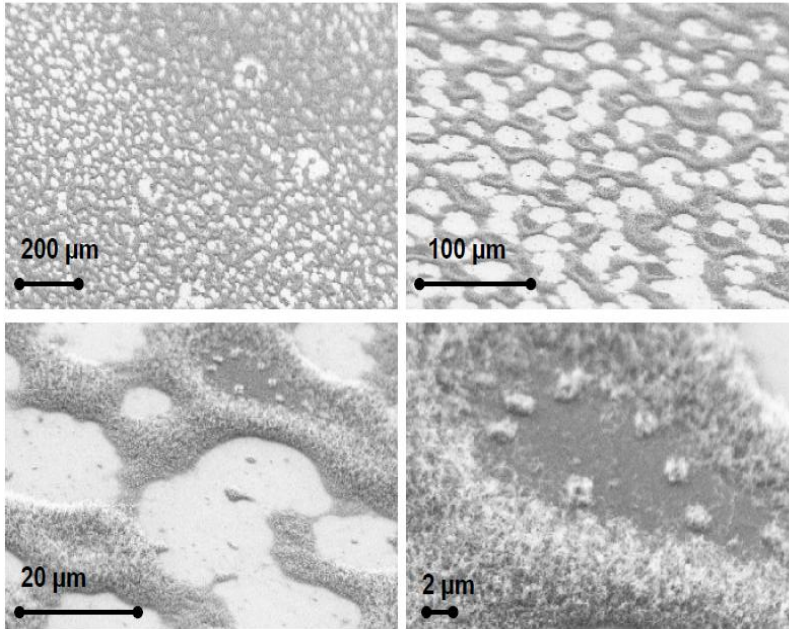
Şekil 6.9 : (Fe+Al)-1 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 10 dk).

Fe+Al numunesine 2 damla katalizör uygulayıp 10 dakika oksidasyon gerçekleştirilen yüzeyde ((Fe+Al)-1) dikey karbon nanotüplerin büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.9). Ancak karbon nanotüpler yüzeye iyi yayılmamış, sıralı durmamaktadırlar ve yüzeyde bozulmalar vardır. Karbon nanotüplerin boyutları ((Fe+Al)-1) numunesiyle benzerdir.



Şekil 6.10 : (Fe+Al)-2 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 10 dk).

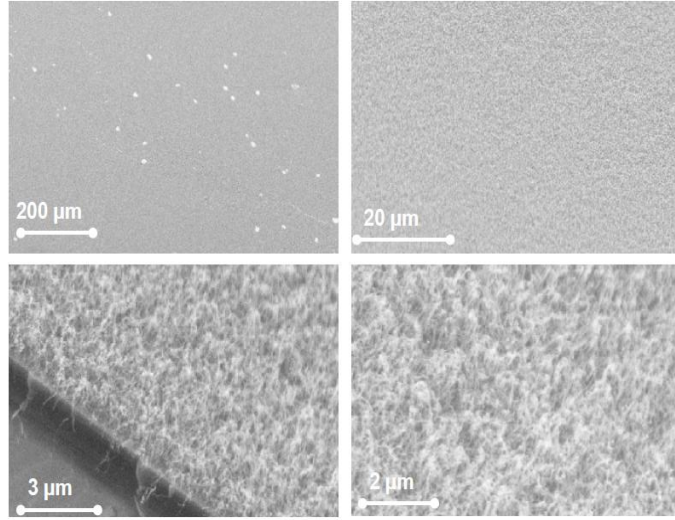
Fe+Al numunesine 3 damla katalizör uygulayıp 10 dakika oksidasyon gerçekleştirilen yüzeyde ((Fe+Al)-1) dikey karbon nanotüplerin çok az büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.10). Yüzeyde çok büyük boşluklar vardır.



Şekil 6.11 : (Fe+Al)-3 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 10 dk).

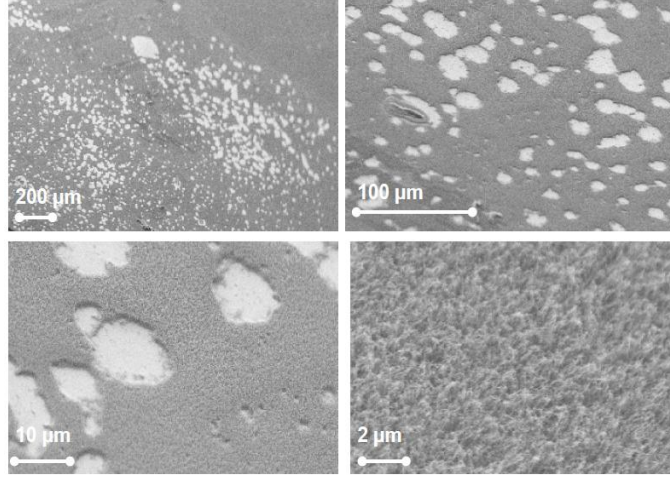
10 dakika oksidasyon gerçekleştirilerek elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde Fe+Al numunesinden karbon nanotüp üretim verimi düşüktür.

Fe+Al numunesine 1 damla katalizör uygulayıp oksidasyon yapılmayan yüzeyde ((Fe+Al)-1), dikey karbon nanotüplerin ince bir tabaka halinde büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.12). 10 dakika oksidasyon uygulamasıyla benzer özellik göstermektedir.



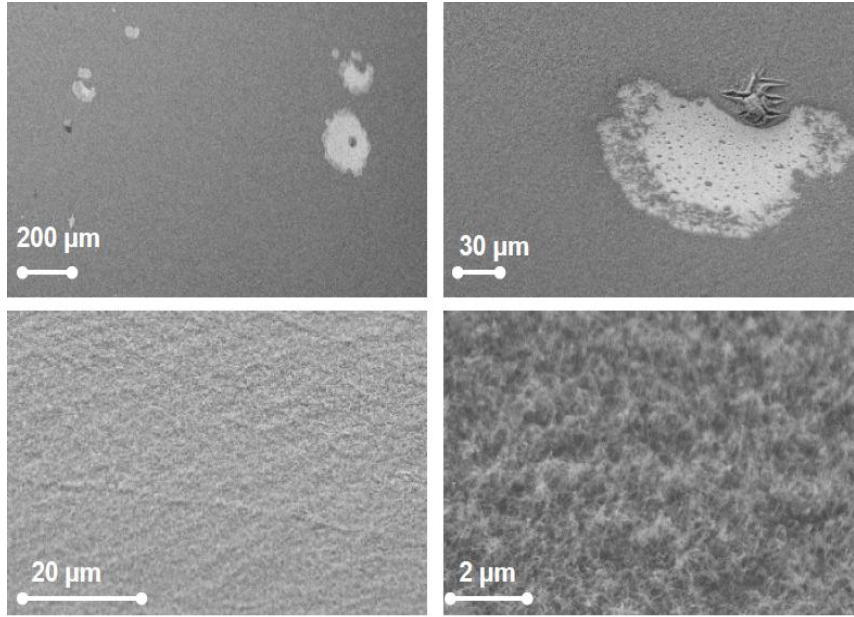
Şekil 6.12 : Oksidasyon yapılmayan (Fe+Al)-1 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

Fe+Al numunesine 2 damla katalizör uygulayıp oksidasyon yapılmayan yüzeyde ((Fe+Al)-2), dikey karbon nanotüplerin ince bir tabaka halinde büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.13). Yüzeyde boşluklar görülmektedir.



Şekil 6.13 : Oksidasyon yapılmayan (Fe+Al)-2 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

Fe+Al numunesine 3 damla katalizör uygulayıp oksidasyon yapılmayan yüzeyde ((Fe+Al)-3), dikey karbon nanotüplerin ince bir tabaka halinde büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.14).



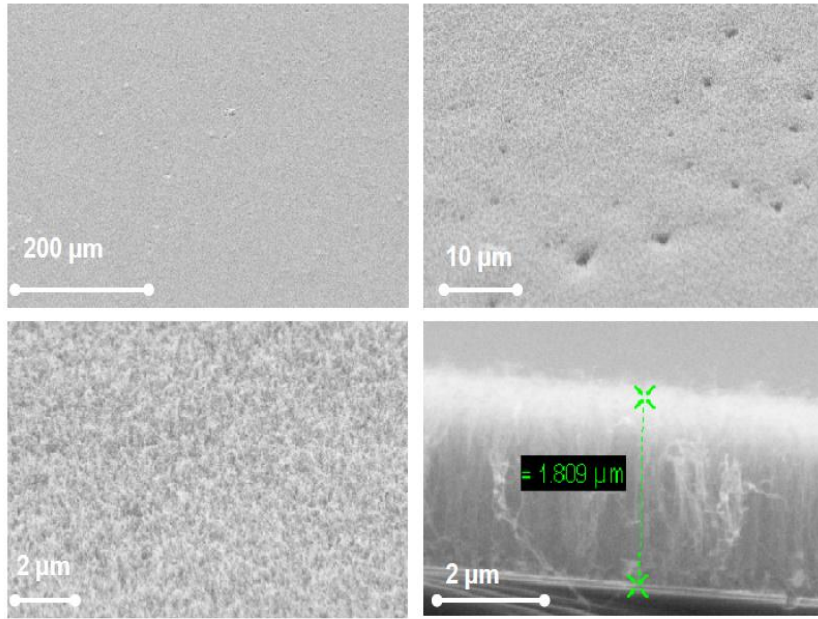
Şekil 6.14 : Oksidasyon yapılmayan (Fe+Al)-3 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

Oksidasyon uygulanmadan elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde Fe+Al numunesinden karbon nanotüp üretim verimi düşüktür.

Farklı oksidasyon sürelerinde elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde; Fe+Al numunesi için en uzun ve düzgün dikey karbon nanotüplerin 30 dakika oksidasyon ve 1 damla katalizör uygulaması ile üretildiği belirlenmiştir.

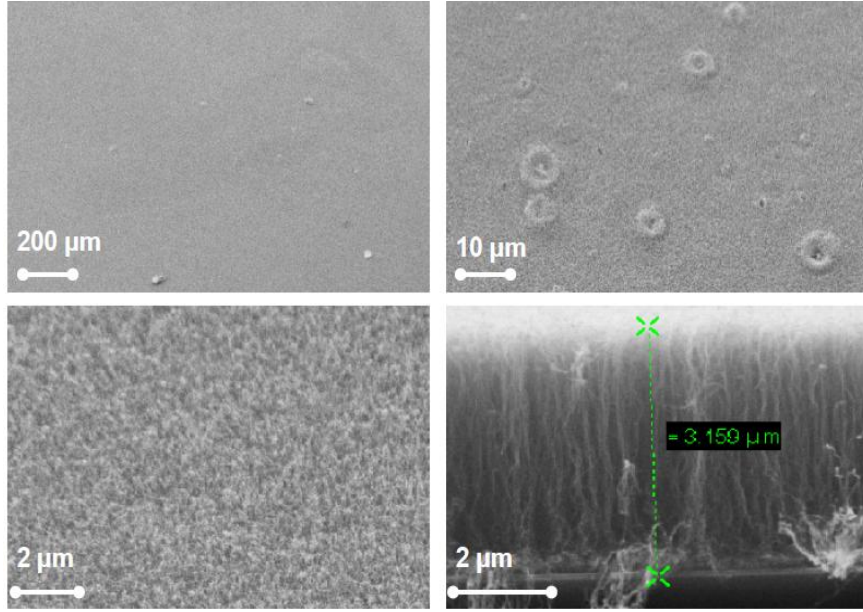
Co+Al numunelerine 1 saat ve 30 dakika oksidasyon uygulanarak karbon nanotüpler üretilmiştir. Ancak, SEM görüntüleri mevcut değildir. Sadece Raman ve temas açısı ölçümleri alınmıştır.

Co+Al numunesine 1 damla katalizör uygulayıp 10 dakika oksidasyon gerçekleştirilen yüzeyde ((Co+Al)-1), dikey karbon nanotüplerin büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.15). Üretilen KNT'lerin boyu 1,809 μm olarak belirlenmiştir.



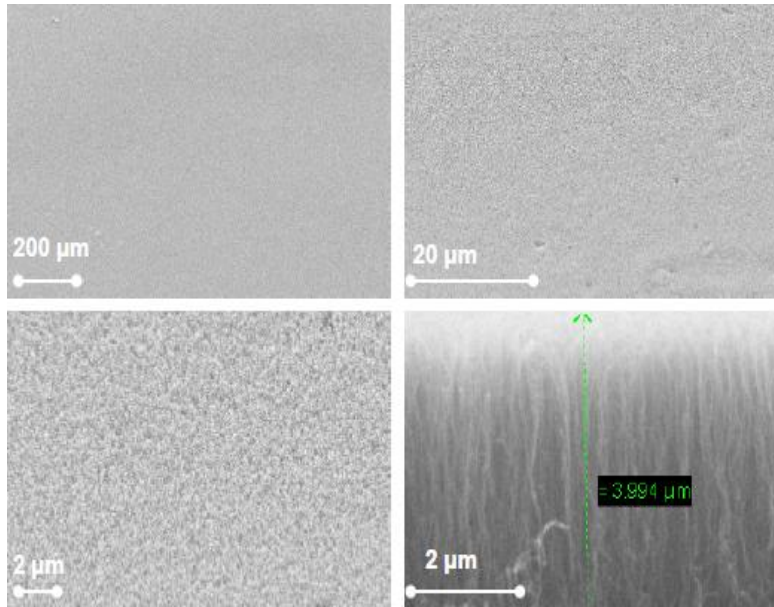
Şekil 6.15 : (Co+Al)-1 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 10 dk).

Co+Al numunesine 2 damla katalizör uygulayıp 10 dakika oksidasyon gerçekleştirilen yüzeyde ((Co+Al)-2), dikey karbon nanotüplerin büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.16). Üretilen KNT'lerin boyu 3,159 μm olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.16 : (Co+Al)-2 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 10 dk).

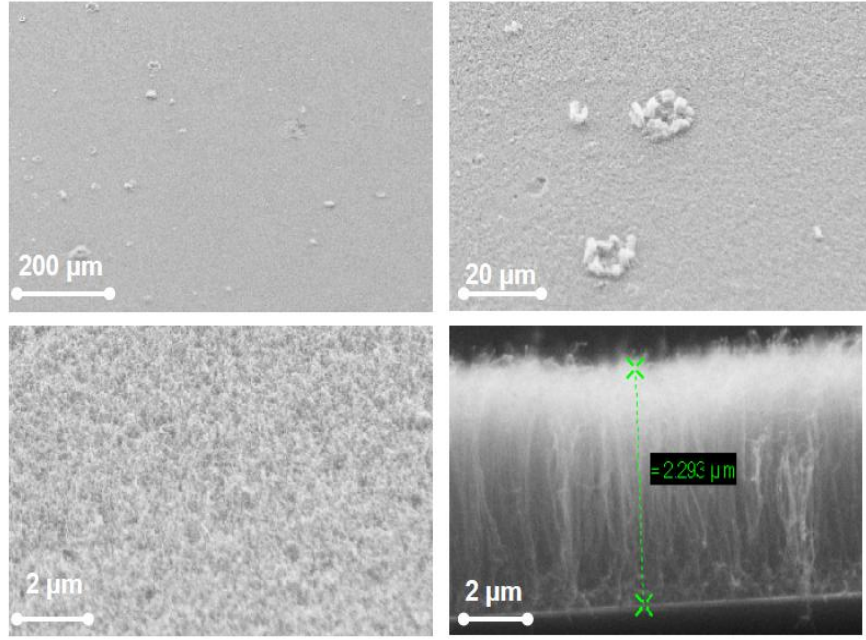
Co+Al numunesine 3 damla katalizör uygulayıp 10 dakika oksidasyon gerçekleştirilen yüzeyde ((Co+Al)-3), dikey karbon nanotüplerin büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.17). Üretilen KNT'lerin boyu 3,994 μm olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.17 : (Co+Al)-3 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C, 10 dk).

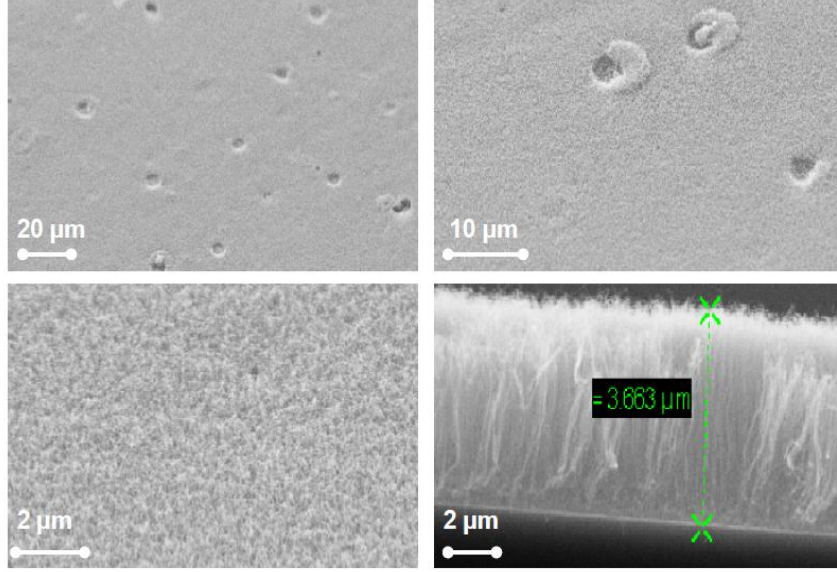
Co+Al numunesine 10 dk oksidasyon uygulandığında karbon nanotüplerin düzgün bir şekilde büyüdüğü görülmüştür. Yüzeğe uygulanan katalizör miktarı arttıkça karbon nanotüplerin boyları uzamıştır.

Co+Al numunesine 1 damla katalizör uygulayıp oksidasyon yapılmayan yüzeyde ((Co+Al)-1), dikey karbon nanotüplerin ince bir tabaka halinde büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.18). Üretilen karbon nanotüplerin boyu 2,293 µm olarak tespit edilmiştir.



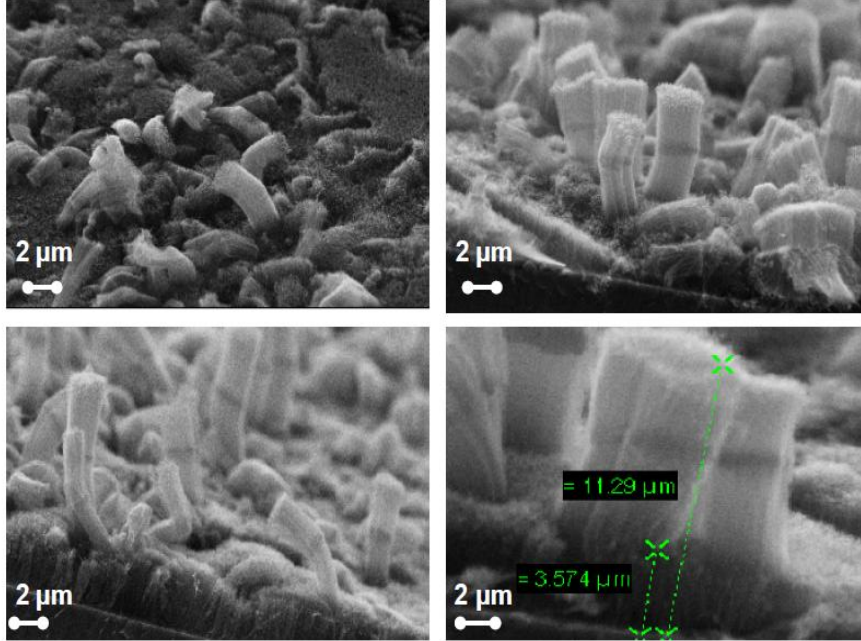
Şekil 6.18 : Oksidasyon yapılmayan (Co+Al)-1 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

Co+Al numunesine 2 damla katalizör uygulayıp oksidasyon yapılmayan yüzeyde ((Co+Al)-2), dikey karbon nanotüplerin ince bir tabaka halinde büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.19). Üretilen karbon nanotüplerin boyu 3,663 µm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.19 : Oksidasyon yapılmayan (Co+Al)-2 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

Co+Al numunesine 3 damla katalizör uygulayıp oksidasyon yapılmayan yüzeyde ((Co+Al)-3), dikey karbon nanotüplerin ince bir tabaka halinde büyüdüğü gözlenmiştir (Şekil 6.20). Ancak yüzeyde uzun çubuk şeklinde karbon nanotüp kuleleri oluşmuştur. Kısa karbon nanotüplerin boyu 3,574 µmdir, uzun olanların ise 11,29 µm civarındadır.



Şekil 6.20 : Oksidasyon yapılmayan (Co+Al)-3 numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

Co+Al numunesi ile elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde; oksidasyon uygulamadan üretilen karbon nanotüplerin 10 dakika oksidasyon gerçekleştirilerek üretilen karbon nanotüplerden daha uzun ve iyi kalitede olduğu görülmektedir. Yüzeğe uygulanan katalizör miktarı arttıkça karbon nanotüp üretim verimi de artmaktadır. 3 damla katalizör kullanılan oksidasyonsuz üretilen karbon nanotüplerin uzun ve kısa karbon nanotüp ormanlarından oluşan hiyerarşik bir sistem oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Fe ve Co katalizörlerin oksidasyon süreleri değiştirilerek yapılan deneylerde; demir katalizörü için 30 dakika oksidasyonun ve 1 damla katalizör kullanmanın verimliliği artırdığı, kobalt katalizörü için ise oksidasyon süresinin azaltılmasının ve katalizör miktarının artırılmasının iyi kalitede dikey karbon nanotüpler üretime olumlu etki ettiği tespit edilmiştir.

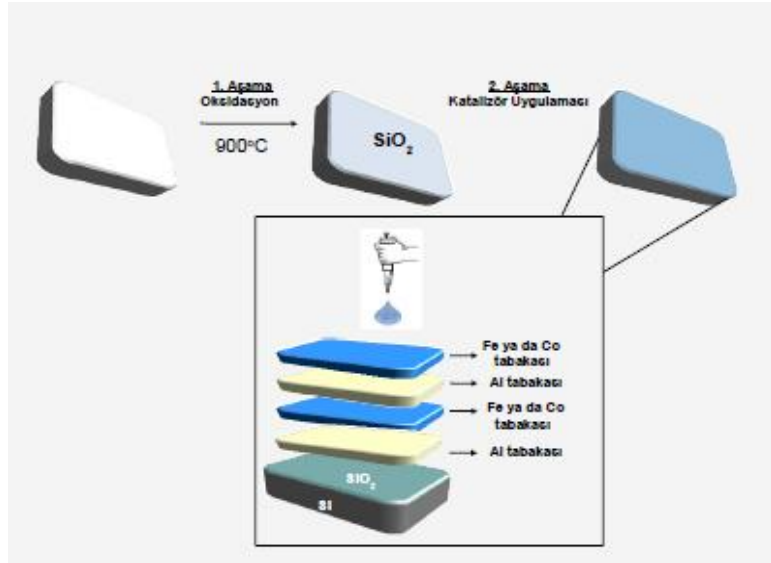
Elde edilen tüm sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda; 30 dakika oksidasyonun iki katalizör için verimli olacağı düşünülerek 30 dakika oksidasyon süresi ve 1 damla katalizör, en uygun koşul olarak tespit edilmiştir.

6.1.2 Katalizör ince filmlerinin üst üste tabakalar halinde uygulanması

sonuçlarının değerlendirilmesi

Kobalt ve demir katalizörleri alüminyum ile karışım halinde kullanıldıktan sonra katalizör 5mM çözelti olarak hazırlanıp tabaka halinde yüzeğe yüklenmişlerdir.

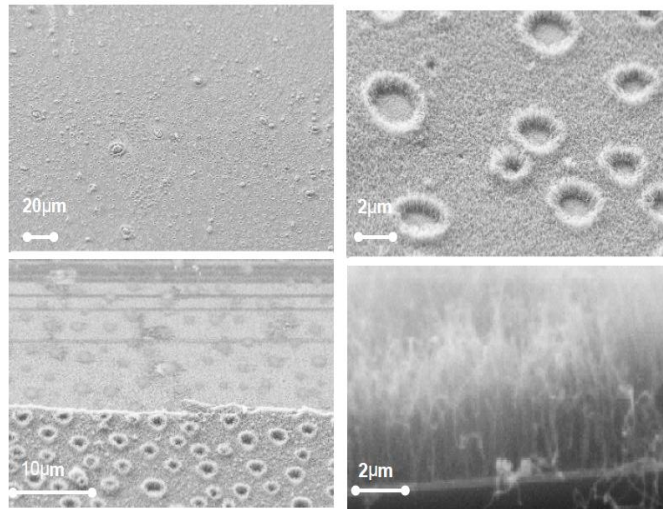
İlk olarak, 5mM derişimde demir nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), kobalt nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve alüminyum nitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ katalizör çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra alüminyum çözeltisi silikon altlığa damlatılmıştır. Alüminyum katalizörün görevi, gözenekli yapısı ile üzerine yüklenen katalizör taneciklerini birbirinden ayrı tutup birleşmelerini engellemek, böylece inaktif olmalarını önleyerek karbon nanotüp üretimini sağlamaktır.



Şekil 6.21 : Numune hazırlama aşamalarının şematik gösterimi.

Şekil 6.21'de görüldüğü gibi Al/Fe/Al/Fe sırasında katalizör yüklemesi yapılmıştır. Bunun için öncelikle 1 damla=20 µl alüminyum çözeltisi silikon yüzeyine yayılmış ve ısıtıcı üzerinde kurutulmuştur. Daha sonra 200 °C'de 30 dakika oksidasyon işlemi yapılmış ve demir katalizörü aynı şekilde alüminyum kaplı silikon üzerine kaplanmıştır. Tekrar 30 dakika oksidasyon işlemi uygulanmış ve sırasıyla alüminyum, demir katalizörleri aynı şekilde yüzeye yüklenmiştir.

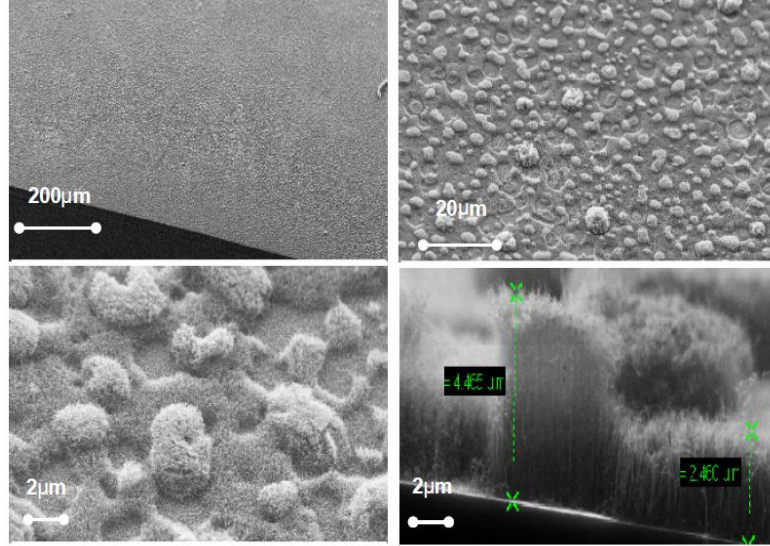
Çok katlı katalizör tabakalarından oluşan sistemle dikey karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilmiştir. Ancak, katalizörlerle kaplanan yüzeyde içi boş halkalardan oluşan homojen olarak dağılmış boşluklar bulunduğu gözlenmiştir (Şekil 6.22).



Şekil 6.22 : Al/Fe/Al/Fe numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C'de 30 dk oksidasyon).

Üretilen karbon nanotüpler yeterince kaliteli değildir ve boyları 1 mikrometre civarındadır.

Al/Fe/Al/Co katalizör sırasıyla kaplanan yüzeyde homojen dağılmış DKNT adacıkları görülmüştür (Şekil 6.23). Ayrıca, alt tabakada da DKNT'ler oluşmuştur.

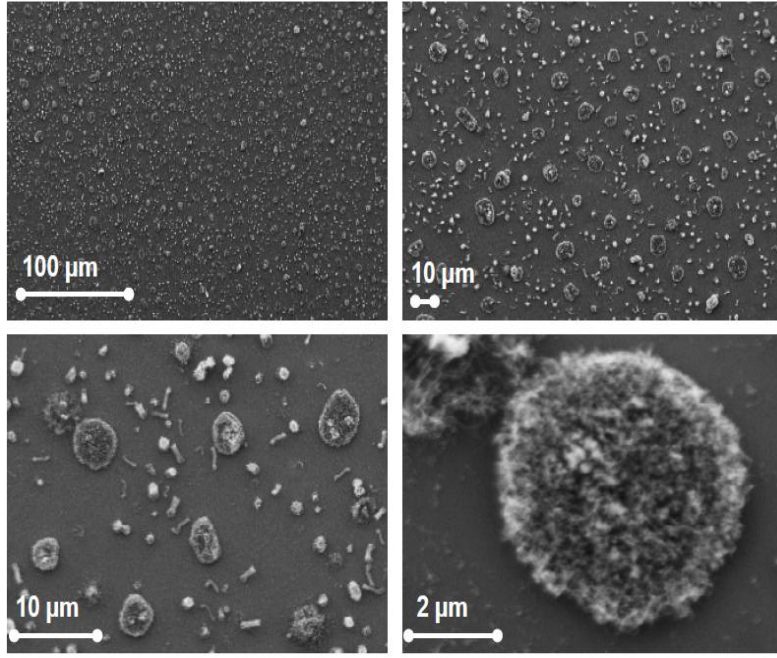


Şekil 6.23 : Al/Fe/Al/Co numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C’de 30 dk oksidasyon).

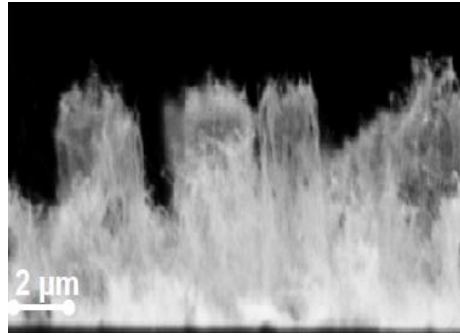
Uzun karbon nanotüplerin boyu 4,465 µm, kısa olanları ise 2,460 µm’dir. Elde edilen bu sistem mikro-nano yapıların biraraya geldiği hiyerarşik bir sistemdir. Çalışmanın bundan sonraki aşamasında hiyerarşik sistemin nasıl oluştuğunu anlamak üzere incelemeler yapılmıştır.

Hiyerarşik yapının nasıl oluştuğunu anlayabilmek için katalizör derişimleri değiştirilmiştir. Al(2)/Fe/Al/Co, Al/Fe(2)/Al/Co, Al/Fe/Al/Co(2) kombinasyonları hazırlanarak (2) ile gösterilen yerlerde 2 damla (1 damla=20 µl) çözelti yüzeye yayılmıştır.

Al(2)/Fe/Al/Co sırasıyla katalizör kaplanan yüzeyde adacıklar oluşmuş ve bu adacıkların üzerinde karbon nanotüp büyümüştür (Şekil 6.24 ve 6.25). Ancak, alt tabakada karbon nanotüpler bulunmamaktadır. Alüminyum katalizör derişimi, çeşitli kombinasyonlarda arttırıldığında her uygulamada alt tabakada karbon nanotüp büyümemiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, alüminyum miktarının artması karbon nanotüp üretimini engellemektedir. Karbon nanotüplerin dağınık ve yoğunluğu düşük olduğu görülmektedir.

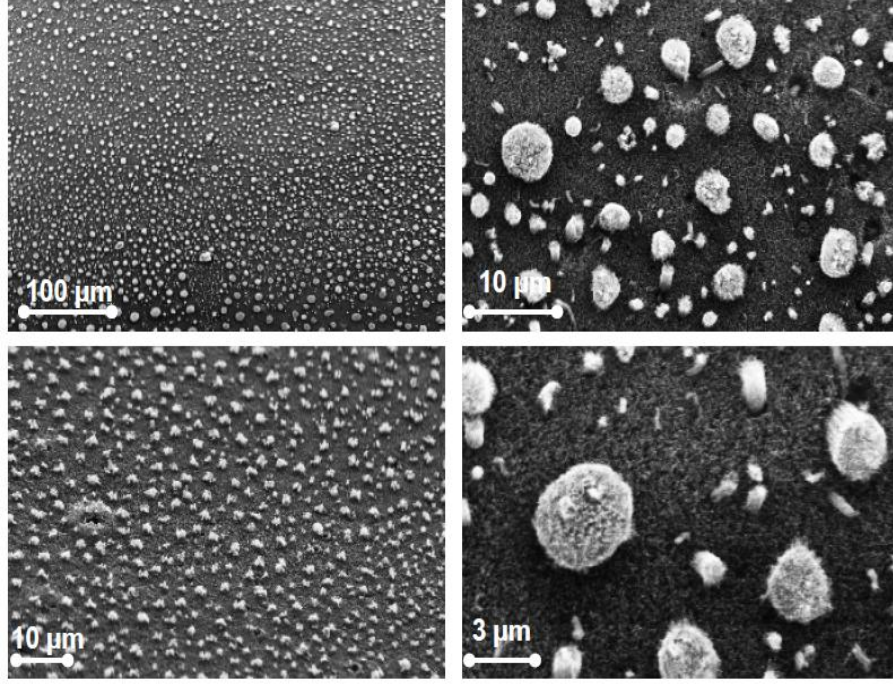


Şekil 6.24 : Al(2)/Fe/Al/Co numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C’de 30 dk oksidasyon).



Şekil 6.25: Al(2)/Fe/Al/Co numunesi kesitinin SEM görüntüsü (200 °C’de 30 dk oksidasyon).

Al/Fe(2)/Al/Co katalizör sisteminde ise adacıklar yüzeye homojen şekilde yayılmışlardır (Şekil 6.26). Alt tabakada dikey karbon nanotüpler bulunmaktadır ve yoğunlukları yüksektir. Demir katalizör derişimi artırıldığında, alt tabakadaki karbon nanotüplerin boylarının daha da uzadığı ve adacıkların karbon nanotüp ormanının içinde kaybolmaya başladığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, demir katalizörünün alt tabakada yer alan düz karbon nanotüplerin üretimine etki ettiği görülmektedir.



Şekil 6.26 : Al/Fe(2)/Al/Co numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C’de 30 dk oksidasyon).

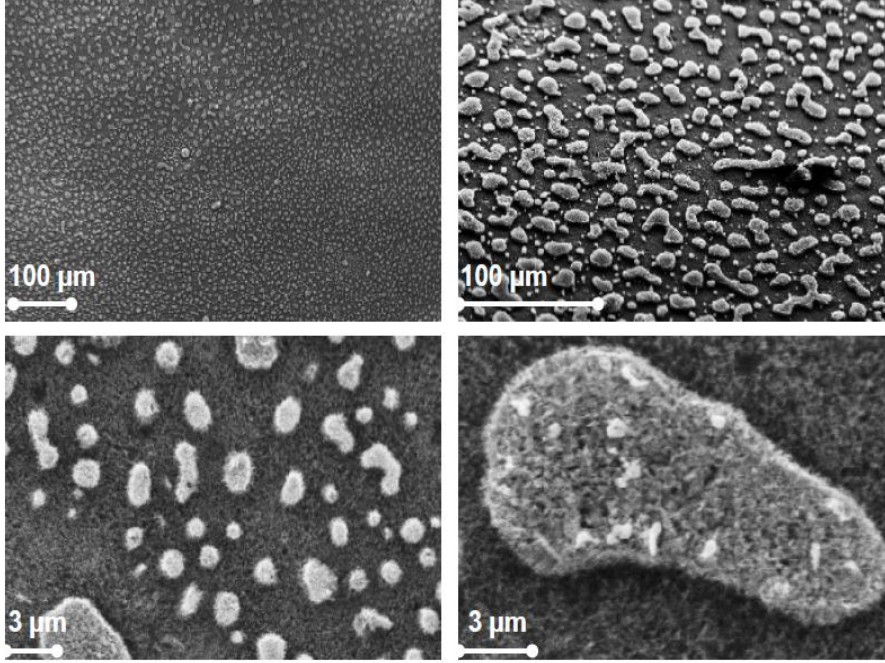


Şekil 6.27 : Al/Fe(2)/Al/Co numunesi kesitinin SEM görüntüsü (200 °C’de 30 dk oksidasyon).

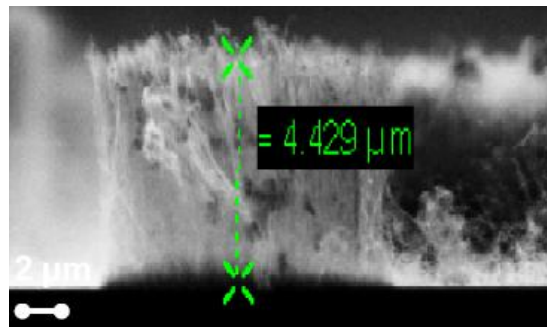
Şekil 6.27 incelendiğinde, karbon nanotüplerin dikey büyüdüğü ve kısa nanotüplerin boylarının 2.927 μm , uzun olanların ise 10.06 μm olduğu tespit edilmiştir. Oluşan yapıda mükemmel mikro nano yapıların birleşimi olan hiyerarşik yapı oluşmuştur.

Al/Fe/Al/Co(2) sisteminde ise adacıklar yüzeye homojen bir şekilde yayılmışlardır. Ancak adacıklar, demir miktarının artırıldığı sistemden farklı olarak alt tabakada çok yoğun değildir ve adacıklar birleşerek yuvarlaklıklarını kaybetmişlerdir (Şekil 6.28). Kobalt katalizörünün artırıldığı bu sistemde, adacıklar daha da büyüyerek

aralarındaki mesafeler azalmış ve daha çok birleşme meydana gelmiştir. Oluşturulan yapılar düzgün dikey karbon nanotüplerden oluşmaktadır ve uzunlukları $4.429 \mu\text{m}$ 'dir.



Şekil 6.28 : Al/Fe/Al/Co(2) numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C'de 30 dk).

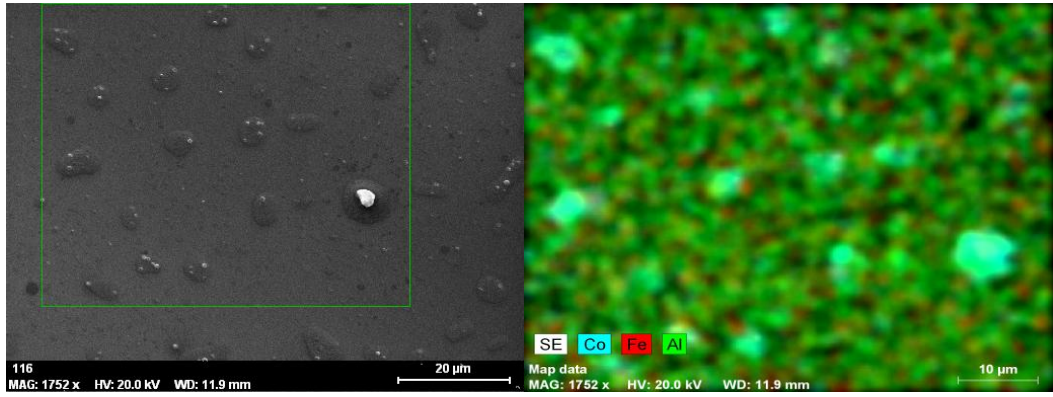


Şekil 6.29 : Al/Fe/Al/Co(2) numunesi kesitinin SEM görüntüsü (200 °C'de 30 dk).

6.1.3 EDS Analizi ile Katalizör Dağılımının Belirlenmesi

Farklı derişimlerde katalizör uygulaması yapıldıktan sonra katalizörün yüzeyde nasıl dağıldığını görmek amacıyla karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilmeden önce EDS

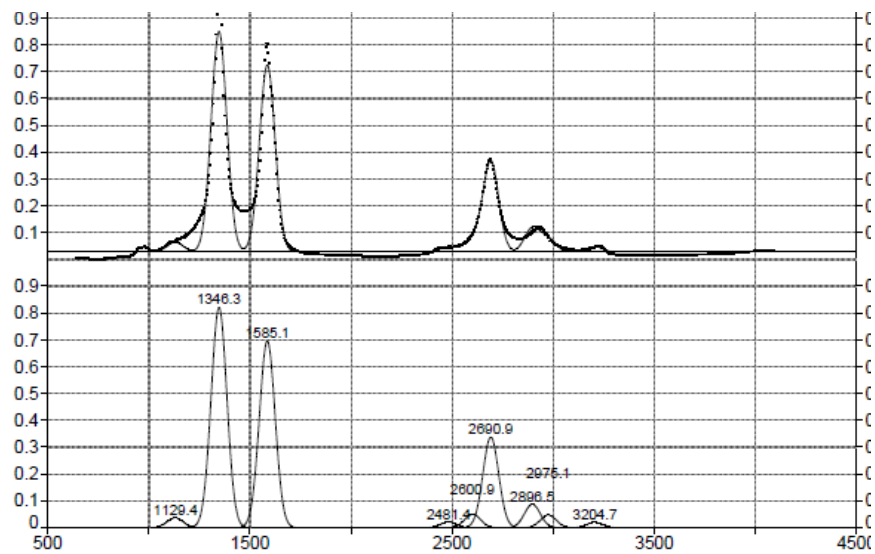
analizi yapılmıştır. Şekildeki taralı bölgede renklendirilmesi yapılan katalizörlerden kobalt katalizörlerin adacıklar üzerinde yoğunlaştığı, alüminyum ve demir katalizörlerinin homojen şekilde yüzeye dağıldığı görülmüştür. Şekil 6.30'da verilen SEM görüntüsü incelendiğinde, katalizör uygulaması ile yüzeyde katalizör adacıklarının oluştuğu, kobalt katalizörü işlemi sırasında katalizör taneciklerinin birleşerek adacıkları oluşturduğu ve demir katalizörünün yayılarak yüzeyde toplanmadığı tespit edilmiştir. EDS analizi her kombinasyon için gerçekleştirilmiş ve tüm kombinasyonlar için benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 6.30 : EDS analizi haritalama yöntemi kullanılarak elde edilen görüntü.

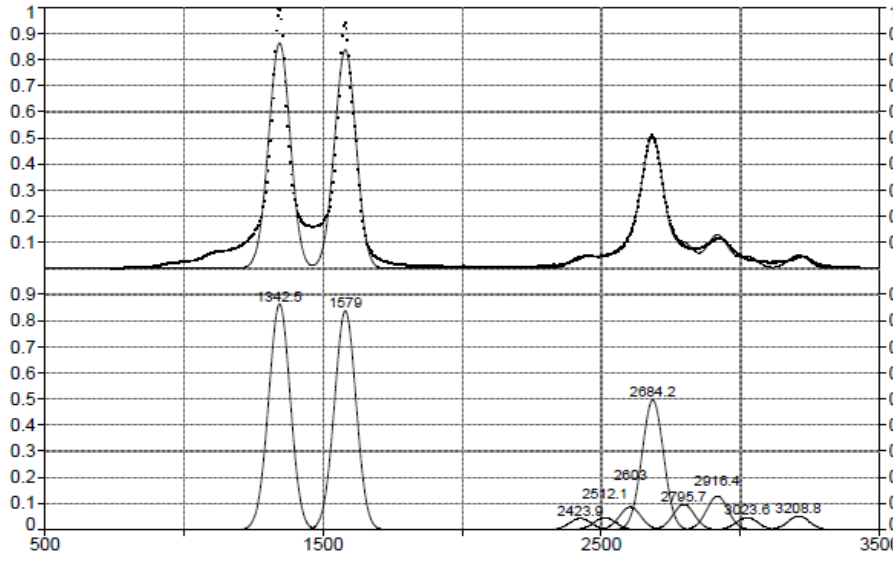
6.1.4 Raman spektrumlarının değerlendirilmesi

Al(2)/Fe/Al/Co numunesinin Raman ölçümü incelendiğinde, $I(G)/I(D)$ ve $I(D')/I(G)$ oranları sırasıyla 0.848 ve 0.484 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.31).



Şekil 6.31 : Al(2)/Fe/Al/Co numunesinin raman spektrumları

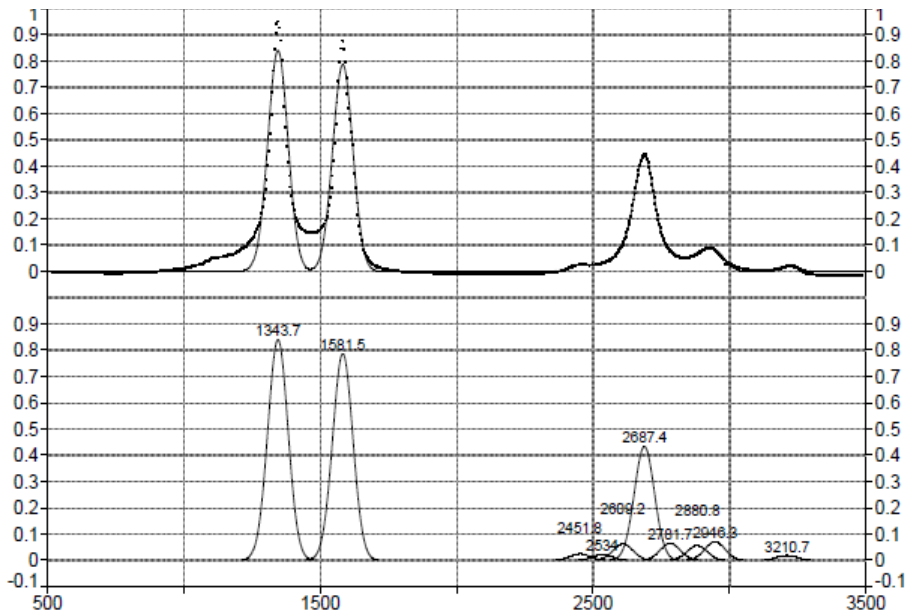
Al/Fe/Al/Co(2) numunesinin Raman ölçümü incelendiğinde, I(G)/I(D) ve I(D')/I(G)



oranları sırasıyla 0.970 ve 0.592 olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.32).

Şekil 6.32 : Al/Fe/Al/Co(2) numunesinin raman spektrumları.

Al/Fe/Al/Co(2) numunesinin Raman ölçümü incelendiğinde, I(G)/I(D) ve I(D')/I(G)



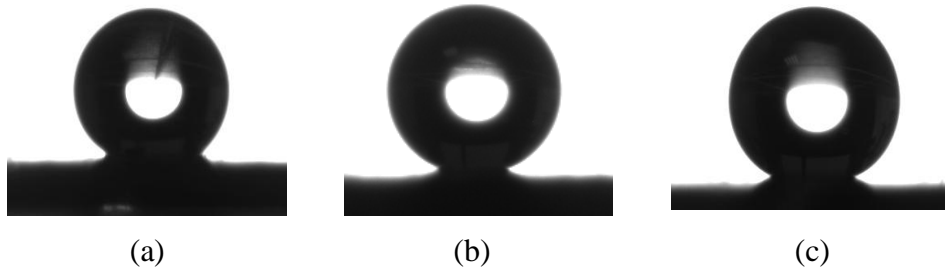
oranları sırasıyla 0.937 ve 0.550 olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.33).

Şekil 6.33 : Al/Fe/Al/Co(2) numunesinin raman spektrumları.

Kobalt katalizör derişiminin artması daha yoğun bir karbon nanotüp ormanı oluşturmuştur. Bunun nedeni, kobalt katalizörünün etanol kullanılan sistemde daha verimli KNT üretimini sağlamasıdır.

6.1.5 Temas açısı ölçümlerinin değerlendirilmesi

Al(2)/Fe/Al/Co numunesinin temas açısı 152.2 olarak ölçülmüştür. Al/Fe/Al/Co(2) numunesinin temas açısı 179.5, Al/Fe(2)/Al/Co numunesinin temas açısı ise 171.6 olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.34). Kobalt katalizör derişimi arttıkça üretilen karbon nanotüp filmin süper hidrofobik özelliği artmıştır.



Şekil 6.34: a) Al(2)/Fe/Al/Co b) Al/Fe/Al/Co(2) c) Al/Fe(2)/Al/Co numunelerinin temas açısı ölçüm görüntüleri.

6.2 CCVD Yöntemi İle Dikey Karbon Nanotüp Üretimi

Elde edilen mikro nano yapılardan oluşan hiyerarşik dikey karbon nanotüp filmi katalitik kimyasal buhar biriktirme yöntemi uygulanarak da incelenmiştir. Karbon kaynağı olarak asetilen kullanılmış ve DKNT üretimi için deney parametreleri incelenmiştir.

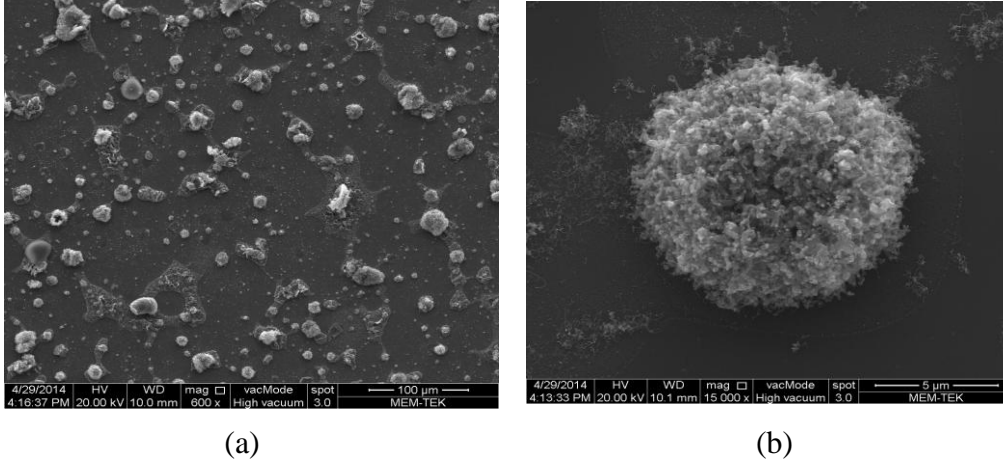
6.2.1 Katalizör derişimi etkisinin değerlendirilmesi

5mM katalizör derişimleri kullanılarak yapılan deneylerde KNT üretimi gerçekleşmediğinden daha sonraki deneylerde derişim 7 mM olarak seçilmiştir.

6.2.2 Katalizör ince filmlerinin üst üste tabakalar halinde uygulanması sonuçlarının değerlendirilmesi

7 mM derişime sahip her bir katalizör silikon yüzeye üst üste tabaka halinde yüklenmiş ve ACCVD sisteminde farklı deney koşullarında KNT üretimleri gerçekleştirilmiştir.

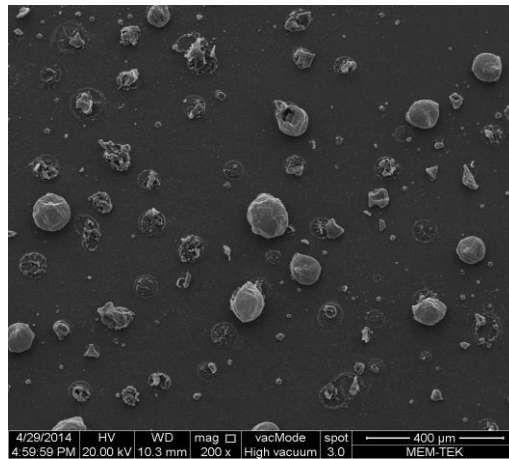
Al/Fe/Al/Co numunesine 200°C’de 30 dakika oksidasyon uygulandığında yüzeyde çok az miktarda karbon nanotüp oluşmuştur. Özellikle KNT’lerin daha çok adacıklar üzerinde büyüdüğü görülmektedir (Şekil 6.35).



Şekil 6.35 : (a,b) Al/Fe/Al/Co numunesinin çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri (200 °C’de 30 dk).

6.2.3 Sıcaklık etkisinin değerlendirilmesi

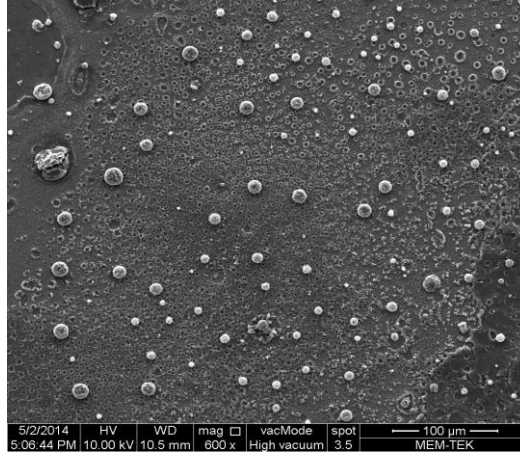
KNT üretimleri; 625°C ve 700°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Al/Fe/Al/Co numunesinde katalizör adacıkları oluşmasına rağmen 700°C sıcaklıkta hiç karbon nanotüp büyümediği görülmüştür (Şekil 6.36). 625°C’de Al/Fe/Al/Co numunesi kullanılarak gerçekleştirilen KNT üretiminde ise, yüzeyde çok az miktarda karbon nanotüp oluştuğu ve daha çok adacıklar üzerinde büyüdüğü tespit edilmiştir.



Şekil 6.36 : 700 °C’de KNT üretimi gerçekleştirilen Al/Fe/Al/Co numunesinin SEM görüntüsü.

6.2.4 Hidrojen derişimi etkisinin değerlendirilmesi

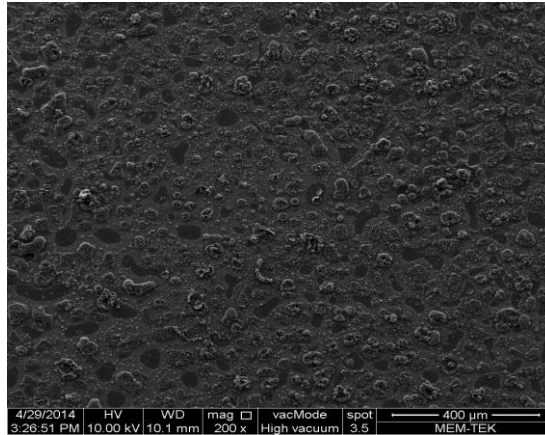
KNT üretimi deneylerinde hidrojen derisimi % 9.4 ve % 25.9 olarak seçilmiştir. Hidrojen derişiminin % 9.4'ten % 25.9'a çıkarılması durumunda elde edilen numune yüzeyinde adacıklar oluşmuş, ancak karbon nanotüp büyümesi oldukça düşüktür.



Şekil 6.37 : % 25.9 H₂ derişimi kullanılarak KNT üretimi gerçekleştirilen Al/Fe/Al/Co numunesinin SEM görüntüsü.

6.2.5 Oksidasyon süresi etkisinin değerlendirilmesi

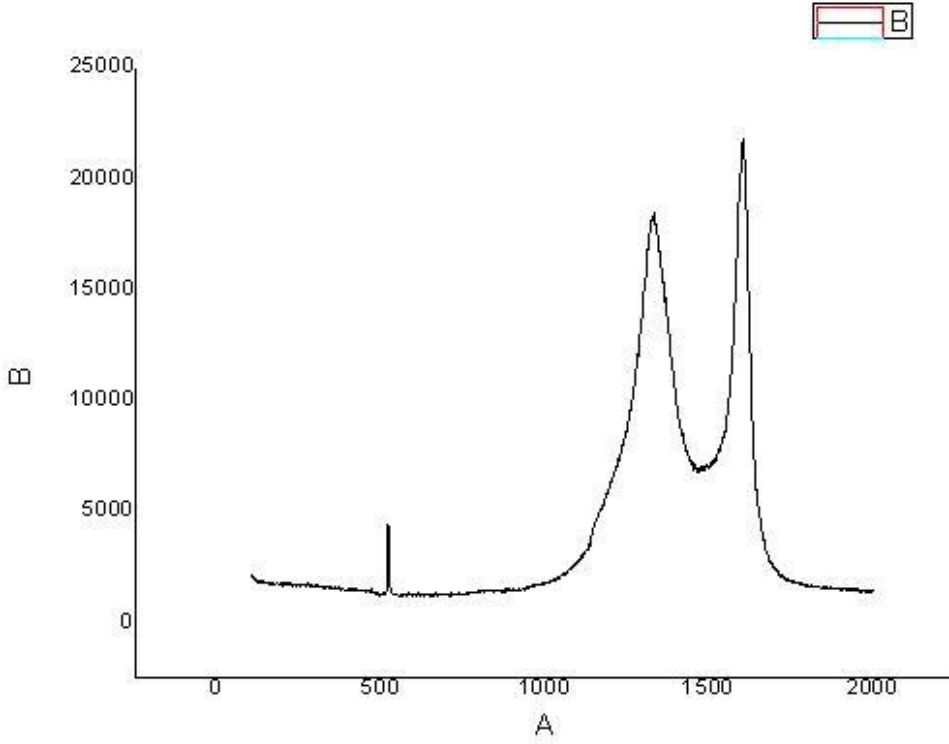
Al/Fe/Al/Co numunesine 10 dakika oksidasyon uygulandığında yüzeyde büyük miktarda karbon nanotüp oluşmuştur (Şekil 6.37). Ancak ACCVD sistemi ile karşılaştırıldığında üretilen KNT'lerin yoğunluğu daha düşüktür.



Şekil 6.38 : Al/Fe/Al/Co numunesinin SEM görüntüsü (200 °C'de 10 dk oksidasyon).

6.2.6 Raman spektrumlarının değerlendirmesi

Al/Fe/Al/Co numunesinin 200 °C’de ve 10 dakika oksidayon sonucu, üretilen karbon nanotüplerin kristal yapılarının ACCVD sistemine göre daha iyi olduğu görölmüştür. Raman spektrumlarına göre I(G)/I(D) oranı 1.17 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.38).



Şekil 6.39: Al/Fe/Al/Co numunesinin raman spektrumları.

6.3 Genel Sonuçlar

Bu çalışmada iki farklı hidrokarbon kaynağı kullanılarak kimyasal buhar birikimi yöntemi ile dikey karbon nanotüpler üretilmiştir. Karbon nanotüp üretimine etki eden parametreler ayrı ayrı değerlendirilmiş ve en uygun sistem koşulları belirlenmiştir. Ayrıca, üretilen dikey karbon nanotüp filmlerin yüzey özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. ACCVD yöntemine göre; karbon kaynağı olarak etanol seçilmiş, katalizör olarak Fe+Al ve Co+Al karışımları kullanılarak farklı oksidasyon süreleri ve derişimlerde (farklı damla sayısı ile) KNT retimi gerçekleştirilmiştir. 625 C'de üretilen karbon nanotüplerin boylarının uzunluğu ve yoğunluğu en fazla olduğu retim, Fe+Al sistemi için 30 dakika oksidasyon 1 damla katalizör zltisi, Co+Al sistemi için ise oksidasyonsuz ve 3 damla katalizör zltisi koşullarında gerçekleşmiştir. Bu iki katalizör sistemi için en uygun KNT retim koşulu; 200 C 'de 30 dakika oksidasyon ve 1 damla katalizör derişimi olarak belirlenmiştir.
2. Fe, Co ve Al zltileri ayrı ayrı kazırlanıp st üste tabakalar halinde silikon yüzeye uygulandığında; EDS-SEM analizi ile Co katalizörünün yüzeyde adacıklar oluşturduğu, Fe ve Al katalizörlerinin ise yüzeye homojen yayıldığı tespit edilmiştir.
3. Oluşan adacıkların üzerinde karbon nanotüp büyütüldüğünde oluşan yapının uzun ve kısa dikey karbon nanotplerinden oluşan hiyerarşik özellikte olduğu belirlenmiştir.
4. Alüminyum katalizör derişimi arttırıldığında (1 damla, 2 damla, 3 damla) yüzeyde oluşan karbon nanotüp yoğunluğu azalma tespit edilmiştir.
5. Demir katalizör derişimi arttırıldığında (1 damla, 2 damla, 3 damla) alt tabakadaki kısa nanotüplerin yoğunluğu artma göstermiştir.
6. Kobalt katalizör derişimi arttırıldığında ise (1 damla, 2 damla, 3 damla) adacıklarda KNT yoğunluğu arttığı ve adacıkların genişlediği belirlenmiştir.
7. ACCVD sistemi ile üretilen KNT'lerin Raman spektrumlarına göre I(G)/I(D) oranı, en yüksek Al/Fe/Al/Co(2) numunesinde elde edilmiştir. Bu yoğun

yapısından dolayı 179.5 temas açısı ile çok yüksek süper hidrofobik özellik gösteren bu yüzey su damlasının oluşturduğu darbelere karşı en dayanıklı yapıya sahiptir.

8. CCVD sisteminde 5mM katalizör derişimi kullanıldığında KNT üretimi gerçekleşmediği için uygun katalizör derişimi 7mM olarak belirlenmiştir.
9. CCVD sisteminde 200 °C’de 30 dakika oksidasyon sonucu elde edilen yüzeylerde yeterli yoğunlukta karbon nanotüp büyütülemediği görülmüştür.
10. CCVD sistemi KNT üretiminde hidrojen derişimi % 25.9’a artırıldığında katalizör kaplı silikon yüzeyde adacıklar oluşmuş, ancak düşük miktarda karbon nanotüp üretimi gerçekleşmiştir.
11. CCVD sisteminde KNT üretim sıcaklığı 700°C’ye artırıldığında katalizör kaplı silikon yüzeyde karbon nanotüp oluşumu gerçekleşmemiştir.
12. CCVD sisteminde KNT üretim sıcaklığı 625°C olarak uygulandığında ve 10 dakika oksidasyon süresinde (200 °C’de) yüzeyde adacıklar oluşmuş ve elde edilen karbon nanotüplerin yoğunluğu artmıştır.
13. ACCVD ve CCVD sistemlerinde elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, ACCVD sisteminin hiyerarşik dikey karbon nanotüp üretiminde daha iyi bir yöntem olduğu tespit edilmiştir.
14. CCVD sisteminin sağladığı avantaj ise karbon nanotüp kristal yapılarının ACCVD sistemine göre daha iyi olmasıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Taniguchi, N.** (1974). On the Basic Concept of 'Nano-Technology. Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering.
- [2] **Soysal, F.** (2009). Kimyasal Buhar Çökeli mi ve Buhar Fazı Sentezi Yöntemleri ile Karbon Nanotüp Üretim inin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [3] <http://iopscience.iop.org/00261394/49/2/S93/downloadFigure/figure/metro/406918fig04> -alıntı tarihi: 24 Nisan 2014.
- [4] **Hutchens, S. B., Hall, L. J. ve Greer, J. R.** (2010). In situ Mechanical Testing Reveals Periodic Buckle Nucleation and Propagation in Carbon Nanotube Bundles. Adv. Funct. Mater., 20, 2338–2346.
- [5] http://www.mpihalle.mpg.de/departmen t2/index.phpid=741&type=98&no_cache=1 -alıntı tarihi : 24 Nisan 2014.
- [6] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Karbon>-alıntı tarihi: 24 Nisan 2014.
- [7] http://www.meta-synthesis.com/webbook/45_vsepr/VSEPR.html-alıntı tarihi: 24 Nisan 2014.
- [8] **Bayat, D.** (2010). Grafen Tabanlı Nano Yapılarda Safsızlık Etkiler. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [9] http://tr.wikipedia.org/wiki/Dosya:Eight_Allotropes_of_Carbon.png-alıntı tarihi: 24 Nisan 2014.
- [10] **Armfield, M. A.** (2005). Carbon Allotropes. Research Experience for Teachers Program, Northwestern University.
- [11] <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>-alıntı tarihi: 24 Nisan 2014.
- [12] <http://www.physik.uni-regensburg.de/aktuell/KollSS05/Thomsen-Vortrag.htm> - alıntı tarihi: 24 Nisan 2014.
- [13] **Lu, H. ve Li, S. D.** (2013). Two-dimensional carbon allotropes from graphene to graphyne. J. Mater. Chem. C, 1, 3677.
- [14] **Hirsch, A.** (2010). The era of carbon allotropes. Nature Materials, 9, 868–871.

- [15] **Roger, B. ve Moses, C. T.** (1986). Carbon Fibers, from Light Bulbs to Outer Space. High Performance Polymers: Their Origin and Development, Elsevier, 341-353.
- [16] **Dresselhaus, M. S. ve Avouris, P.** (2000). Introduction to Carbon Materials Research. Springer, 1-9.
- [17] **Saito, R., Dresselhaus, G. ve Dresselhaus, M. S.** (1998). Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press, London.
- [18] **Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. ve Avouris, P.** (2001). Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications. Springer, 80.
- [19] **Baughman, R. H. ve Zakhidov, A. A.** (2002). Carbon nanotubes—The route toward applications. Science, 297, 787–792.
- [20] **Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. ve Avouris, P.** (2001). Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application. Springer, London.
- [21] **Iijima, S. ve Ichihashi, T.** (1993). Single-shell Carbon Nanotubes of 1 nm diameter. Nature, 363, 603.
- [22] **Kiselev, N. A. ve Zakharov, D. N.** (2001). Electron Microscopy of Carbon Nanotubes. Crystallography Reports, 46, 4, 577-585.
- [23] **Sun, X., Kiang, C. H., Endo, M. ve Takeuchi, K.** (1996). Stacking Characteristics of Graphane Shells in Carbon Nanotubes. Physical Review B: Condensed Matter, 54, 18/PT2, R12629.
- [24] **Dresselhaus, M. S.** (2000). Science of Fullerenes and Nanotubes. Academic Press, Boston, 965.
- [25] **Harris, J. F. P.** (2009). Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications. Cambridge University Press.
- [26] **Liew, K. M., Wong, C. H. ve Tan, M. J.** (2005). Buckling Properties of Carbon Nanotube Bundles. App. Phys. Lett., 87, 041901.
- [27] **Froudakis, G. E.** (2001). Hydrogen Interaction with Single-walled Carbon Nanotubes: A Combined Quantum Mechanics Molecular Mechanics Study. Nano Lett, 1, 179.
- [28] **Zhao, X., Ohkohchi, M. ve Wang, M.** (1994). Preparation of High Grade Carbon Nanotubes by Hydrogen Arc Discharge. Carbon, 35, 775.
- [29] **Ebbesen, T. W. ve Ajayan, P. M.** (1992). Large-scale Synthesis of Carbon Nanotubes. Nature, 358, 220.
- [30] **Thess A., Lee R. ve Nikoaev P.** (1996). Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. Science, 273, 483.

- [31] **Yacaman, M., Yoshida, M., Rendon, L. ve Santieasteban, J. G.**, (1993). Catalytic Growth Carbon Microtubules with Fullerene Structure. Applied Physics Letters, 62, 657.
- [32] **Giorelli, M.** (2008). Growth and characterization of Carbon Nanotubes by CVD system. Politecnico di Torino, Fizik Departmanı, Doktora Tezi.
- [33] **Gerçeker, F.** (2013). Bakteri-Epitel Hücre ilişkisinin Işık Ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile İncelenmesi. Hacettepe Üni. Biyoloji Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- [34] **Rockstuhl, C.** (2010). Comparison and optimization of randomly textured surfaces in thin-film solar cells. Opt. Exp., 18, A335-A341.
- [35] **Campbell, P. ve Green, M. A.** (1987). Light trapping properties of pyramidally textured surfaces. J. Appl. Phys., 62(1), 243-249.
- [36] **Süchter, S., Hauser, H., Wellens, C., Guttowski, A., Peters, M., Goldschmidt, J.C., Schwarz, U.T. ve Bläsi, B.** (2012). Preparation of periodically arranged metallic nanostructures using nanoimprint lithography. Proc. of SPIE, 8438 84380S-1.
- [37] **Yamada, N., Ijro, T., Okamoto, E., Hayashi, K. ve Masuda, H.** (2011). Characterization of antireflection moth-eye film on crystalline silicon photovoltaic module. Optics Express, 19, S2, A118-A125.
- [38] **Baek, S. H., Kim, S. B., Shin, J. K. ve Kim, J. H.** (2012). Preparation of hybrid silicon wire and planar solar cells having ZnO antireflection coating by all-solution processes. Solar Energy Materials & Solar Cells, 96, 251–256.
- [39] **Lee, J. ve Jho, J. Y.** (2011). Fabrication of highly ordered and vertically oriented TiO₂ nanotube arrays for ordered heterojunction polymer/inorganic hybrid solar cell. Solar Energy Materials & Solar Cells, 95, 3152–3156.
- [40] **Niggemann, M., Glatthaar, M., Lewer, P., Muller, C., Wagner, J. ve Gombert, A.** (2006). Functional microprism substrate for organic solar cells. Thin Solid Films, 511–512, 628–633.
- [41] **Sun, B.**, (2012). “Hybrid photovoltaics for eco-friendly solar cells”, SPIE, 10.1117, 2.1201208.004313
- [42] **Kevin, M., Fou, Y. H., Wong, A. S. ve Who, G.** (2010). A novel maskless approach towards aligned, density modulated and multi-junction ZnO nanowires for enhanced surface area and light trapping solar cells. Nanotechnology, 21, 315602.
- [43] http://www.unidym.com/technology/cnt_application_electronics.html-alıntı tarihi: 24 Nisan 2014
- [44] <http://www.ifw-dresden.de/de/institute/institut-fuer-komplexe-materialien/abteilungen/mikro-und-nanostrukturen/molecular-nanostructures/carbon-nanotubes-i/>-alıntı tarihi: 24 Nisan 2014

- [45] **Esconjauregui, S., Fouquet, M., Bayer, B.C., Ducati, C., Smajda, R., Hofmann, S. ve Robertson, J.** (2010). Growth of Ultrahigh Density Vertically Aligned Carbon Nanotube Forests for Interconnects. *ACS Nano*, 4, 12, 7431–7436.
- [46] **Cai, X., Cong, H. ve Liu, C.** (2012). Synthesis of vertically-aligned carbon nanotubes without a catalyst by hydrogen arc discharge. *Carbon*, 50, 2726–2730.
- [47] **Fan, S., Chapline, M. G., Franklin, N. R., Tomblor, T. W., Cassell, A. M. ve Dai, H.** (1999). Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science*, 283,5401:512–4. 4
- [48] **Bower, C., Zhu, W., Jin, S. ve Zhou, O.** (2000). Plasma-induced alignment of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 77, 6, 830–2.
- [49] **Hata, K., Futaba, D. N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M. ve Iijima, S.** (2004). Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science*, 306, 5700, 1362–4.
- [50] **Maruyama, S., Einarsson, E., Murakami, Y. ve Edamura, T.** (2005). Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotube. *Chem. Phys. Lett.*, 403, 320–323.
- [51] **Murakami, Y., Chiashi, S., Miyauchi, Y., Hu, M., Ogura, M. ve Okubo, T.** (2004). Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy. *Chem. Phys. Lett.*, 385, 298–303.
- [52] **Murakami, Y., Miyauchi, Y., Chiashi, S. ve Maruyama, S.** (2003). Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates. *Chem Phys Lett.*, 377:49–54.
- [53] <http://www.theenergylibrary.com/node/11616> -alıntı tarihi: 24 Nisan 2014
- [54] <http://www.pvribbon.com/pv-ribbon-products/> -alıntı tarihi: 24 Nisan 2014
- [55] <http://www.prlog.org/11229509-semiquartz-wafer-emerges-to-one-of-the-leader-in-the-fabrication-of-custom-designed-wafer-products.html>- alıntı tarihi: 24 Nisan 2014
- [56] **Yoshikawa, N., Asari, T., Kishi, N., Hayashi, S., Sugai, T. ve Shinohara, H.** (2008). An efficient fabrication of vertically aligned carbon nanotubes on flexible aluminum foils by catalyst-supported chemical vapor deposition. *Nanotechnology*, 19, 245607.
- [57] **Jung, Y. J., Wei, B., Vajtai, R., Ajayan, P. M.,** (2003). Mechanism of Selective Growth of Carbon Nanotubes on SiO₂/Si Patterns. *Nano Letters*, 3, 4,561-564.
- [58] **Cao, A., Ajayan, P. M., Ramanatha, G., Baskaran, R. ve Turner, K.,** (2004). Silicon oxide thickness-dependent growth of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 84, 1.

- [59] **Liu, H., Zhang, Y., Arato, D., Li, R., Mérel, P. ve Sun, X.** (2008). Aligned multi-walled carbon nanotubes on different substrates by floating catalyst chemical vapor deposition: Critical effects of buffer layer. *Surface & Coatings Technology*, 202, 4114–4120.
- [60] **Dulyaseree, P., Wongwiriyan, W., Jarernboon, W., Bunjongpru, W., Sopitpan, S., Porntheeraphat, S., Ichikawa, S. ve Nukeaw, J.** (2012). Effect of Support Layers on Growth of Carbon Nanomaterials by Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition. *Journal of the Microscopy Society of Thailand*, 5, 1-2, 90-94.
- [61] **Cassell, A. M., Raymakers, J. A., Kong, J. ve Dai, H.** (1999). Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 103, 6484–6492.
- [62] **Rümmeli, M. H., Schaffel, F., Kramberger, C., Gemming, T., Bachmatiuk, A., Kalenczuk, R., Rellinghaus, B., Büchner, B. ve Pichler, T.** (2007). Oxide-Driven Carbon Nanotube Growth in Supported Catalyst CVD. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 15772–15773.
- [63] **Schaffel, F., Kramberger, C., Rümmeli, M. H., Grimm, D., Mohn, E., Gemming, T., Pichler, T., Rellinghaus, B., Büchner, B. ve Schultz, L.** (2007). Nanoengineered Catalyst Particles as a Key for Tailor-Made Carbon Nanotube. *Chem. Mater.*, 19, 5006–5009.
- [64] **Noda, S., Hasegawa, K., Sugime, H., Kakehi, K., Zhang, Z. ve Maruyama, S.** (2007). Millimeter-thick single-walled carbon nanotube forests: Hidden role of catalyst support. *Jpn J Appl Phys.*, 46, L399–L401.
- [65] **Xiang, R., Yang, Z., Zhang, Q., Luo, G., Qian, W., Wei, F., Einarsson, E. ve Maruyama, S.** (2008). Growth deceleration of vertically aligned carbon nanotube arrays: Catalyst deactivation or feedstock diffusion controlled?. *J Phys Chem C*, 112, 13, 4892–4896.
- [66] **Mizuno, K., Hata, K., Saito, T., Ohshima, S., Yumura, M. ve Iijima, S.** (2005). Selective Matching of Catalyst Element and Carbon Source in Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis on Silicon Substrates. *J. Phys. Chem. B*, 109, 2632–2637.
- [67] **Esconjauregui, S., Fouquet, M., Bayer, B. C., Ducati, C., Smajda, R., Hofmann, S. ve Robertson, J.** (2010). Growth of Ultrahigh Density Vertically Aligned Carbon Nanotube Forests for Interconnects. *ACS Nano*, 4, 12, 7431–7436.
- [68] **Sugime, H., Esconjauregui, S., Yang, J., D'Arsié, L., Oliver, R. A., Bhardwaj, S., Cepek, C. ve Robertson, J.** (2013). Low temperature growth of ultra-high mass density carbon nanotube forests on conductive supports. *Applied Physics Letters*, 103, 073116, 1-4.

- [69] **Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S. ve Kohno, M.**, (2002). Low temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chem. Phys. Lett.*, 360, 229–234.
- [70] **Murakami, Y., Miyauchi, Y., Chiashi, S. ve Maruyama, S.**, (2003). Characterization of singlewalled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol. *Chem. Phys. Lett.*, 374:53–58.
- [71] **Hata, K., Futaba, D. N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M. ve Iijima, S.** (2004). Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science*, 306, 1362–1364.
- [72] **Zhang, G., Mann, D., Zhang, L., Javey, A., Li, Y. ve Yenilmez, E.** (2005). Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 102, 16141–16145.
- [73] **Noda, S., Sugime, H., Osawa, T., Yoshiko, T., Chiashi, S. ve Murakami, Y.**(2006). A simple combinatorial method to discover Co-Mo binary catalysts that grow vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 44, 414– 1419.
- [74] **Nessim, G. D., Seita, M., Plata, D. L., O'Brien, K. P., Hart, A. J., Meshot, E. R., Reddy, C. M., Gschwend, P. M. ve Thompson, C. V.** (2011). Precursor gas chemistry determines the crystallinity of carbon nanotubes synthesized at low temperature. *Carbon*, 49, 804–810.
- [75] **Zhong, G., Hofmann, S., Yan, F., Telg, H., Warner, J. H. ve Eder, D.** (2009). Acetylene: a key growth precursor for single-walled carbon nanotube forests. *J Phys Chem C*, 113, 40, 17321–5.
- [76] **Nguyen, B. T., Than, X. T., Nguyen, V. C., Tam, Ngo, T., Bui, H. T., Nguyen, X. N., Phan, H. K. ve Phan, N. M.** (2012). Fabrication of horizontally aligned ultra-long single-walled carbon nanotubes on Si substrates using the fast-heatingchemical vapor deposition method. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 3, 025010, 1-4.
- [77] **Nam, J. G., Park, Y. J., Kim, B. S. ve Lee, J. S.**, (2010). Enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode. *Scripta Materialia*, 62 , 148–150.
- [78] **Luo, Y., Gong, Z., Mengdong, He., Wang, X., Tang, Z. ve Chen, H.** (2012). Fabrication of high-quality carbon nanotube fibers for optoelectronic applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 97, 78–82.
- [79] **Anwar, H., George, A. E. ve Hill, I. G.** (2013). Vertically-aligned carbon nanotube counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 88, 129–136.
- [80] **Maruyama, S., Einarsson, E., Murakami, Y. ve Edamura, T.** (2005). Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 403, 320.

- [81] **Garcia, E. J., Hart, A. J., Wardle, B. L. ve Slocum, A. H.** (2007). Fabrication of composite microstructures by capillarity driven wetting of aligned carbon nanotubes with polymers. *Nanotechnology*, 18, 165602.
- [82] **Wardle, B.L., Saito, D.S., Garcia, E.J., Hart, A.H., Villoria, R.G. ve Verploegen, E. A.** (2008). Fabrication and Characterization of Ultrahigh-Volume-Fraction Aligned Carbon Nanotube–Polymer Composite. *Adv. Mater.*, 9999, 1–8.
- [83] **Silan, J. L., Niemann, D. L., Ribaya, B. P., Rahman, M., Meyyappan, M. ve Nguyenin, C. V.** (2009). Stability of a smaller diameter CNT pillars Carbon nanotube pillar arrays for achieving high emission current densities. *Appl. Phys. Lett.* 95, 133111.
- [84] **Casas, C. L. ve Li, W.** (2012). A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *Journal of Power Sources*, 208, 74–85.
- [85] **Liu, X. M., Huang, Z. D., Oh, S. W., Zhang, B., Ma, P. C., Yuen, M. F. ve Kim, J. K.**(2012). Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review. *Composites Science and Technology*, 72, 121–144.
- [86] **Dong, P., Pint, C. L., Hainey, M., Mirri, F., Zhan, Y., Zhang, J., Pasquali, M., Hauge, R. H., Verduzco, R., Jiang, M., Lin, H. ve Lou, J.** (2011). Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes as Low-cost and High Electrocatalytic Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 3157–3161.
- [87] **Zhang, Y., Gregoire, J. M., Dover, R. B. ve Hart, A. J.** (2010). Ethanol-Promoted High-Yield Growth of Few-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 114, 14.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyadı: Zeynep Dalkılıç

E-posta: zdalkilic@itu.edu.tr

Lisans: Kimya, İ.D. Bilkent Üniversitesi, 2011

Yüksek Lisans: Enerji Bilim ve Teknoloji, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2014

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR:

- Zeynep Dalkilic, Nilgun Karatepe, Investigation of Antireflective and Self-Cleaning Surfaces for Solar Modules, Global Conference on Global Warming 2012 (GCGW-12) Istanbul, July 8-12, 2012.