

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI DESTEK VE KATALİZÖR MALZEMELERİ İLE TEK DUVARLI
KARBON NANOTÜP SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih GÜMÜŞ

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilimi ve Teknoloji Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI DESTEK VE KATALİZÖR MALZEMELERİ İLE TEK DUVARLI
KARBON NANOTÜP SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Fatih GÜMÜŞ
(301111042)**

Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı

Enerji Bilim ve Teknoloji Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ

MAYIS 2013

İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301111042 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Fatih GÜMÜŞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**FARKLI DESTEK VE KATALİZÖR MALZEMELERİ İLE TEK DUVARLI KARBON NANOTÜP SENTEZİ** ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

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

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi – Fen Edebiyat Fakültesi

Teslim Tarihi : **03 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **03 Haziran 2013**

Aileme,

ÖNSÖZ

Hayallerimin peşinden koşarken bana inanan ve yüksek lisans eğitimimin başından sonuna kadar bu güvenini kaybetmeyen; bilgisini, anlayışını ve desteğini esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın başından beri beraber çalıştığım, bildiği her şeyi bana öğretmekten çekinmeyen, üretim ve karakterizasyon aşamalarında bitmek bilmeyen sorularıma aynı sabır ve anlayışla yanıt veren Arş. Gör. Neslihan YUCA'ya, önceki çalışmalarıyla ve XRD analizindeki yardımlarıyla tezime ışık tutan Ezgi DÜNDAR TEKKAYA'ya, raman spektroskopisi ölçümlerindeki desteği için İTÜ Kimya Mühendisliği bölümünden Prof. Dr. Reha YAVUZ'a, nano boyutta alümina hazırlamak için zamanını ayıran İTÜ Kimya Bölümü Arş. Gör. Yasin ARSLANOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugün bu noktaya, hedeflediğim yere ulaşmamda sonsuz emeği, özverisi ve desteği olan; her konuda fikirlerini alabildiğim, hayattaki en büyük şansım dediğim aileme ve bu süreçte moral, motivasyonumu kaybettiğim anlarda düşmeme engel olan, büyük bir özveriyle yanımda duran Seda'ya teşekkür ederim.

Haziran 2013

Fatih Gümüş
(Metalurji ve Malzeme
Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xviii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KARBON NANOTÜPLER	3
2.1 Karbon Yapıları.....	3
2.2 Karbon Nanotüpler	6
2.2.1 Karbon Nanotüplerin Kristal Yapısı	7
2.2.2 Karbon Nanotüp Türleri	9
2.2.2.1 Tek duvarlı karbon nanotüpler	9
2.2.2.2 Çok duvarlı karbon nanotüpler	11
2.2.3 Karbon Nanotüplerin Özellikleri	12
2.2.3.1 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri.....	12
2.2.3.2 Karbon nanotüplerin elektriksel ve elektronik özellikleri.....	15
2.2.3.3 Karbon nanotüplerin ısı özellikleri	17
2.2.3.4 Karbon nanotüplerin kimyasal özellikleri.....	18
2.2.4 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri	19
2.2.4.1 Ark boşalım.....	20
2.2.4.2 Lazer buharlaşma	23
2.2.4.3 Kimyasal buhar birikimi	24
2.2.5 Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması	27
2.2.5.1 Çok duvarlı karbon nanotüplerin saflaştırılması	27
2.2.5.2 Tek duvarlı karbon nanotüplerin saflaştırılması	28
2.2.6 Karbon Nanotüplerin Uygulamaları.....	29
2.2.6.1 Elektron alan emisyon uygulamaları.....	30
2.2.6.2 Kimyasal ve fiziksel sensör uygulamaları.....	31
2.2.6.3 Hidrojen depolama uygulamaları	33
2.2.6.4 Güneş pili uygulamaları	34
2.2.7 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu	35
2.2.7.1 Termogravimetrik analiz (TGA)	35
2.2.7.2 Raman spektroskopisi	37
2.2.7.3 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	38
2.2.7.4 X-ışınları kırınımı (XRD)	39
3. KİMYASAL BUHAR BİRİKİMİ İLE KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ	43
3.1 Destek Malzemesi	44
3.2 Katalizör	44
3.3 Büyüme mekanizması	46

3.4 Farklı Destek ve Katalizör Malzemeleri ile Karbon Nanotüp Üretimi Literatür Çalışması	47
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
4.1 Katalizör Hazırlama.....	51
4.2 Karbon Nanotüp Üretimi.....	51
4.3 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu	53
4.3.1 TGA.....	53
4.3.2 Raman Spektroskopisi.....	53
4.3.3 X-Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD).....	54
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	56
5.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi	56
5.1.1 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) sonuçlarının değerlendirilmesi ...	57
5.1.2 Raman Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	57
5.1.3 TGA Sonuçlarının Değerlendirilmesi	60
5.2 Farklı Destek – Katalizör Malzemeleri ile Üretilen Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Sonuçlarının Değerlendirilmesi	61
5.2.1 MgO Destek Malzemesi ile TDNT Sentezi	66
5.2.2 SiO ₂ Destek Malzemesi ile TDNT Sentezi	69
5.2.3 Al ₂ O ₃ Destek Malzemesi ile TDNT Sentezi	72
5.2.4 MgO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ Destek Malzemeler ile TDNT Sentezi Sonuçlarının ...	75
Karşılaştırılması	75
5.3 Genel Sonuçlar	77
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	90

KISALTMALAR

ÇDNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
DNA	: Deoksiribonükleik asit
DTG	: Derivativ Termogravimetri
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HRTEM	: Yüksek Çözünürlü Geçirimli Elektron Mikroskobu
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
KNT	: Karbon Nanotüp
RNA	: Ribonükleik asit
TDNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
XRF	: X-ışınları Floresan (XRF) spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Nanotüplerin mekanik özellikleri.....	12
Çizelge 2.2 : Karbon nanotüp tanımlayıcı piklerin oluşma frekans değerleri.	37
Çizelge 5.1 : Çi Karbon nanotüp numunesinin hesaplanmış çap ve I_D/I_G değerleri..	59
Çizelge 5.2 : Farklı destek ve katalizör malzemeleri ile TDNT üretimi deney koşulları ve elde edilen ürünlerin karbon verimliliğın değerleri.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Karbonun Hibritleşmesi	4
Şekil 2.2 Hekzagonal Grafit Yapısı	5
Şekil 2.3 Buckminster Fulleren C ₆₀	6
Şekil 2.4 Grafit Levhası Şematik Gösterimi (a), Tek Duvarlı KNT,	7
Şekil 2.5 Katlanarak nanotüp birim hücrelerini oluşturan grafen levha	8
Şekil 2.6 Grafen tabakasını değişik yön ve açılarda sararak elde edilebilecek nanotüp	9
Şekil 2.7 Tek Duvarlı Karbon Nanotüp	10
Şekil 2.8 C ₆₀ molekülünün yarısı ile kapatılmış iki adet nanotüp.	10
Şekil 2.9 Çok duvarlı karbon nanotüp. (A) Yanal TEM görüntüsü, (B) Yüksek	11
Şekil 2.10 Koltuk tipi (7,7) nanotüplerin moleküler dinamiklerinin simülasyonu. ...	14
Şekil 2.11 Tek bir nanotüpe bağlı dört tungsten kablunun odaklanmış iyon demeti. 16	
Şekil 2.12 Nanotüplerin açık uçlarına bağlanabilecek muhtemel kimyasal gruplar..	19
Şekil 2.13 Nanotüp ve fulleren üretiminde kullanılan ark boşalım sistemi	21
Şekil 2.14 Tek duvarlı karbon nanotüp sentezinde kullanılan lazer buharlaşma fırını	23
Şekil 2.15 Tipik bir kimyasal buhar birikimi sisteminin şematik görünümü.....	25
Şekil 2.16 Sabit Yataklı KBB Reaktörü.....	26
Şekil 2.17 Akışkan Yatak Reaktörünün Şematik Gösterimi	26
Şekil 2.18 Elektron Alan Emisyon Sisteminin Şematik Görünümü	30
Şekil 2.19 Potansiyel altındaki kapalı ve açık uçlu karbon nanotüplerden elektron..	31
Şekil 2.20 Karbon nanotüplerdeki eğrilikten dolayı meydana gelen elektron bulutu	33
Şekil 2.21 Farklı dalga boyunda lazer ışını ile RBM ve G bandı görünümü	38
Şekil 2.22 Karbon Nanotüp TEM Görüntüleri.....	39
Şekil 2.23 Bragg Yansıması	40
Şekil 3.1 Yaygın olarak kabul görmüş KNT büyüme mekanizmaları.	47
Şekil 4.1 Tipik Bir Karbon Nanotüp Üretim Şeması	52
Şekil 4.2 TGA Sistemi	53
Şekil 4.3 Raman Spektroskopisi Cihazı	54
Şekil 4.4 XRD cihazı.....	54
Şekil 5.1 TDNT TEM Görüntüleri.....	57
Şekil 5.2 KNT numunesinin Raman Spektrumları.....	59
Şekil 5.3 KNT Numunesinin TG ve DTG Eğrileri	61
Şekil 5.4 Katalize reaksiyon boyunca gerçekleşen kısmi reaksiyonların gösterimi ..	62
Şekil 5.5 Geçiş metallerinin karbürlerinin oluşum enerjileri	63
Şekil 5.6 C ₂ H ₂ ile reaksiyon sonucu Gibbs serbest enerjisindeki hesaplanmış değişimler. (e) Ni (f) Co (g) Fe (h) W (i) Mo	64
Şekil 5.7 Katalizör/MgO oranının karbon verimine etkisi.....	66

Şekil 5 8 Fe:MgO (5:100) numunesinin XRD analizi.....	67
Şekil 5 9 Co:MgO (5:100) numunesinin XRD analizi.....	68
Şekil 5 10 Ni:MgO (5:100) numunesinin XRD analizi.....	68
Şekil 5 11 Fe-Co:Mgo (5:100) numunesinin XRD analizi	69
Şekil 5 12 Katalizör/SiO ₂ oranının karbon verimine etkisi.....	70
Şekil 5 13 Ni:SiO ₂ (5:100) numunesinin XRD analizi.....	71
Şekil 5 14 Co:SiO ₂ (5:100) numunesinin XRD analizi.....	71
Şekil 5 15 Fe:SiO ₂ (5:100) numunesinin XRD analizi	72
Şekil 5 16 Fe-Co:SiO ₂ (5:100) numunesinin XRD analizi.....	72
Şekil 5 17 Katalizör/Al ₂ O ₃ oranının karbon verimine etkisi	73
Şekil 5 18 Co:Al ₂ O ₃ (10:100) numunesinin XRD analizi	74
Şekil 5 19 Ni:Al ₂ O ₃ (10:100) numunesinin XRD analizi	74
Şekil 5 20 Fe:Al ₂ O ₃ (10:100) numunesinin XRD analizi	74
Şekil 5 21 Fe-Co:Al ₂ O ₃ (10:100) numunesinin XRD analizi	75
Şekil 5.22 SiO ₂ , MgO ve Al ₂ O ₃ destek malzemelerinin karbon verimi karşılaştırması	75
Şekil 5.23 SiO ₂ , MgO ve Al ₂ O ₃ destek malzemelerinin karbon verimi karşılaştırması	76

FARKLI DESTEK VE KATALİZÖR MALZEMELERİ İLE TEK DUVARLI KARBON NANOTÜP SENTEZİ

ÖZET

Nano boyut kavramının dile getirilmesi ve karakterizasyon cihazlarındaki üstün gelişmeler nanoteknoloji ve nanomalzeme alanına büyük ivme kazandırmıştır. 1991 yılından itibaren üstün özellikleri ile dikkatleri üzerine çekmeyi başaran karbon nanotüpler hakkında birçok çalışma yapılmıştır. Kimyasal buhar birikimi (KBB) yöntemi, KNT sentezinde özellikle seri üretim için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Karbon kaynağı, katalizör, destek malzeme (substrat), sentez sıcaklığı ve süresi, katalizör kalsinasyonu, karbon nanotüp yapısını-morfolojisini ve karbon verimliliğini etkileyen önemli parametrelerdir.

Tez çalışması kapsamında, İstanbul Teknik Üniversitesi–Enerji Enstitüsü, Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı’nda kimyasal buhar birikimi yöntemi ile değişik destek malzemeleri ve katalizör kullanarak tek duvarlı karbon nanotüpler üretilmiş ve bu malzemelerin karbon nanotüp verimine etkileri incelenmiştir. Üretilen karbon nanotüplerin karakterizasyonu; termogravimetrik analiz (TGA), raman spektroskopisi ve XRD cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal buhar birikimi yöntemi ile akışkan yatak sisteminde; karbon kaynağı olarak asetilen gazı, katalizör olarak demir nitrat $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, nikel nitrat $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, kobalt nitrat $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ ve destek malzemeleri olarak magnezyum oksit (MgO), alümina (Al_2O_3), silika (SiO_2) kullanılarak karbon nanotüp (KNT) üretimi gerçekleştirilmiştir. Katalizör ve destek malzeme miktarları, katalizör içerisinde hedeflenen metal ve destek malzeme kütle oranlarına bağlı olarak belirlenmiştir. Ayrıca, KNT üretimine metal katalizörlerin birlikte etkisini incelemek için demir ve kobalttan oluşan ikili katalizör sistemleri hazırlanmıştır. Tek duvarlı karbon nanotüp üretiminde, sentez süresi 30 dakika sıcaklık ise $800^\circ C$ olarak seçilmiştir. Üretilen KNT’lerin karbon verimleri hesaplanarak farklı destek malzemesi ve katalizörlerin karbon verimine etkileri araştırılmıştır.

SYNTHESIS OF SINGLE WALLED CARBON NANOTUBES WITH DIFFERENT SUBSTRATS AND CATALYSTS

SUMMARY

The use of the word “nano” for the first time and following that the outstanding improvements of the characterization devices increased the importance of nanotechnology and nanomaterials. One of the most promising nanomaterials is carbon nanotubes. Since 1991, carbon nanotubes have been drawing too much attention by the researchers and engineers.

A carbon nanotube can be described as a tubular structure made of carbon atoms. These kind of structures have diameter of nanometer order and length in micrometers. Carbon nanotubes have extraordinary properties such as being harder than diamond and stronger than steel. Their electrical conductivity is higher than copper and thermal conductivity is higher than diamond.

Traditional methods of growing carbon nanotubes only produce a small amount per day. In order to solve this problem, the efforts have been made in the first decade of the invention and large scale synthesis of CNTs is now available for the commercial applications. Many methods have been developed for CNT synthesis such as arc discharge, laser vaporization and catalytic chemical vapor deposition. Among them, chemical vapor deposition is widely used because of its advantages. CCVD appears to be the most promising method because of its low-cost and high-yield production.

CNT synthesis by CVD method involves hydrocarbon gas which passes through the tubular reactor in which a catalyst materials is present at high temperatures. At high temperature, hydrocarbon gas decomposes and CNTs grow on the catalyst in the reactor. In order to collect the CNTs, the system has to be cooled to room temperature.

In this study, single-walled carbon nanotubes were synthesized by chemical vapor deposition method by using different support materials and catalysts at Material Production and Preparation Laboratory of Istanbul Technical University – Energy Institute. The relation between support materials and catalysts were investigated and the carbon efficiencies are determined for each product. Termogravimetric Analysis, Raman Spectroscopy and XRD were used for the characterization of the synthesized carbon nanotubes.

Carbon nanotube synthesis were performed by using acetylene as the carbon source, iron nitrate $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, nickel nitrate $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, cobalt nitrate $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ as the catalysts and magnesium oxide (MgO), alumina (Al_2O_3), silica (SiO_2) as the support materials.

The amounts of catalyst and support materials were determined in a mass proportion of the targeted metal to support materials. Beside, in order to investigate the relation between two different metal catalysts, iron and cobalt were mixed with appropriate ratio. In all the experiments, synthesis time and temperature were selected as 30 minutes and 800°C, respectively. Carbon efficiencies of the samples were calculated according to a formula and the effects of the different support materials and catalysts on carbon efficiency were investigated.

1. GİRİŞ

Bilim ve teknoloji dünyasına yeni bir soluk getiren nanoteknoloji, atomlara ve moleküllere nanometre mertebelerinde müdahale imkânı tanınmasından ötürü önemini her geçen gün arttırmaktadır. İleri teknoloji malzemelerinden biyoteknolojiye, eczacılıktan elektroniğe, bilimsel araçlardan endüstriyel üretim süreçlerine kadar birçok alanı etkileyen nanoteknoloji, birbirinden değişik uygulama ve araştırma alanlarının ortaya çıkmasını doğrudan ya da dolaylı olarak etkilemiştir.

Amerikan Ulusal Bilim ve Teknoloji Kurulu (NSTC) nanoteknolojiyi şöyle tanımlamaktadır: “Nanoteknoloji, yapıları ve bileşenleri sıradışı ve gelişmiş özellikler sergileyen; nano boyutları sebebiyle üstün olay ve süreçlerden faydalanmayı sağlayan malzeme ve sistemlerle ilgilenir. Öncelikli amaç, malzemenin atomik ve moleküler yapısı üzerinde kontrolü sağlayarak üstün özelliklerinden faydalanmaktır. Sonrasında ise bu araç ve sistemlerin nasıl üretilebileceği ve kullanılabilmesi öğrenilmelidir” [1].

Nanoteknoloji uygulamaları; ileri teknoloji malzemeler, biyoteknoloji ve elektronik alanı olmak üzere üç ayrı başlık altında incelenebilir [2]:

İleri Teknoloji Malzeme Alanındaki Uygulamalar

- Bir Boyutlu Nanomalzemeler: İnce filmler ve tabakalar (nefes alan ve su geçirmez kumaşlar), mühendislik yüzeyleri (katalizörler ve yakıt hücreleri)
- İki Boyutlu Nanomalzemeler: Karbon Nanotüpler, inorganik nanotüpler, Yarı-iletken nanokablolar
- Üç Boyutlu Nanomalzemeler: Nano parçacıklar, nanokristalin malzemeler, fullerenler, dendrimerler, kuantum noktaları (güneş hücreleri, kompozitler)

Biyoteknoloji ve Eczacılık Alanındaki Uygulamalar

- Biyobenzetimsel Yapılar: Hastalık teşhisi, ilaç taşınımı
- Diziliş Teknolojileri: Gen ve protein analizi

- Kendiliğinden Kurulma (Self-Assembly): DNA-tabanlı yapılar (yapay kristaller)
- İlaç Taşınımı: Nanoparçacıkları fonksiyonalleştirme

Elektronik ve İnfomasyon Teknolojileri Alanındaki Uygulamalar

- Bilgi Depolama: Düşük dielektrik – Yüksek İletkenlik
- Opto-elektronikler: Fotonik kristaller, optik cihazlar (nanokablolar)
- Sensörler: Nanokristalin malzemeler ile artan seçicilik

İlk olarak 1974'te Norio Taniguchi tarafından kullanılan nanoteknoloji terimi ardından 1980'lerde Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)'nun icadıyla daha iyi anlaşılmaya başlanmış ve ardından 1985'te Harry Kroto ve Richard Smalley'in ilk karbon molekülü (buckminsterfullenere) sentezlemeleriyle farklı bir boyut kazanmıştır. Bu keşif, sonrasında fulleren-ilişkili karbon nanotüplerin sentezine ve karbon biliminin oldukça popüler bir hal almasına neden olmuştur [2,3].

Bu tez çalışmasının amacı da, farklı destek ve katalizör malzemeleri kullanarak üstün özelliklerdeki karbon nanotüpleri (KNT) sentezlemek ve karbon verimi ile destek-katalizör malzemeleri arasındaki ilişkiyi incelemektir. Bu amaç kapsamında, İstanbul Teknik Üniversitesi–Enerji Enstitüsü, Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı'nda destek malzemeleri olarak magnezyum oksit (MgO), alümina (Al_2O_3), silika (SiO_2), katalizör olarak demir nitrat [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$], nikel nitrat [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], kobalt nitrat [$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] kullanılarak kimyasal buhar birikimi yöntemi ile tek duvarlı karbon nanotüpler üretilmiş ve karakterize edilmiştir.

2. KARBON NANOTÜPLER

2.1 Karbon Yapıları

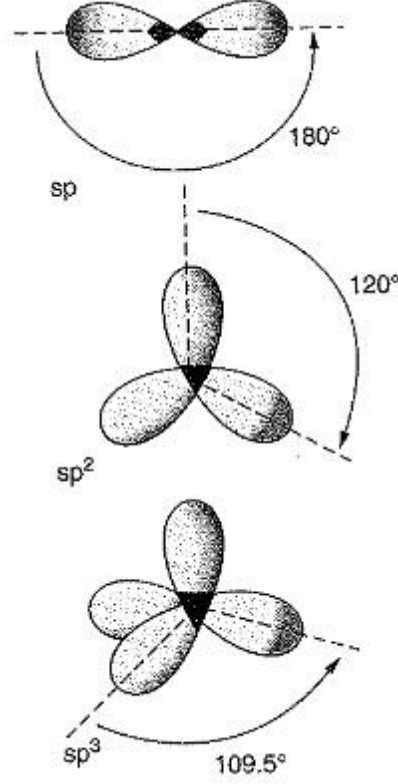
Doğada doğal olarak antrasit (maden kömürü), grafit ve elmas olarak bulunan karbon, antik çağlardan beri kullanılmaktadır [3]. 1796'da İngiliz kimyacı Smithson Tennant, elmasın aslında karbonun bir formu olduğunu ve yanması sonucu sadece CO₂ açığa çıkardığını kanıtlayana kadar kimyacılar bu yapıları sınıflandırmakta güçlük çekmekteydi [4].

Karbon, yaşamsal faaliyetlerin bağlı olduğu kimyasal özellikleri sebebiyle doğada bulunan diğer elementlere göre oldukça önemli bir konumdadır. Geleneksel karbon bilimcilerden olmamalarına rağmen; Harry Kroto, Richard Smalley ve Robert Curl Jr., bu alandaki çalışmaları ve keşiflerinin sonucunda 1996'da Kimya alanında Nobel ödülünü kazanmıştır [3,4].

Nanotüplerin yapılarını ve özelliklerini anlayabilmek için öncelikle karbon yapıları ve özelliklerini kavramak gerekmektedir. Karbon, periyodik cetvelde 6. sırada ve 4A grubunun başında bulunur. Karbonun birbirinden farklı ve kararlı birçok yapı oluşturabilmesinin temel sebebi üç farklı (sp, sp², sp³) hibritleşme gösterebilmesidir. Şekil 2.1'de karbon yapıları malzemelerde görülebilecek değişik hibrit türleri görülmektedir [5].

Sıfır boyuttan üç boyuta kadar farklı izomerleri bulunur ve bunların arasında üç boyutlu elmas, iki boyutlu grafit en çok bilinen yapılarıdır. Küçük boyutu, yüksek elektronegatifliği ile 4A grubundaki diğer elementlerden ayrılır. Ayrıca, C=C, C≡C, C=O, C=S ve C≡N gibi π – π çoklu bağları oluşturmada eşsizdir [5].

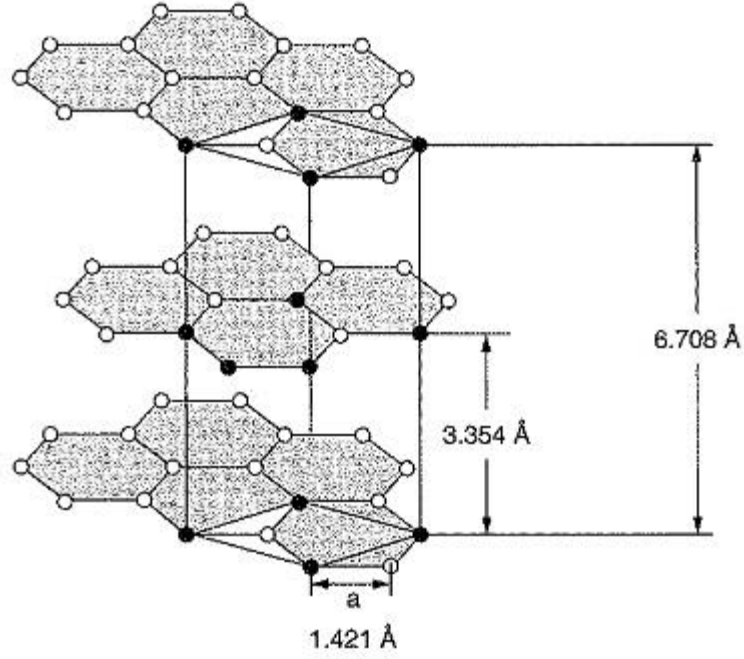
Karbon atomunun 4 valans elektronunun orbitalleri birbirine geçtiği zaman, eşit enerjide 4 adet sp³ hibrit orbitali verirler ve bu 4 eşit kovalent σ bağları da komşu karbon hibrit orbitalleriyle bağlanarak izotropik güçlü elmas yapısını oluştururlar. Elmasın birim kafes yapısında; 8 adet köşelerde, 6 adet yüzeylerde, 4 adet ise merkezde olmak üzere toplam 8 adet atom vardır.



Şekil 2.1 Karbonun Hibritleşmesi

Elmasın yapısında bulunan elektronlar kovalent σ bağları oluşturduğu için ve yöresiz π bağları bulundurmadığından ötürü elektriksel olarak yalıtıcıdır [5,6]. Elmastaki elektronlar karbon atomları arasındaki bağlara sıkıca tutunmuş durumdadır. Bu elektronlar ultraviyole bölgede ışığı absorbe ederler ancak görünür ve kızılötesi bölgelerde ise bu özelliklerini sergileyemezler. Bu nedenle saf elmas insan gözüne temiz ve şeffaf olarak görünür.

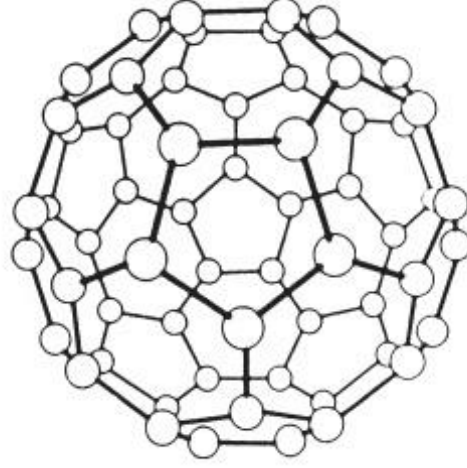
Grafit ise 3 sp^2 elektronunu 3 komşu karbon atomuyla paylaşarak bal peteği yapısında bir tabaka oluşturur ve boşta kalan 4. π elektronu grafit düzleminde hareket halinde olması nedeniyle elektrik iletkenliğini sağlar. Ancak söz konusu olan iletkenlik düzlemler arası değil, sadece düzlem içinde gerçekleşmektedir. Zayıf Van der Waals kuvvetleri nedeniyle düzlemler arası bağlar oldukça güçsüzdür, bu nedenle grafit yumuşak bir malzemedir. Düzlemler arası zayıf bağlar ve birbiri üzerinde kayabilen grafit plakaları nedeniyle grafit yağlayıcı olarak da kullanılabilir.



Şekil 2.2 Hekzagonal Grafit Yapısı

Kroto ve Smalley'nin meşhur deneyler serisi; Nd:YAG lazer kullanarak grafitin buharlaştırılmasını içermekteydi. Kütle spektrometresi yardımıyla belirlenen gaz fazdaki karbon demetinin dağılımı oldukça çarpıcı sonuçlar vermişti. Sonuçlara göre, 60 atom içeren demetler diğerlerine göre çok daha kararlı türlerdi. Bu sonuçlar, karbon demetlerinin helyum gazında tavlama süresi maksimize edildiğinde daha da belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştı. Önceleri çok az ilgi çeken bu yapı, ilerleyen zamanda eşsiz simetri ve kararlılık özelliklerinin farkına varılmasıyla büyük bir ilgi uyandırdı. Geodezik kubbe tasarımıyla ünlü görsel tasarımcı Richard Buckminster Fuller'in adını alan Fulleren yapıları sp^2 bağı yapmaktadır ve 20 hekzagon, 12 pentagondan oluşur [3, 5].

Karbonun diğer bir türü olan karbon fiberler ise sentetik olarak hazırlanır. Karbon fiberler; poliakrilonitril yapılı (PAN), zift yapılı ve buharla büyümeli (VGCF) olmak üzere 3 farklı kategoriye ayrılmaktadır. Üretilen karbon fiberlerin büyük bir çoğunluğu PAN ya da zift yapılıdır. Karbon fiberler, üstün dayanım ve düşük ağırlık özellikleri nedeniyle savunma ve uzay endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır.



Şekil 2.3 Buckminster Fulleren C₆₀

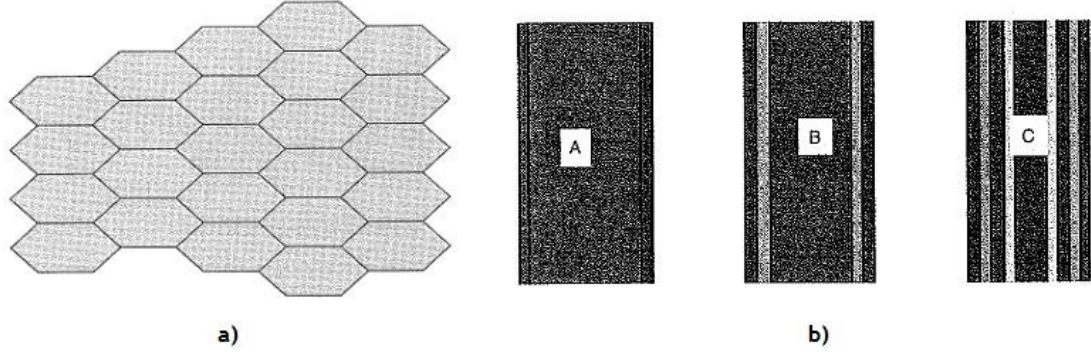
Karbon karası ise karbon malzemeler hazırlanırken kullanılan herhangi bir sentetik teknik ile elde edilebilen küresel parçacıklardır. Küçük boyutları nedeniyle genellikle elektriksel, mekanik ve optik özellikleri arttırmak amacıyla dolgu maddesi olarak kullanılır.

Karbon nanofiberler ise SEM ile incelendiğinde tıpkı karbon nanotüplere benzer bir görüntü verirler. Her ikisi de içi boş silindir yapısındadır. Ancak karbon nanotüplerde en dış tabak kırılmamış grafen levhasından oluşurken, karbon nanofiberler ise kırılmış grafen levhasından oluşmaktadır.

2.2 Karbon Nanotüpler

Elektron mikroskobu uzmanı Sumio Iijima, ark-boşalım yöntemi ile grafit katot üzerinde oluşan silindirik yapıları inceleyerek amorf kütlenin dışında, eşsiz grafit yapıları tespit etmiş ve *Nature*'da yayınlamıştır [7].

Tek bir grafen tabakasının silindir şeklinde kıvrılmasıyla tek duvarlı karbon nanotüp (TDNT) elde edilmektedir. Eğer birden fazla eş merkezli grafen tabakası içi boş silindir yapısı elde edilmek üzere sarılırsa, çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDNT) elde edilmiş olur. Bu grafen tabakaları arasında 3.354 Å mesafe vardır (Şekil 2.2 ve Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Grafit Levhası Şematik Gösterimi (a), Tek Duvarlı KNT, Çift Duvarlı KNT, Çok Duvarlı KNT (b)

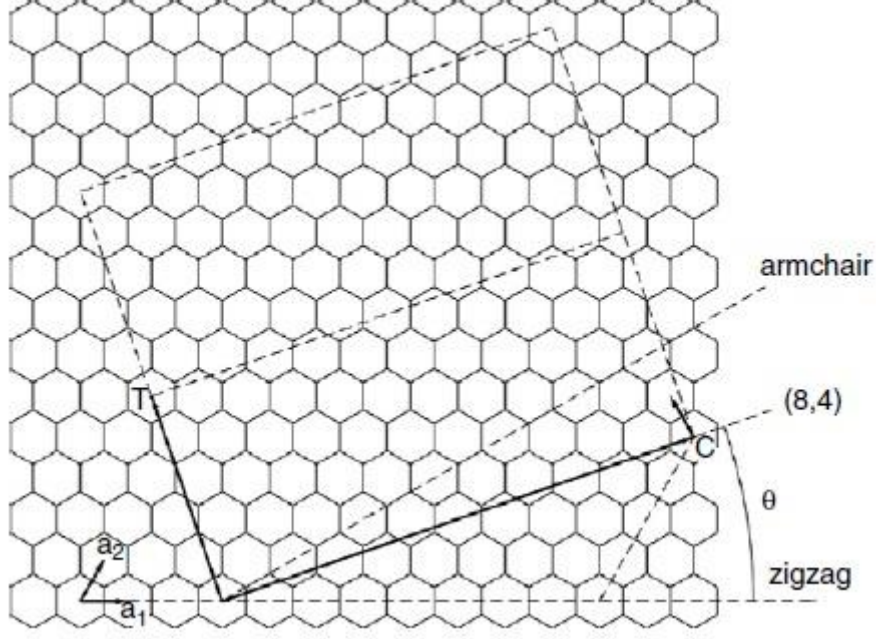
Karbon nanotüpler; yüksek mekanik dayanımları, yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, üstün elektriksel özellikleri, iyi ısı iletkenlikleri, çok küçük çapları (1-300 nm) ve farklı uzunlukları (mikrometre – santimetre) ile diğer tüm nanomalzemelerden ayrılır. Bu üstün özellikleri daha sonraki bölümlerde daha detaylı biçimde incelenecektir.

2.2.1 Karbon Nanotüplerin Kristal Yapısı

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 2.5 ile bu terimlerin açıklaması yapılmıştır [6].

TDNT'lerin tek bir grafit tabakasının, içi boş silindir formunu elde etmek üzere sarılması ile modellenebilmektedir. Şekil 2.5 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 açısı θ ile nanotüp karakterizasyonu yapılabilir. Şekil 2.5'te görülen diyagram (8,4) nanotüp içindir [6].

(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 2.5 Katlanarak nanotüp birim hücrecini oluşturan grafen levha

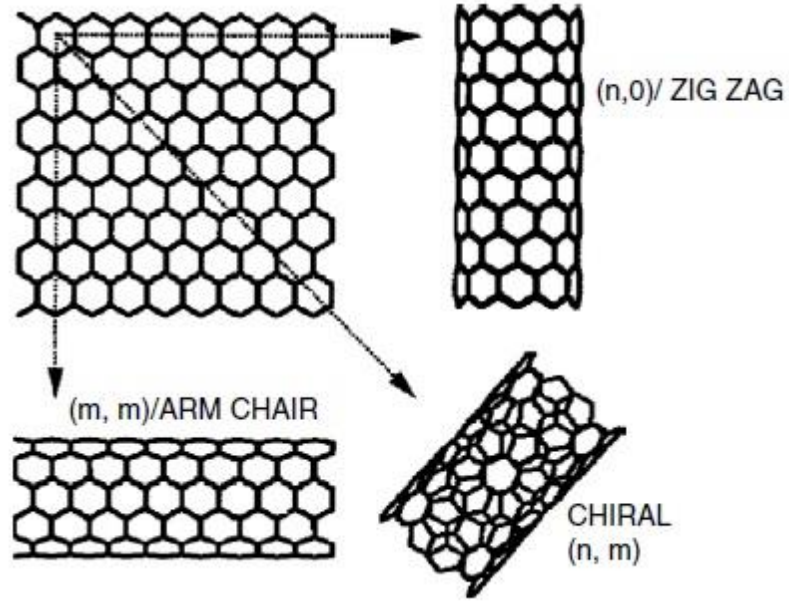
Kiral vektörü C ile zigzag yönü a_1 arasında kalan θ , kiral açısı, aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır.

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

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 $d_{it}= 0.34 \text{ nm}$ olmaktadır [8]. 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 $p: \text{bir tam sayı}$ ise pseudo metaliktir. Diğer değerler için yarı iletkendir.

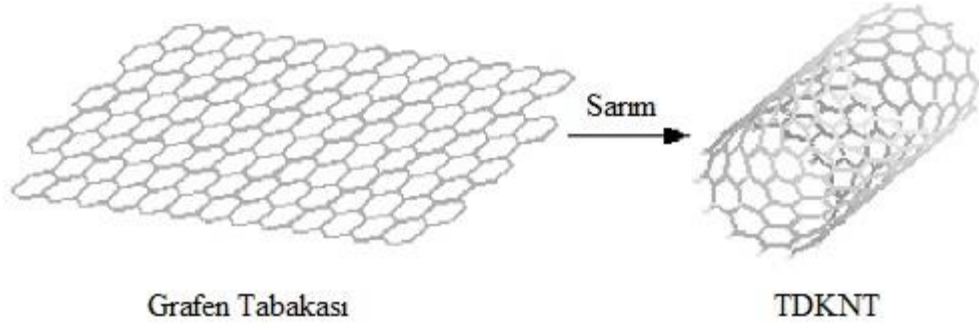


Şekil 2.6 Grafen tabakasını değişik yön ve açılarda sararak elde edilebilecek nanotüp formları

2.2.2 Karbon Nanotüp Türleri

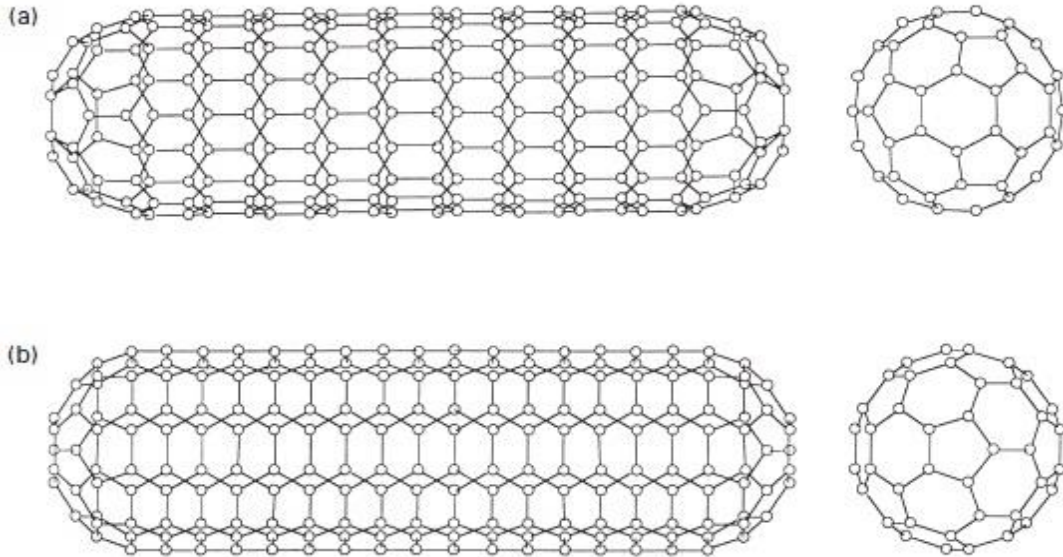
2.2.2.1 Tek duvarlı karbon nanotüpler

TDNT'ler grafit levhaların eksiz ve hatasız birer silindir halini almasıyla ya da büyük fullerenlerin silindirik izomerleri olarak kavramsallaştırılabilir (Şekil 2.7) [12]. Genellikle deneysel olarak gözlenen TDNT'lerin çapı 0.6 – 2.0 nm'dir. Ancak daha küçük (0.4 nm) ve daha büyük (3.0 nm) çaplı TDNT'ler de çeşitli araştırmalarda rapor edilmiştir [6, 9,10,11]. Büyük çaplı TDNT'ler bir başka kuvvet tarafından desteklenmediği sürece çökme eğilimindedir. TDNT ipi genellikle, Van der Waals kuvvetinin nanotüpleri bir arada tutması sonucunda oluşmaktadır.



Şekil 2.7 Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

1993'te Iijima, Toshinari, Donald Bethune ve arkadaşları tarafından sentezlenen TDNT'ler bilim dünyasında oldukça önemli bir gelişmedir. Teorik olarak kavramsallaştırılan "ideal" nanotüp yapısına oldukça yakın olan tek duvarlı karbon nanotüpler, bükülebilme, kırılmadan küçük daireler haline getirilebilme gibi üstün özellikleri nedeniyle keşfedildiği günden bu yana ÇDNT'lere göre daha çok araştırmanın konusu olmuştur [13].



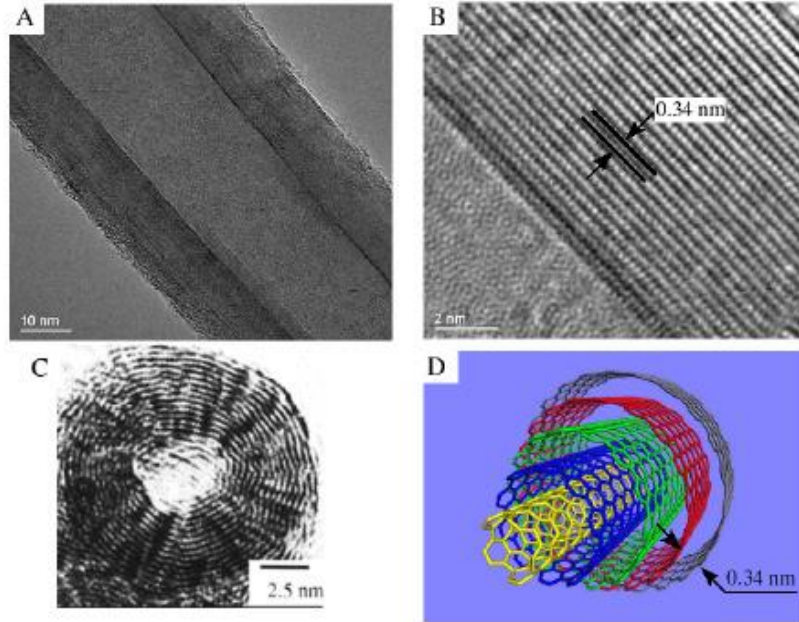
Şekil 2.8 C_{60} molekülünün yarısı ile kapatılmış iki adet nanotüp.

a) Zigzag (9,0) b)Koltuk (5,5)

Tek duvarlı karbon nanotüplerde zigzag ve koltuk kristal yapıları gözlenmektedir (Şekil 2.8). Grafit tabakasının sarım şekline göre TDNT'lerin elektronik özellikleri değişebilmektedir. Buna göre tek duvarlı karbon nanotüpler ya metalik ya da yalıtkan özellik göstermektedir.

2.2.2.2 Çok duvarlı karbon nanotüpler

Çok duvarlı karbon nanotüpler, Şekil 2.9'da görüldüğü gibi birden fazla eş merkezli grafit tabakasının içi boş silindirik bir yapı oluşturması ile tanımlanabilmektedir [15,16]. ÇDNT'lerin iç çapları 0.4-5 nm arasında değişirken, dış çapları 15 nm civarında olabilmektedir [14]. 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 [15,17,18,20]. Ölçülen ve gözlenen bu değerler, grafit tabakaları arasındaki 0.334 nm mesafeden daha büyük olduğu için, ÇDNT'lerin duvarlarının birbiri ile kristalografik olarak ilişkisi olmadığı söylenebilir [20]. Bu nedenle, çok duvarlı karbon nanotüplerde duvarlar birbirinden bağımsız olarak hareket edebilir ve dönebilir. Bu özellikleri sayesinde özel kullanım alanlarına sahip olmaktadır.



Şekil 2.9 Çok duvarlı karbon nanotüp. (A) Yanal TEM görüntüsü, (B) Yüksek çözünürlüklü yanal TEM görüntüsü, (C) TEM ön kesit görüntüsü, (D) ÇDNT'nin şematik yapısı

2.2.3 Karbon Nanotüplerin Özellikleri

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

2.2.3.1 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri

σ bağları doğadaki en güçlü bağlardır. Bu nedenle tamamen σ bağları içeren bir nanotüpün, şuna kadar üretilmiş en sert ve en güçlü fiber olduğu söylenebilir [3,6,11]. 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 [3]. Bu özelliklerinin yanında düşük yoğunlukları sayesinde yapısal uygulamalarda kullanım potansiyelleri oldukça yüksektir. Çizelge 2.1’de (10,10) TDNT, TDNT demeti ve ÇDNT’lerin Young modülü ile çekme dayanımı değerleri verilerek diğer malzemeler ile karşılaştırılmıştır [6].

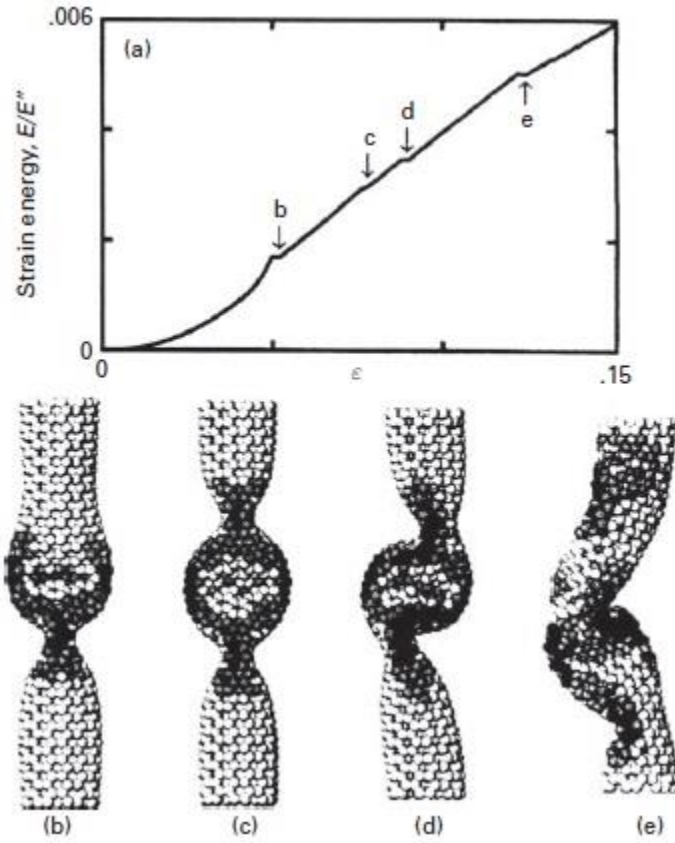
Çizelge 2.1: Nanotüplerin mekanik özellikleri

	Young Modülü (GPa)	Çekme Dayanımı (GPa)	Yoğunluk (g/cm ³)
ÇDNT	1200	~150	2.6
TDNT	1054	75	1.3
TDNT Demeti	563	~150	1.3
Grafit (tabaka)	350	2.5	2.6
Çelik	208	0.4	7.8

Genel olarak, hatasız nanotüplerin grafitten daha sağlam olduğu bilinmektedir. Bunun sebebi, grafit tabakası silindirik haline getirildiği zaman σ bağlarının eksen bileşenlerinin artmasıdır. Young modülü kraliteden bağımsız olmasına karşın tüp çapına bağlıdır. Büyük tüplerin değerleri grafitte yaklaşırken, daha küçük olanlar ise mekanik olarak stabil değildir.

Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri teorik çalışmalarla da incelenmiştir. Bu çalışmalarda, iç çapı 1 nm olan nanotüp ele alınmış ve duvar kalınlığının 0.34 nm olduğu varsayılmıştır. Bu verilere göre, dış çap 1.68 nm ve kesit alanı da $1.45 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ olmaktadır. Nanotüpe 100 nN kuvvetinde bir çekme yükü uygulanırsa, gerilim sonucu $\sim 7 \times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$ olmaktadır. Young modülü 1060 GPa kabul edilerek, gerinim yaklaşık % 6.6 olarak bulunmaktadır. Bir başka veri olarak çapı 10.0 nm ve dış çapı 10.68 nm olan nanotüp ele alınmıştır. Bu durumda 100nN çekme yükü $9.05 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ gerilim değeri vermektedir. Bu değer ise yaklaşık % 0.85 gerinime denktir. Bu sonuçlar, tüp çapının artmasıyla beraber sertliğin arttığını göstermektedir [3].

Yukarıda belirtilen hesaplamalar, nanotüplerin Young modülünün grafen tabakasının Young modülüne (1060 GPa) eşit olduğu yaklaşımı ile yapılmıştır. Ancak, bu yaklaşımı doğrulayan birçok çalışma mevcuttur. Bunlardan birisi, North Carolina Üniversitesi'nden Jian Ping Lu ve arkadaşları tarafından, 0.34 – 13.5 nm arasında değişen çaptaki TDNT'ler ile gerçekleştirilmiştir [21]. Yapılan deneyler sonucunda grafen tabakasının Young modülüne oldukça yakın ve çap ölçüsünden bağımsız 970 GPa değeri elde edilmiştir. Vallodolid Üniversitesi'nen Angel Rubio ve arkadaşları ise, değişik yapı ve çaplardaki nanotüplerle yaptıkları deneyler sonucunda daha yüksek Young modülü değerlerine ulaşmışlardır (1240 GPa) [23]. Lu'nun aksine Rubio ve arkadaşları, Young modülünün çapa ve yapı çeşidine göre farklılık gösterdiğini tespit etmişlerdir. Diğer çalışmalarda da genellikle modülün tüp çapı ve yapısıyla değiştiği belirlenmiştir [22].



Şekil 2.10 Koltuk tipi (7,7) nanotüplerin moleküler dinamiklerinin simülasyonu.

b-e) Gerilim enerji eğrilerindeki tekilliklerden kaynaklanan morfoloji değişimleri

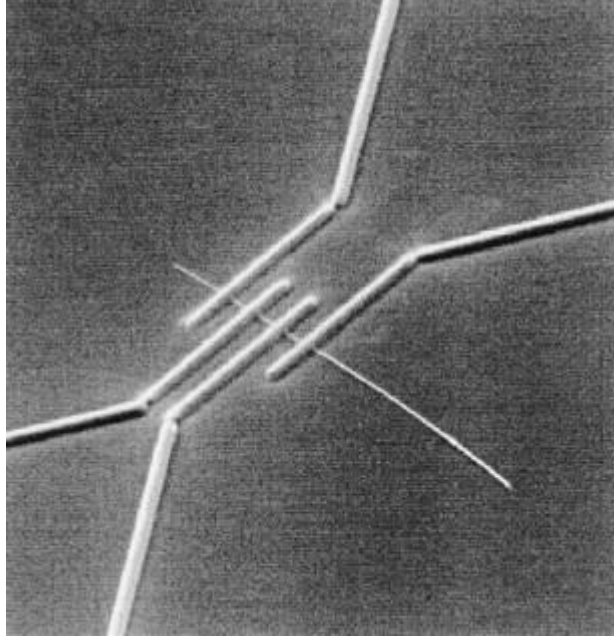
Nanotüplerin basınç altındaki davranışları, North Carolina State University’de incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 2.10’da verilmiştir [24,25]. Eksensel basıncın, (7,7) koltuk tipi nanotüpler üzerindeki etkisi moleküler dinamik simülasyonu ile incelenmiştir. Şekil 2.10’da gerilim enerjisi ile boylamsal gerilim “ ϵ ” değerleri arasındaki ilişki görülmektedir. Hooke yasasına göre, düşük gerilim değerlerinde, gerilim enerjisi ϵ^2 bağıntısıyla değişmektedir. Yüksek gerilim değerlerinde ise devamsızlıklar gözlenmekte ve gerilim enerji eğrisi lineerleşmektedir. Şekilde, b-e devamsızlığın olduğu noktalar, grafiğin altında yer alan bombe ve buruşma durumlarını ifade etmektedir. Nanotüp uç üzerine baskı uygulandığında eğilmeler gözlenmesine rağmen uç hasar görmez ve kuvvet kaldırıldığında nanotüp eski haline geri dönmektedir.

2.2.3.2 Karbon nanotüplerin elektriksel ve elektronik özellikleri

Karbon nanotüplerin olağanüstü özelliklerinden bir diğeri de yapılarına bağlı olarak; bakır gibi metalik, silikon gibi yarı-iletken olabilmeleridir. Bu özellikler, ilk teorik olarak ortaya konmuş, daha sonra deneysel çalışmalarla da ispatlanmıştır. 90'ların sonlarına doğru, diot ve alan etki transistörü gibi nanotüp yapıları aletler yapılmış ve 2001'de tek nanotüp demetine dayalı ilk mantık geçidi rapor edilmiştir [3]. Nanotüplerin elektronik özellikleri, dinamik ve hızlı ilerleyen bir araştırma alanı olup, gelişmeleri takip etmek oldukça zor olabilmektedir. Ancak, bu alandaki ilk çalışmalar birçok yeni araştırma için öncülük etmektedir.

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 ekstenel yönde oldukça büyük olurken, çevresel yöndeki durum sayısı oldukça sınırlı olacaktır.

Elektriksel ölçümlerin ilk denemeleri ÇDNT'ler ile gerçekleştirilmiştir. 1996'da Louvain Katolik Üniversitesi'nde, oksitlenmiş silikon wafer destek üzerinde ark-boşalım yöntemiyle üretilen ÇDNT'lerde elektriksel direncin, $T = 30$ mK değerine kadar sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın düşüşü ile direncin arttığı ve bu nedenle tüpün yarı iletken olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmadan çok kısa bir süre sonra ise, Thomas Ebbesen ve arkadaşları, sekiz değişik nanotüpün elektriksel özelliklerini incelemişlerdir [35]. Elektriksel ölçümleri yapmadan önce, nanotüpleri 2850°C 'de hataları gidermek amacıyla tavlama işlemi yapmışlardır. Sonrasında tüpler oksitlenmiş silikon yüzey üzerine altın tabletler arasına çökelmiştir. Odaklanmış iyon demeti mikroskobu ile desteklenmiş nanotüplerin görüntüsü alınmış ve uygun bir tüp tespit edildiğinde dört adet 80 nm genişliğinde tungsten kablo şekil 2.11'de görüldüğü gibi bir düzenek elde etmek üzere çöktürülmüştür.



Şekil 2.11 Tek bir nanotüpe bağlı dört tungsten kablonun odaklanmış iyon demeti görüntüsü. Her bir tungsten kablo 80 nm genişliğinde.

Şekilde 2.11’de görülen bağlantı sayesinde dört problu direnç ölçümü gerçekleştirilebilmiştir. Tüp üzerindeki bağlantılar arası mesafe 0.3 – 1.0 μm arasında değişmektedir. Direnç üzerinde sıcaklığın etkisinin ölçülebilmesi için numune kriyostat üzerine yerleştirilmiştir. Deney sonucunda sekiz nanotüpün elektronik özelliklerinin birbirinden oldukça farklı olduğu tespit edilmiştir. En yüksek direnç, çapı 10 nm olan nanotüpte ölçülmüş ve bu değer $10^8 \Omega$ olarak tespit edilmiştir. En düşük direnç ise çapı 18.2 nm olan tüpte elde edilmiştir ($2 \times 10^2 \Omega$). Her iki durumda da bağlantılar arası mesafe 1.0 μm ’dir. Ebbesen ve arkadaşları bu değerleri özdirenç olarak sırasıyla 8 m Ωm ve 0.051 $\mu\Omega\text{m}$ olarak dönüştürmüşlerdir. Elde edilen sonuçlar, nanotüplerin oda sıcaklığındaki özdirençlerinin grafitin düzlemsel özdirenç (0.4 $\mu\Omega\text{m}$) ile kıyaslanabilir ya da daha düşük olacağını ortaya koymuştur [35].

Elektriksel direncin sıcaklıkla olan değişiminin nanotüpler arasında farklılık göstermesinin yanında aynı zamanda tek bir tüpün farklı bölgelerinde bile farklı sıcaklık profilleri söz konusu olabilmektedir. Bir genelleme yaparak, sıcaklığın düşüşü ile direncin az miktarda arttığı söylenebilir.

Dağılım bağıntısı hesaplarına göre küçük çaplı nanotüplerin 1/3’ü metalik, geri kalanları ise çaplarına ve kiral açalarına bağlı olarak yarı-iletkenidir. Bu bilgilere göre,

herhangi bir (n,m) tek duvarlı nanotüpün elektronik davranışı aşağıda belirtilmiştir [9,36]:

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

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

$n - m = 3k \pm 1$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ ise “geniş – aralıklı”, yani gerçek yarı iletkenidir. Karbon nanotüplerin düşük sıcaklıklarda (1-20 K) üstün iletkenlik özelliklere sahip oldukları, Kasumov ve arkadaşları ile Çinli bir araştırma grubu tarafından tespit edilmiştir [29].

2.2.3.3 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 [3]. Karbon nanotüplerin de oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda benzer ısı özellikleri göstermesi beklenebilir, ancak düşük sıcaklıklarda fonon kuantumlama etkisinden ötürü beklenmedik davranışlar sergilerler [6,11]. David Tomanek ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, oda sıcaklığında izole edilmiş nanotüp için 6600 W/mK gibi oldukça yüksek bir ısı iletkenlik tespit edilmiştir [33].

Karbon nanotüplerin ısı özelliklerini inceleyen ilk deneysel çalışmalar, daha çok tüplerin ipsi ve demet yapıları üzerinde yoğunlaşmıştır. Berkeley Üniversitesi’nde Alex Zettl ve çalışma grubu, birbirine dolaşmış ip demetleri şeklindeki TDNT’lerin oda sıcaklığındaki ısı iletkenliklerini 2-35 W/mK olarak tespit etmişlerdir [31]. Ancak, bu değerler her bir ip için belirlendiğinde 1750 – 5800 W/mK ısı iletkenlik değerlerine ulaşılmıştır.

Daha önce belirtildiği gibi düşük sıcaklıklarda fonon kuantumlamadan dolayı olağandışı ısı özellikler tespit edilmiştir. Tıpkı elektron iletiminde olduğu gibi nanoboyutlu malzemelerde ısı iletimde de kuantumlama söz konusudur. Mutlak sıfır sıcaklığına yaklaştıkça sadece sınırlı sayıda fonon aktif durumda kalabilmektedir [37,38]. Nicemlenmiş ısı iletkenlik ilk defa 2000 yılında Schwab ve arkadaşları tarafından Si_3N_4 fonon dalga yönlendirici kullanılarak deneysel olarak tespit

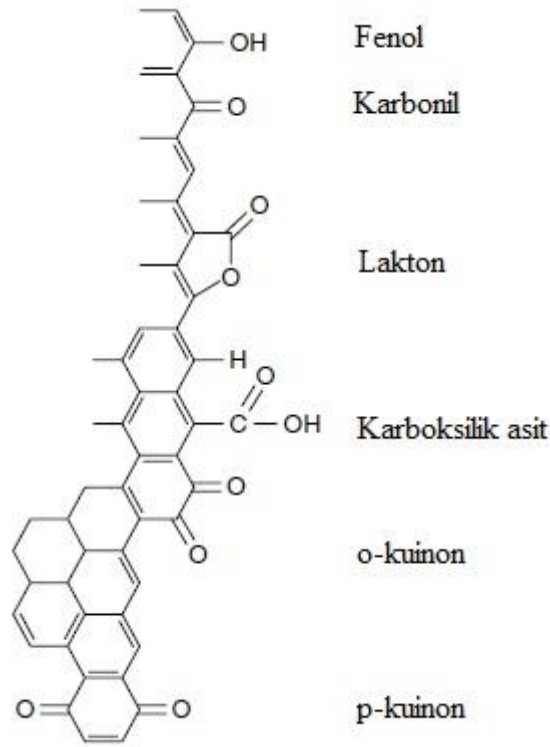
edilmiştir [39]. Oldukça küçük çapları ve yüksek sertlikleri ile TDNT'ler, kuantumlanmış ısıl iletkenlik ölçümleri için oldukça iyi adaylardır.

2.2.3.4 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 [40]. Şekil 2.12'de 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 [6]. Bir nanotüp, $1/D$ ile orantılı kapiler kuvveti sağlamaktadır. Bu nedenle, örnekleri verilen ıslatıcılar kapiler kuvvet etkisiyle nanotüplerin içini doldurmak üzere kullanılabilir. Islatıcı olmayan malzemeleri de nanotüplerin için doldurmak 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 2.12 Nanotüplerin açık uçlarına bağlanabilecek muhtemel kimyasal gruplar

2.2.4 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 (KBB) yönteminde ise verim %70 ve üzerindedir [45]. 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.

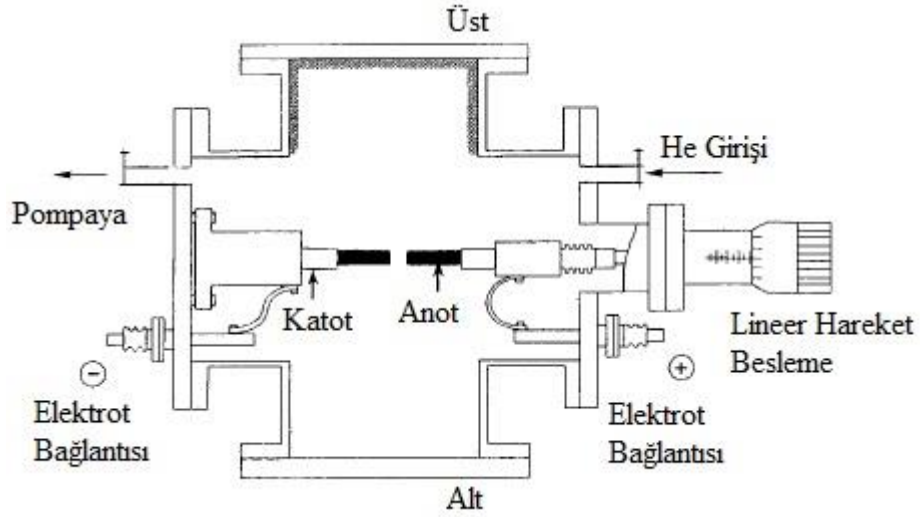
Ark boşalım ve Lazer aşındırma yöntemleriyle sentezlenen karbon nanotüpler genellikle diğer yöntemlerle üretilenlere nazaran daha az yapısal hata içermektedir. Bunun nedeni, uzun büyüme süreci sıcaklıklarının borumsu grafen tabakalarındaki hataları çok iyi bir şekilde tavlamasıdır. Yüksek sıcaklık yöntemleriyle üretilen ÇDNT'ler, düşük sıcaklıkta metal katalizörlü KBB yöntemi ile üretilen nanotüplere göre mükemmel bir yapıda ve hata içermemektedir [6]. Düşük sıcaklık nanotüplerinin kalitesi uzatılmış sentez-sonrası tavlama ile iyileştirilebilirken, ÇDNT'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.

2.2.4.1 Ark boşalım

Ark boşalım yöntemi, karbon nanotüp sentezi için kullanılan ilk yöntemlerden biridir. Ark plazma ısıtma yöntemi olarak da bilinen orijinal yöntem, 1964 yılında Holmgren ve arkadaşları tarafından bulunmuştur. 1990 yılında ise Krätchmer ve arkadaşları, birbirine temas eden karbon uçları arasında dirençli ısıtma ile fulleren üretimi yöntemini geliştirmiştir. Iijima'nın nanotüpleri sentezlemek için kullandığı yöntem ise Krätchmer'in kullandığı yöntemden biraz farklıdır [7]. Bu koşullar altında, anottan buharlaşan karbonların bazıları katot çubuk üzerinde sert silindirik yapılar halinde çökelmektedir. Iijima, bu çökeltinin orta kısmında hem nanotüp hem de nanoparçacıklar tespit etmişti [3]. Ancak başlangıç seviyesindeki bu deneylerde verim oldukça düşüktü. Daha sonraki yıllarda artan çalışmalarla birlikte çeşitli iyileştirmeler geliştirilmiştir. 1992 yılında Thomas Ebbesen ve Pulickel Ajayan, ark buharlaşma odasındaki He basıncının artırılmasının katodik kısımda oluşacak nanotüp formlarının miktarını büyük ölçüde arttırdığını tespit etmişlerdir [55].

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 2.13'te 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.



Şekil 2.13 Nanotüp ve fulleren üretiminde kullanılan ark boşalım sistemi

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.

Basınç dengelendiğinde, gerilim açılır. Deneyin başında elektrotlar birbirine değmeyecek ve böylelikle bir akım geçmeyecektir. Daha sonra hareket edebilen anot, ark başlayınca 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. Çökelti hızı genellikle 20-100 mg/mm hızında oluşmaktadır.

Verimi iyi, kalitesi yüksek nanotüp elde etmeyi etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametrelerden en önemlisi, ark boşalımının 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 [55].

Ark boşalım yöntemi için bir diğer önemli faktör ise akımdır [47,48]. 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.

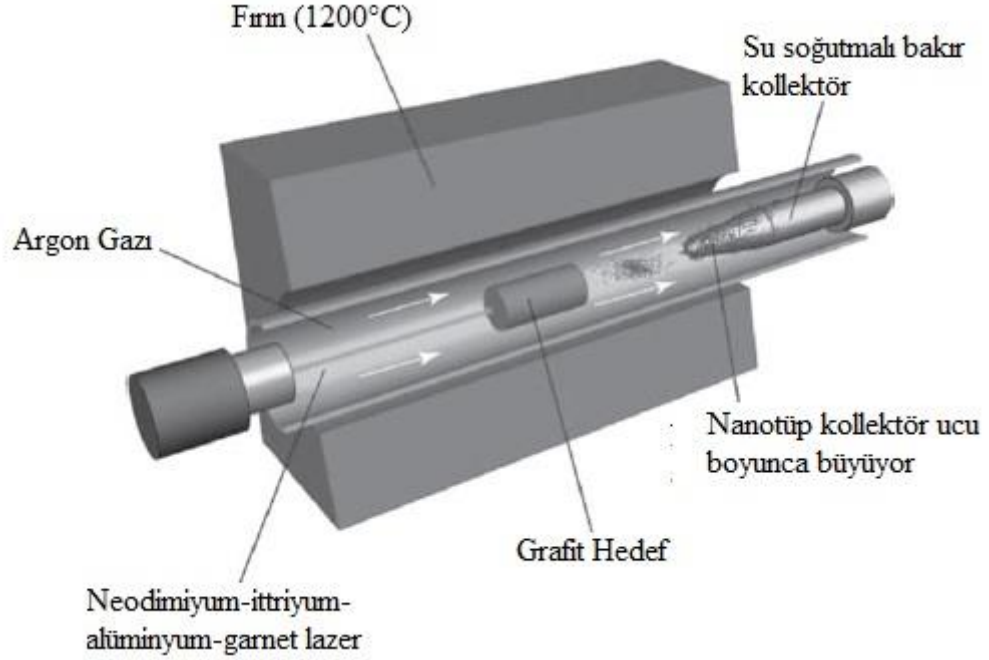
Ark boşalım yönteminde, ilk kullanıldığı dönemden günümüze kadar çeşitli düzenlemeler yapılmıştır. Örneğin, He gazı yerine alternatif gazlar kullanarak yapılan araştırmalar mevcuttur. H₂ [49,50], N₂ [51], CF₄ [52] ve organik buharlar [53] kullanılan alternatif gazlara örnek verilebilir. Bu çalışmalardan bazılarında oldukça ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Çapı 0.4 nm olan KNT, ark boşalım yöntemi ile H₂ gazı ortamında üretilmiştir.

Ark boşalım yönteminde grafitten başka malzemelerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. Hammaddede maliyetini yaklaşık olarak onda birine düşürmesinden ötürü kömür elektrot malzemesi olarak kullanan çalışmalar mevcuttur. Elektrot malzemesi olarak kömür kullanarak ark boşalım yöntemi ile ÇDNT üretimi ilk olarak 1993 yılında Michael Wilson ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [48]. Daha sonrasında ise Jason Qiu ve arkadaşları tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [56,57]. Günümüzde, ark boşalımı ile KNT sentezinde elektrot malzemesi olarak kömür kullanımının avantajlı olup olmadığı konusunda bir kesinlik söz konusu değildir. Kömür ucuz olsa bile söz konusu kazanç, işçilik maliyetlerinin yanında oldukça düşüktür.

İnert ortamda ark boşalımı, en basit ve en eski tekniktir. Yüksek miktarlarda KNT eldesi söz konusudur. Ancak, elektrotların soğutulması gerektirmektedir. Suyu daldırılmış ark boşalım yönteminde ise inert gaz ihtiyacı yoktur. Saf su kullanımı

sayesinde elektrot soğutmaya da gerek yoktur. Ancak zaman içinde suyun buharlaşması sistemin performansını etkilemektedir.

2.2.4.2 Lazer buharlaşma



Şekil 2.14 Tek duvarlı karbon nanotüp sentezinde kullanılan lazer buharlaşma fırını 1995'te Smalley ve arkadaşları lazer buharlaşma yöntemi ile tek duvarlı nanotüp sentezlemişlerdir [61]. Daha sonraki çalışmalarda yapılan iyileştirmeler sonucunda büyük miktarlarda ve yüksek verimde TDNT üretimi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 14'te 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 [63]. Bu yöntem ile günde 1 gram TDNT üretimi mümkündür.

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 [59-62].

Lazer buharlaşma yöntemi, KNT üretiminde çok fazla tercih edilmemektedir. Bunun nedeni, güçlü lazer gereksinimi ve bu donanımın pahalı olmasıdır. 1999'da Iijima ve

arkadaşlarının 1kW'lık CO₂ lazer ile Co/Ni grafit hedefi ışınlayarak TDNT üretmesinin ardından [64] oda sıcaklığında bile nanotüp üretilebileceği bulunmuştur. Ancak yüksek verim için sıcaklığın 1100-1200°C olması gerekmektedir.

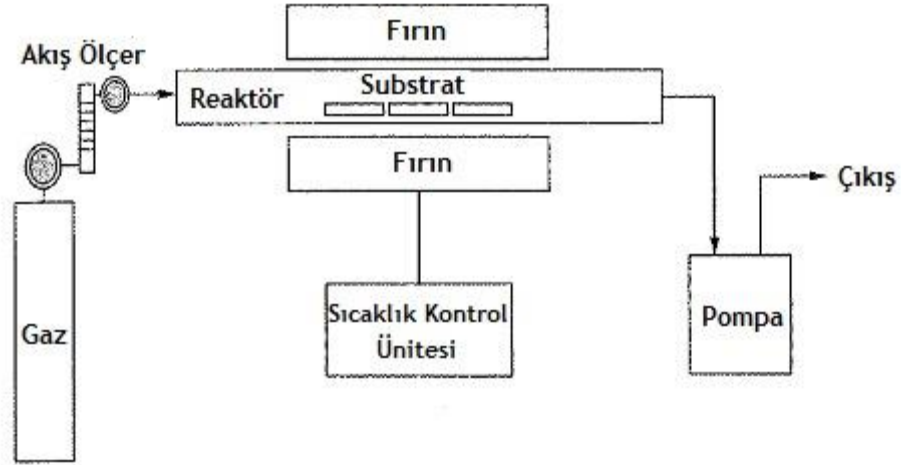
2.2.4.3 Kimyasal buhar birikimi

Kimyasal buhar birikimi yöntemi çeşitli malzemelerin ince film tabakalarını oluşturmakta 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 ayrışan karbonun katalizör üzerinde birikerek KNT ve farklı formlarda kimyasal yapılar meydana getirmesi olarak açıklanabilir. Bu yöntem, oldukça uzun süredir nanofiberlerin üretiminde kullanılmaktadır [66]. 1993 yılında Yacaman ve arkadaşları ile 1994 yılında Ivanov ve Amelinkx çok duvarlı karbon nanotüpleri (ÇDNT) KBB yöntemi ile üretmişlerdir. 1998 yılında ise plazma zenginleştirilmiş kimyasal buhar birikimi yöntemi ile nanotüp üretimi ilk defa Z.F Ren ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [74].

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.

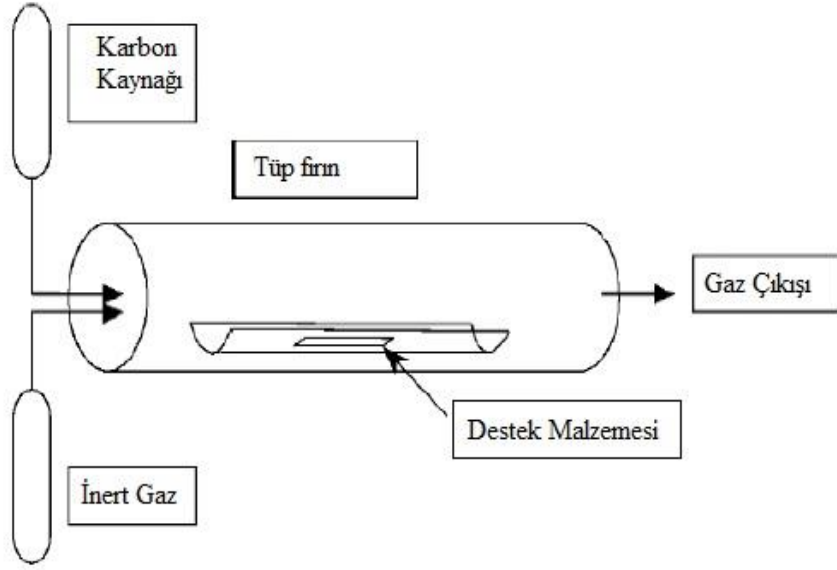
Katalizör kullanılarak KBB yöntemi ile KNT üretimi, ark boşalım ve lazer buharlaşma yöntemlerine göre çeşitli üstünlüklere sahiptir. KBB yöntemi, geliştirilmeye ve büyük ölçekli üretime daha uygun bir yöntemdir. Hem TDNT hem de ÇDNT'lerin büyük miktarlarda üretimi bu yöntem ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında KBB 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. KBB yönteminin bilinen en büyük dezavantajı, diğer yöntemlerle üretilen karbon nanotüplere kıyasla daha kalitesiz nanotüp yapısına sahip olmasıdır.



Şekil 2.15 Tipik bir kimyasal buhar birikimi sisteminin şematik görünümü

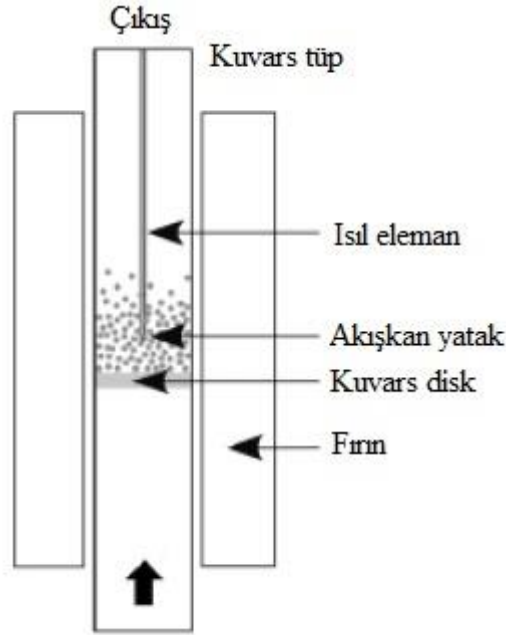
Şekil 2.15'te tipik bir kimyasal buhar birikimi kurulumunun şematik gösterimi görülmektedir. İstenilen özelliklerde malzeme elde etmenin temel yolu iyi kimya, termodinamik, kinetik ve taşınım bilgisine sahip olmaktır.

Kimyasal buhar birikimi, sabit yataklı ve akışkan yataklı olarak iki ayrı sistemde gerçekleştirilebilir. Genellikle silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3) ya da MgO destek (substrate) 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 [77]. 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 2.16 Sabit Yataklı KBB 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 2.17 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.

2.2.5 Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması

Saf karbon nanotüp üretimi söz konusu değildir. Ark boşalım yöntemiyle üretilen KNT'ler nano parçacık ve düzensiz karbon yapıları içerirken, KBB yöntemiyle üretilen KNT'ler ise katalizör parçacıkları ve destek malzemesi kalıntıları ile kirlenmiştir. Nanotüplerin kullanılabilmesi için mutlaka saflaştırma işlemi yapılmalıdır.

Karbon nanotüpler üretilirken yapıda kalan safsızlıklara örnek olarak grafit, fulleren ve nanoparçacıklar verilebilir. Grafit yapısı, proses sonucunda karbon nanotüp formuna geçmeden kalan yapıdır. Fullerenler ise farklı tiplerdeki nano yapılarıdır. Lazer aşındırma ve kimyasal buhar birikimi yöntemleri ile daha yüksek saflıkta KNT üretimi gerçekleştirilmektedir.

2.2.5.1 Çok duvarlı karbon nanotüplerin saflaştırılması

Ark buharlaşma yöntemiyle üretilen ÇDNT'lerin saflaştırması için uygulanan ilk başarılı yöntem 1994 yılında Thomas Ebbesen ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır [85]. Nanotüplerin tepe noktalarının seçilmiş bir biçimde oksitleyici gaz ile temas ettirilebileceği ispatını takiben Ebbesen ve arkadaşları; yüksek hatalı yapılarıyla nanoparçacıkların kusursuz nanotüplere göre daha kolay bir şekilde oksitlenebileceğini tespit ettiler. Bu nedenle, herhangi bir işleme tabi tutulmamış karbon nanotüp numunelerine oksitleyici işlemler uygulayarak nanoparçacıkların tercihli bir şekilde oksitlenerek yapıdan uzaklaşacağını belirlediler. Ancak, oksidasyon işlemi sonunda nanotüplerin yüksek oranlarda zenginleşmesi ile birlikte orijinal numunede büyük oranlarda madde kaybı olduğunu tespit ettiler.

Nano parçacıkların tamamından kurtulmak için orijinal numunenin %99'undan fazlasının oksitlenmesi gerekmektedir. Eğer oksitleme işlemi %80-85 oranlarında gerçekleşirse verimli bir zenginleştirme işleminden söz etmek imkânsızdır [85]. Daha az hasar veren başka bir yöntem yaklaşık olarak aynı dönemde Ikazaki ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [86]. Bu yöntemin çıkış noktası, nanoparçacık ve grafit içerikli yapıların daha açık yapılar içermesi düşüncesidir. Buna göre, nanoparçacık ve grafit içerikli yapılar, kapalı nanotüplere göre daha kolay bir şekilde çeşitli malzemelerle doldurulabilir. Bakır klorür ile doldurulan bu yapılar sonrasında metalik bakıra indirgenmiş ve böylece tercihli bir şekilde nano parçacıklar oksitlenmiştir.

Farklı bir çalışma grubu ise ıslak öğütme, hidrotermal işlem ve oksidasyonu birleştirerek ark boşalım ile üretilen ÇDNT'leri saflaştırmayı başarmıştır [88].

Diğer bir çalışmada, sodyum dodesil sülfat kullanarak suda kararlı nano parçacık ve nanotüp süspansiyonu oluşturulmuştur. Daha sonra nanotüplerin topaklanmasına izin verilmiş ve böylece nano parçacıklar süspansiyon içinde kalmıştır. Böylelikle nanotüp çökeltisi kolayca uzaklaştırılmıştır. Bu yöntem ile sadece nano parçacıklar uzaklaştırılmamış aynı zamanda nanotüplerin belirli derecelerde uzunluk ayrımı da yapılmıştır [89].

KBB yöntemi ile üretilen nanotüpler, ark boşalım yöntemi ile üretilenlere göre daha fazla safsızlık (metal katalizör tanecikleri gibi) içerir ve bu safsızlıklar daha tehlikelidir. Ancak, yapıdan daha kolay uzaklaştırılabilirler [90,91]. Uygulanan başarılı yöntemlerden biri, Rodney Andrews ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen yüksek sıcaklıkta tavlama işlemidir. Grafitleşme sıcaklıklarında (1600-3000°C) gerçekleşen bu tavlama sonucunda sadece istenmeyen safsızlıklar yok edilmez aynı zamanda nanotüplerin yapısı da iyileştirilir.

Çoğunlukla ısı ile işlemle birleştirilen asitle muamele, KBB yöntemi ile üretilen ÇDNT'leri saflaştırmak için kullanılmaktadır. 510°C'de hava atmosferinde gerçekleştirilen oksidasyon işlemi takiben konsantre HNO₃ ve HCl ile muamele sonucunda yaklaşık %96 oranında saf tüp eldesi sağlanmaktadır [3]. Asit ile saflaştırma işleminin en büyük dezavantajı yüksek asit derişimlerinin nanotüp yapılarına zarar vermesidir. Fei Wei ve arkadaşları saflaştırma için kullanılan vakum tavlama yöntemi ile asitle muamele işlemlerini karşılaştırmış ve tavlama yönteminin %99.9 saflıkta nanotüp eldesi sağlama kapasitesiyle daha etkin olduğunu tespit etmişlerdir [92].

2.2.5.2 Tek duvarlı karbon nanotüplerin saflaştırılması

Tek duvarlı nanotüpleri saflaştırmak, çok duvarlı nanotüpleri saflaştırmaktan çok daha zordur. ÇDNT'lerde kullanılan oksitleme yöntemleri, TDNT'lerde saflaştırmada yüksek etkinlik sağlamazlar. Bu nedenle daha karmaşık sistemler kullanmak gerekmektedir. TDNT'ler ark boşalım ve lazer buharlaşma yöntemiyle üretildiğinde, yüksek oranlarda amorf karbon ve metal parçacıkları içerebilmektedir. Bazı durumlarda ise giderilmesi oldukça zor olan karbon tabakası ile kaplı

olabilmektedirler. Kimyasal buhar birikimi yöntemiyle üretilen TDNT'ler ise daha az amorf karbon içermektedir [93].

Yapılan araştırmaların ve yayınlanan makalelerin büyük bir kısmında tek duvarlı nanotüplerin saflaştırılması için asitle muamele ve/ya da gaz faz oksidasyonu yöntemlerinin kullanıldığı görölmektedir. TDNT numuneleri oksidasyon yöntemi ile saflaştırıldıklarında nanotüp yapılarında uzaklaşmaktadır. Bunun sebebi, metal taneciklerin oksitleyici gaz ortamında karbonların düşük sıcaklıkta oksidasyonunu kolaylaştırmasıdır. Bu nedenle, metal tanecikleri gaz faz oksidasyon işlemini uygulanmadan önce yapıdan uzaklaştırılmalıdır. İlk olarak 1998'de Andrew Rinzier tarafından bu işlem uygulanmıştır [95].

Chiang ve arkadaşları ise lazer buharlaşma yöntemiyle üretilen TDNT'lerin saflaştırılmasında nitrik asit kullanmışlar ve metal taneciklerin büyük kısmını uzaklaştırmışlardır [94].

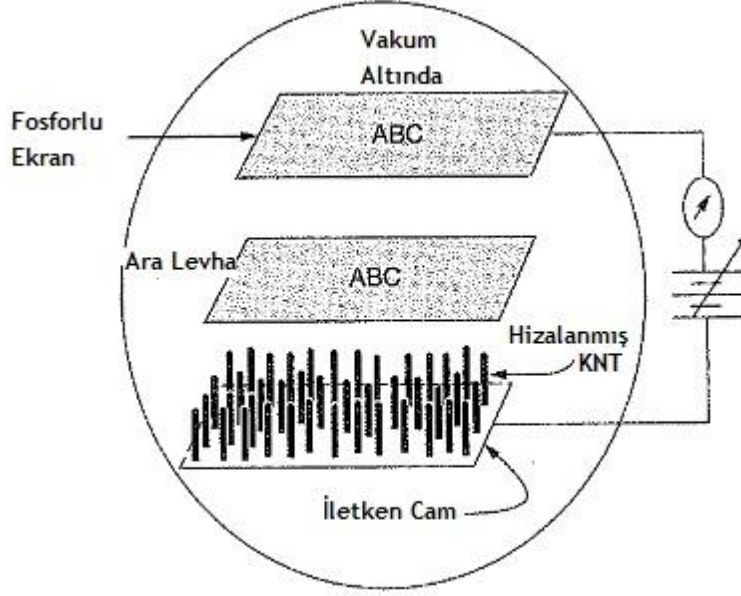
TDNT'leri saflaştırmada, asit ile muamele ya da oksitleyici işlemlerin kullanımının nanotüp uçlarında karboksilik asit, yan duvarlarda ise hatalar oluşturduğu bilinmektedir.

2.2.6 Karbon Nanotüplerin Uygulamaları

Karbon nanotüpler üstün özellikleri nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılabilir. KNT'lerin boyutları ve morfolojileri kullanıldıkları uygulamaları belirlemektedir. KNT çapı büyük olduğuunda genellikle yakıt hücreleri, lityum iyon piller ve kapasitörlerde kullanılır. Büyük fiberler, ayrıca ısıl iletken ve kompozit dolgu malzemesi olarak da kullanılır. Çap değerü küçüldüğuünde, üç fazlı kompozitlerde dolgu malzemesi olarak kullanımı yaygındır. Kompozit malzemelerde reçine olarak kullanıldığında malzemenin elektriksel ve ısıl iletkenliğini artırır. Nanotüpler ayrıca alan salıcılar, hidrojen depolamada ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilir. Başlıca uygulama alanları aşağıda kısaca incelenmiştir.

2.2.6.1 Elektron alan emisyon uygulamaları

Mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle sıklıkla araştırılan KNT'lerin elektron alan emisyon uygulamalarında kullanımı en çok araştırılan ve gelecek vadeden uygulamalarından biridir.



Şekil 2.18 Elektron Alan Emisyon Sisteminin Şematik Görünümü

KNT'lerin alan emisyon uygulamalarında kullanılmasını sağlayan özellikleri:

Yüksek en-boy oranı: Nano ölçekli yapısından dolayı, KNT'lerin alan artırma faktörü diğer malzemelerden daha yüksektir.

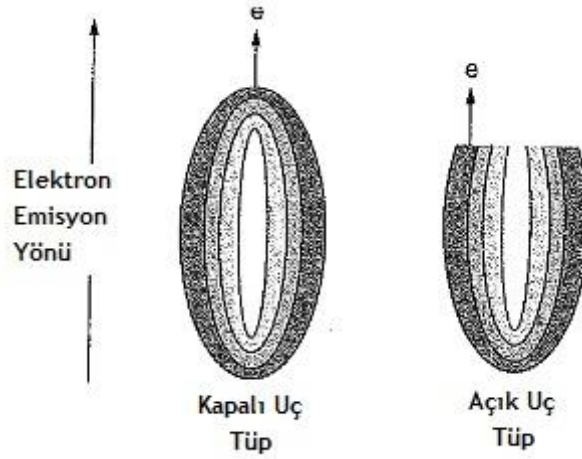
Uç noktalarda düşük eğrilik açısı: KNT'ler doğaları gereği keskin uçlara sahiptir ve böylelikle ekstra uç keskinleştirme işlemine gerek duyulmaz. Karbon atomlarından oluşan tek bir tabakanın, yüksek alan penetrasyonu olan uç noktaları hariç, elektrik alanının büyük bir çoğunluğunu perdelemek için yeterli olduğu tespit edilmiştir. Penetrasyon, emisyonun potansiyel bariyerinin lineer olmayan bir düşüş göstermesine neden olur. Bu da iyi bilinen geometrik alan artırma faktörüne ek olarak düşük eşik değer voltaj sağlar [96].

Yüksek iletkenlik: Karbon nanotüpler, grafit tabakalarından oluştuğu için çaplarına ve kiralitelerine bağlı olarak yarı iletken veya da metalik özelliklere sahiptir.

Yüksek kimyasal ve ısıl kararlılık: Dayanım ve uzun ömürlülük için yüksek kimyasal ve ısıl kararlılık oldukça önemlidir. KNT'lerin 2000 K'e kadar inert ve kararlı oldukları tespit edilmiştir.

Yüksek mekanik mukavemet: Emisyon malzemesinin dayanımına katkı yapan bir özelliktir.

Günümüzde, açık uçlu veya kapalı uçlu KNT'lerden hangisinin daha yüksek emisyon değerlerine sahip oldukları tartışılmaktadır. Kapalı KNT'ler daha düşük voltajlarda daha yüksek emisyon akımları üretmektedir [97]. Ancak, emisyon akımları alan artırma faktörüne de bağlıdır.



Şekil 2.19 Potansiyel altındaki kapalı ve açık uçlu karbon nanotüplerden elektron akımını gösteren diyagram

Kimyasal buhar birikimi yöntemiyle üretilen dikey hizalanmış KNT'ler hiçbir ekstra işleme tabi tutulmadan salım malzemesi olarak kullanılabilirler [5].

KNT alan emitörlerinin ticari uygulamaları günümüzde mevcuttur. Uygulamalara örnek olarak minyatür x-ray tüpleri verilebilir. Bu tüpler taşınabilir x-ray sistemlerinde verimi ve güvenilirliği kayda değer oranda arttırmaktadır. Ancak yüksek maliyetten dolayı daha az sayıda kullanıcıya ulaşabilmiştir.

2.2.6.2 Kimyasal ve fiziksel sensör uygulamaları

Kimyasal sensörlerin sıklıkla kullanıldığı alanlara örnek olarak çevre kirliliğini kontrol etme, tıbbi uygulamalarda tanıyı iyileştirme, endüstriyel prosesler için düşük güçte, hızlı ve küçük araçlar geliştirme, kalite kontrol uygulamaları verilebilir. Tüm

uygulamalarda gelişmiş hassasiyet, seçicilik ve kararlılık aranmaktadır ve KNT'ler bu özellikleri sağlamaktadır.

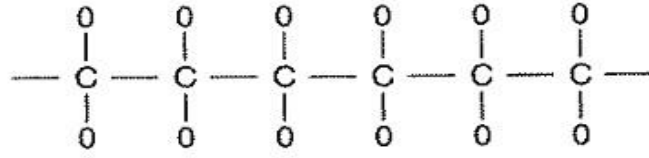
Kimyasal sensör uygulamalarında KNT'lerin kullanımını sağlayan özellikler:

Büyük yüzey ve hacim özellikleri ile karbon nano malzemeler çeşitli partiküllerin moleküler adsorpsiyonuna karşı oldukça hassastır. KNT'ler tüp eksenini boyunca oldukça iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir ve yan duvarları kimyasal olarak inert özelliktedir.

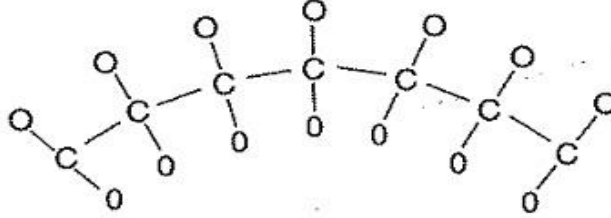
Şekil 2.20'de görüldüğü gibi karbon tabakasının eğimi oldukça büyük önem taşır. Elektron bulutunun biçimsiz yapısı nedeniyle, tüpün dışından zengin π elektron çekimi KNT'leri elektrokimyasal olarak aktif hale getirir. İsteğe göre karbon nano malzemeler, elektrokimyasal sensörlerde kullanılmak üzere p tipi ya da n tipi malzemeler olarak üretilebilirler.

KNT'lerin özellikleri çapları ve kiralitelerine göre değişebilmektedir. Karbon nanotüplerin akım taşıma kapasitesi yaklaşık olarak 1 TA/cm^3 iken bakırın akım taşıma kapasitesi 1 GA/cm^3 'tür. Bu özelliği ile KNT'lerin elektrokimyasal sensörlerde kullanımı önem arz etmektedir. Karbon nanotüplerin ve karbon nano malzemelerin fiziksel sensörlerde kullanılmasını sağlayan özellikler ise aşağıda belirtilmiştir:

Karbon nano malzemeler, yüksek Young modülüne, çekme direncine (TDNT: $\sim 13.53 \text{ GPa}$, ÇDNT: $\sim 150 \text{ GPa}$) ve mekanik elastikliğe sahiptir. Bu özellikleri sayesinde taramalı tünel mikroskopunda kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda sensörlerin ömrünü de arttırmaktadırlar. Karbon nanotüplerin yüksek en-boy oranına sahip olması ise önemli bir avantajdır.



Elektron Bulutu (Grafit)



Elektron Bulutu (KNT)

Şekil 2.20 Karbon nanotüplerdeki eğrilikten dolayı meydana gelen elektron bulutu kaymasını gösteren diyagram

KNT'lerin ısı iletkenliği metallerden oldukça yüksektir ve oda sıcaklığında 6000 W/m/K'dir. Metaller içinde en iyi ısı iletkenliğe sahip bakırın ısı iletkenliği ise 385 W/m/K'dir.

Nanotüplerin fiziksel sensörlerde kullanımına örnek olarak gravimetrik sensörler, yüzey akustik dalga sensörleri, kuvars kristal mikrobalans sensörleri verilebilir [5]. Ancak, KNT'lerin kullanıldığı sensörler henüz gelişim aşamasındadır. Daha düşük maliyetli üretim yöntemleri, sensör sağlamlığı, güvenilirlik, seri üretim ve sistem entegrasyonu gibi başlıklar üzerindeki gelişme ve yenilikler sonucu kullanım oranları giderek artacaktır.

2.2.6.3 Hidrojen depolama uygulamaları

Karbon nanotüpler hidrojeni kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) ya da fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) yöntemleri ile depolamaktadır. Hidrojen adsorpsiyon mekanizması tam olarak bilinmese de yoğunluk fonksiyon hesaplamalarıyla bazı özellikleri anlaşılabilir. Hesaplamalar, hidrojenin tüp duvarlarının dışında (1.0 H/C oranında) H-C bağlarıyla ya da tüpün içinde (2.4 H/C oranında) H-H bağlarıyla gerçekleşeceğini göstermektedir. Çok duvarlı karbon nanotüplerde duvarlar arasında da hidrojen depolanır [98].

Yoğunluk fonksiyon hesaplamalarına göre, teorik olarak tek duvarlı karbon nanotüp kütlece %14, çok duvarlı karbon nanotüp ise %7,7 hidrojen depolayabilir. Chen ve

arkadaşları ise alkali ilave edilmiş karbon nanotüplerin kütlece % 20 hidrojeni ortam basıncında depolayabileceğini bildirmişlerdir. Ancak diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında büyük bir anlaşmazlık ortaya çıkmış ve Chen'in sonuçlarının hatalı olduğu tespit edilmiştir.

Literatürde yapılan bir çalışmaya göre, 0.67 bar basınç ve 600 K sıcaklıkta, tek duvarlı karbon nanotüplerin kütlece %7 hidrojen depoladığı ve yapıdan kolayca geri salındığı tespit edilmiştir. [99]. Ortam sıcaklığı ve basıncında yapılan bir başka çalışmada ise kütlece %3,3 oranında hidrojen depoladığı ve düşük bir sıcaklıkta ise bu oranın kütlece %4,2 değerine ulaştığı belirlenmiştir.[100].

Fiziksel adsorpsiyonda hidrojenin tutunma miktarında sınır yoktur. Bunun temel sebebi adsorpsiyonun çok katlı olabilmesidir. Fakat teorik çalışmalarda [106] oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonun sadece tek katlı olduğu gözlenmiştir. Fiziksel adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametre ise yüzey alanıdır [105].

KNT'lerde, kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi yaklaşık 3.5 eV iken fiziksel adsorpsiyonda bu enerji 30 meV'dur. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşme eğilimi çok daha düşüktür. Yüksek bağ enerjisine sahip olan kimyasal adsorpsiyonla tutunmuş hidrojenin geri salınımı (desorpsiyonu) için yüksek sıcaklık gerekmektedir (500°C) [103,104].

2.2.6.4 Güneş pili uygulamaları

Güneş pili uygulamalarında, silikon ticari olarak yaygın kullanılmakta ise de yüksek maliyetleri kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Yüksek maliyetin iki nedeni vardır: Yarı iletken silikon malzeme hazırlama teknolojisi ve p:n bağlantılı hücre üretimi. p:n bağlantısını oluşturmak için kullanılan teknoloji en gelişmiş teknoloji olduğundan maliyeti düşürmek için iyileştirme yapma imkanı yoktur. Silikon güneş pili üretim maliyetinin yaklaşık %50'si yarı iletken silikon malzeme hazırlamayı kapsar. Yüksek maliyetin sebebi ise çok yüksek sıcaklıklarda uzun süreler boyunca işlem yapılmasıdır. Bu nedenle, silikonun tüm özelliklerini barındıran ve hazırlık aşamasında daha düşük sıcaklıkların söz konusu olduğu bir malzeme hazırlandığında güneş pili maliyetleri de düşecektir.

Karbonun periyodik tabloda 4.grupta ve silikon ile aynı özelliklere sahip olması bilim insanlarının karbon güneş pillerine olan ilgisini arttırmıştır. Yarı iletken karbon, silikona kıyasla daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilmektedir ((600 - 800°C) [5]. Ancak, karbon malzemelerin büyük kısmı dışarıdan herhangi bir katkı olmaksızın p-tipi karakterdedir. Bu nedenle, yarı iletken karbonun hazırlanması zorlu bir iştir. Rusop ve arkadaşları, Au / n-C / p-C / Au biçiminde ve %2.1 verime sahip karbon güneş pili geliştirmiştir [101,102].

TDNT'ler farklı türde bağlantılar içeren organik fotovoltaiik hücre yığınlarında iyi birer elektron alıcı olarak dikkat çekmektedir. TDNT'ler, açık uçlarındaki karboksilik asit gruplarına alkil zincirleri bağlanarak fonksiyonel hale getirilirler. Al/ polimer-nanotüp komposit/ ITO içerikli diyotlar düşük nanotüp konsantrasyonlarıyla (<%1) fotovoltaiik davranış gösterirler [5].

2.2.7 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

Yeni geliştirilen malzemelerin çeşitli uygulamalardaki potansiyellerini, fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için karakterizasyon araçlarına ihtiyaç duyulur. Uygun numune hazırlama yöntemleri ile hazırlanan numuneler, istenilen verilerin elde edileceği farklı karakterizasyon teknikleri ile incelenir. Elde edilen sonuçların doğru yorumlanabilmesi karakterizasyonun en önemli basamaklarından biridir. Karbon nanotüplerin karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan yöntemler aşağıda incelenmiştir.

2.2.7.1 Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA yöntemi, numune ısıtılırken gerçekleşen kütle kaybını gözlemleyerek ısı kararlılığı yorumlamaya yarayan analitik bir karakterizasyon yöntemidir. Ölçümler inert atmosferde (Ar, He) ya da hava ortamında gerçekleştirilir. Numune sabit hızla ısıtılır ya da soğutulur ve oluşan kütle kaybı zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

KNT numunelerindeki kütle kaybı, hava ortamında karbonun karbondioksit dönüşmesiyle, kütledeki artış ise metal katalizörün katı oksit oluşturacak şekilde oksitlenmesiyle gerçekleşir [111].

TGA ile belirlenebilecek başlıca özellikler: birden çok bileşeni olan sistemlerin kompozisyonu, malzemelerin ısı kararlılıkları, malzemelerin oksidasyona dayanımı,

ürünün tahmini ömrü, malzemenin bozunma kinetiği, reaktif ya da korozif atmosferin malzemeler üzerindeki etkisi, malzemenin nem ve uçucu madde bileşeni olarak sayılabilir. TGA cihazları, dikey ya da yatay denge ayarlı olmak üzere ikiye ayrılabilir. Dikey denge cihazları bir adet numune kabına sahiptir. Yatay denge cihazları ise genellikle iki adet numune kabına (biri referans diğeri ise numune için olmak üzere) sahiptir ve diferansiyel termal analiz (DTA) ile diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) ölçümleri de yapılabilir.

TGA, genellikle izotermal, yarı-izotermal ve dinamik termogravimetri olmak üzere üç farklı şekilde kullanılabilir. İzotermal gravimetride, numunenin kütlesi sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Yarı-izotermal termogravimetrik analizde numune sabit kütleyi kararlı kılmak için belirli sıcaklığa ısıtılır. Genellikle TG olarak bahsedilen dinamik termogravimetride ise numunenin sıcaklığı lineer olarak arttırılır.

Hava atmosferinde ya da inert atmosferde gerçekleştirilen KNT ölçümleri, lineer sıcaklık artışı ile yapılır. Numune kütlesinin kararlılığını korumak için maksimum sıcaklık seçilir. Böylece bütün kimyasal reaksiyonların tamamlandığından emin olunur. Termogravimetrik analiz sonucunda, kütle değişimi ve oksidasyon sıcaklığı tespit edilir. Üretildikten sonra hiçbir işleme tabi tutulmayan KNT'lerin TGA analizi sonucunda termogramda bir adet pik görülürken saflaştırılmış KNT'lerde birden fazla pik görülmesi beklenir. Bunun nedeni, KNT'lerin ya da fonksiyonel grupların zarar görmüş olmalarıdır. Piklerin pozisyonları, metal katalizörün miktarı, morfolojisi ve diğer karbon esaslı safsızlıklardan etkilenmektedir.

Alvarez ve arkadaşlarının çalışmalarında, inert atmosfer altında 5-30°C/dk hızla 800-1000°C sıcaklık aralığında termogravimetrik analizler yapılmış ve KNT'lerin güçlü sp^3 bağları nedeniyle TDNT'lerde 400-600°C aralığında ÇDNT'lerde ise 500-800°C oksidasyona bağlı olarak kütle kaybı gerçekleştiği belirlenmiştir [112]. Oksidasyon sıcaklığı, KNT'lerin havadaki ısı kararlılığını belirlemek için kullanılan bir ölçüdür ve değişik parametrelere bağlıdır. Küçük çaplı nanotüpler yüksek eğrilik deformasyonları nedeniyle daha düşük sıcaklıklarda okside olurlar. Nanotüpleri duvarlarındaki hatalar aynı zamanda ısı kararlılığı da düşürür. Ayrıca nanotüplerde bulunan aktif metal tanecikleri karbonun oksidasyonunu katalize eder ve böylece ısı kararlılığı etki eder. Yüksek saflık ve düşük hata, numunenin oksidasyon sıcaklığının yükselmesine neden olur.

2.2.7.2 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 ışının, 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

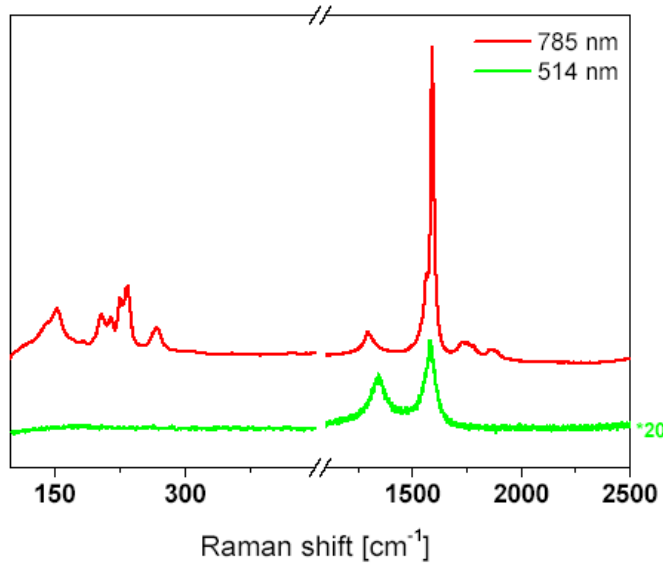
Band	Frekans (nm ⁻¹)
G-band	1580-1600
D-band	1290-1350
G'-band	2600-2700
RBM	50-300

G bandındaki pik şiddeti yapının sp² hibritleşmesine sahip olduğunu gösterirken, D band yapısındaki 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 TDNT çap değerinin hesaplanmasını sağlamasıdır.

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

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



Şekil 2.21 Farklı dalga boyunda lazer ışını ile RBM ve G bandı görünümü

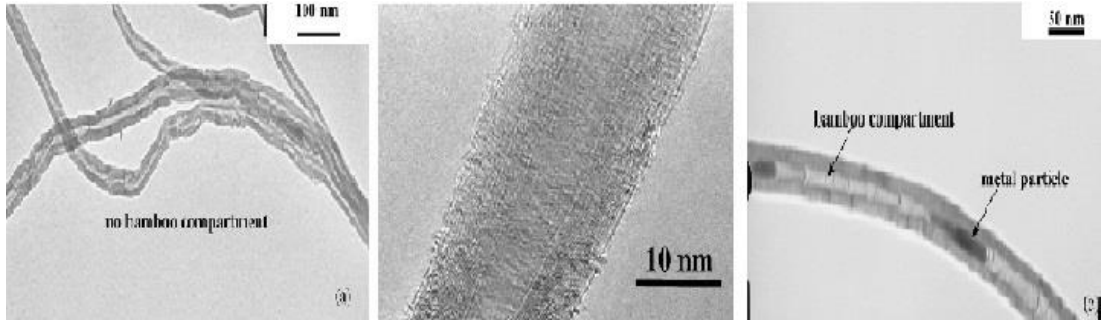
2.2.7.3 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), ışık mikroskobu ile aynı temel prensibe dayanarak çalışır ancak tek farkı ışık yerine elektronları kullanmasıdır. Işık mikroskobunda görülebilecek detaylar ışığın dalga boyu ile sınırlıdır. TEM’de ise ışık kaynağı olarak elektronlar kullanılır ve çok daha düşük dalga boyları nedeniyle ışık mikroskobundan bin kat daha iyi çözünürlük almak mümkündür.

TEM ile $0.01 \mu\text{m}$ ile $10 \mu\text{m}$ boyut aralığında analiz yapabilmek mümkündür. Geçirimli elektron mikroskobunun çözünürlüğü 5nm minimum değerinde sınırlıdır. Çözünürlük ve büyütme değerleri, incelenecek numuneye, çalışma parametrelerine ve cihazın kapasitesine göre ayarlanır.

Numune içinden geçen elektronların kırınımıyla numunenin kristal yapısı da belirlenebilir. Geçirimli elektron mikroskobunda, elektron demetini üreten ve örneğe odaklayan bölüm, görüntüyü oluşturan bölüm ve görüntü izleme bölümü bulunmaktadır. Elektron demetini oluşturan bölüme “elektron tabancası” adı verilir. İçinden akım geçirilen ısıtılmış tungsten telden yapılmış katottan elektron salınımı gerçekleşir. Anota doğru hızlanarak ilerleyen elektronlar anottaki delikten bir demet biçiminde geçerler. Bu elektron demeti daha sonra elektromanyetik mercek veya merceklerden oluşan kondansör tarafından odaklanır. Projektör merceği denilen bir ya da iki mercek tarafından daha da büyütülerek 1000-50000 kez büyütülmüş bir elektron görüntüsü elde edilir. Bu görüntüyü insan gözünün anlayabileceği bir görüntüye çevirmek için flüorışıl ekran kullanılır. Mikroskobun elektron tabancasından ekran ya da filme kadar tüm bölümlerinin elektronlarının serbestçe yol almalarını sağlamak üzere havası boşaltılmış bir sistem içinde bulundurulması gerekmektedir.

Karbon nanotüpler nano ölçekli yapılarından dolayı “yüksek çözünürlüklü TEM” (HRTEM) ile incelenirler. Yapı içinde metal olup olmadığı, yapının şekli, açık ya da kapalı uçlu olduğu ve KNT dış duvar çapı tespit edilebilmektedir.



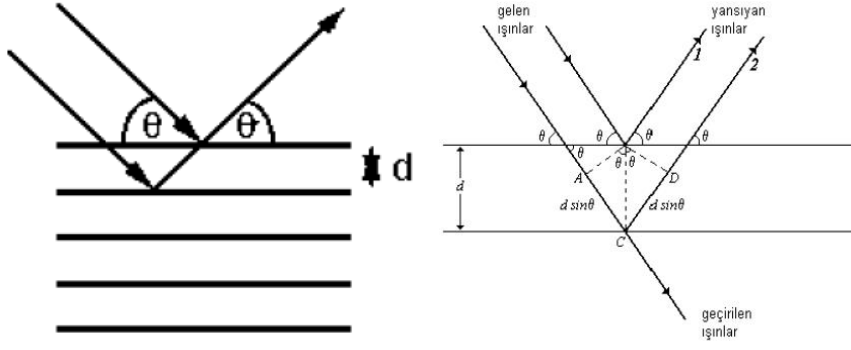
Şekil 2.22 Karbon Nanotüp TEM Görüntüleri

2.2.7.4 X-ışınları kırınımı (XRD)

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

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

Bragg yasası, kristal yapısı hakkında veya kristal yapısı biliniyorsa kristalle ilgili x-ışını dalga boyu belirlemeye izin verir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 Bragg Yansıması

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

n: tamsayı

d: atomik kafeste düzlemler arası mesafe

θ: gelen ışın ve saçılma düzlemi arasındaki açı

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

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

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

yerleştirildikten sonra üzerine Ni filtre sayesinde monokromatik bir X- ışını gönderilir. Kristal düzlemlerinde yansıyan ışınlar bir sayaç veya detektörle kaydedilir. Dedektörün yansıyan ışınların tamamını kaydedebilmesi için döner tablanın iki katlı bir dönüş hızıyla dönmesi gerekir.

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

3. KİMYASAL BUHAR BİRİKİMİ İLE KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ

Kimyasal buhar birikimi (KBB) yöntemi, karbon nanotüp sentezinde kirlilik dezavantajına rağmen ticari olarak en çok kullanılan, ucuz ve verimi en yüksek yöntemdir. Uygun koşullarda, daha kontrollü büyüme ile karbon nanotüp sentezinin mümkün olması diğer yöntemlere göre önemli bir avantaj sağlamaktadır. KBB yönteminde geçiş metali ya da bu metallerin bir bileşiği katalizör olarak kullanılmaktadır. Söz konusu katalizör, yüksek yüzey alanına sahip olan destek malzemesi üzerine yerleştirilmektedir. Katalizör tanecikleri, KNT'lerin büyümesini sağlayacak olan tohumlar olarak görev yapmakta ve reaksiyonu kolaylaştırmaktadır. KBB yöntemiyle KNT sentezi sırasında gerçekleşen adımlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Buharlaştırma ve işaretçi moleküllerin reaktöre taşınımı: Reaktöre beslenen bileşenler, ilk önce buharlaştırılır ve parçalanır. Bütün parçalanmış yapılar, KBB için yararlı olmayacaktır. KBB yönteminde kullanılacak olan yararlı yapılar, KBB işaretçileri olarak adlandırılır. Bu nedenle, KBB yönteminde ilk işlem adımı KBB işaretçilerini elde etmektir. Bu adım, hem sıcaklık hem de basınca bağlıdır.

İşaretçi moleküllerin yüzeye difüzyonu: Oluşan işaretçi moleküller, hareketi sırasında sıcak destek malzemesi ile karşılaşır ve malzeme üzerine difüze olur.

İşaretçi moleküllerin yüzeye adsorpsiyonu: Destek malzemesi ile karşılaşan işaretçi molekülleri önce yüzeye adsorplanır. Adsorpsiyon, sıcaklığa bağlı olmakla birlikte aynı zamanda işaretçi molekül ile destek malzeme arasındaki bağa da bağlıdır ve bu bağlanma malzemedeki malzemeye büyük değişiklikler gösterebilmektedir.

İşaretçi moleküllerin dekompozisyonu ve katı film ile birleşmesi: Çökeltme reaksiyonlarının en önemli adımıdır. İşaretçi moleküller, reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisini yenecek enerjiyi bulur bulmaz atomik olarak çökeltir ve yeni bileşikler yapmaya hazır hale gelir. Bu adımda da en önemli parametre sıcaklıktır.

Yan ürünlerinin yeniden kombinasyonu ve gaz faza desorpsiyon: İşe yarayan ve istenilen bileşenler destek malzemesi üzerinde katı olarak çökelirken, geriye kalanlar genellikle yan ürün olarak gaz fazda bulunmaktadır ve yüzeyi difüzyon ile terk ederler. Reaksiyonlar, genel olarak tek *bir adımda oluşmaz, bir seri* çok sayıda *adım* içerir ve en yavaş olanı toplam hızı belirleyen adımdır. Adımlar basit gibi gözükse de oldukça kompleks reaksiyonlar gerçekleşmektedir.

KBB yöntemiyle KNT üretimini etkileyen parametreler aşağıda verilmiştir.

3.1 Destek Malzemesi

Karbon nanotüp üretimine destek malzemelerinin etkisinin incelendiği birçok çalışma bulunmaktadır [114-117]. Tek bir metal ya da metal karışımlarının destek malzemeleri (çeşitli oksitler, zeolit gibi) ile etkileşimi KNT üretimini de etkilemektedir. Metalik katalizör, oksit yapı üzerinde dağıtılarak kararlı hale getirilebilmektedir [114]. Literatürde yapılan çalışmalarda, genellikle katalizör ile destek malzeme miktarlarının hangi tür KNT üretimine sebep olduğu araştırılmıştır. Katalizörün üretkenliği TDNT'ler için sınırlı kalmaktadır. Hernadi ve arkadaşları [115], silika jel, zeolit ve alümina gibi değişik destek malzemeleri ile gerçekleştirdikleri çalışmalarda, gözenekli destek malzemenin sadece dış yüzeylerindeki katalizörlerin KNT oluşturabildiğini tespit etmişlerdir. Ward ve arkadaşları ise, ince filmlerde TDNT büyümesine destek malzemesinin etkisini incelemişler ve alüminanın (Al_2O_3) demir katalizör ile kullanıldığında en iyi destek malzemesi olduğu sonucuna varmışlardır [116].

Sentezlenen KNT'lerden destek malzemesininin uzaklaştırılması da oldukça önemli bir işlemdir. Bu nedenle, katalizör ve destek malzemesi seçilirken yapıdan kolaylıkla uzaklaştırılabilecek destek malzemeleri tercih edilir. Magnezyum oksit (MgO), en çok kullanılan destek malzemesidir [117].

3.2 Katalizör

Karbon nanotüp üretiminde; kobalt, demir, titanyum, bakır, nikel, zeolit ve bu metallerin çeşitli oranlardaki karışımları ya da oksitleri katalizör malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır [118,119]. Katalizör kullanmadan KNT üretimi söz konusu

olsa da genellikle üretimlerin büyük bir çoğunluğu katalizör varlığında gerçekleşmektedir.

KNT üretiminde, katalizör olarak kullanılan malzemelerin aktiviteleri önemlidir. Katalizör olarak Fe, Co ve Ni kullanılan bir çalışmada, lazerle işlem görmüş yüksek yüzey alanına sahip olan vanadyum tabakalar destek malzemesi olarak kullanılmış ve asetilenin dekompozisyonu sonucu karbon nanotüp oluşumu gözlenmiştir. En iyi kalitede KNT'ler, yüksek yoğunlukta ve 10-15nm çaplarında demir katalizör varlığında elde edilmiştir [120].

Yokomichi ve arkadaşlarına göre en iyi nanotüp oluşum verimi, katalizör olarak kullanılan metale bağlıdır ve katalizör tane boyutunun değişimi de verimi etkilemektedir [121]. Gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise; Ni, Co, Fe katalizörler arasında karbon nanotüp büyüme hızı en fazla olan katalizör nikel olarak tespit edilmiştir. Ancak, en iyi krital yapıya demir katalizör kullanıldığında ulaşılmıştır [122].

Metal katalizörlerin ayrı ayrı kullanımı ile belirli oranlardaki ikili veya çoklu karışımlarının kullanımı arasındaki ilişki de oldukça fazla araştırmaya konu olmuştur. Bu çalışmalara göre, Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Co gibi ikili katalizör sistemleri ile daha verimli bir şekilde KNT üretimi gerçekleştirilebilmiştir [19, 123].

Karbon nanotüp üretiminde yüksek verim elde etmenin temel faktörü, hidrokarbon dekompozisyonunu sadece katalizör bölgelerinde gerçekleştirmek ve kendiliğinden gerçekleşen pirolizden kaçınmaktır. Katalizör olarak kullanılan geçiş metalleri sadece KBB yönteminde değil aynı zamanda ark boşalım ve lazer buharlaşma yöntemlerinde de oldukça verimli katalizörlerdir. Bu nedenle, yöntemler farklı olsa da nanotüp üretim mekanizması benzerdir [5].

Son zamanlarda, düşük sıcaklıklarda (800-900°C) zeolit destek malzemesi üzerine emdirilmiş Fe-Co ile TDNT sentezlemek için karbon kaynağı olarak etanol kullanımı oldukça dikkat çekmektedir [124]. Kumar ve arkadaşları, katalizör olarak %1 ferrosen kullanarak kafur ile TDNT ve ÇDNT'leri yüksek saflıkta sentezlemiştir [125, 126]. Kafur kullanımı sayesinde katalizör ihtiyacı oldukça düşük olmakta ve sentezlenen ÇDNT'ler daha az metal içermektedir. Ancak bu yöntemin de en büyük dezavantajı, kafurun yapısında bulunan oksijen ile birlikte amorf karbon oksitlenmesinin olmasıdır.

3.3 Büyüme mekanizması

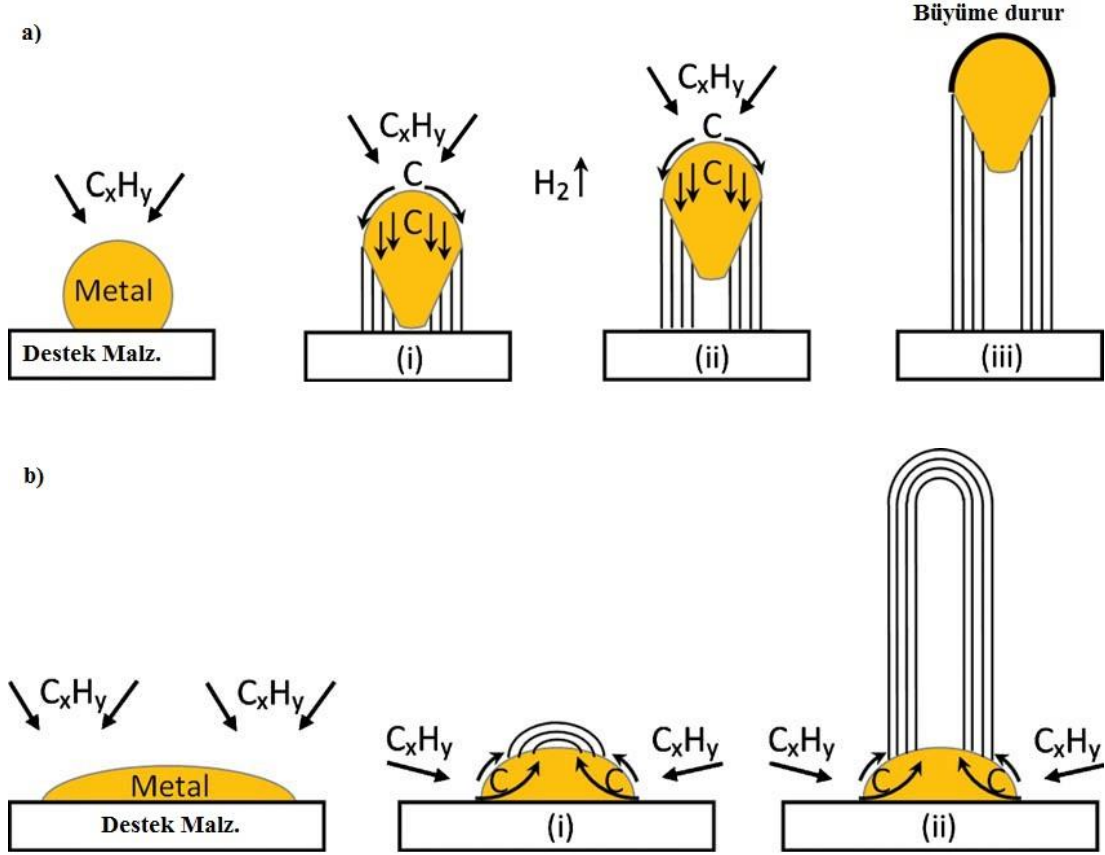
Karbon nanotüplerin keşfinden beri nanotüp büyüme mekanizması en çok tartışılan konudur. Reaksiyon koşullarına ve ayrışma sonrası ürün analizlerine göre birçok araştırma grubu farklı olasılıklar üzerinde durmuş ve genellikle bu farklı olasılıklar birbiriyle çelişmiştir. Bu nedenle, KNT büyüme mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Ancak, kabul gören büyüme mekanizmaları bu bölümde açıklanacaktır.

Hidrokarbon gazı, sıcak metal-nano-katalizör tanecikleri ile temas ettiğinde ilk olarak karbon ve hidrojene ayrılmaktadır. Hafif bir gaz olan hidrojen, reaktörü terkederken karbon metal katalizör üzerinde çözünür. Reaktör sıcaklığında, metal-karbon çözünebilirlik sınırına ulaşıldığında çözülmüş karbon dışarı atılır ve boşta bağları olmayan silindirik ağlar şeklinde kristalize olur. Bu durumda enerji açısından karardır. Ekzotermik bir proses olan hidrokarbon ayrışması, metalin açıkta kalan kısmına bir miktar ısı verirken; endotermik bir proses olan karbon kristalizasyonu metalde çöktüğü kısımdan bir miktar ısı alır. Metal tanecikleri içindeki bu sıcaklık gradyeni sayesinde proses devam eder [127].

Şekil 3.1a ve 3.1b’de görüldüğü gibi iki oluşum şekli söz konusudur. Katalizör ile destek malzemesi arasındaki bağ zayıf olduğunda (90° den küçük temas açısında) hidrokarbonlar metalin yüzeyinin üzerinde ayrışır (şekil 3.1a). Ardından, 1. adımda gösterildiği gibi KNT’ler, bütün metal parçacığını yüzeyden iterek çökelmeye başlar. 2. adımda görüldüğü gibi, metalin uç kısmı yeni hidrokarbon çökmesine açık olduğu sürece KNT’ler büyümeye ve uzamaya devam eder. Metal tamamen karbon tabakası ile kaplandığında katalitik aktivite durur ve KNT büyümesi sona erer (3.adım). Bu tip büyüme mekanizması “uçtan büyüme modeli” olarak adlandırılır.

Diğer büyüme şekli ise “tabandan büyüme”dir. Katalizör ve destek malzemesi arasındaki bağ güçlü olduğunda (90° den büyük temas açısı olduğunda) başlangıçtaki hidrokarbon ayrışması ve karbon difüzyonu tıpkı bir önceki yöntemde olduğu gibi gerçekleşir. Ancak, KNT çökmesi metal taneciklerini yukarı doğru itmez ve bu nedenle büyüme tabandan yukarı doğru gerçekleşir. İlk olarak karbon yarı kristal kubbe şeklinde kristalize olur. Daha sonra bu kristal, hatasız grafit silindiri halini alır. Hidrokarbon ayrışması metalin alt çevresel yüzeylerinde gerçekleşir ve çözünen

karbon yukarı doğru difüze olur. Böylece, KNT'ler tabandaki katalizör tanelerinin köklerinden büyürler.



Şekil 3.1 Yaygın olarak kabul görmüş KNT büyüme mekanizmaları.

a) Uçtan büyüme b) tabandan büyüme

3.4 Farklı Destek ve Katalizör Malzemeleri ile Karbon Nanotüp Üretimi

Literatür Çalışması

Karbon nanotüpler üstün özellikleri nedeniyle araştırmacı ve akademisyenlerin ilgisini çekmektedir. Farklı destek ve katalizör malzemelerinin karbon nanotüp üretimine olan etkisi birçok araştırmaya konu olmuştur. Bu bölümde, bu konuda yapılan çalışmalara değinilmiştir.

KNT yapısını etkileyen en önemli üretim parametrelerinden biri sıcaklıktır. Genellikle 500-800°C sıcaklık aralığında ÇDNT'ler, >800°C sıcaklıklarda TDNT üretilmektedir. Li ve Ç.A. hidrokarbonlar kullanarak yaptıkları çalışmalarda, hidrokarbonun kimyasal özelliklerin diğer özelliklere göre daha belirleyici olduğunu tespit etmişlerdir [30].

Mauron ve Ç.A. MgO destek üzerinde Fe/MgO oranı %5 (ağ) olacak şekilde katalizör hazırlayıp, asetilen (C_2H_2) ve pentan (C_5H_{12}) kullanarak yaptıkları deneylerde, 700-850°C arasında TDNT ve ÇDNT üretmişlerdir [31]. Asetilen ile yapılan deneylerde, 450 °C'den düşük sıcaklıklarda hiç KNT elde edilmezken, 500-650°C arası ÇDNT ve 650-850°C arasında TDNT elde edilmiştir. Fe/MgO oranının %2.5-15 aralığında değişmesi halinde, demir miktarı arttıkça verimin arttığı ve sıcaklık artışının da verimi artırıcı etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Pentan kullanılan deneylerde, 700°C'de ÇDNT elde ediliyor olması, karbon kaynağının elde edilen ürün üzerindeki etkisini belirginleştirmektedir. Aynı araştırmacıların bir başka çalışmasında ise [32], Fe/MgO oranı %5 (ağ) ve (Co+Ni)/MgO oranı %5 (ağ) [Co/Ni=1/1 (ağ.)] olacak şekilde hazırlanan katalizör ve metan kullanılmıştır. Demir içerikli katalizör ile 650 °C'de KNT üretimi gerçekleştirilmiş ve üretilen yapı TDNT olarak belirlenmiştir. 750°C'de maksimum verim (%14) olarak tespit edilmiştir. Co ve Ni içerikli katalizör ile aynı sıcaklıkta TDNT elde edilmiş ve maksimum verim %3 olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta TDNT yapı elde edilmiştir. 750°C'de elde edilen yapı TDNT'dür.

Rizzo ve Ç.A., Si/SiO₂ destek malzemesi üzerinde Fe katalizör ve C₂H₂/H₂ karışımını kullanarak kimyasal buhar birikimi yöntemi ile dikey sıralı KNT üretmişlerdir [128]. Çalışmalarında Fe katalizör kalınlığının ve C₂H₂/H₂ karışım oranının dikey sıralı KNT üretimi üzerine etkisini incelemişlerdir. 2.5, 3.5, 7.5 ve 16 nm kalınlığında Fe film katalizörünü Si/SiO₂ substratı üzerinde biriktirmiş ve 750 °C'de termal KBB ile 5/95'den 30/70 oranlarına kadar C₂H₂/H₂ akış hızı oranlarında KNT büyümüşlerdir. Sonuçlar tüm akış hızı oranlarında 16nm katalizör kalınlığında dikey sıralı KNT üretimi olmadığını ancak 3.5nm demir kalınlığı altında her zaman ve 7.5 nm'de sadece 20/70 C₂H₂/H₂ akış hızı oranında dikey sıralı KNT oluştuğunu göstermiştir.

Choi ve Ç.A., Al ara katmanı üzerinde dikey sıralı KNT üretimi üzerine bir çalışma yapmıştır [129]. Bu çalışmada Fe katalitik tabakası ve Si substrat arasına onlarca nm kalınlığında Al katmanı katılmıştır. KBB yönteminin kullanıldığı çalışmada 780 °C'de karbon kaynağı olarak asetilen ve taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılarak oldukça iyi dikey sıralı KNT üretimi için Fe ve Al katmanlarının optimum kalınlığı Fe /Al için belirlenmeye çalışılmış ve en iyi sonuç 0,5 ve 40 nm olarak bulunmuştur.

Atiyah ve Ç.A., 570 °C’de karbon kaynağı olarak benzen, katalizör olarak demir kullandıkları sabit yatak sisteminde KBB yöntemi ile dikey sıralı KNT üretimi üzerine çalışmıştır [130]. Bu çalışmada amaç ön ısıtmanın dikey sıralı KNT üretimi üzerine etkisini incelemektir. 150-400 °C sıcaklık aralığında 50 °C artırma ile ön ısıtma sıcaklıkları denenmiş ve en iyi sonucun 10-40 nm çaplarında, hemen hemen uniform şeritlerin oluştuğu 400 °C’de ön ısıtma ile olduğu tespit edilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Katalizör Hazırlama

Fe, Co Ni ve Fe-Co ikili katalizörleri MgO, SiO₂ destek malzemeleri üzerine impregnasyon(emdirme) yöntemi ile çöktürülerek hazırlanmıştır. Al₂O₃ destek malzemesi ile hazırlanan katalizörler için ise çökeltme (precipitation) yöntemi uygulanmıştır.

Katalizör (katalizör + destek malzemesi) üretim aşamasında; metallerin nitratları (Ni(NO₃)₂.6H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O) ve destek malzemeleri (MgO, SiO₂) etanol içerisinde ağırlıkça ultrasonik karıştırıcıda 30 dakika boyunca homojen karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Katalizör/destek oranları, ağırlıkça 5:100 ve 10:100 olarak seçilmiştir. Al₂O₃ destek malzemesi ile hazırlanan katalizörler için de aynı adımlar izlenmiş ancak ultrasonik karıştırıcıda karıştırma işlemi devam ederken yaklaşık 4ml NH₃ ilave edilerek çözelti pH'ı 11'de tutulmuştur. Tüm katalizör sistemleri için karıştırıcıda homojen karışım sağlandıktan sonra kurutma (80°C'de 18 saat) ve öğütme işlemleri ile katalizör üretimi gerçekleştirilmiştir.

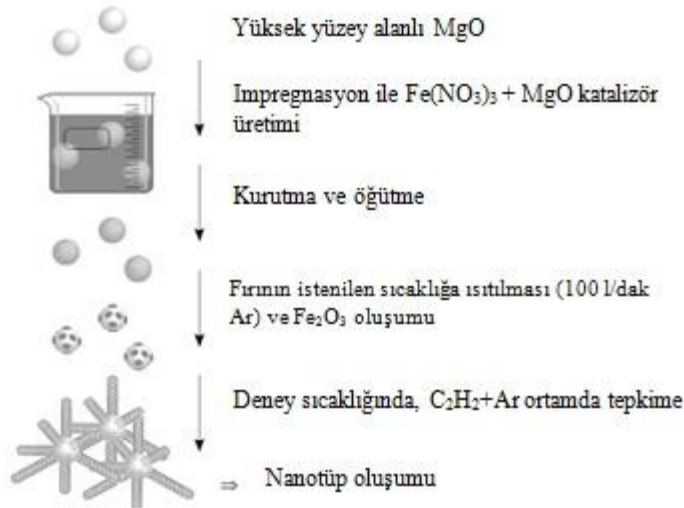
İki farklı geçiş metali birlikte kullanılarak katalizör hazırlama aşamasında da herhangi bir farklılık olmamıştır. Fe-Co:MgO, Fe-Co:SiO₂, Fe-Co:Al₂O₃ katalizörleri hazırlanırken katalizör/destek oranları 5:100 ile 10:100 olarak seçilmiştir. 5:100 oranında karışım için Fe ve Co metallerinden 2,5:100 oranlarında alınmış, 10:100 oranı için ise her iki katalizörden de 5:100 oranında kullanılmıştır.

4.2 Karbon Nanotüp Üretimi

İTÜ Enerji Enstitüsü – Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarında bulunan akışkan yatak-reaktör sisteminde kimyasal buhar birikimi yöntemine göre KNT üretimi yapılmaktadır. Sistem; 1100°C sıcaklıklara kadar çalışabilen 'Protherm' marka fırın, 2.5 cm çap ve 94.5 cm uzunlukta quartz bir reaktörden oluşmaktadır. Fırın dik olarak konumlanmış olup ortasında deneyin gerçekleştiği reaktör yer

almaktadır. Reaktör ortasında gaz akışına izin veren nano gözenekli quartz disk bulunmaktadır. Katalizör, quartz reaktörün diskine yerleştirilmekte ve gaz akışıyla akışkanlaşma gerçekleşmektedir. KNT üretimi, reaktöre gönderilen gaz debisi ile bağlantılı olarak bu diskin üzerindeki 5-10 cm'lik bölgede gerçekleşmektedir. Taşıyıcı ve inert gaz olarak argon, KNT üretiminde hidrokarbon gazı olarak asetilen kullanılmıştır.

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



Şekil 4.1 Tipik Bir Karbon Nanotüp Üretim Şeması

Tek duvarlı KNT üretmek için katalizör ve destek malzemesi yerleştirilen reaktörün fırın sıcaklığı 800 C'a set edilir. Sisteme 100 ml/dk akış hızında argon beslenir belirli bir programa göre reaktör sıcaklığına ulaşılır. Argon akış hızı 368 ml/dk olarak değiştirilir ve 42 ml/dk akış hızındaki asetilen de ilave edilerek reaktöre beslenir. Karbon nanotüp oluşumu için gerekli süre daha önceki çalışmalar da göz önünde bulundurularak yarım saat olarak belirlenmiştir. KNT üretimi sonunda asetilen gaz akışı kesilir ve numune 200°C'ye argon gazı ortamında soğutulur.

4.3 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

4.3.1 TGA

Termogravimetrik analiz, karbon nanotüp üretiminden sonra yapılması gereken en önemli karakterizasyon işlemidir. TGA ile karbon üretim verimi ve KNT'deki metal katalizör miktarı tespit edilir [131].

Deneysel çalışmada kullanılan termogravimetrik analiz cihazı, TA firmasının Q600 SDT modelidir. En yüksek çalışma sıcaklığının 1500°C olduğu sistemde sıcaklık ölçümünü yapan ısı çift Pt-Rh alaşımıdır. TG cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde de çalışabilir. Sistemde kullanılacak en yüksek gaz hızı 50ml/dk'dır ve gerektiğinde 7 Pa, 0.05 Torr'a kadar vakum altında çalışmak mümkündür.



Şekil 4.2 TGA Sistemi

Cihazın ısıtma hızı 0.1 ile 100°C/dk arasında değişmektedir. Analiz için maksimum 200 mg madde kullanılabilir. Sistemin ağırlık hassasiyeti 0.1 mg'dır. Şekil 4.2'de görülen cihazda yapılan TG analizlerinde her numuneden yaklaşık 5 mg kullanılmıştır. Analiz kuru hava ortamında 10°C/dk hız ile 800°C'ye çıkılarak yapılmıştır.

4.3.2 Raman Spektroskopisi

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. Şekil 4.3'de Raman spektroskopisi görülmektedir.



Şekil 4 3 Raman Spektroskopisi Cihazı

4.3.3 X-Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD)

Sentezlenen numunelerin XRD analizleri PAN analytical – X'Pert Pro cihazı ile yapılmıştır. XRD verileri 1.5406 nm Cu K α radyasyon kullanılarak elde edilmiştir. Analiz için kullanılan 2θ aralığı 5 - 90° arasındadır.



Şekil 4 4 XRD cihazı

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Karbon nanotüpler, keşfedildikleri günden bugüne kadar her zaman büyük ilgi görmüşlerdir. Üstün fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri nedeniyle farklı alanlarda ve çeşitli uygulamalarda kullanımı ön görülen bu malzemelerin ticarileştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Başta sağlık sektörü olmak üzere otomotiv, savunma sanayi gibi sektörlerin ilgisini çekmeyi başaran bu malzemelerin en ekonomik şekilde nasıl üretilebileceği araştırmalara konu olmaktadır. Karbon nanotüplerin yüksek miktarlarda ve en verimli şekilde sentezlenmeleri için kimyasal buhar birikimi yöntemi ile üretim en uygun yöntemdir.

Tez çalışması kapsamında, değişik destek malzemeleri ve katalizörler kullanarak tek duvarlı karbon nanotüpler (TDNT) üretilmiş ve bu malzemelerin karbon nanotüp verimine etkileri incelenmiştir. Üretilen karbon nanotüplerin karakterizasyonu; termogravimetrik analiz (TGA), raman spektroskopisi ve XRD cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler, farklı katalizör ve destek malzemeleri, hidrokarbon gazı ve inert gaz kullanılarak belirli özelliklerde ürün geliştirmek için hangi parametrelerin dikkate alınacağı hususunda bir yol gösterecektir.

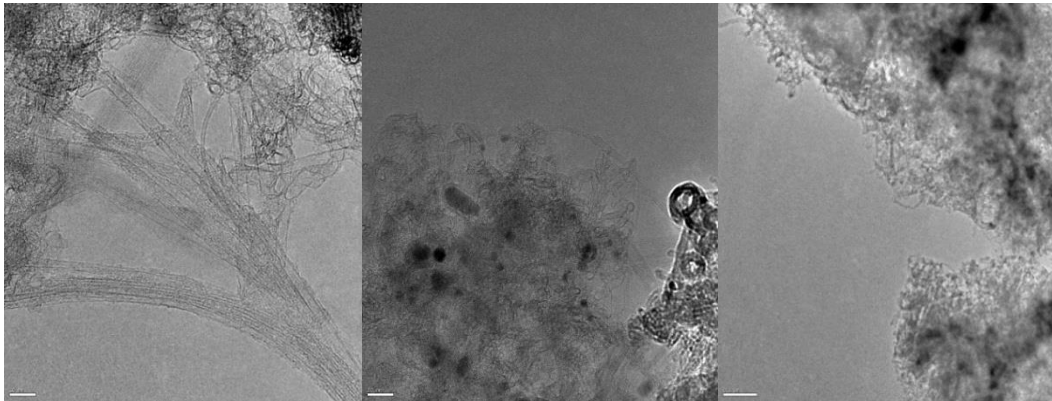
5.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Fe, Co, Ni ve Fe-Co katalizörleri, MgO, SiO₂ ve Al₂O₃ destek malzemeleri ile asetilen gazı kullanılarak, kimyasal buhar birikimi yöntemine göre karbon nanotüpler 800 C sıcaklıkta ve 30 dakika sürede üretilmiştir. Tüm destek ve katalizör malzemelerinin karbon nanotüp verimine etkileri incelenmeden önce Fe-MgO oranı 5:100 olarak seçilen katalizör destek malzemesi ile elde edilen ürünün karbon nanotüp olup olmadığını belirlemek için TEM, Raman spektroskopisi, XRD ve termogravimetri (TGA) cihazları kullanılarak karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

5.1.1 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) sonuçlarının değerlendirilmesi

Elektron mikroskobu genel olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi üzerine kuruludur. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, düşük enerjili elektron mikroskobu gibi farklı sınıflara ayrılır [74]. Geçirimli elektron mikroskobu'nda numune içinden geçen elektronların kırınımıyla numunenin kristal yapısı da belirlenir.

Kullanılan hidrokarbon gazının cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak KNT oluşumu değişmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda, asetilen gazı kullanıldığında, 500-600 °C sıcaklık aralığında çok duvarlı nanotüplerin, daha yüksek sıcaklıklarda ise tek duvarlı nanotüplerin oluştuğu belirtilmektedir [66]. Bu nedenle, 800 °C 'de üretilen ve TDNT olduğu düşünülen örneklerin TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1'de 800°C'de üretilen karbon nanotüplerin TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.1 TDNT TEM Görüntüleri

Şekil 5.1 incelendiğinde, kimyasal buhar birikimi yöntemiyle üretilen yapıların KNT olduğu açıkça anlaşılmaktadır. KNT'lerin çaplarının yaklaşık 1.5-5 nm aralığında ve çok saydam bir görünümde olduğu belirlenmiştir. Her üç görüntüde bulunan karartıların safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen bu bulgulara göre, KNT'lerin TDNT olduğu sonucuna varılmıştır.

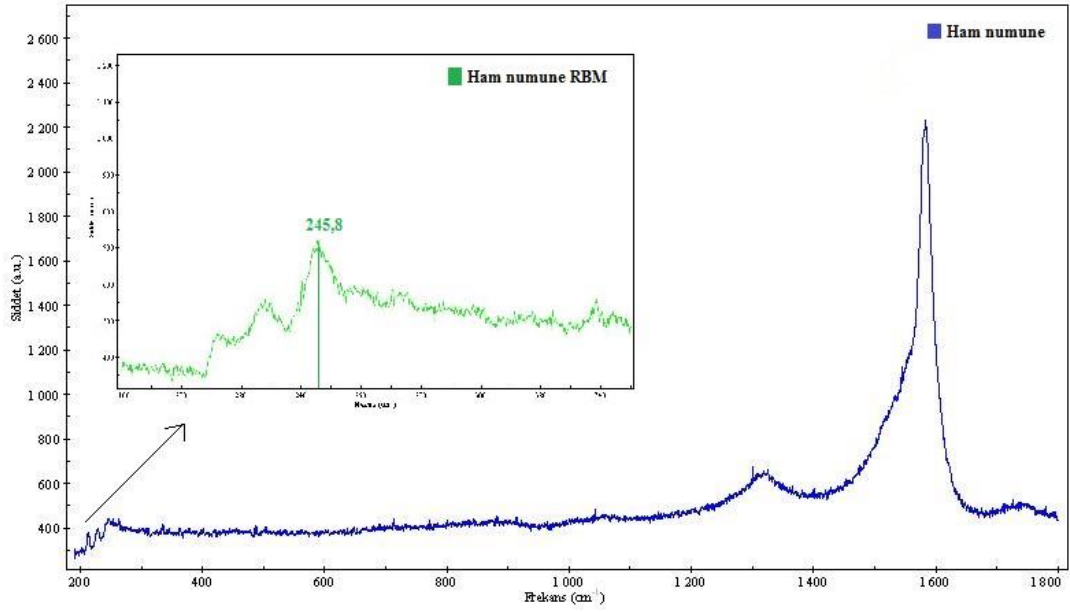
5.1.2 Raman Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Genellikle bir lazer kaynağından belli bir dalga boyunda gönderilen ışının, üzerine gönderildiği molekülle etkileşmesi sonucu farklı dalga boyunda (farklı enerji seviyesinde) saçılması ve enerji seviyesindeki farktan yola çıkarak yapının

belirlenmesi esasına dayanır. Işın kaynağı olarak Raman spektroskopisinde 514.5, 633, 785 ve 1064 nm dalga boylu lazer ışınları kullanılır.

Bu yöntem ile daha çok nitel analiz yapılır. Moleküllerin yapısında bulunan $-C=C-$: $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-S-$, $-C-O-C-$ türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması-halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman bandlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir [132]. Bu nedenle, KNT'lerin yapısının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. G-band'ın şiddetliliği, yapının sp^2 hibritleşmesine sahip olduğunu gösterirken, D-band, yapıdaki kusurların (pentagonal ve heptagonal halkalar, karbon nanotüpün açık uçları, yapıdaki kırılmalar ve hatalar, sp^3 bağ yapısına sahip karbon vb.) varlığını ifade eder. G'-band, D-band'in ikinci bir yansımasıdır. RBM band ise, sadece karbon nanotüpe özgü bir band olup, TDNT yapıda görülmekte ve G-band gibi diğer sp^2 hibritleşmesine sahip yapılarda görülmemektedir. Bu nedenle belirleyicidir ama ÇDNT'lerin spektroskopisinde genellikle rastlanmaz [133]. Lazerin dalga boyu ile bandların pik şiddeti doğru orantılı olup, özellikle RBM pikleri dalga boyu büyüdükçe daha net gözlemlenebilmektedir. Fakat piklerin birbirine oranı sabit kalmaktadır.

Tez çalışmamızda 800°C sıcaklıkta üretilen karbon nanotüplerin Raman spektrumları, 633 nm dalga boylu He-Ne ışını kullanılan Raman spektroskopisinde elde edilmiş ve Şekil 5.2'de verilmiştir. Raman spektrumları incelendiğinde genellikle TDNT'ye özgü ve özellikle RBM bandında oluşan spektrum üretilen numunede gözlemlenmiştir.



Şekil 5.2 KNT numunesinin Raman Spektrumları

Raman spektroskopisindeki diğer bir önemli husus, KNT'lerin, TDNT ve ÇDNT özelliğine bağlı olarak G-band ve D-band spektrumlarındaki farklılıktır. TDNT'lerde G-bandında gözlenen pikin şiddeti D-bandında gözlenen pikin şiddetinden daha yüksektir [134].

Şekil 5.2 incelendiğinde 800 °C sıcaklıkta üretilen KNT'lerin D-bandında gözlenen pik şiddetlerinin G-bandında gözlenen pik şiddetinden daha düşük olduğu bu nedenle bu sıcaklığında üretilen KNT'lerin TDNT olduğu bu bulgularla da kanıtlanmıştır.

RBM bandında gözlenen pikin bir diğer özelliği ise aşağıdaki formül ile TDNT çap değerlerinin hesaplanmasını sağlamasıdır.

$$\omega(cm^{-1}) = A / dia(nm) + B(cm^{-1}) \quad (5.1)$$

Yukarıdaki formülde, $A = 223 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$, $B = 10 \text{ cm}^{-1}$, $dia(nm) = \text{TDNT çapı değerlerini ifade eder}$ [134]. Üretilen KNT'nin, bu hesaplama yöntemine göre belirlenmiş nanotüp çapı Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 KNT numunesinin hesaplanmış çap ve I_D/I_G değerleri

	Çap (nm)	I_D/I_G
TDNT	1.178	0,351869

Raman spektroskopisinde D ve G bandlarında gözlenen piklerin şiddetlerinin birbirine oranı (I_D/I_G) nanotüp kalitesini ifade eder. Bu oran ne kadar büyükse nanotüplerin amorf karbon içeriği ve hata oluşumu o kadar fazladır.

Çizelge 5.1 incelendiğinde TDNT'lerin I_D/I_G oranının küçük olduğu ve amorf karbon ve hataların az olduğu tespit edilmiştir.

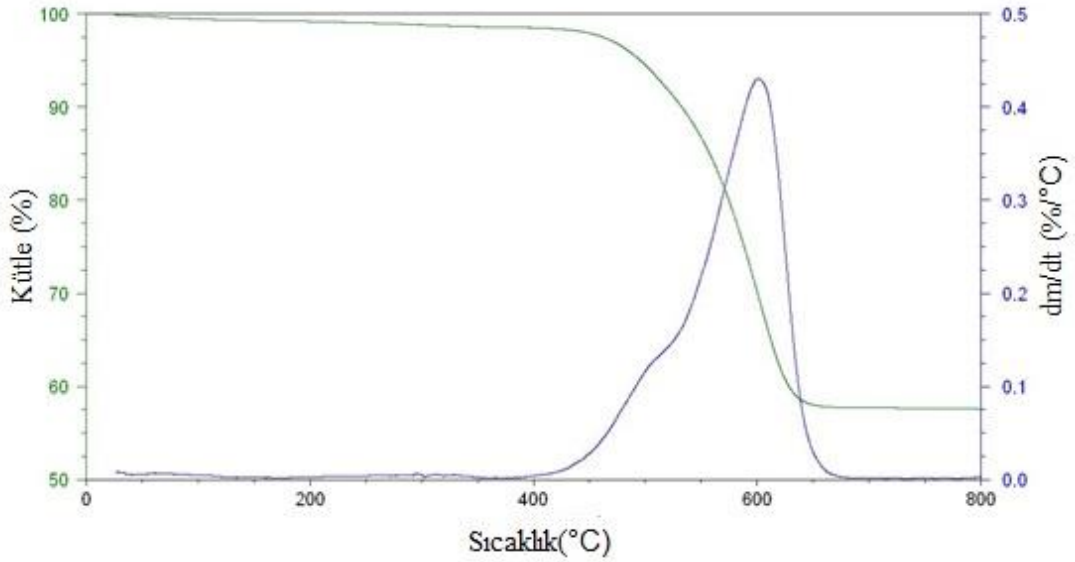
5.1.3 TGA Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Daha önce literatürde yapılan çalışmalar ve teorik çalışmalar incelendiğinde, karbon nanotüp yapısında bulunan diğer karbonlu yapılar ve metal kirliliklerin yanma sıcaklığının; TGA cihazında kullanılan gazların bileşimine ve miktarlarına, KNT çapına (çap küçüldükçe karbon nanotüp yanma yada gazlaşma sıcaklığı düşmekte) ve yapı içindeki metal miktarına göre değiştiği bilinmektedir. Katalizör olarak kullanıldıktan sonra yapıda kalan metal yanma tepkimesini hızlandırmakta ve beklenenden daha düşük sıcaklıkta karbonun yanmasını sağlamaktadır [74, 135]. Bu etki, homojen olmayan yapının TGA analizinde daha fazla görülebilir. Ayrıca metalin karbon nanotüp yapı içindeki konumu da önemlidir. Örneğin, metal karbonlu yapılar tarafından sarılmış şekilde (encapsulated metal) ise metalin yanma tepkimesine katalitik etkisi yoktur. Diğer bir önemli etken, ısıtma hızıdır. Isıtma hızının yüksek olması yanma reaksiyonunu hızlandırmakta ve kontrolsüz kütle değişimlerine sebep olmaktadır. Bu nedenle, ısıtma hızı ve yapıdaki metal miktarı karbon nanotüplerin termogravimetrik analizinde en önemli parametrelerdir. Diğer önemli bir konu ise, yapı içerisindeki hata (defect) ve fonksiyonlaşma miktarıdır. Asitle gerçekleşen temizleme işlemi sırasında oluşan hata yüzeylerine karboksilik gruplar ve hidroksil molekülleri bağlanır. Bu yapıların varlığı, KNT'lerin oksidasyon ya da gazlaşma sıcaklığını yükseltmektedir [136].

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, TG analizlerin genellikle, hava yada içinde az miktarda oksijen bulunduran inert gaz ortamında, 5-30 °C/dak ısıtma hızları ile 500-1000 °C sıcaklıklara çıkılarak gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda geriye kalan, yapı içerisindeki metal miktarıdır. Yüksek ısıtma hızı, numune içinde termal homojeniteyi bozup, ürünün hızlı ve düzensiz yanmasına neden olacağından düşük ısıtma hızlarında analizi gerçekleştirmek önemlidir [136]. Katalizörün yanmaya etkisinden dolayı bazı çalışmalarda TGA değerleri sadece yapıda biriken karbon miktarının hesaplanmasında kullanılırken, çoğu çalışmada ise

önceki çalışmaların verilerinden faydalanılarak farklı yapıların yanma sıcaklıklarına etkisi incelenmiş ve numuneler karakterize edilmeye çalışılmıştır. Ancak, TGA sonuçları tek başına karakterizasyon için yeterli olmamakta, diğer metotlarla ile desteklenmek zorundadır.

Yukarıda belirtilen bulgular doğrultusunda, 800 °C sıcaklıkta üretilen KNT numunesinin hava ortamında TG analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.3’de verilmiştir. Şekil 5.3 incelendiğinde; üretilen KNT’nin metal içeriğinin oldukça yüksek (% 57,57) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca numunelerin derivative termogavimetric analizi (DTG) gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.3’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde TDNT’nin maksimum ağırlık kaybının (DTG_{max}.) yaklaşık 600 °C’de gerçekleştiği tespit edilmiştir.

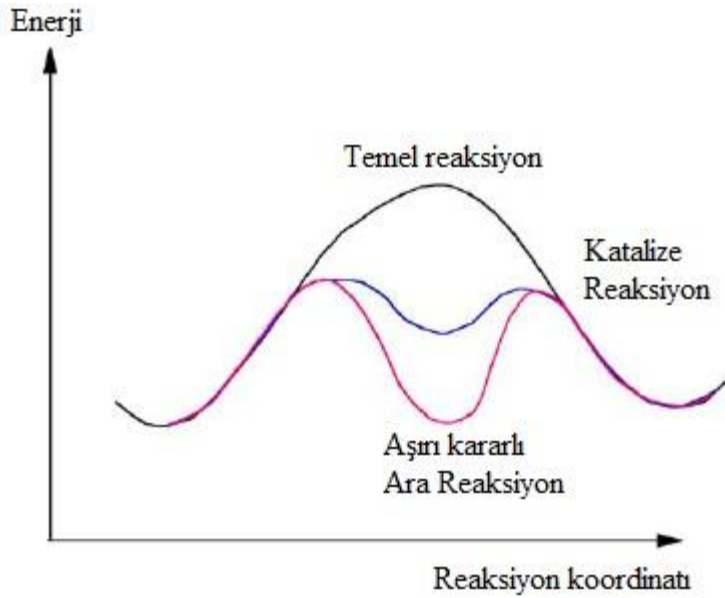


Şekil 5.3 KNT Numunesinin TG ve DTG Eğrileri

5.2 Farklı Destek – Katalizör Malzemeleri ile Üretilen Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Farklı destek ve katalizör malzemelerin KNT üretimine etkilerinin incelenmesi için gerçekleştirilen deneylerin koşulları ve elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. Farklı destek malzemeleri olarak; MgO, SiO₂, Al₂O₃, katalizör olarak ise Fe, Co, Ni, Fe-Co kullanılmıştır. Katalizör seçiminin oldukça önemli olduğu literatürde bu konu üzerine yapılan çalışmaların sayısından da anlaşılabilir. Tez çalışmasında Fe, Co, Ni geçiş metallerinin ve Fe-Co ikili

karışımının katalizör olarak seçilmesinin temel nedeni karbon nanotüp büyümesi için aranan en önemli iki özelliğe birden sahip olmalarıdır: 1) Hidrokarbon ayrışması 2) Karbon çözünürlüğü. Bu iki kavram detaylı bir şekilde aşağıda açıklanmıştır. Katalitik aktivite genellikle karbon çözünürlüğü ile ilişkilendirilmiştir. Katalizör, reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmektedir; bu düşüş katalizörün reaksiyonda ara bileşenler oluşturmasıyla gerçekleşir. Diğer yandan, oluşan bu ara bileşenler, örneğin karbür yapıları, çok kararlı olmamalıdır aksi takdirde son ürün olan bileşiği oluşturmak üzere ayrışmayacaklardır.

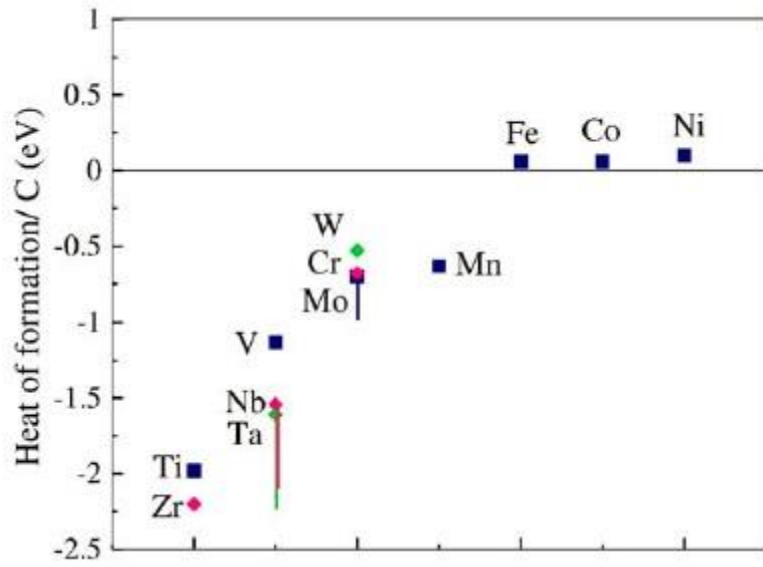


Şekil 5 4 Katalize reaksiyon boyunca gerçekleşen kısmi reaksiyonların gösterimi

Şekil 5.5'de geçiş metallerinin karbürlerinin oluşum enerjileri görülmektedir. Sol taraftaki metaller kararlı karbürler oluşturur ve bu nedenle karbon nanotüp büyümesine yatkınlıkları düşüktür. Fe, Co ve Ni ise yarı kararlı ya da kararsız karbür yapıları oluştururlar. Ayrıca C çözünürlükleri de KNT büyümesinde katalizör olarak kullanılmak için yeterli seviyededir [139].

Literatürde konu ile ilgili araştırma yapıldığında XRD analizleri sonucunda büyüme reaksiyonlarının farklı evrelerinde metal karbürlerin oluştuğu tespit edilmiştir [140]. Bir metalin katalitik aktivitesi elektronik yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Ni, Co, Fe

gibi d-bandı boşlukları az olan metallerin KNT büyümesi için en elverişli geçiş metalleri olduğu bilinmektedir [140]. Katalizörün bu özelliği sadece karbon kaynağının ayrışmasını değil aynı zamanda metal karbürlerin oluşmasını ve kararlılığını da kontrol eder. Daha da önemlisi, karbon atomlarının salınımında büyük rol oynar. Fazla sayıda d-bandı boşlukları bulunduran metallerin aktif katalizör olarak davranabilmesi için nanoboyutta olması gerekmektedir. Bir diğer önemli özellik ise karbon kaynağının oluşum entalpisidir. Bu özellik sayesinde katalizörün aktivasyonu zenginleşir.

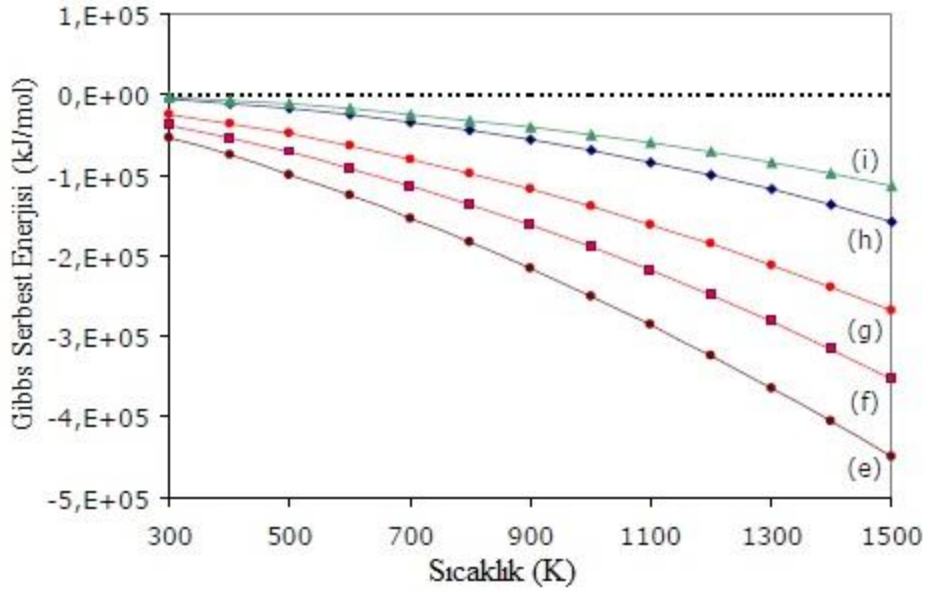


Şekil 5 5 Geçiş metallerinin karbürlerinin oluşum enerjileri

Saf Ni, Co ya da Fe ve onların alaşım ya da bileşikleri en yüksek katalitik aktiviteyi göstermektedir [141,142]. Bu durum yukarıda bahsedildiği gibi metal – katı çözelti arasındaki karbon çözünürlüğü ile açıklanabilmektedir. Ayrıcalıklı katalizörlerin, yeterli karbon çözünürlüğüne sahip ve Ni, Co, Fe gibi geçiş metallerinin C-metal faz diyagramına benzer diyagramlara sahip metaller seçilerek elde edilebileceği düşünülmektedir [143]. Buna rağmen, Au, Ag ve Cu gibi metallerin düşük karbon çözünürlüğü ve düşük karbür oluşumuna rağmen aktif birer katalizör oldukları bilinmektedir [144-147].

Daha önce belirtildiği gibi karbon kaynağının oluşum entalpisi de önemlidir. $\Delta H_f^\circ C_xH_y$ değeri arttıkça ($\Delta H_f^\circ CO < \Delta H_f^\circ CH_4 < \Delta H_f^\circ C_2H_4 < \Delta H_f^\circ C_2H_2$) Gibbs serbest enerji değeri de artar. Bu nedenle, C_2H_2 en reaktif karbon kaynaklarından biridir. Metal ile

reaksiyona girdiğinde, Gibbs serbest enerjisinde diğer karbon kaynaklarına göre daha yüksek değişimler meydana getirir. Bu metallerin, KNT sentezi optimum koşullarında metal karbürlere dönüşeceği beklenmektedir. Daha da önemlisi, en yüksek Gibbs serbest enerjisi kazanımları Ni, Co ve Fe katalizörleri için gözlenmiştir (Şekil 5.6) [140].



Şekil 5 6 C₂H₂ ile reaksiyon sonucu Gibbs serbest enerjisindeki hesaplanmış değişimler. (e) Ni (f) Co (g) Fe (h) W (i) Mo

Karbon kaynağının ayrışmasını, yüzeyde (ve tane sınırlarında) başlayan metal karbür oluşumu takip etmektedir. Bu aşamada, metaldeki karbon aktivitesi (a_C), metal karbür oluşumu için olandan daha yüksektir ($a_C > a_{M/MzCy}$) [148]. Metal karbür yapıları arasından karbon difüzyonu yavaş olduğu için karbürize olmuş yüzey, gaz fazdan katalizör kütesine karbon transferi için engel teşkil etmektedir [149]. Bu durum da karbonun metal karbür yüzeylerde çökmesine sebep olarak grafit ve metal karbür ara yüzeyinde $a_C=1$ değerinde karbon aktivitesine neden olur. Bu itici kuvvet altında, metal karbür kararsız bir hal alır ve ayrışır. Bu sayede KNT büyümesine katkıda bulunur. Ni, Co ve Fe'nin dekarbürizasyonu için termodinamik hesaplamaları içeren daha detaylı çalışmalar mevcuttur [148-152].

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

$$\text{Karbon Verimi (\%)} = \frac{W1 (200^{\circ}\text{C}) - W2 (797^{\circ}\text{C})}{W2 (797^{\circ}\text{C})} \times 100 \quad (5.2)$$

W1 (200°C): Isıl işlem sırasında numunenin neminin tamamen uzaklaştırıldığı sıcaklıktaki (200°C) ağırlığı.

W2 (797°C): 797°C'de gerçekleşen ısıl işlem sonrası numunenin ağırlığı.

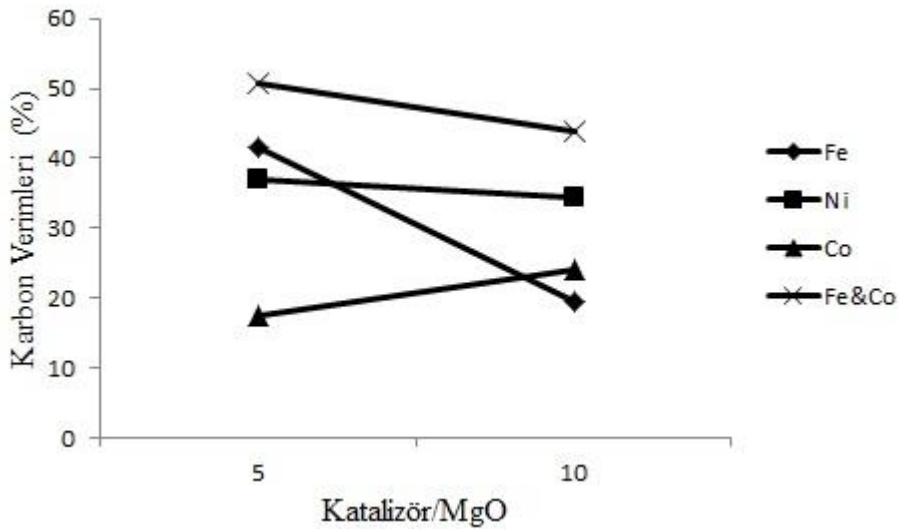
Çizelge 5.2 Farklı destek ve katalizör malzemeleri ile TDNT üretimi deney koşulları ve elde edilen ürünlerin karbon verimliliği değerleri

Katalizör	Destek Malzemesi	Katalizör:Destek	T(°C)	Süre	Kütle (%) (200°C)	Kütle (%) (797°C)	Verim (%)
Ni	SiO ₂	5:100	800	30	98,93	76,8	22,37
Ni	SiO ₂	10:100	800	30	99,11	61,4	38,05
Co	SiO ₂	5:100	800	30	99,26	68,59	30,89
Co	SiO ₂	10:100	800	30	98,55	71,99	26,95
Fe	SiO ₂	5:100	800	30	98,64	58,7	40,49
Fe	SiO ₂	10:100	800	30	98,12	69,45	29,22
Fe-Co	SiO ₂	5:100	800	30	98,93	55,49	43,91
Fe-Co	SiO ₂	10:100	800	30	98,61	54,15	45,09
Fe	MgO	5:100	800	30	99,21	57,58	41,63
Fe	MgO	10:100	800	30	99,47	79,94	19,53
Co	MgO	5:100	800	30	99,21	81,83	17,38
Co	MgO	10:100	800	30	98,56	74,35	24,21
Ni	MgO	5:100	800	30	99,39	62,56	36,83
Ni	MgO	10:100	800	30	99,46	65,19	34,27
Fe-Co	MgO	5:100	800	30	99,83	49,06	50,77
Fe-Co	MgO	10:100	800	30	99,94	55,97	43,97
Fe	Al ₂ O ₃	5:100	800	30	99,97	67,12	32,86
Fe	Al ₂ O ₃	10:100	800	30	99,97	61,71	38,27
Co	Al ₂ O ₃	5:100	800	30	99,98	74,82	25,16
Co	Al ₂ O ₃	10:100	800	30	99,12	62,39	37,06
Ni	Al ₂ O ₃	5:100	800	30	99,98	85,12	14,86
Ni	Al ₂ O ₃	10:100	800	30	98,91	73,13	26,06
Fe-Co	Al ₂ O ₃	5:100	800	30	99,38	54,28	45,38
Fe-Co	Al ₂ O ₃	10:100	800	30	99,91	51,57	48,38

Farklı destek ve katalizör malzemelerin KNT üretimine etkileri, her bir destek malzemesi için ayrı ayrı incelenmiş ve değerlendirilmiştir.

5.2.1 MgO Destek Malzemesi ile TDNT Sentezi

Fe, Co, Ni katalizörlerini hazırlamak için demir nitrat $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, nikel nitrat $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ve kobalt nitrat $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ kullanılmış ve 5:100, 10:100 oranlarında katalizör-MgO karışımı, etanol çözeltisi içinde ultrasonik karıştırıcı yardımıyla homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen karışım yaklaşık 18 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan katalizörler ile kimyasal buhar birikimi yöntemi ile 800°C 'de 30 dakika boyunca asetilenin dekompozisyonu sonucu tek duvarlı karbon nanotüpler sentezlenmiş ve ağırlıkça katalizör/MgO oranlarının karbon verimine etkileri incelenmiştir (Şekil 5.7).

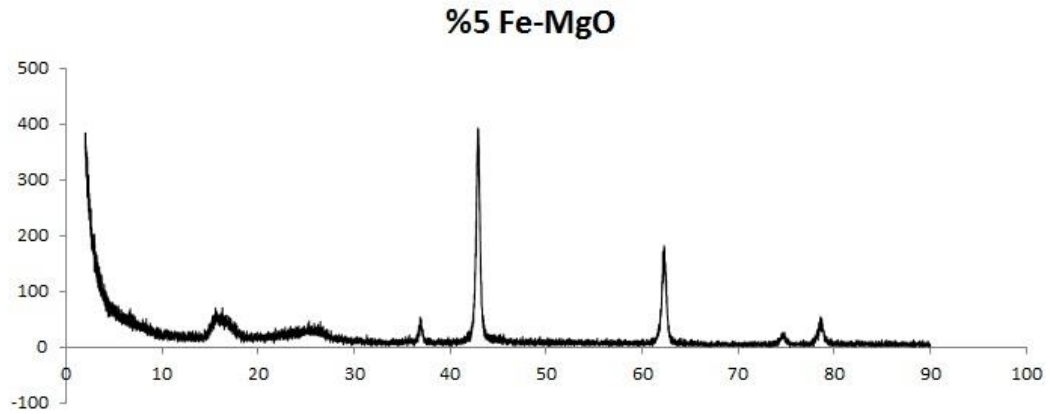


Şekil 5.7 Katalizör/MgO oranının karbon verimine etkisi

Şekilde 5.7'de görüldüğü gibi kullanılan katalizörlere ve farklı katalizör:MgO oranlarına bağlı olarak sentezlenen TDNT'lerin karbon verimleri değişmektedir. En yüksek karbon verimleri Fe-Co ikili katalizör sistemi kullanıldığında elde edilmiştir. Ancak, Fe-Co:MgO oranı 5:100'den 10:100'e çıktığında karbon verimi %50,77'den %43,97'ye düşmüştür. Fe tek başına katalizör olarak kullanıldığında orandaki artışa bağlı olarak karbon verimindeki düşüş çok daha keskindir. (5:100 için %41,63 iken 10:100 için %19,53'tür). Nikel katalizör kullanımında ise Ni:MgO oranına bağlı olarak karbon verimindeki azalma oldukça düşüktür ve bu düşüş yaklaşık %2 olarak belirlenmiştir. Kobalt katalizörü için diğer katalizörlerin aksine Co:MgO oranı

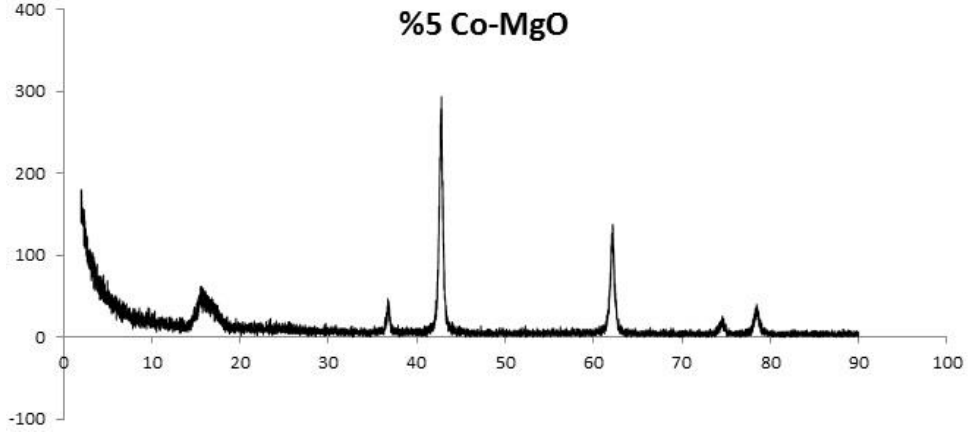
artışıyla karbon verimi %17,38'den %24,21'e çıkmıştır. Ancak artışa rağmen, Co için en yüksek karbon verimi, diğer katalizörlerle ulaşılan verimlerden oldukça düşüktür. MgO destek malzemesi ile Fe-Co ikili katalizörü kullanıldığında, bu katalizörlerin tek başına kullanımları ile elde edilen karbon verimlerinden çok daha yüksek karbon verimi elde edilmiştir. 5:100 katalizör:MgO oranı için, Fe, Ni, Co katalizörlerinin tekli kullanımlarında ulaşılan karbon verimleri sırasıyla %41,63, %36,83, %17,38 iken 10:100 oranında bu değerler %19,53, %34,27, %24,21 olarak bulunmuştur. Fe-Co katalizörü için karbon verimleri ise 5:100 ve 10:100 oranları için % 50,77 ve %43,97 olarak tespit edilmiştir. Bu durum, katalizörlerin birlikte kullanımının yaratmış olduğu sinerji ile açıklanabilir.

Katalizör:MgO oranının sentezlenen TDNT'lerin kristal yapısına etkisini incelemek için XRD analizleri yapılmıştır. XRD analizinde tüm katalizörler için optimum oran 5:100 olarak seçilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.



Şekil 5 8 Fe:MgO (5:100) numunesinin XRD analizi

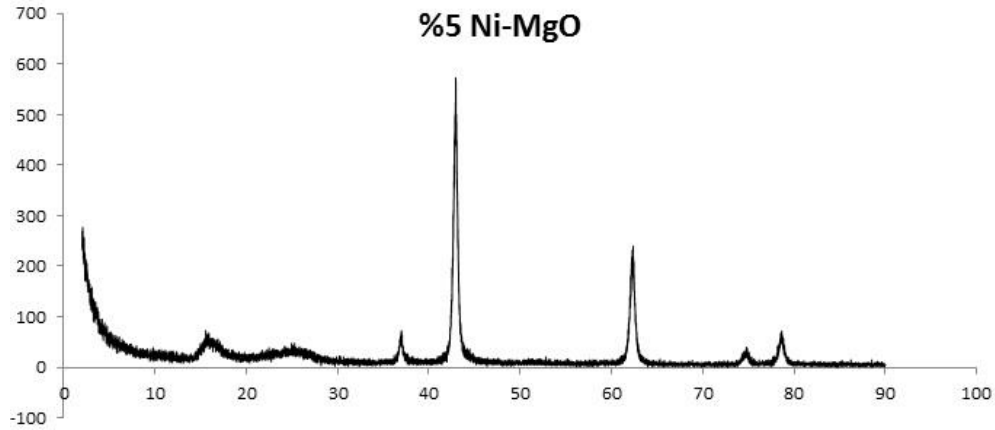
Şekil 5.8'de Fe:MgO numunesinin XRD analizi sonuçları verilmiştir. Şekil incelendiğinde, görülen ana piklerin ($2\theta \approx 36^\circ$, $2\theta \approx 43^\circ$, $2\theta \approx 63^\circ$, $2\theta \approx 75^\circ$, $2\theta \approx 78^\circ$) MgO pikleri olduğu tespit edilmiştir. Yaklaşık $2\theta = 26^\circ$ da ise yüksek derecede yönlendirilmiş pirolitik grafit pikleri (HOPG – highly oriented pyrolytic graphite) tespit edilmiştir. Bu piklerin TDNT'lerde gözlenmesi katalitik nanopartiküllerin üzerinde çok tabakalı grafit örtüsünün varlığı ile açıklanabilir [137]. Ayrıca $2\theta \approx 12^\circ$ de Fe_2O_3 pikleri ve $2\theta \approx 18,5^\circ$ de ise Fe_3O_4 piklerine rastlanmıştır. $2\theta \approx 18^\circ$ ve 35° lerde ise katalizör ile destek malzemesinin etkileşimini gösteren $MgFe_2O_4$ bileşiği gözlenmiştir.



Şekil 5 9 Co:MgO (5:100) numunesinin XRD analizi

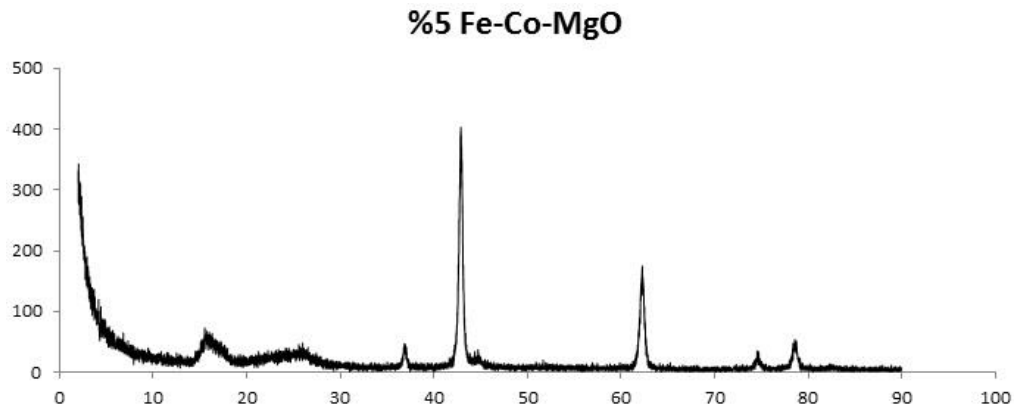
Co:MgO numunesinin XRD analizi sonuçları ise Şekil 5.9’da verilmiştir. Şekilde görülen ana pikler MgO pikleridir. Fe:MgO numunesinde gözlemlendiği gibi bu numunede de yaklaşık olarak $2\theta=26^\circ$ ’de grafit piki tespit edilmiştir. Ancak, pik şiddeti daha düşüktür. HOPG pikinin şiddetinin azalması, sentezlenen TDNT’lerin grafitleşme derecesinin daha düşük olmasıyla açıklanabilir [138]. $2\theta\approx 18^\circ$ ’de karbon piklerine rastlanmıştır. $2\theta\approx 12^\circ$ ’de ise CoMg_2 yapısına ait pikler görülmüştür. $2\theta\approx 37^\circ$, $2\theta\approx 43^\circ$, $2\theta\approx 63^\circ$, $2\theta\approx 78^\circ$ ’lerde görülen $\text{Co}_5\text{Mg}_3\text{O}_8$ bileşiğine ait piklerin MgO ana pikleriyle çakıştığı tespit edilmiştir. Ayrıca, katalitik aktiviteye katkı sağladığı literatürdeki çalışmalarla [139, 140] belirlenen ve önceki bölümlerde açıklanan metal oksit yapılarına da rastlanmıştır. CoO’ye ait pikler de MgO ve $\text{Co}_5\text{Mg}_3\text{O}_8$ pikleriyle çakışmaktadır.

Ni:MgO numunesinin XRD analizi sonuçları Şekil 5.10’da, Fe-Co:MgO numunesininki ise 5.11’de verilmiştir.



Şekil 5 10 Ni:MgO (5:100) numunesinin XRD analizi

Şekil 5.10 ve 5.11’de tespit edilen ana pikler MgO pikleridir. Her iki numunede grafit piki yaklaşık 26° civarında gözlenmiş olup pik şiddetleri düşüktür. Bu nedenle her iki numunenin grafitleşme derecesinin düşük olduğu söylenebilir. Şekil 5.10 incelendiğinde NiO pikleri ile MgO piklerinin çakıştığı belirlenmiştir. Ayrıca Mg_6Ni yapısına ait piklere $2\theta \approx 12^\circ$, $2\theta \approx 15^\circ$ ve $2\theta \approx 38^\circ$ ’de rastlanmıştır. Şekil 5.11 incelendiğinde ise ana piklerin yanı sıra $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapısına ait pikler $2\theta \approx 12^\circ$, $2\theta \approx 18^\circ$, $2\theta \approx 36^\circ$, $2\theta \approx 57^\circ$ ’lerde tespit edilmiştir. Fe-Co ikili karışımının erime noktası, Fe ve Co’ın erime noktasından daha düşüktür [127]. Erime noktasındaki bu fark, Fe-Co ikili karışımının karbon veriminin en yüksek olmasını açıklamaktadır.

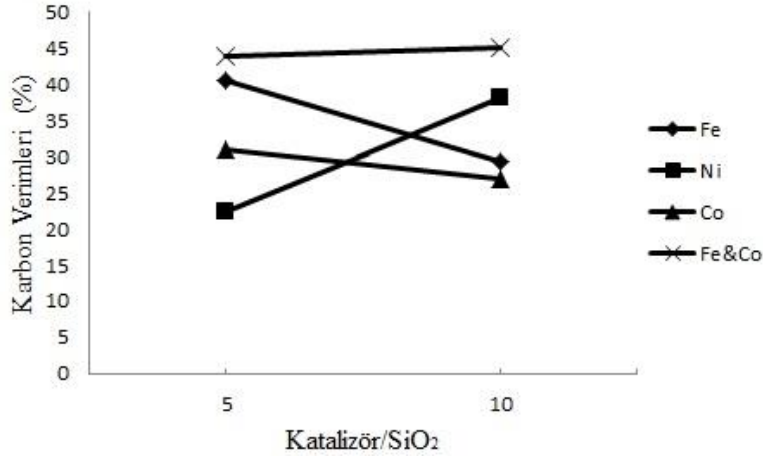


Şekil 5 11 Fe-Co:Mgo (5:100) numunesinin XRD analizi

5.2.2 SiO₂ Destek Malzemesi ile TDNT Sentezi

Bir önceki bölümde belirtilen ve MgO destek malzemesi ile hazırlanan bütün katalizörler SiO₂ destek malzemesi ile katalizör hazırlamada da kullanılmıştır. Katalizör–destek malzeme hazırlama aşaması ve uygulanan yöntem de aynıdır. Demir nitrat [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], nikel nitrat [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ve kobalt nitrat [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ile 5:100, 10:100 oranlarında katalizör-SiO₂ karışımı, etanol çözeltisi içinde ultrasonik homojenizatör yardımıyla karıştırılmıştır. Hazırlanan katalizörler 18 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve bu katalizörler ile kimyasal buhar birikimi yöntemi uygulanarak tek duvarlı karbon nanotüp sentezi gerçekleştirilmiştir. Fe, Co, Ni ve Fe-Co ikili katalizörleri için katalizör:SiO₂ oranları 5:100 ve 10:100 olarak seçilmiştir. Böylece hem SiO₂ destek malzemesinde kullanılan katalizör:SiO₂ oranlarının karbon verimlerine etkisi incelenmiş hem de SiO₂ ile MgO destek malzemelerinin karbon nanotüp üretiminde kullanılabilirlikleri karşılaştırılmıştır.

SiO₂ destek malzemesi ile kullanılan farklı katalizör ve katalizör:SiO₂ oranlarının karbon verimlerine etkisi Şekil 5.12’de verilmiştir.



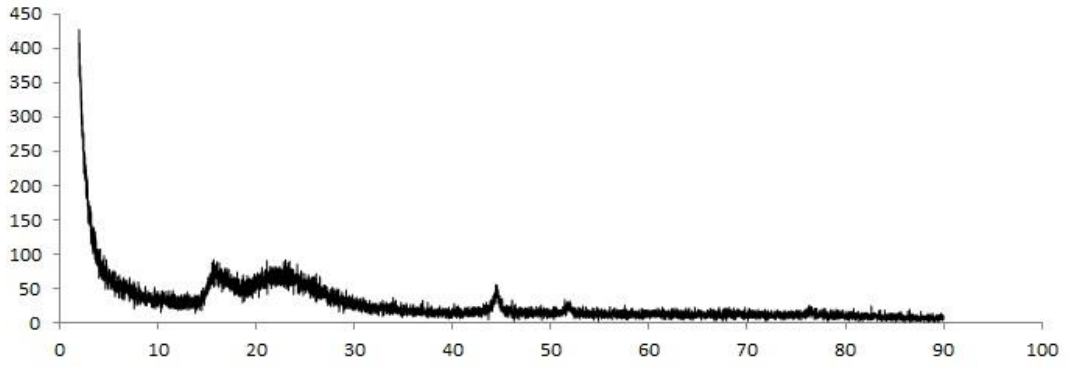
Şekil 5 12 Katalizör/SiO₂ oranının karbon verimine etkisi

Şekil 5.12 incelendiğinde, en yüksek karbon verimi Fe-Co katalizörü ile elde edilmiştir. Ancak, MgO destek malzemesinin aksine, SiO₂ destek malzemesi ile Fe-Co ikili katalizörü kullanımında Fe-Co:SiO₂ oranındaki artışla birlikte karbon veriminde de artış gözlenmiştir (%43,91’den %45,09’a). Fe ve Co metallerinin ayrı ayrı kullanıldığı durumlarda ise her iki katalizör ve 10:100 (katalizör:SiO₂) oranı için karbon veriminde önemli bir azalış gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Fe kullanıldığında Fe:SiO₂ oranı 5:100’den 10:100’e arttığında, karbon verimi %40,49’dan %29,22’ye azalırken; Co katalizörü kullanımında verim %30,89’dan %26,95’e düşmüştür. Ni katalizörü kullanıldığında ise MgO destek malzemesinde tespit edilenin aksine Ni:SiO₂ oranının 5:100’den 10:100’e artışıyla karbon veriminde %22,37’den % 38,05’e artış gözlenmiştir.

SiO₂ destek malzemesiyle sentezlenen tek duvarlı karbon nanotüplerin XRD analizleri için optimum değer olarak tespit edilen katalizör:SiO₂ 5:100 oranı seçilmiştir.

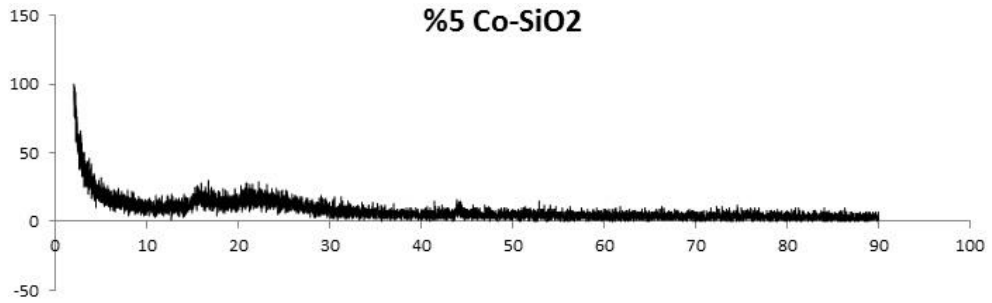
Ni:SiO₂ numunesinin XRD analizi sonuçları Şekil 5.13’de verilmiştir. 2θ=25° civarında gözlenen şiddetli pikler SiO₂ pikleridir. 2θ≈37°, 2θ≈45°, 2θ≈52° ve 2θ≈80°lerde β-Ni₃Si pikleri görülmektedir. Yine benzer şekilde Ni₃Si₂ pikleri de tespit edilmiştir. Katalizör gibi davranan ve karbon nanotüplerin büyüme mekanizmasını olumlu etkileyen karburlu yapılara da rastlanmıştır. NiC pikleri 2θ≈44° ve 2θ≈52°lerde gözlenirken, SiC pikleri ise 2θ≈35°, 2θ≈45°, 2θ≈49° ve 2θ≈80° de gözlenmiştir.

% 5 Ni-SiO₂



Şekil 5 13 Ni:SiO₂ (5:100) numunesinin XRD analizi

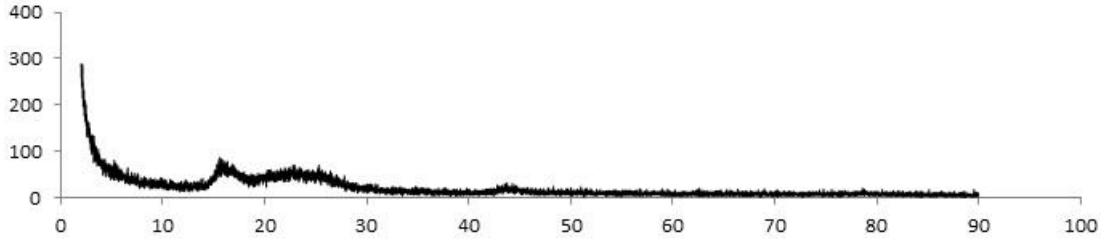
Şekil 5.14’de Co: SiO₂ numunesinin XRD analiz sonuçları verilmiştir. $2\theta=25^\circ$ ’de gözlenen pikler SiO₂ pikleridir. C₂CoO₄ pikleri $2\theta\approx 19^\circ$, $2\theta\approx 24^\circ$ ’lerde tespit edilmiştir. $2\theta\approx 13^\circ$, $2\theta\approx 19^\circ$, $2\theta\approx 34^\circ$, $2\theta\approx 36^\circ$, $2\theta\approx 43^\circ$ ’lerde gözlenen pikler ise Co₂SiO₄ bileşiğine aittir. Co₃C’e ait pikler ise $2\theta\approx 39^\circ$, $2\theta\approx 45^\circ$, $2\theta\approx 58^\circ$ ’de elde edilmiştir.



Şekil 5 14 Co:SiO₂ (5:100) numunesinin XRD analizi

Şekil 2.15’de Fe:SiO₂’ye ait XRD analiz sonuçları görülmektedir. $2\theta=26^\circ$ ’de görülen piklerin grafitte ait olduğu tespit edilmiştir. Karbür ve oksit yapılarının da varlığı görülmektedir. Fe₃C’e ait pikler $2\theta\approx 38^\circ$, $2\theta\approx 40^\circ$, $2\theta\approx 42^\circ$, $2\theta\approx 45^\circ$ ve $2\theta\approx 50^\circ$ ’de elde edilmiştir. $2\theta\approx 15^\circ$, $2\theta\approx 20^\circ$ ve $2\theta\approx 25^\circ$ ’lerde görülen piklerin ise Fe₂O₃’ ait olduğu tespit edilmiştir.

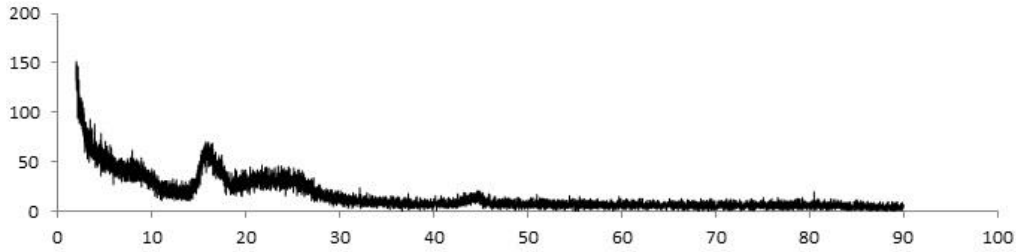
%5 Fe-SiO₂



Şekil 5 15 Fe:SiO₂ (5:100) numunesinin XRD analizi

Şekil 5.16'da ise Fe-Co:SiO₂ numunesinin XRD analiz sonuçları görülmektedir. Diğer numunelerde de gözlemlendiği gibi, $2\theta \approx 25^\circ$ civarında SiO₂ pikleri tespit edilmiştir. $2\theta \approx 45^\circ$, $2\theta \approx 65^\circ$, $2\theta \approx 83^\circ$ 'de Co₇Fe₃'e ait pikler görülmektedir. CoC yapısına ait pikler $2\theta \approx 43^\circ$, $2\theta \approx 52^\circ$ 'de görülürken, Fe₃C'e ait pikler ise $2\theta \approx 38^\circ$, $2\theta \approx 43^\circ$, $2\theta \approx 44^\circ$ 'lerde görülmektedir. Ayrıca FeC yapısına da rastlanmıştır.

%5 Fe-Co-SiO₂



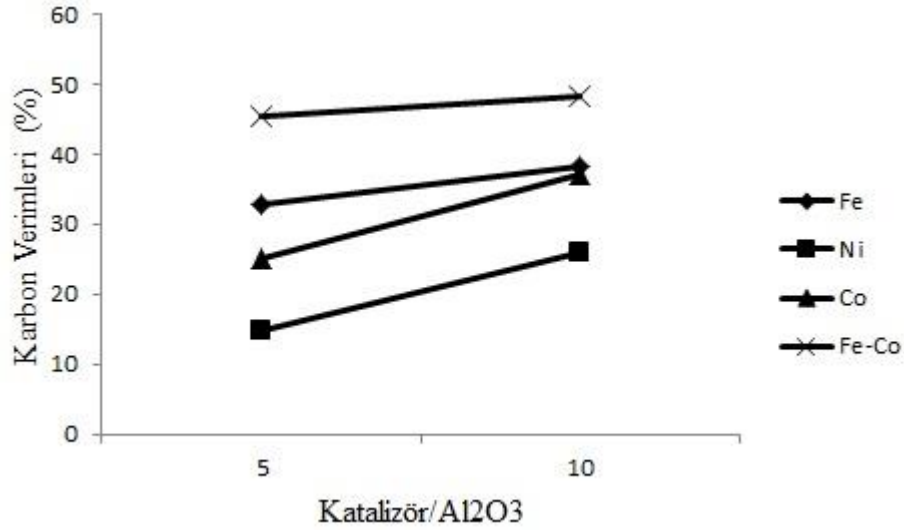
Şekil 5 16 Fe-Co:SiO₂ (5:100) numunesinin XRD analizi

5.2.3 Al₂O₃ Destek Malzemesi ile TDNT Sentezi

Fe, Ni ve Co katalizörlerini hazırlamak için demir nitrat [Fe(NO₃)₃.9H₂O], nikel nitrat [Ni(NO₃)₂.6H₂O] ve kobalt nitrat [Co(NO₃)₂.6H₂O] ile 5:100, 10:100 oranlarında katalizör-Al₂O₃ karışımı, etanol çözeltisi içinde ultrasonik homojenizatör yardımıyla karıştırılmıştır. Diğer destek malzemeleri ile hazırlama aşamasından farklı olarak karıştırma aşamasında çözeltiliye yaklaşık 0.5ml NH₃ ilave edilerek pH 11'de tutulmuştur. Alüminanın hidrofobik özelliği nedeniyle katalizör ile Al₂O₃ arasındaki etkileşim ancak karışımın pH'ı değiştirilerek elde edilebilmiştir. 30 dakika homojen karıştırmadan sonra çözelti santrifüj işlemi ile ayrılmış ve elde edilen katı yapılar(katalizörler) 18 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan katalizörler ile kimyasal buhar birikimi yöntemi uygulanarak tek duvarlı karbon nanotüp sentezi gerçekleştirilmiştir.

Katalizörlerin birbiri ile olan etkileşimini incelemek için Fe ve Co metalleri birlikte kullanılarak Fe-Co:Al₂O₃ oranları 5:100 ve 10:100 olarak seçilerek ikili katalizörler hazırlanmıştır.

Alümina destek malzemesi kullanılarak hazırlanan katalizör ve TDNT üretim çalışmaları henüz tamamlanmamıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.17’de verilmiştir.

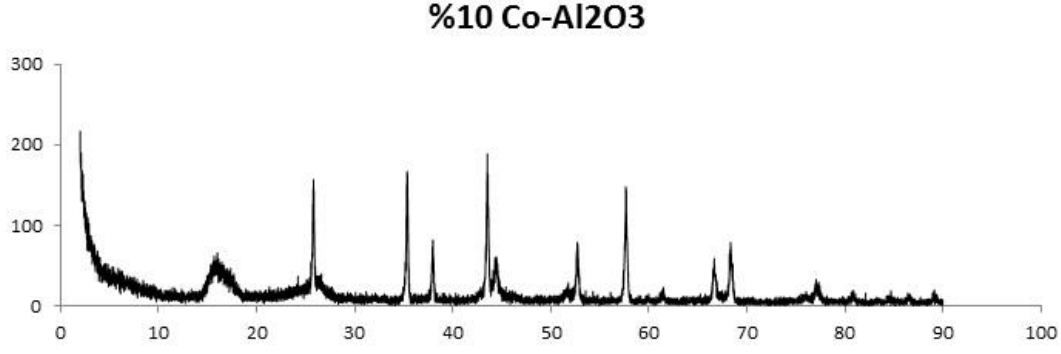


Şekil 5 17 Katalizör/Al₂O₃ oranının karbon verimine etkisi

Şekil 5.17 incelendiğinde, Fe katalizör ile 5:100 oranı için elde edilen TDNT’lerin karbon verimi %25,05 olarak belirlenmiştir. Ni katalizörü ile 10:100 oranı için elde edilen TDNT’lerinin karbon verimi Fe katalizörü ile elde edilen verime çok yakındır (%26,06). Kobaltın katalizör olarak kullanıldığı TDNT’lerde ise 10:100 Co:Al₂O₃ oranı için karbon verimi daha yüksek tespit edilmiştir (%37,06).

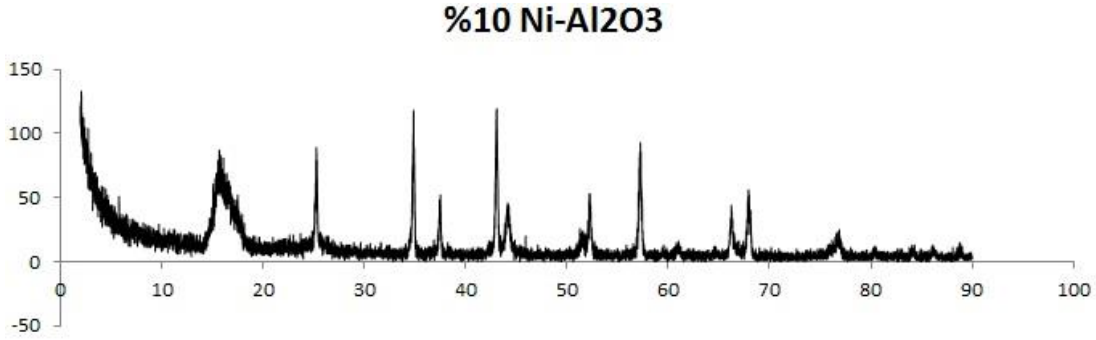
Katalizör:Al₂O₃ oranının sentezlenen TDNT’lerin kristal yapısına etkisini incelemek için XRD analizleri yapılmıştır. XRD analizinde tüm katalizörler için optimum oran 10:100 olarak seçilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.18’de Co:Al₂O₃ numunesinin XRD sonuçları görülmektedir. Görülen ana pikler alüminaya aittir. Bunun yanısıra Al₁₃Co₄ ve Al₇₃Co₂₇ bileşiklerine ait pikler de görülmektedir. Bu piklerin ana piklerle çakıştığı tespit edilmiştir. Numunenin XRD analizinde karburlu yapılara da rastlanmıştır. Co₂C’e ait pikler 2θ≈43° ve 2θ≈46°’lerde, CoC pikleri ise 2θ≈38°, 2θ≈42°, 2θ≈57°’lerde tespit edilmiştir.



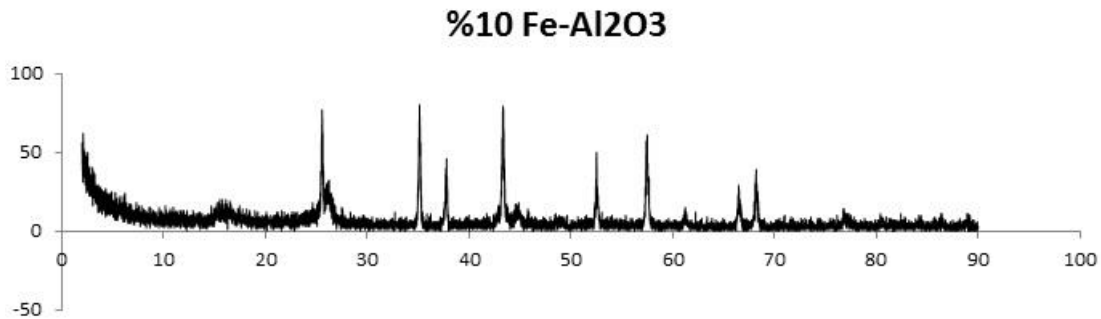
Şekil 5 18 Co:Al₂O₃ (10:100) numunesinin XRD analizi

Şekil 5.19’da Ni:Al₂O₃ numunesine ait XRD analizi sonuçları görülmektedir. Kobalt kullanılan numunede olduğu gibi ana pikler aluminaya aittir. Ayrıca $2\theta \approx 44^\circ$, $2\theta \approx 52^\circ$ ve $2\theta \approx 79^\circ$ ’de AlNi bileşiğine ait pikler de tespit edilmiştir.

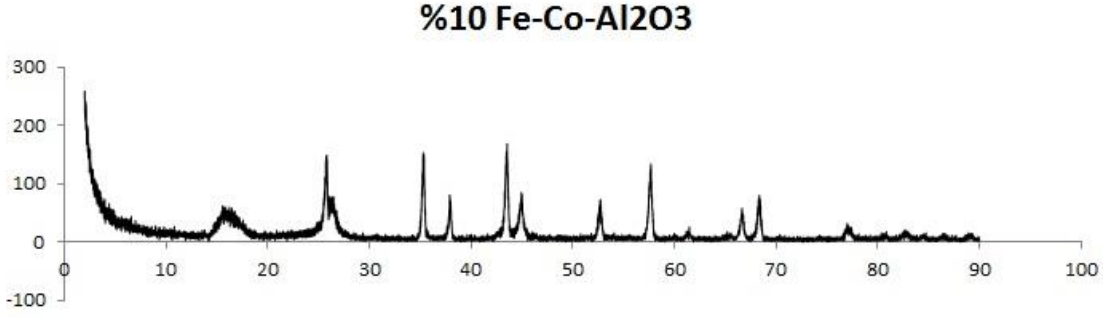


Şekil 5 19 Ni:Al₂O₃ (10:100) numunesinin XRD analizi

Şekil 5.20 ve 5.21’de ise sırasıyla Fe:Al₂O₃ ve Fe-Co:Al₂O₃ numunelerinin XRD analizleri görülmektedir. Kobalt ve nikel kullanılan numuneye oldukça benzer piklerin elde edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 5 20 Fe:Al₂O₃ (10:100) numunesinin XRD analizi

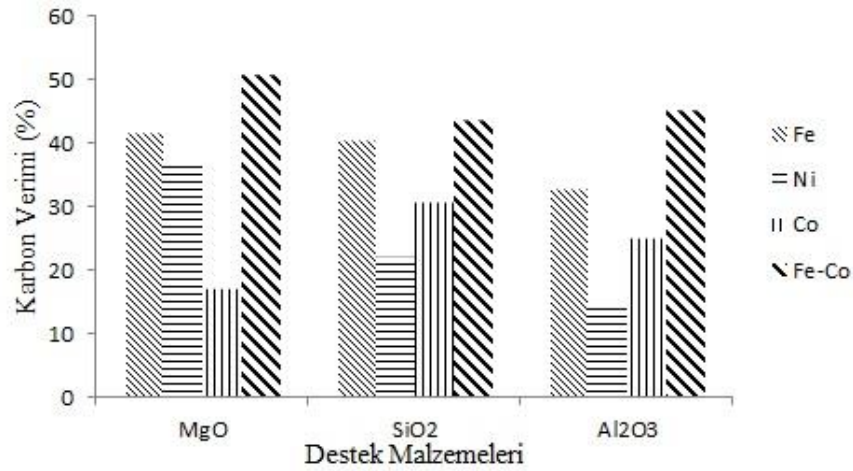


Şekil 5 21 Fe-Co:Al₂O₃ (10:100) numunesinin XRD analizi

5.2.4 MgO, SiO₂, Al₂O₃ Destek Malzemeleri ile TDNT Sentezi Sonuçlarının

Karşılaştırılması

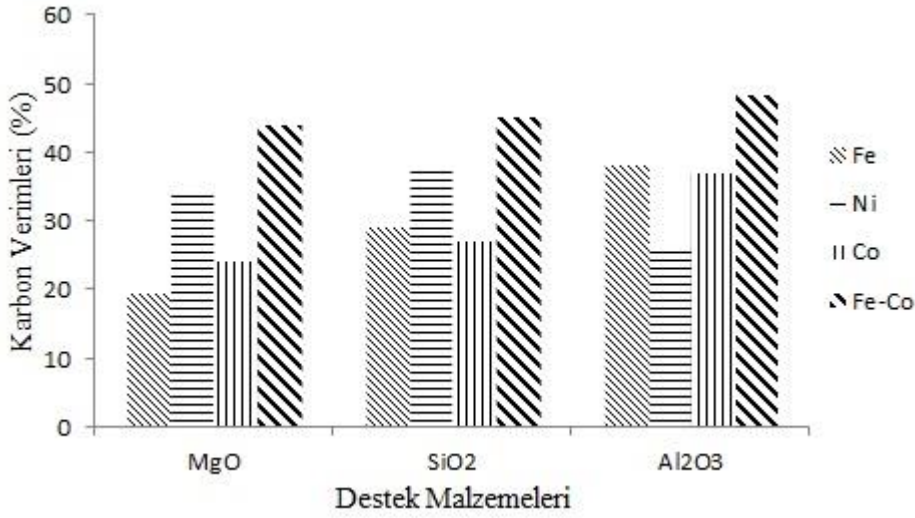
Farklı destek malzemeleri ve katalizörlerin kullanılmasıyla elde edilen TDNT'lerin karbon verimleri Şekil 5.22 ve Şekil 5.23 'de verilmiştir.



Şekil 5.22 SiO₂, MgO ve Al₂O₃ destek malzemelerinin karbon verimi karşılaştırması

Şekil 5.22 incelendiğinde, katalizör:destek malzemesi oranı 5:100 için Co dışındaki diğer tüm katalizörler MgO destek malzemesi ile hazırlandığında elde edilen TDNT'lerin karbon verimleri daha yüksektir. Co:SiO₂ ile sentezlenen TDNT'lerin ise karbon verimi %30,89 iken, Co:MgO ile sentezlenen TDNT'lerde bu verim %17,38'e düşmüştür. Fe katalizörü, her iki destek malzemesi ile hazırlandığında sentezlenen TDNT'lerin karbon verimleri yaklaşık aynı iken (%40,49 ve %41,63), Ni katalizörü MgO destek malzemesi ile kullanıldığında SiO₂ destek malzemesi ile kullanılana göre daha yüksek karbon verimi (%22,37'den %36,83'e) elde edilmiştir. Fe-Co ikili katalizörleri, MgO destek malzemesi ile hazırlandığında elde edilen

TDNT'lerin karbon verimi daha yüksektir ve Fe-Co:SiO₂ ile karbon verimi %43,91, Fe&Co:MgO ile karbon verimi ise 50,77 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.23 SiO₂, MgO ve Al₂O₃ destek malzemelerinin karbon verimi karşılaştırması

Şekil 5.23'de katalizör:destek malzemesi oranı 10:100 için katalizörlerin MgO ve SiO₂ destek malzemeleri ile kullanılarak sentezlenen TDNT'lerin karbon verimi karşılaştırılmaları verilmiştir. Şekil incelendiğinde, katalizör:destek malzemesi oranının artmasıyla sentezlenen TDNT'lerin karbon verimleri arasındaki ilişki 5:100 oranı kullanılarak sentezlenen TDNT'lerin karbon verimleri arasındaki ilişkiden farklıdır. Şekil'den de görüldüğü gibi, 10:100 katalizör:destek malzemesi oranı için en iyi karbon verimleri SiO₂ destek malzemesi ile elde edilirken, MgO destek malzemesi ile karbon verimleri daha düşük tespit edilmiştir. Katalizör olarak en yüksek karbon verimi ise Fe-Co:SiO₂ ile elde edilmiş olup %45,09 olarak tespit edilmiştir. Fe katalizörü SiO₂ destek malzemesi ile hazırlandığında sentezlenen TDNT'lerin karbon verimi %29,22 iken, MgO destek malzemesi ile hazırlandığında verim %19,53 olarak belirlenmiştir. Nikel katalizörü her iki destek malzemesi ile hazırlandığında elde edilen verimler %38,05 ve %34,27'dir. Kobalt katalizörü, MgO ile hazırladığında karbon verimi 26.95'ten %24,21'e düşmüştür.

5.3 Genel Sonuçlar

Farklı katalizör ve destek malzemeleri kullanılarak kimyasal buhar birikimi yöntemine göre tek duvarlı karbon nanotüpler sentezlenmiş, karakterizasyonları yapılmış ve karbon verimleri belirlenerek verime etki eden parametreler incelenmiştir. Çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. KBB yöntemine göre; hidrokarbon gazı olarak asetilen, katalizör olarak Fe, Ni, Co, Fe-Co, destek malzemesi olarak MgO, SiO₂, Al₂O₃ kullanılarak 800°C’de sentezlenen yapıların karbon nanotüp olduğu, TEM, Raman spektroskopisi ve TGA ile tespit edilmiştir.
2. 800 °C ‘de Fe:MgO katalizörü kullanılarak sentezlenen KNT’nin Raman spektrumları incelendiğinde, genellikle TDNT’ye özgü ve özellikle RBM bandında oluşan spektrum üretilen numunede gözlemlenmiş ve KNT’nin TDNT olduğu tespit edilmiştir.
3. Raman spektrumlarında gözlenen RBM pikinin bir diğer özelliği ise TDNT çap değerlerinin hesaplanmasını sağlamasıdır. Fe:MgO katalizörü ile sentezlenen TDNT ortalama çapı 1.178 nm olarak bulunmuştur.
4. TEM görüntüleri ile de TDNT’lerin çaplarının yaklaşık olarak 1.5-5nm arasında değiştiği tespit edilmiştir.
5. Termogravimetrik analiz (TG) cihazında elde edilen verilere göre Fe:MgO katalizörü ile sentezlenen KNT’nin metal içeriğinin oldukça yüksek (%57) olduğu ve maksimum ağırlık kaybının (DTG_{max}.) ise yaklaşık 600 °C’de gerçekleştiği tespit edilmiştir.
6. Sentezlenen TDNT’lerin karbon verimleri, kullanılan katalizör ve destek malzemesine bağlı olarak farklılık göstermiştir.
7. En yüksek karbon verimleri Fe-Co katalizörleri ile elde edilmiştir.
8. Sentezlenen TDNT’lerin karbon verimleri katalizörün birlikte kullanıldığı destek malzemesine göre de değişmektedir. Fe-Co katalizörü ile 10:100 katalizör:destek malzemesi oranı için MgO destek malzemesi kullanılarak sentezlenen TDNT’lerin karbon verimi % 43.97 iken SiO₂ ile sentezlenen TDNT’lerin karbon verimi % 45.09 olarak tespit edilmiştir.

9. Katalizör:destek malzemesi oranındaki değişimin karbon verimini etkilediği tespit edilmiştir. SiO₂ destek malzemesi kullanılarak sentezlenen TDNT'lerde en yüksek karbon verimi 10:100 oranı için elde edilirken (% 45.09), MgO destek malzemesi kullanılarak sentezlenen TDNT'lerde en yüksek verim 5:100 oranı için tespit edilmiştir (% 50,77).
10. Farklı destek malzemeleri ve katalizörler ile sentezlenen TDNT'lerin XRD analiz sonuçları incelendiğinde, kullanılan katalizör ve destek malzemesine bağlı olarak XRD spektrumlarının değiştiği, ancak tüm numunelerde karbon yapıların varlığı tespit edilmiştir.
11. Katalitik aktivite karbon çözünürlüğü ile ilişkilidir. Katalizör, reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmektedir; bu düşüş katalizörün reaksiyonda metal karbür ve metal oksit yapıları oluşturmasıyla gerçekleşir.
12. Fe, Co ve Ni yarı kararlı ya da kararsız karbür yapıları oluştururlar. Ayrıca C çözünürlükleri de KNT büyümesinde katalizör olarak kullanılmak için yeterli seviyededir.
13. Metalin katalitik aktivitesi elektronik yapısıyla da doğrudan ilişkilidir. Ni, Co, Fe gibi d-bandı boşlukları az olan metaller KNT büyümesi için en elverişli geçiş metallere aittir. Katalizörün bu özelliği sadece karbon kaynağının ayrışmasını değil aynı zamanda metal karbürlerin oluşmasını ve kararlılığını da kontrol eder.
14. Oluşum entalpisi ve Gibbs serbest enerjisi yüksek olduğu için C₂H₂ en reaktif karbon kaynaklarından biridir. Metal ile reaksiyona girdiğinde, Gibbs serbest enerjisinde diğer karbon kaynaklarına göre daha yüksek değişimler meydana getirir.
15. 5:100 katalizör:destek oranı kullanılarak sentezlenen TDNT'lerin karbon verimleri (yüksekten düşüğe göre), MgO destek malzemesi için Fe-Co>Fe>Ni>Co katalizörleri şeklinde elde edilirken; SiO₂ destek malzemesi için bu sıralama Fe-Co>Fe>Co>Ni olarak tespit edilmiştir.
16. 10:100 katalizör:destek oranı kullanılarak sentezlenen TDNT'lerin karbon verimleri (yüksekten düşüğe göre), MgO destek malzemesi için Fe-Co>Ni>Co>Fe katalizörleri şeklinde elde edilirken; SiO₂ destek malzemesi için bu sıralama Fe-Co>Ni>Fe>Co olarak tespit edilmiştir.

17. Bütün destek ve katalizör malzemeleri ile sentezlenen TDNT'lerin XRD analizleri incelendiğinde, $2\theta \approx 26^\circ$ 'de yüksek derecede yönelmiş pirolitik grafit pikleri belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] “National Nanotechnology Initiative – The initiative and its implementation plan”, (2002) National Science & Technology Council, June
- [2] **Miyazaki, K., Islam, N.**, (2007) “Nanotechnology Systems of Innovation – An Analysis of Industry and Academic Research Activities”, Science Direct
- [3] **Harris, J. F. P.**, (2009) “Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications”, Cambridge University Press
- [4] **Emsley J.**, (2011) “Nature’s Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements”, Oxford University Press
- [5] Edited by **Sharon M., Sharon M.**, (2010) “Carbon Nanoforms and Applications”, McGraw Hill
- [6] Edited by **Meyyappan M.**, (2005) “Carbon Nanotubes: Science and Applications”, CRC Press
- [7] **Iijima S.**, (1991) “Helical Microtubes of Graphitic Carbon”, Nature, 354, 56
- [8] **Dresselhaus M. S.**, (2000) “Science of Fullerenes and Nanotubes”, Academic Press, Boston, pp.965
- [9] **Dresselhaus M. S. ve diğ.**, (2004) “Unusual Properties and Structures of Carbon Nanotubes”, Annu. Rev. Mater. Res., 34:247 – 78
- [10] **Terrones M.**, (2003) “Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties and Applications of Carbon Nanotubes”, Annu. Rev. Mater. Res., 33:419 – 501
- [11] Edited by **Yury Gogotsi**, (2006) “Carbon Nanomaterials”, Advanced Materials Series, 41-77 2006
- [12] **Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. And Avouris, P.**, (2001) “Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Application”, Springer, London
- [13] **Iijima, S., Ichihashi, T.**, (1993) “Single-shell Carbon Nanotubes of 1 nm diameter”, Nature, 363, 603
- [14] **Qin, L. C., Zhao, X. L., Hirahara, K., Miyamoto, Y., Ando, Y., Iijima, S.**, (2000) “The Smallest Carbon Nanotube”, Nature, Vol. 408, p.50
- [15] **Kiselev, N. A. And Zakharov, D. N.**, (2001) “Electron Microscopy of Carbon Nanotubes”, Crystallography Reports, Vol.46, No.4, pp 577-585
- [16] **Miki – Yoshida, M., Elechiguerra, J. L., Antinez – Flores, W., Aguilor – Elguezabal, A., Jose – Yacaman, M.**, “Atomic Resolution of MWCNTs”, Microscopy and Microanalysis Vol.10 (Suppl. 02), pp 370-371
- [17] **Andrews, R.**, (2001) “Carbon nanotubes: Synthesis, Properties and Applications, Critical Review of Solid State Materials Science”, Vol.26, Issue 3, pp 145-249

- [18] **Kuchibhatla, S. V. N. T., Karakati A. S., Bera D., Seal, S.,** (2007) “One Dimensional Nanostructured Materials”, Progress in Materials Science, Vol. 52, Issue 5, pp 699-913
- [19] **Oncel, Ç., Yurum, Y.** (2006) “Carbon Nanotube Synthesis Via Catalytic Chemical Vapor Deposition Method: A Review on the Effect of Reaction Parameters”, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, Vol.14, pp. 17-37
- [20] **Sun, X., Kiang, C. H., Endo, M., Takevchi, K.,** (1996) “Stacking Characteristics of Graphane Shells in Carbon Nanotubes”, Physical Review B: Condensed Matter, Vol. 54, Issue 18/PT2, p. R12629
- [21] **Lu, J. P.,** (1997) “Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes”, Phys. Rev. Lett. 79, 1297
- [22] **Yao, N., Lordi, V.,** (1998) “Young’s Modulus of Single-Walled Carbon Nanotubes”, J. Appl. Phys. 84, 1939
- [23] **Hernandez, E., Goze, C., Bernier, P.,** (1998) “Elastic Properties of C and B_xC_yN_z Composite Nanotubes”, Phys. Rev. Letter, 80, 4502
- [24] **Yakobson, B. I., Brabec, C. J., Bernholc, J.,** (1996) “Nanomechanics of Carbotubes: Instabilities Beyond Linear Response”, Phys. Rev. Lett. 76, 2511
- [25] **Yakobson, B. I., Campbell M. P., Brabec C. J.,** (1997) “High Strain Rate Fracture and C-Chain Unraveling in Carbon Nanotubes”, Comp. Mat. Sci. 8, 341
- [26] **Chico, L., Crespi, V. H., Benedict, L. X., Louie S. G., Cohen, M. L.,** (1996) “Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunction”, Phys. Rev. Lett. Vol 76, pp. 971-974
- [27] **Saito, R., Fujita M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S.,** (1992) “Electronic Structure of Chiral Graphane Tubules”, Applied Physics Letters, Vol.60, pp. 2204-2206
- [28] **Mintmire, J. W., Dunlop, B. I., White, C. T.,** (1992) “Are fullerene tubules metallic?”, Phys. Rev. Lett. Vol 68, pp 631-634
- [29] **Liew, K. M., Wong, C. H., Tan, M. J.,** (2005) “Buckling Properties of Carbon Nanotube Bundles”, App. Phys. Lett. Vol. 87, 041901
- [30] **Hone, J.,** (2004) “Carbon Nanotubes: Thermal Properties”, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, DOI: 10.1081/E.ENN 120009128, Columbia University, New York
- [31] **Hone, J. Whitney, M., Zettl, A.,** (1999) “Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes”, Synthetic Metals, Vol.103, pp. 2498-2499
- [32] **Cao, A., Xu, C., Liang, J., Wu, D., Wei, B.,** (2001) “X-Ray Diffraction Characterization on the Alignment Degree of Carbon Nanotubes”, Chemical Phys. Lett. Vol.344, pp 13-17
- [33] **Berber, S., Kwon, Y. K., Tomanek, D.,** (2000) “Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes”, Phys. Rev. Lett. Vol.84, pp.4613-4616
- [34] **Langer, L., Bayot, V., Grivel, E. ve diğ.** (1996) “Quantum Transport in a Multi-walled Carbon Nanotube”, Phys. Rev. Lett. 76, 470
- [35] **Ebbesen, T. W., Lezec H. J., Hiuna, H. ve diğ.** (1996) “Electrical Conductivity of Individual Carbon Nanotubes”, Nature, 382, 54

- [36] **Mamalis, A. G. ve diğ.** (2004) “Nanotechnology and Nanostructured Materials: Trends in Carbon Nanotubes”, *Precision Engineering*, 28, 16-30
- [37] **Rego L. G. C., Kirczenow G.,** (1998) “Quantized Thermal Conductance of Dielectric Quantum Wires”, *Phys. Rev. Lett.* 81, 232
- [38] **Angelescu, D. E., Cross, M. C., Roukes, M. L.,** (1998) “Heat Transport in Mesoscopic Systems”, *Superlatt. Microstruct.* 23, 673
- [39] **Schwab, K., Henriksen E. A., Worlock, J. M.,** (2000) “Measurement of the Quantum of Thermal Conductance”, *Nature*, 404, 974
- [40] **Froudakis, G. E.,** (2001) “Hydrogen Interaction with Single-walled Carbon Nanotubes: A Combined Quantum Mechanics Molecular Mechanics Study”, *Nano Lett.* 1, 179
- [41] **Haddon, R. C.,** “Chemistry of the Fullerenes: The Manifestation of Strain in a Class of Continuous Aromatic Molecules”, *Science*, 261, 1545
- [42] **O’Connel, M. J.,** (2006) “Carbon Nanotubes: Properties and Applications”, Taylor&Francis, Florida
- [43] **Popov, V. N.,** (2004) “Carbon Nanotubes: Properties and Applications”, *Materials Science and Engineering R.*, 43, B1-102
- [44] **Wang, M., Zhao, X. L., Ohkohchi, M., Ando, Y.,** “Carbon Nanotubes Grown on the Surface of Cathode Deposit by Arc Discharge”, *Fullerene Science and Tech.* Vol.4, pp.1027-1039
- [45] **Corrias, M. ve diğ.** “Carbon Nanotubes Produced by Fluidized Bed Catalytic Chemical Vapor Deposition: First Approach of the Process”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, 4475 - 5582
- [46] **Saito, Y., Nishikubo, K., Kawabata, K.,** (1996) “Carbon Nanocapsules and Single Layered Nanotubes Produced with Platinum-Group Metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by Arc Discharge”, *J. Appl. Phys.* 80, 3062
- [47] **Ebbesen, T. W., Hiura, H., Fujita, J.,** (1993) “Patterns in the Bulk Growth of Carbon Nanotubes”, *Chem. Phys. Lett.* 209, 83
- [48] **Taylor, G. H., Fitzgerald, J. D., Pang, L.,** (1994) “Cathode Deposits in Fullerene Formation Microstructural Evidence for Independent Pathways of Pyrolytic Carbon and Nanoboy Formation”, *J. Cryst. Growth*, 135, 157
- [49] **Zhao, X., Ohkohchi, M., Wang, M.,** (1994) “Preparation of High Grade Carbon Nanotubes by Hydrogen Arc Discharge”, *Carbon*, 35, 775 1994
- [50] **Wang, X. K., Lin, X., W., Dravid, V. P.,** (1995) “Carbon Nanotubes Synthesized in a Hydrogen Arc Discharge”, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 2430
- [51] **Cui, S., Scharff, P., Siegmund, C.,** (2004) “ Investigation on Preparation of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Arc Discharge Under N₂ Atmosphere”, *Carbon*, 42, 931
- [52] **Yokomichi, H., Matoba, M., Sakima, H.,** (1998) “Synthesis of Carbon Nanotubes by Arc Discharge in CF₄ Gas Atmosphere”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 6492
- [53] **Shimotani, K., Anazawa, K., Watanabe H.,** (2001) “New Synthesis of Multi-walled Carbon Nanotubes using an Arc Discharge Technique Under Organic Molecular Atmospheres”, *Appl. Phys. A.*, 73, 451

- [54] **Wang, N., Tang, Z. K., Li, G. D.** (2000) "Single-walled 4A Carbon Nanotubes Arrays", *Nature*, 408, 50
- [55] **Ebbesen, T. W., Ajayan, P. M.**, (1992) "Large-scale Synthesis of Carbon Nanotubes", *Nature*, 358, 220
- [56] **Wang, Z. Y., Zhao, Z. B., Qiu, J. S.**, (2006) "Synthesis of Branched Carbon Nanotubes From Coal", *Carbon*, 44, 1321
- [57] **Qiu, J. S., Li, Y. F., Wang, Y. P.**, (2004) "Production of Carbon Nanotubes from Coal", *Fuel Proc. Tech.* 85, 1663
- [58] **Maser, W. K., Munoz, E., Benito, A. M., Martinez, M. T., De La Fuente, G. F., Maniette, Y., Anglaret, E., Sauvajol, J. L.**, "Production of High Density Single-walled Nanotube Material by a Simple Laser Ablation Method", *Chem. Phys. Lett.* 292, 587-593
- [59] **Yudasaka, M., Yamada, R., Sensui, N., Wilkins, T., Kihashi, T., Iijima, S.**, (1999) "Mechanism of the Effect of Ni, Co, Ni and Co Catalysts on the Yield of Single-walled Carbon Nanotubes Formed by Pulsed Nd:Yag Laser Ablation", *J. Phys. Chem. B.* 103, 6224-6229
- [60] **Zhang, M., Yudasaka M., Iijima, S.**, (2001) "Single-walled Carbon Nanotubes A High Yield of Tubes Through Laser Ablation of a Crude-Tube Target", *Chem. Phys. Lett.* 336, 196-200
- [61] **Guo, T., Nikolaev P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E.**, (1995) "Catalytic Growth of Single-walled Carbon Nanotubes by Laser Ablation", *Chem. Phys. Lett.* 242, 49-54
- [62] **Yudasaka M., Komatsu, T., Ichihashi, T., Iijima S.**, (1997) "Single-walled Carbon Nanotube Formation by Laser Ablation using Double Targets of Carbon and Metal", *Chem. Phys. Lett.* 278, 102-106
- [63] **Thess A., Lee R., Nikoiev P.**, (1996) "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes", *Science*, 273, 483
- [64] **Kokai F., Takashi K., Yudasaka M.**, (1999) "Growth Dynamics of Single-walled Carbon Nanotubes Synthesized by CO₂ Laser Vaporization", *J. Phys. Chem. B.* 103, 4346
- [65] **Kataura H., Kimura A., Ohtsuka Y., Suzuki Sh., Maniwa Y., Hanyu T., Achiba Y.**, (1998) "Formation of Thin SWCNTs by Laser Vaporisation of Rh/Rd Graphite Composite Rod", *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 – Lett.* Vol 37, L616-L618
- [66] **Yacaman M., Yoshida M., Rendon L., Santieasteban J. G.**, (1993) "Catalytic Growth Carbon Microtubules with Fullerene Structure", *Applied Physics Letters*, Vol 62, p657
- [67] **Mukhopadhyay K., Koshio K., Tanaka N., Shinohara H.**, (1998) "A Simple and Novel Way to Synthesize Aligned Nanotube Bundles at Low Temperature", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol 37: L1257
- [68] **Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S., Kohno M.**, (2002) "Low-Temperature Synthesis of High Purity SWCNTs from Alcohol", *Chem. Phys. Letters* Vol 360, p229

- [69] **Colomer J. F., Piedgrosso P., Willems I., Journet C., Bernier P., Van Jendebo G., Fonseca A., Nagy J. B.**, (1998) "Purification of Catalytically Produced Multi Walled Carbon Nanotubes", *Journal of the chemical society, Faraday Transactions*, Vol 94, pp 3753-3758
- [70] **Moisala A., Nasibulin A. G., Kauppinen E. I.**, (2003) "The Role of Metal Nanoparticles in the Catalytic Production of SWCNTs – A Review", *J. Phys. Cond. Matter* 15, S3011
- [71] **Teo K. B. K., Singh C., Chhowalla M.**, (2004) "Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers", in *Encyclopedia of Nanoscience & Nanotechnology*, vol 1 ed. H.S. Nalwa
- [72] **Dupuis A. C.**, (2005) "The Catalyst in the CCVD of Carbon Nanotubes – A Review", *Prog. Mater. Sci.* 50, 929
- [73] **Terranova M. L., Sessa V., Rossi M.**, (2006) "The World of Carbon Nanotubes: An Overview of CVD Growth Technologies", *Chem. Vap. Dep.* 12, 315
- [74] **Ando Y. ve diğ.** (2004) "Growing Carbon Nanotubes", *Materials Today*, pp22-29
- [75] **Kingston C. T., Simard B.**, "Fabrication of Carbon Nanotubes", *Analytical Lett.* Vol 36, pp 3119-3145
- [76] **Marsh H., Reinoso (ed) F. R.**, "Science of Carbon Materials", *Publicaciones Universidad de Alicante*
- [77] **Li Y. L., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Gerg I., Johnson B., Windle A. H.**, (2004) *Chem. Phys. Lett.* 384 - 98
- [78] **Nerushev O. A., Morgan R. E., Ostrovskii D. I., Sveningsson M., Jonsson M., Rohmund F., Campbell E. E. B.** (2002) *Physica B.* 323, 51
- [79] **See C. H., Haris A. T.**, (2007) *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 997-1012
- [80] **Wang Y., Wei F., Luo G., Yu H., Gu G.**, (2002) *Chem. Phys. Lett.* 364-569
- [81] **Qian W., Wei F., Wang Z., Liu T., Yu H., Luo G., Xiang L.**, (2000) *Aiche Journal*, 49, 619
- [82] **Liu B. C., Gao L. Z., Liang Q., Tang S. H., Qu M. Z., Yu Z. L.**, (2001) *Catal. Lett.* 71, 225
- [83] **Mauran P., Emmenegger C., Sudan P., Wenger P., Rentsch S., Zuttel A.**, (2000) *Diamond Relat. Mater.* 12, 780
- [84] **Lee C. J ve diğ.**, (2002) *Chem. Phys. Lett.* 359 1,2
- [85] **Ebbesen T.W., Ajayan P.M., Hiura H.**, (1994) "Purification of Carbon Nanotubes", *Nature*, 367, 519
- [86] **Ikazaki F., Ohshima S., Uchida K.**, (1994), "Chemical Purification of Carbon Nanotubes by the Use of Graphite Intercalation Compounds", *Carbon*, 32, 1539
- [87] **Chen Y. J., Green M. L. H., Griffin J. L.**, (1996) "Purification and Opening of Carbon Nanotubes via Bromination", *Adv. Mater.* 8, 1012
- [88] **Sato Y., Ogawa T., Motomiya K.**, (2001) "Purification of Multiwalled Nanotubes Combining Wet Grinding Hydrothermal Treatment and Oxidation", *J. Phys. Chem. B.*, 105, 3387

- [89] **Bonard J. M., Stora T., Salvétat J.P.**, (1997) “Purification and Size Selection of Carbon Nanotubes” *Adv. Mater.* 9, 827
- [90] **Andrews R., Jacques D., Qian D.**, (2001) “Purification and Structural Annealing of Multiwalled Carbon Nanotubes at Graphitization Temperatures”, *Carbon* 39, 1681
- [91] **Zhang H., Sun C. H., Li F.**, (2006) “Purification of Multiwalled Carbon Nanotubes by Annealing and Extraction based on the Difference in Van Der Waals Potential”, *J. Phys. Chem. B.* 110, 9477
- [92] **Huang W., Wang Y., Luo G. H.**, (2003) “99.9% Purity Multiwalled Carbon Nanotubes by Vacuum High Temperature Annealing”, *Carbon*, 41, 2585
- [93] **Haddon R. C., Sippel J., Rinzler A. G.** (2004) “Purification and Separation of Carbon Nanotubes”, *Mrs Bulletin*, 29, 252
- [94] **Chiang I. W., Brinson B. E., Smalley R. E** (2001) “Purification & Characterization of Singlewalled Carbon Nanotubes”, *J. Phys. Chem. B.*, 105, 1157
- [95] **Rinzler A. G., Liu I., Dai H. I.**, (1998) “Large-scale Purification of Singlewalled Carbon Nanotubes: Process, Product and Characterization”, *Appl. Phys. A.* 67, 29
- [96] **Zheng X., Chen G. H., Li Z., Deng S., Xu N.** (2004) *Phys. Rev. Lett.* 92:106803
- [97] **Bonard J. M., Salvétat I.P., Stöckli T., Forro L., Chatelain S.**, (1999) *Appl. Phys. A.* 69:245
- [98] **Lee S., Lee Y.**, (2000) *Appl. Phys. Lett.* 76 (20):2877
- [99] **Allemann J. Dillon A., Gennett T., Jones K., Parilla P.**, (2002) “Carbon Nanotube Materials for Hydrogen Storage”, *Proceedings of the 2000 DOE/NREL*
- [100] **Cheng H., Cong H., Fan Y., Liu C., Liu M.**, (1999) *Science*, 286
- [101] **Rusop M., Soga T., Jimbo T., Umeno M., Sharon M.**, (2005) *Surface Rev. Lett.* 12(4):579
- [102] **Rusop M., Soga T., Jimbo T.**, (2006) “Solar Energy Materials & Solar Cells”, 90 (3):291
- [103] **Daenen M., De Fouw R. D., Hamers B., Janssen P. G. A., Schouteden K., Veld M. A. J.**, (2003) “The Wondrous World of Carbon Nanotubes – A Review of Current Carbon Nanotube Technologies”, *Eindhoven University of Technology*
- [104] **Banerjee S., Murad S., Puri I. K.**, (2006) *Proceedings of the IEEE* 94
- [105] **Cabria I., Lopez M. J., Alonso I. A.**, (2006) *Comp. Mater. Sci.* 35, 238-242
- [106] **Blackman I. M.**, (2005) “High Pressure Hydrogen Storage on Carbon Materials for Mobile Applications”, *University of Nottingham*
- [107] **Li J., Furuta T., Goto H., Ohashi T., Fujiwara Y., Yip S.**, (2003) *I. Chem. Phys.* 119, 2376-2385
- [108] **Yoo E., Gao L., Komatsu T., Yagai N., Arai K., Yamazaki T., Matsuishi K., Matsumoto T., Nakamura I.**, (2004) *I. Phys. Chem. B.*, 108-18903
- [109] **Zhou O., Shimoda H., Gao B., Oh S. J., Fleming L., Yue G. Z.** (2002), “Materials Science of Carbon Nanotubes: Fabrication, Integration and Properties of

Macroscopic Structures of Carbon Nanotubes”, *Accounts of Chemical Research*, vol 35. Pp 1045-1053

[110] **Mamedov A. A., Kotov N. A., Prato M., Guldi D. M., Wicksted I. P., Hirsch A.**, (2002), “Molecular Design of Strong SWCN/Polyelectrolyte Multilayer Composites”, *Nature Materials*, vol 1 p.257

[111] **Giles J.**, (2004) “Growing Nanotech Trade hit by Questions Over Quality” *Nature*, vol. 432, p.791

[114] **Alvin, S.**, (1987) “Catalyst Supports and Supported Catalysts Theoretical and Applied Concepts”; Butterworths: London

[115] **Su, M., Zheng, B., and Liu, J.**, (2000) “A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 322, p. 321

[116] **Ward, J.W., Wei, B.Q., and Ajayan, P.M.** (2003) “Substrate effects on the growth of carbon nanotubes by thermal decomposition of methane”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 376, p. 717.

[117] **Sinha, A.K., Hwang, D.W., and Hwang, L.-P.**, (2000) A novel approach to bulk synthesis of carbon nanotubes filled with metal by a catalytic 84 chemical vapour deposition method, *Chemical Physics Letters*, Vol. 332, p. 455

[118] **Colomer, J.-F., Bister, G., Willems, I., Konya, Z., Fonseca, A., Van Tendeloo, G., and Nagy, J.B.**, (1999) “Synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic decompositions of hydrocarbons”, *Chemical Communications*, Issue 14, p 1343

[119] **Flahaut, E., Govindaraj, A., Peigney, A., Laurent, Ch., Rousset, A., and Rao, C.N.R.**, (1999) “Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 300, p. 236

[120] **Li, Y., Kim, W., Zhang, Y., Rolandi, M., Wang, D., and Dai, H.**, (2001) “Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes”, *Journal of Physical Chemistry B*, 105, pp. 11424-11431

[121] **Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smalley, R. E.**, (1996) “Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide”, *Chemical Physics Letters*, 260 , p. 471

[122] **Li, Y. L., Kinloch, I. A., Shaffer, M. S. P., Geng, J., Johnson, B., Windle, A. H.**, (2004) Synthesis of single-walled carbon nanotubes by a fluidized-bed method, *Chemical Physics Letters*, 384 , pp. 98-102

[123] **Dupuis A. C.**, (2005) “The catalyst in the CCVD of nano tubes-a review”. *Progress in Materials Science*, Vol. 50, pp. 929-961.

[124] **Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S.**, (2002) *Chem. Phys. Lett.* 360:229-234

[125] **Kumar M., Ando Y.**, (2003) *Diam. Rel. Mater.* 12:998

[126] **Kumar M., Ando Y.**, (2003) *Chem. Phys. Lett.* 374: 521-529

- [127] **Kumar M., Ando Y.**, (2010) “Chemical Vapour Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol 10, 3739-3758
- [128] **Kim P. ve diğ.** (2001) “Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes”. *Physics Rev. Letter.* 872I, art. No. 215502
- [129] **Li J. ve diğ.** (2007) “Chemical Anisotropies of Carbon Nanotubes and Fullerenes Caused by the Curvature Directivity”, *Chem. Eur. J.*, 13, 6430-6436
- [130] **Hayashi T ve diğ.** (2007) “Mechanical Properties of Carbon Nanomaterials”, *ChemPhysChem*, 8, 999-1004
- [131] **Freiman, S., Hooker, S., Migler, K., and Arepalli, A.**, “2008: Measurement issues in single wall carbon nanotubes”, NIST, Washington
- [132] **Yudasaka M. ve diğ.** (1997), “Behavior of Ni in Carbon Nanotube Nucleation”, *Applied Physics Letters*, Vol.70(14) pp.1817-1818
- [133] **Zhang D. ve Chuan L.** (2003), *Carbon Nanotubes*, May 12
- [134] **Kuznetsova A. ve diğ.** (2001), “Oxygen containing functional groups on single wall carbon nanotubes”, *Journal of the American Chemical Society* 123,10699-10704
- [135] **Zhao X. ve diğ.** (2002), “Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes”, *Chemical Physics Letters* 361 69-174
- [136] **Martinez M T, Callejas M A, Benito A M, Cochet M, Seeger T, Anson A, Schreiber J, Gordon C, Marhic C, Chauvet O and Maser W K**, (2003) “Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments”, *Nanotechnology* 14 691
- [137] **Lucas A. A., Lambin P. H., Smalley R. E.**, (1993) “On the Energetics of Tubular Fullerenes”, *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (5): 587-593
- [138] **Zhu W. Z., Miser D. E., Chan W. E., Hajaligol M. R.**, (2003) “Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes Prepared by Carbon Arc Cathode Deposit” *Mater. Chem. Phys.* 82 (3): 638-647
- [139] **Wirth, C.T., Hofmann, S., Robertson, J.**, (2009) “State of the catalyst during carbon nanotube growth”, *Diamond & Related Materials*
- [140] **Esconjauregui, S., Whelan, C. M., Maex, K.**, (2008) “The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanostructures”, *Carbon*, 5060.
- [141] **Melechko, A.V., Merkulov V.I, McKnight, T. E., Guillorn M. A., Lowndes D.H., Simpson M.L.**, (2005) “Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly”, *J. Appl. Phys.* 97:041301(39pp).
- [142] **Awasthi K, Srivastava A, Srivastava O. N.**, (2005) “Synthesis of Carbon Nanotubes” *J. Nanosci. Nanotech.*, 5(10):1616-36.
- [143] **Deck C.P., Vecchio K.**, (2006) “Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon–catalyst binary phase diagrams”, *Carbon*, 44(2):267-75.

- [144] **Lee S-Y, Yamada M, Miyake M.** (2005) “Synthesis of carbon nanotubes over gold nanoparticle supported catalysts” *Carbon*, 43(13):2654-63.
- [145] **Takagi D., Homma Y., Hibino H., Suzuki S., Kobayashi Y.,** (2006) “Single-Walled Carbon Nanotube Growth from Highly Activated Metal Nanoparticles”, *Nano Lett.*, 6(12):2642-45.
- [146] **Kang Z., Wang E., Lian S., Gao L., Jiang M., Hu C., et al.** (2004) “Selected synthesis of carbon nanostructures directed by silver nanocrystals”, *Nanotechnology*, 15(5):490-93.
- [147] **Zhou W., Han Z., Wang J., Zhang Y., Jin Z., Sun X., Zhang Y., Yan C., Li Y.** (2006) “Copper catalyzing growth of singlewalled carbon nanotubes on substrates”, *Nano Lett.*, 6(12):2987-90.
- [148] **Bonnet F., Ropital F., Berthier Y., Marcus P.,** (2003) “Filamentous carbon formation caused by catalytic metal particles from iron oxide”, *Mat. & Corr.*, 54(11):870-80.
- [149] **Ozturk B., Fearing V.L., Ruth J.A., Simkovich G.,** (1982) “Self-Diffusion Coefficients of Carbon in Fe₃C at 723 K via the Kinetics of Formation of This Compound” *Metall. & Mat. Trans. A*, 13(10):1871-73.
- [150] **de Bokx P.K., Kock A.J.H.M., Boellaard E., Klop W., Geus J.W.,** (1985) “The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts: I” *Thermodynamics. J. Catal.*, 96(2):454-467.
- [151] **Sinharoy S., Smith M.A., Levenson L.L.,** (1978) “Thermal decomposition of nickel carbide thin films”, *Surf. Scien.*, 72(4):710-18.
- [152] **Sinharoy S., Levenson L.L.,** (1978) The formation and decomposition of nickel carbide in evaporated nickel films on graphite”, *Thin Solid Films*, 53(1):31-36.
- [153] **Jourdain, V., Bichara, C.,** (2013), “Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition”, *Carbon*, 58, 2-39

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Fatih Gümüş

Doğum Yeri ve Tarihi: Kocaeli, 06.05.1988

Adres: Emniyetevleri Mah. Özcan Sk. 7/12

Kağıthane/İstanbul

E-Posta: gmsfth@gmail.com

Lisans: Kocaeli Üniversitesi

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği – Bölüm 2.si

Yayın Listesi:

Polat, Ş., Atapek, Ş.H., **Gümüş F.**, “Gas Nitriding of a hot tool steel and its characterization”, International Iron&Steel Symposium, 02-04 Nisan 2012, Karabük, Türkiye

Gümüş F., Tekkaya E., Karatepe Y., “Synthesis of carbon nanotubes via different catalysts”, Geographical and Geocological Research of Ukraine and Adjacent Territories, 2-7 Nisan 2013, Simferopol, Ukraine

Karatepe Y., Yuca N., **Gümüş F.**, “The role of H₂ reduction in the growth of single-walled carbon nanotube”, Carbon Nanotubes, Graphene and Associated Devices VI - SPIE Optics & Photonics, 25-29 Ağustos 2013, San Diego, USA

Tezden Türetilen Yayınlar:

Gümüş F., Karatepe Y., Yuca N., “Carbon nanotube synthesis different support materials and catalysts”, Carbon Nanotubes, Graphene and Associated Devices VI - SPIE Optics & Photonics, 25-29 Ağustos 2013, San Diego, USA

