

**AKIŞKAN YATAKTA KİMYASAL BUHAR ÇÖKTÜRME METODU İLE
SÜREKLİ KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ**

Mehmet GÜRSOY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2013

ANKARA

Mehmet GÜRSOY tarafından hazırlanan “AKIŞKAN YATAKTA KİMYASAL BUHAR ÇÖKTÜRME METODU İLE SÜREKLİ KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Atilla BIYIKOĞLU

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih : 03 / 01 / 2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof.Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mehmet GÜRSOY

AKIŞKAN YATAKTA KİMYASAL BUHAR ÇÖKTÜRME METODU İLE SÜREKLİ KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Mehmet GÜRSOY

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2013

ÖZET

Bu tez çalışması, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ile karbon nanotüp sentezindeki parametreleri belirlemeye ve karbon nanotüplerin sürekli üretimine odaklanmıştır. Karbon nanotüp üretmek için akışkan yatağın (1 metre uzunluğunda ve 50 mm çapında) hidrodinamik parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra Fe/Silika katalizörü sentezlenmiştir ve sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu X-Işını Flüoresans (XRF) ile yaptırılmıştır. Karbon nanotüp üretimi CVD yöntemi ile akışkan yatakta gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde en verimli katalizörün demir içeriği % 5,2 olarak bulunmuştur. Yapılan deneyler sonucunda en uygun gaz bileşiminin sentez gaz karışımının ($\text{CO}+\text{H}_2$) olduğu gözlenmiştir. Karbon kaynağı olarak asetilen kullanıldığında en uygun deney süresi ve sıcaklığının sırasıyla 90 dakika ve 700°C , sentez gazı için bu değerlerin sırasıyla 30 dk ve 800°C olduğu görülmüştür. Saflaştırma deneyleri ultrasonikasyon ve asit yıkamadan oluşan çok adımlı yöntemle gerçekleştirilmiştir. İlk adımda amorf yapıdaki karbonu uzaklaştırmak için H_2O_2 kullanarak 50°C 'de yarım saat boyunca ultrasonikasyon uygulanmıştır. Sonraki adımda metalik safsızlıklar 70°C 'de 4 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu (HR-TEM) ile gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.094
Anahtar Kelimeler : Karbon nanotüp, CVD, akışkan yatak
Sayfa Adedi : 104
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

CONTINUOUS SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES USING CHEMICAL VAPOR DEPOSITION IN FLUIDIZED BEDS

(M.Sc. Thesis)

Mehmet GÜRSOY

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2013

ABSTRACT

This thesis work was focused on determining some parameters for synthesis of carbon nanotubes using Chemical Vapor Deposition (CVD) and continuous production of carbon nanotubes. In order to produce carbon nanotubes fluidized-bed reactor (with an inner diameter of 0.05 m a height of 1 meter) was designed and hydrodynamic parameters were determined. Then, Fe/Silica catalyst was synthesized and characterized by X-Ray Fluorescence (XRF). Carbon nanotubes were produced by the fluidized bed CVD. In these experiments, iron content of the most efficient catalyst was found as % 5.2. As a result of experiments, the best synthesis gas mixture was observed as (CO + H₂). When acetylene was used as the carbon source, optimum reaction time and temperature were 90 minutes and 700 °C. They were 30 minutes and 800 °C, respectively, for synthesis gas. The purification experiments were performed by multi-step method which includes ultrasonication and acid washing. First step was to remove amorphous carbon structures from samples by sonication in H₂O₂ solution for half an hour at 50°C. Following step was to remove metallic impurities using HCl solution and magnetic stirring at 70°C for 4 hours. Finally, characterization of the products was performed by High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM).

Science Code : 912.1.094

Key Words : Carbon nanotube, CVD, fluidized bed

Page Number: 104

Adviser : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

TEŞEKKÜR

Bana olan yardımlarından dolayı başta ailem olmak üzere yakın arkadaşlarıma, yüksek lisans çalışmam süresince bana karşı anlayışı ve samimiyetiyle maddi, manevi katkılarından dolayı sevgili Hocam Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN'a, aynı şekilde zihin ve ufuk açıcı önerileri ile engin tecrübelerini benimle paylaşan, ayrıca TEKNOPROM Ar-Ge laboratuvarından dilediğimce istifade etmemi sağlayan değerli Hocam Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a, deney ekipmanlarını tedarik ettiğimiz Türkiye Kömür İşletmeleri'ne, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (Proje No:06/2012-22) ve Coşar Kazan'dan Ergün Coşar'a teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca bana verdiği 2210-Yurt içi yüksek lisans bursu sayesinde bütün zamanımı doğrudan tezime aktarmamı sağlayan TÜBİTAK-BİDEB'de en büyük teşekkürlerden birini hak etmektedir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1.GİRİŞ.....	1
2.KURUMSAL TEMELLER.....	2
2.1. Karbon Atomu	2
2.2. Karbon Nanotüpler	3
2.3. Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması	4
2.4. Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....	5
2.4.1. Mekanik özellikleri	5
2.4.2. Termal özellikler.....	11
2.4.3. Elektronik özellikleri	12
3.KARBON NANOTÜPLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	16
3.1. Elektrik Ark Boşalım Yöntemi	16
3.2. Lazerle Buharlaştırma Yöntemi	18
3.3. Yanma Alevi Sentezi Yöntemi.....	20
3.4. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi (CVD)	23
3.4.1. Katalizörlerin seçimi.....	24
3.4.2. Reaksiyon sıcaklığı.....	26
3.4.3 Karbon kaynağı seçimi.....	28
3.4.4. Taşıyıcı gaz seçimi.....	29
3.4.5. Reaksiyon süresinin ve akış hızının belirlenmesi.....	31
4. SABİT YATAKTA VE AKIŞKAN YATAKTA KARBON NANOTÜP ÜRETİMİNİN KARŞILAŞTIRILMASI.....	33
5. KARBON NANOTÜPLERİN SAFLAŞTIRILMASI.....	37
5.1. Saflaştırma Metodları	38
5.2. Fiziksel Metod İle Saflaştırma	43
5.2.1. Filtrasyon.....	43
5.2.2. Manyetik saflaştırma.....	44

	Sayfa
5.2.3. Santrifüjleme	45
5.2.4 Fonksiyonel grupların eklenmesi.....	46
5.2.5. Yüksek sıcaklık tavlamaşı.....	46
5.2.6. Ultrasonik banyo.....	46
5.2.7. Kromatografi	47
5.2.8. Süper kritik akışkan ekstraksiyonu	47
5.2.9. Mekanik.....	47
5.3. Çok Adımlı Saflaştırma Yöntemleri.....	48
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
6.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	49
6.1.1. Kullanılan kimyasallar	49
6.1.2. Kullanılan cihazlar	49
6.2. Deneysel Yöntem	52
6.2.1. Akışkan yatağın hidrodinamik hesaplamaları	52
6.2.2. Katalizörün seçimi ve hazırlanması	55
6.2.3. CVD yöntemiyle karbon nanotüp üretim deneyleri.....	56
6.2.4. Asetilen kullanılarak gerçekleştirilen karbon nanotüp üretim deneyleri	59
6.2.5. Sentez gazı kullanılarak gerçekleştirilen karbon nanotüp üretim deneyleri	62
6.2.6. Saflaştırma deneyleri	64
7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	66
7.1. Hidrojenin Karbon Nanotüp Üretimi Üzerine Etkisi.....	66
7.2. Katalizördeki Demir Miktarının Üretilen Karbon Nanotüp üretimine Etkisi .	67
7.3. Asetilen Kullanılarak Kabon Nanotüp Üretiminde Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	69
7.4. Sentez Gazı Bileşiminin Karbon Nanotüp Üretim Verimine Etkisi.....	71
7.5. Sentez Gazı Deneylerinde Reaksiyon Süresinin Üretilen Kabon Nanotüp Miktarı Üzerine Etkisi.....	73

	Sayfa
7.6. Sentez Gazı Kullanılarak Kabon Nanotüp Üretiminde Reaksiyon Süresinin Etkisi.....	75
7.7. Karakterizasyon çalışması sonuçları	76
7.8. Yapılan Çalışmanın Genel Değerlendirilmesi	82
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	83
KAYNAKLAR.....	85
EKLER.....	99
EK-1. Akışkan yatak tasarımında yapılan hidrodinamik hesaplamalar	100
ÖZGEÇMİŞ.....	103

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Karbon nanotüplerin şekillerine bağlı elektronik davranışları.....	14
Çizelge 3.1. Yanma donanımları ve oluşturulan karbon nanotüpler	20
Çizelge 5.1. Karbon nanotüplerin safsızlıklarını ve kalitelerini belirleyen başlıca tekniklerden bazıları	37
Çizelge 5.2. Gaz fazı oksidasyonu için kullanılan gazlar	39
Çizelge 5.3. Literatürdeki sıvı faz oksidasyon saflaştırma çalışmalarından bazıları .	40
Çizelge 6.1. Tasarlanan akışkan yatağın çeşitli sıcaklıklardaki terminal ve hacimsel akış hızları	54
Çizelge 6.2. Kullanılan katalizör çeşitleri	60
Çizelge 6.3. Sentez gaz bileşimi belirlemede yapılan deneyler	62
Çizelge 7.1. Sentez gaz bileşimi belirlemede yapılan deneyler ve sonuçları	71

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. a) elmas b) grafit c) lonsdaleite; d–f) fullerenler (C60, C540, C70) g) amorf karbon h) karbon nanotüp	2
Şekil 2.2. a) TDKNT ve b) ÇDKNT nanotüpler	4
Şekil 2.3. Grafit düzlemdeki zigzag, kiral ve koltuk yapıları	5
Şekil 2.4. a) Çekme gerilimi altında bir karbon nanotüpün plastik çöküşünü başlatan Stone-Wales kusurunun konfigürasyonu b) Bir dizi Stone-Wales kusuru ve birbirlerinden ayrı şekilde kayarak karbon nanotüp uzaması	10
Şekil 2.5. Koltuk tipi ve sarmal yapıdaki nanotüplerin elektronik durum yoğunluğu	13
Şekil 2.6. Bir nanotüpün alan salınımının şematik diagram	15
Şekil 3.1. Elektrik ark boşalımı ile karbon nanotüplerin oluşumu	17
Şekil.3.2. Fulleren ve nanotüplerin üretimi için kullanılan ark buharlaştırma cihazının şematik gösterimi	18
Şekil 3.3. Lazer fırının donanım şeması	19
Şekil 3.4. Karbon nanotüp büyüme mekanizmaları	25
Şekil 4.1. Karbon veriminin katalizör kütlelerinin fonksiyonu olarak dağılım grafiği.	35
Şekil 5.1. Filtrasyon cihazı	44
Şekil 5.2. Manyetik saflaştırma cihazı	45
Şekil 6.1. CVD sisteminin şematik görünümü	57
Şekil 7.1. Katalizördeki Fe miktarı ile tüm saflaştırma işlemlerinden sonra arta kalan karbon nanotüp miktarının grafiği.....	68
Şekil 7.2. Deney süresi ile asetilenle üretilmiş tüm saflaştırma işlemlerinden sonra arta kalan karbon nanotüp miktarının grafiği	70

Şekil	Sayfa
Şekil 7.3. Sentez gaz bileşimi ile tüm saflaştırma işlemlerinden sonra arta kalan karbon nanotüp miktarı grafiği.....	73
Şekil 7.4. Diferansiyel deney süresi ile sentez gazı kullanılarak üretilmiş tüm saflaştırma işlemlerinden sonra arta kalan karbon nanotüpün diferansiyel artış miktarının grafiği	74
Şekil 7.5. Reaksiyon sıcaklığı ile sentez gazı kullanılarak üretilmiş tüm saflaştırma işlemlerinden sonra arta kalan karbon nanotüp miktarının grafiği.....	75

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. (a) Nanotüplerdeki olası iki bükülme durumunun simülasyonu. (b) Polimer filminde dağılmış ÇDKNTün TEM görüntüsü.....	8
Resim 6.1. Dikey tasarımlı, split fırın.....	50
Resim 6.2. Karıştırma odası	51
Resim 6.3. Ultrasonik banyo	51
Resim 6.4 Karbon nanotüp üretiminde kullanılan Fe/silika katalizörü	56
Resim 6.5. CVD düzeneğinin genel görünüşü	58
Resim 6.6 Filtre kağıdı üzerindeki karbon nanotüpler.....	65
Resim 7.1. TEM fotoğrafı-1	77
Resim 7.2. TEM fotoğrafı-2	78
Resim 7.3. TEM fotoğrafı-3	79
Resim 7.4. TEM fotoğrafı-4	80
Resim 7.5 TEM fotoğrafı-5	81

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simge	Açıklama
Ar	Archimedes sayısı
CO	Karbon monoksit
CO₂	Karbon dioksit
Fe	Demir
H₂	Hidrojen
He	Helyum
L_m	Minimum akışkanlaşma yüksekliği
N₂	Azot
P	Basınç mmHg
μ	Viskozite
ρ_{yığın}	Yığın yoğunluğu
ρ_p	Partikül yoğunluğu
U_{mf}	Minimum akışkanlaşma hızı
U_o	Akışkan yatakta boş kolon hızı
Kısaltmalar	Açıklama
CVD	Kimyasal buhar biriktirme

Kısaltmalar	Açıklama
ÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
HR-TEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
KNT	Karbon nanotüp
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TDKNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termal gravimetrik analiz
UV-Vis-NIR	Ultraviole görünür spektroskopisi
XRF	X-ışını flüoresans

1. GİRİŞ

Son yılların en popüler ve en çok gelişen teknolojilerinden biri olan nanoteknolojideki devrim niteliğindeki buluşlarından biri de kuşkusuz karbon nanotüplerdir. Karbon nanotüpler yüksek mukavemet, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek ısı iletkenlik, düşük ağırlık, çok yüksek termal ve kimyasal dayanım gibi özellikleri ile keşfedildikleri günden beri birçok disiplinden araştırmacı tarafından yoğun bir şekilde üzerlerinde araştırmalar yapılmaktadır. Bu ilgi öyle büyüktür ki bulunuşundan çok kısa bir süre sonra ticari ürüne dönüştürülmüştür. Şu anda kullanılan ve kullanılması planlanan alanlardan bazıları bilgisayarlarda RAM, tıpta yapay damar, elektronik cihazlarda, enerji depolamada, hidrojen taşımada, tekstilde leke tutmaz kumaş kullanımında. Her ne kadar karbon nanotüp üretimi çok yüksek değerlere ulaşmış olsa da hâlâ beklentilerin oldukça altındadır.

Günümüzde değişik yöntemler kullanılarak karbon nanotüp üretimi yapılmaktadır. Bunlardan en önemlileri ark-deşarj, lazerle buharlaştırma, yanma alevi sentezi ve kimyasal buhar çöktürme (CVD) olarak söylenebilir. Bu yöntemler arasında düşük reaksiyon sıcaklığı, düşük üretim maliyeti, yüksek saflık, nispeten yüksek verimli üretim ve büyük ölçekli üretimler için iyi sonuç vermesinden dolayı kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi diğer yöntemlere nazaran ön plana çıkmaktadır

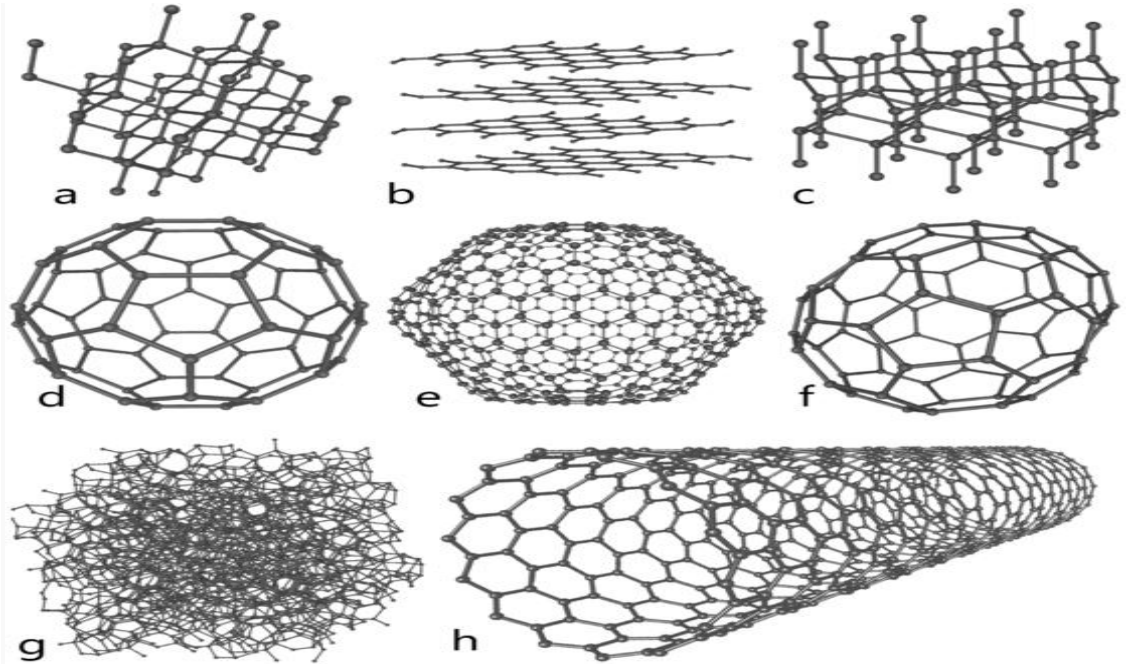
Karbon nanotüp üretimi konusunda yapılan çalışmaların çoğu genellikle kesikli sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın esas amaçlarından birisi, yüksek kaliteli karbon nanotüplerin üretimini sürekli olarak gerçekleştiren bir sistemin kurulmasıdır. Karbon nanotüp üretimi, CVD yöntemi ile laboratuvar ölçekli bir akışkan yatakta gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda öncelikle akışkan yatak şartlarına uygun reaktör tasarlanmıştır. Ardından karbon nanotüp üretiminde kullanılmak üzere geliştirilen katalizörlerden faydalanıp, uygun karbon kaynağı, optimum sıcaklık, optimum gaz karışımı ve hızı, uygun taşıyıcı gaz tipini belirleyerek pek çok kullanım alanı bulunan yüksek kalitede karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilmiştir.

2. KURUMSAL TEMELLER

2.1. Karbon Atomu

Karbon atomu birçok malzemede kullanılmaktadır. Çeşitli elektronik konfigürasyonlarından (sp^n hibridizasyonu, $n = 1,2,3$) kaynaklanan eşsiz özellikleri ile sadece tüm canlılar için değil, teknolojik gelişmeler içinde önemli bir yapı taşı olmuştur. Karbon ilk olarak dünyadaki enerji kaynaklarından biri olarak kullanılmıştır. Daha sonraki zamanlarda ise karbon siyahı ve karbon fiber gibi malzemeler olarak endüstrinin merkezini oluşturmuştur. Son zamanlarda ise karbon nanotüp ve fullerenerler olarak bilimsel ve teknolojik gelişmelerde ön plana çıkmaktadır [1].

Karbon nanotüplerin yapılarını daha iyi anlamak adına öncelikle karbon yapısından bahsetmek gerekir. Karbonun bazı allotropları Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. a) elmas b) grafit c) lonsdaleite; d–f) fullerenerler (C60, C540, C70) g) amorf karbon h) karbon nanotüp [2]

2.2. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler, kısaca bal peteği şeklindeki grafen tabakaların silindir şeklinde katlanmasıyla oluşan ve dış çapları nanometre seviyesinde olan yapılardır.

Her ne kadar fullerenlerin (1985) ve karbon nanotüplerin (1991) deneysel gözlemleri ve tanımlanmaları yakın zamanlarda da olsa keşifleri uzun ve ilginç bir yola dayanmaktadır [1].

Karbon nanotüplerin keşfi karbon fiberler üzerindeki araştırmalarla yakından ilişkilidir. Bu sebeple bu tezde karbon nanotüplerin keşfinin anlatımı karbon fiberlerin tarihinden yola çıkarak yapılacaktır. Karbon fiberlerin kullanımı ilk kez Thomas A. Edison tarafından, bir elektrik ampulünde kullanılmak üzere karbon teli hazırlamasıyla gerçekleşmiştir. 2. Dünya Savaşı'ndan sonra, uzay ve uçak sanayisinin özel özelliklere sahip malzeme ihtiyacından ötürü karbon fiberler üzerindeki araştırmalar artarak devam etmiştir. Bu arzunun sonucunda 1960larda ve 1970'in başlarında daha kontrollü şartlar altında iplikli kristal karbonlar sentezlemek amacıyla kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi geliştirilmiştir. CVD prosesinin mekanizması ve termodinamik parametreleri buhar fazında karbon fiberler oluşturabilecek şekildedir. Zaman zaman mikrometre ölçeğinde çok küçük çaplı karbon filamentler gözlenmiştir. Fakat bu tür ince filamentler üzerinde hiçbir ayrıntılı ve sistematik çalışma yapılmamıştır. Bununla birlikte fullerenlerin deneysel gözlemleri, çok küçük çaplı karbon filamentler üzerinde daha sistemli çalışmayı teşvik edici olmuştur [1].

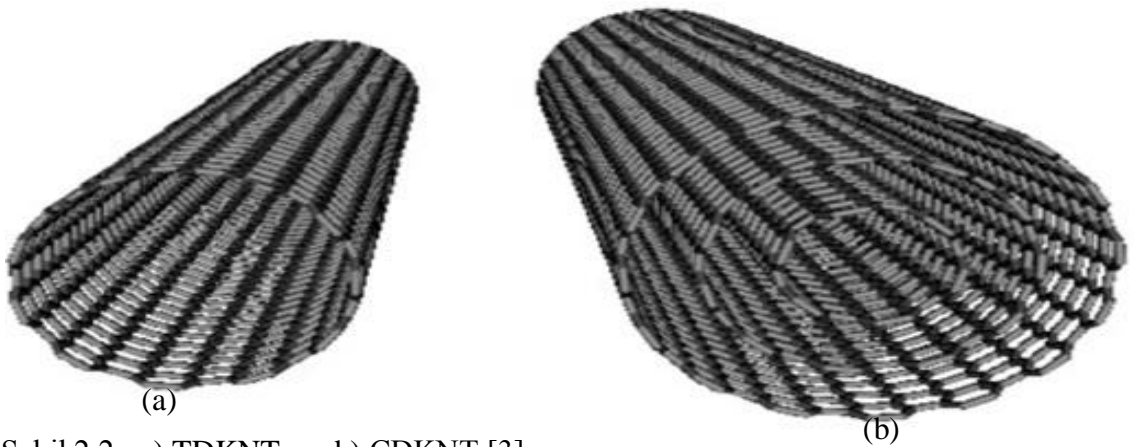
Bir yirmi yüzlü nesnenin (icosahedral) resminin 16. Yüzyılda Leonardo da Vinci tarafından bilinmesine rağmen, fullerenlerin kökeni 1933 yılında C_{60} fullerenine benzer yirmi yüzlü yapılarla ortaya koyduğu çalışmalardan dolayı Tisza'ya dayandırılabilir. 1970 yılında Osawa yirmi yüzlü C_{60} molekülünün kimyasal olarak kararlı olabileceğini ileri sürerken, bir grup Rus araştırmacı tarafından teorik olarak C_{60} 'da en yüksek dolu

moleküler orbital ile en düşük boş moleküler orbital arasında büyük bir elektronik boşluğa sahip olması gerektiği yine teorik olarak gösterilmiştir. 1985 yılında Kroto ve çalışma arkadaşları tarafından kararlı haldeki C_{60} molekülü üretildi [1].

Daha önce de belirtildiği gibi çok küçük çaplı karbon filamentler üzerinde yapılan daha sistematik çalışmalar fullerenlerin keşfini getirmiştir. Karbon nanotüplere gelince, C_{60} molekülüyle kıyaslanabilir boyutlarda karbon nanotüplerin varlığı çeşitli bilimsel toplantılarda gündeme gelmesine rağmen, gerçek atılım Iijima tarafından 1991’de yapılan nano boyuttaki karbon tüplerin gözlenmesi ile ortaya çıkmıştır. Bundan sonraki önemli ilerlemeler ise 1993 yılında tek duvarlı karbon nanotüplerin keşfi ve 1996 yılında bunların kristal demetleri halindeki sentezi olmuştur [1].

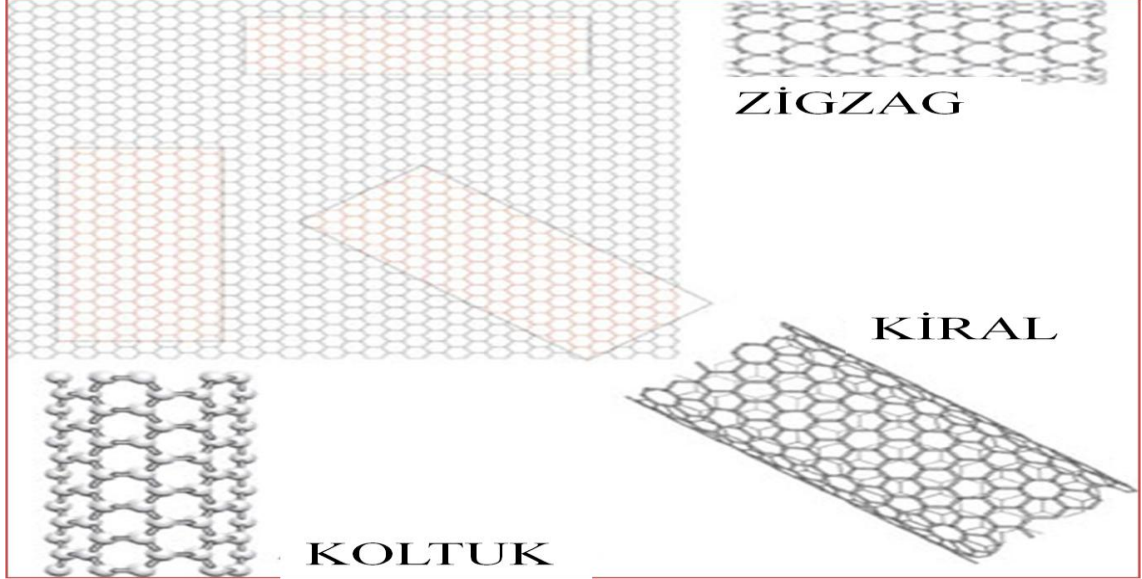
2.3. Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması

Karbon nanotüplerin sınıflandırılması duvar sayılarına ve kristal yapılarına göre iki şekilde yapılmaktadır Duvar sayılarına göre, tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) ve çok duvarlı (ÇDKNT) olmak üzere genelde ikiye ayrılmaktadır. TDKNT’ler yalnızca tek bir grafen katmandan meydana gelirken, ÇDKNT’ler ise iç içe geçmiş ortak eksenli TDKNT’lerden oluşur. Şekil 2.2.’de TDKNT ve ÇDKNT’ ler gösterilmiştir.



Şekil 2.2. a) TDKNT ve b) ÇDKNT [3]

Kristal yapılarına göre ise koltuk, zigzag ve kiral olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Grafit düzlemindeki yapılar Şekil 2.3.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Grafit düzlemindeki zigzag, kiral ve koltuk yapıları [4]

2.4. Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Karbon nanotüplerin özelliklerini mekanik, termal ve elektronik olmak üzere üç ana başlık altında toplayabiliriz. Bu özellikler ile ilgili detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir.

2.4.1. Mekanik özellikleri

Karbon nanotüpler karbon fiberlerden daha üstün olarak görüldüğünden mekanik özellikleri heyecan verici bulunmaktadır ve ileri düzey kompozit teknolojisinde takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır [5]. Nanotüpler üzerine yapılan ilk teorik çalışmalar ve son zamanlardaki deneysel çalışmalar nanotüplerin en sert malzemelerden biri olduğunu doğrulamıştır. Karbon fiberler yüksek dayanım ve sertlik gösterirler fakat

düz durumdaki grafit tabakaların dayanımı teorik beklentinin oldukça gerisinde kalmaktadır [6].

Teorik çalışmalarda TDKNTlerin 1-5 TPa kadar yüksek Young modülüne sahip oldukları ileri sürülmüştür [7]. Young modülü kısaca rijitliğin bir ölçüsü olarak tanımlanabilir. Malzemeleri plastik deformasyona uğratmadan kullanmak önemlidir. Young modülü değeri bu yüzden önemlidir. Yüksek Young modülü ise, nanotüplerin yüksek eğilme momenti olduğunu ima eder. Diğer araştırmacılara göre artan nanotüp yarıçapıyla bir yumuşama öngörülmüştür [8]. Bu teorik hesaplamalar düz grafitin 1 TPa olan değeri ile karşılaştırılabilir. ÇDKNTlere gelince pratik uygulamalarda gerçek dayanımı her bir grafen tabakasının birbirlerine göre kaymasından etkilenecektir [9]. Nanotüplere yapılan mekanik deneyler kolay değildir. Fakat yapılan deneyler dolaylı bir şekilde mekanik parametrelere bir bakış getirmiştir. Buna ek olarak tarayıcı iğne mikroskopları nanotüpler için kullanılarak nanotüplerin mekanik davranışlarına bazı temel cevaplar geliştirilmiştir [6]. Nanotüplerin yüksek dayanım ve rijitliği nanotüp içeren polimer kompozit malzemelere uygulanan deformasyon deneylerinde de gözlemlenmiştir [10].

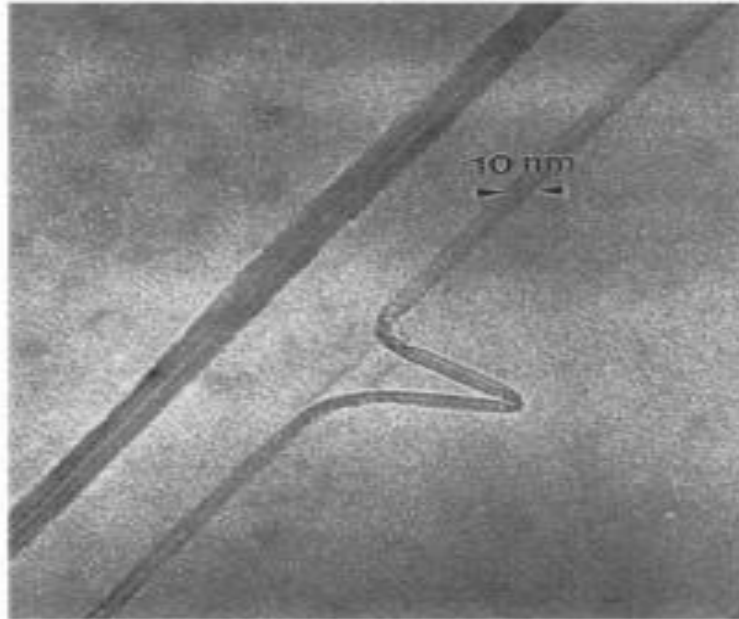
Nanotüplerin kırılma ve deformasyon modları dikkat çekicidir [11,12]. Nanotüpte kırılma boşluğun çökmesiyle [13,14], kompozit malzemedde ise ekstra enerji absorpsiyonu ve artan sertlikle meydana gelebilir. Bu nanotüplerin görüntülerinden görülebilmektedir. Deformasyon deneylerinde nanotüplerdeki bükülmenin nanotüplerin boyutu, nanotüplerin duvar kalınlığı ve nanotüplerin sahip olduğu boşluk gibi çeşitli parametrelere bağlı olduğu öne sürülmüştür [6]. Simülasyonlarda nanotüplerde çok ilginç deformasyon durumları ortaya konulmuştur, Resim 2.1.'de bu durum gözükmektedir [11]. Burada (a)'da nanotüplerdeki olası iki bükülme durumunun simülasyonu gösterilmektedir (b)'de ise polimer filminde dağılmış ÇDKNTün TEM görüntüsünde sıkıştırma geriliminin neden olduğu nanotüpteki bükülme gösterilmiştir.

Burada bükülmüş tüpe komşu olan daha kalın olan tüpte bir deformasyona rastlanmadığını da belirtmekte yarar vardır [6].

Yüksek bozunumlu nanotüplerin ani enerji boşalımıyla farklı morfolojik örnekler sergiledikleri görülmüştür. Tüm deformasyon çeşitlerindeki bu örnekler ilgi çekicidir, örneğin bükülme durumunda nanotüpler ilk önce düzleşir ve sonra halka şekline bükülür. Germe kuvveti altında nanotüpler bağ kopması, plastik deformasyonu ve gevrek davranış belirtileri göstermeden yüksek gerilmelere (%40) dayanıklılık gösterebilmektedir. TEM’ de bükülme gibi önceki durumuna geri dönebilen deformasyonlar gözlemlenmiştir [12,15] ve bu da nanotüplerde sert yapısal biçim bozulmalarının atlatılabileceği fikrini destekler [16]. Bu esneklik, düz durumdaki düzlemsel grafen tabakasının esnekliği ve karbon atomlarının zorlanmasına bağlı olarak sp^2 - sp^3 hibritleme derecesinde, hibritlenme yeteneğiyle alakalıdır [17]. Mekanik yükleme altında nanotüplerin esnekliği, taramalı iğne mikroskopisinde nano iğne olarak kullanılması gibi, bu tür cihazlarda kullanılmasını sağlayan önemli bir özelliğidir [18].



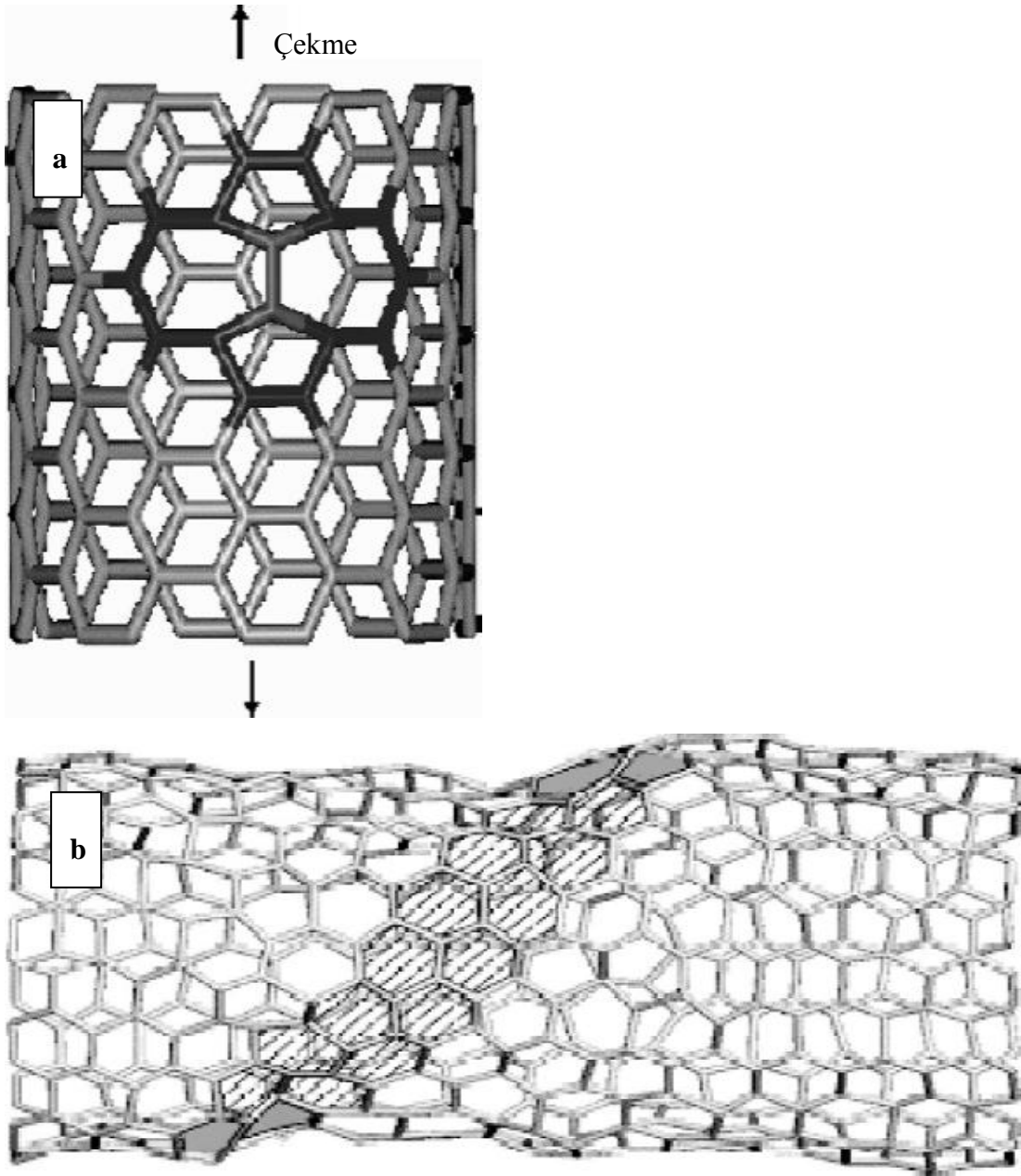
(a)



(b)

Resim 2.1. (a) Nanotüplerdeki olası iki bükülme durumunun simülasyonu.(b) Polimer filminde dağılmış ÇDKNTün TEM görüntüsü [6].

Nanotüplerde çok ilginç plastik davranışları öngörülmektedir [19]. Stone-Wales kusuru olarak adlandırılan 5-7 kusuru, sp^2 karbon sistemlerinde nanotüp örgüde deformasyonlar başlatabilir ve gerilim etkisi altında mobilize olabilir. Bu da nanotüplerin adım adım ufalmasına yol açar. Bu proses, deforme olmuş nanotüplerde sarmallıkta bir değişiklik ortaya çıkarır [6]. Şekil 2.4.'de Stone-Wales kusuru gösterilmektedir [20]. Moleküler dinamik simülasyonlarda gerilim yükleme altındaki nanotüplerin kırılmasının da benzersiz olduğu görülmüştür [21]. T p yüzeyindeki altıgenleri esneme germe ile uzatmak yüksek gerilimde bazı ba lar kırılana kadar devam eder [6].



Şekil 2.4. a) Çekme gerilimi altında bir karbon nanotüpün plastik çöküşünü başlatan Stone-Wales kusurunun konfigürasyonu [20,23] (b) Bir dizi Stone-Wales kusuru ve birbirlerinden ayrı şekilde kayarak karbon nanotüp uzaması [20,22].

2.4.2. Termal özellikler

Sıcaklık, karbon nanotüplerin oluşumu için önemli bir parametre olduğundan, karbonların bazı önemli sıcaklık değerlerinden bahsetmek gerekmektedir. Erime sıcaklığı yaklaşık 4450 K, buharlaşma sıcaklığı yaklaşık 4700 K. Karbonizasyon sıcaklığı yaklaşık 925-1025 K. Grafitleşme sıcaklığı yaklaşık 2300 K' dir [1].

Grafit ve elmas olağanüstü ısı kapasitesi ve termal iletkenlik gösterir. Nanotüplerin de gerek oda sıcaklığında gerekse yüksek sıcaklıklarda benzer termal özellikleri göstermesi beklenir ancak düşük sıcaklıklarda fonon kuvantumlama etkilerinden dolayı beklenmeyen davranışlar sergilerler. Hem teorik hem de deneysel çalışmalar, TDKNT yığınlarındaki ve ÇDKNTlerdeki tüpler arasındaki bağlantının 100 K' nin üzerindeki sıcaklıklarda zayıf olduğunu göstermiştir [24].

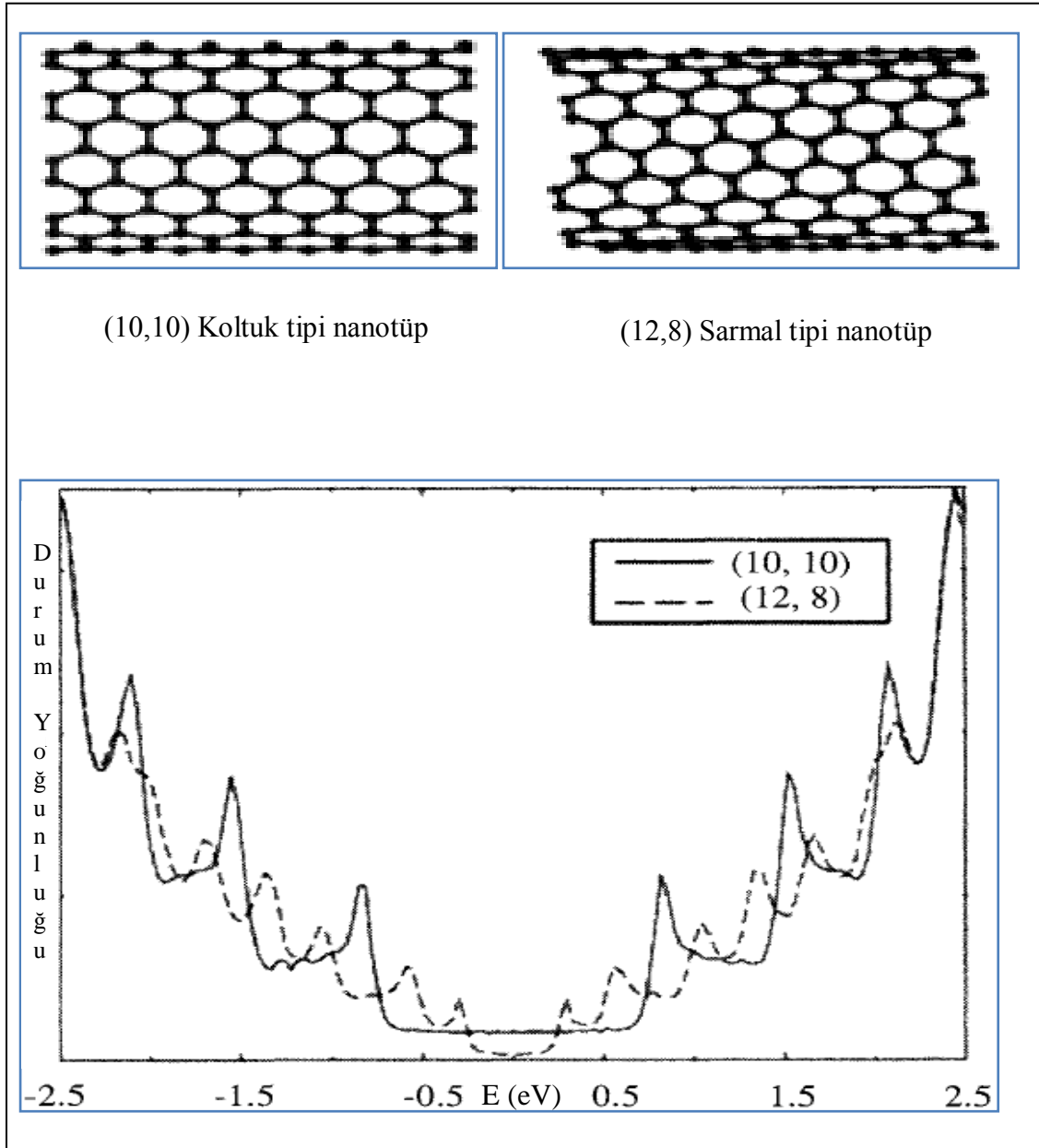
TDKNT'ün termal iletkenliğinin oda sıcaklığında 6600 W/mK'e çıkması öngörülmektedir [25]. ÇDKNT'ün termal iletkenliği için 3000 W/mK deneysel sonucu elde edilmiştir [26]. Teorik hesaplamalarda da TDKNTlerin termal iletkenliklerin sadece onların yarıçapları ve sıcaklıklarına bağlı olmadığı, ayrıca kiralitesine de bağlı olduğu gözlemlenmektedir. Zigzag yapıli nanotüplerde termal iletkenlik en yüksek değerlere ulaşırken, kiral yapıli nanotüplerde en düşük değerler elde edilmiştir [27]. Koltuk tipi nanotüpler ise diğer iki yapının arasında davranış sergilemiştir. Bu üç nanotüp türünün termal iletkenlikleri benzer sıcaklık bağımlılığı göstermişlerdir [28].

Ticari karbon fiberlerin termal iletkenlikleri 8 ile 1100 W/mK arasında değişmektedir [29]. Oda sıcaklığında manyetik alan içersinde hizalanmış TDKNT filminin hizalandığı doğrultu boyuncaki termal iletkenliği yaklaşık 220 W/mK'dir [30]. Sülfürik asit süspansiyonundan çekilen tavllanmış TDKNT'ün oda sıcaklığındaki eksenel termal iletkenliği yaklaşık 19 W/mK olarak bulunmuştur [31]. Bu sülfürik asit prosesinin nispeten düşük termal iletkenlik göstermesi zayıf nanotüp yerleşimi ve poroziteden

kaynaklanmaktadır [28]. Nanotüp esaslı kompozitlerin termal iletkenliklerinin etkin ortam kuramına [32] göre küçük miktarlardaki karbon nanotüplerin dağılımı kompozitlerin termal iletkenliklerinde dikkate değer bir artışa neden olabilir. Ağırlıkça % 1 TDKNT içeren epoksi reçinenin oda sıcaklığındaki termal iletkenliği yaklaşık olarak 0,5 W/mK iken, TDKNT içermeyen epoksi reçinenin termal iletkenliği ise yaklaşık olarak 0,2 W/mK olduğu bilinmektedir [33]. Manyetik alana yerleştirilmiş içerisine ağırlıkça % 3 TDKNT ilave edilen epoksi reçinenin termal iletkenliği ise 6,5 W/mK olarak ölçülmüştür [34]. Yüksek termal iletkenliğe sahip malzemeler, termal uygulamalar için oldukça ilgi çekici gelmektedirler [35].

2.4.3. Elektronik özellikleri

Oldukça küçük boyutu ve son derece simetrik yapısı ile nanotüplerin dikkat çekici kuantum etkilerine, manyetik ve elektronik özellikler göstermesine olanak sağlar [20]. Yapılan çalışmalarda nanotüplerin metalik ya da yarı iletken olmasının, onların sarmallığına ve çaplarına bağlı olduğu ortaya çıkmıştır [36,37]. Koltuk tipi nanotüpler her zaman metalik iken zigzag ve kiral nanotüpler ise metalik ya da yarı iletken olabilir [6]. Şekil 2.5.'de koltuk tipi ve sarmal tipteki nanotüplerin elektronik durum yoğunluğu gösterilmiştir burada sıfır bandında görüldüğü üzere koltuk tipinin metalik iletken olduğu anlaşılmaktadır. Elektronik durum yoğunluğu, bir kristalin birim hacmi ve birim enerji aralığında banttaki elektronik durumların (elektron dalga fonksiyonları) sayısını temsil eder.



Şekil 2.5. Koltuk tipi ve sarmal yapıdaki nanotüplerin elektronik durum yoğunluğu [6]

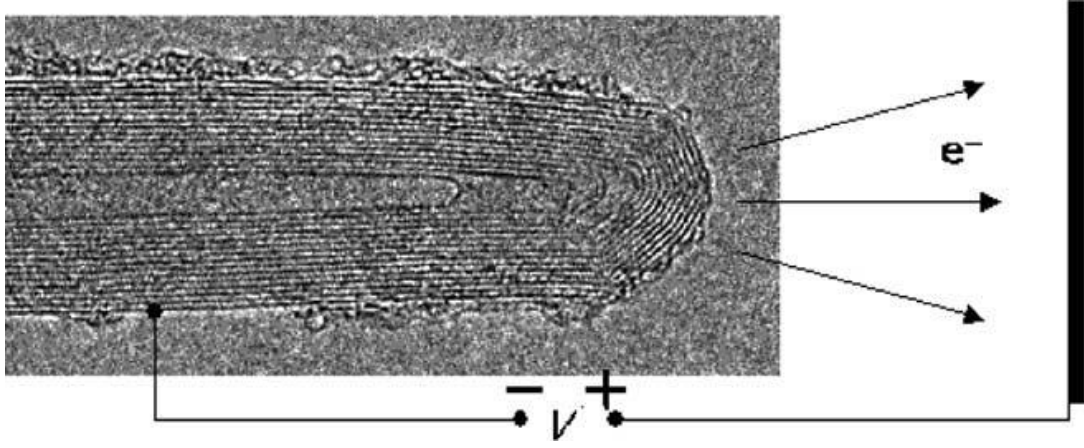
Nanotüplerin şekillerine bağlı olarak elektronik davranışları Çizelge 2.1.'deki gibi formülize edilebilir burada (n,m) TDKNT ele alınmıştır, k sıfırdan farklı bir tam sayıdır [36,37].

Çizelge 2.1. Karbon nanotüplerin şekillerine bağlı elektronik davranışları

Şekli	Sahip oldukları elektronik özellikler
$n = m$	Metalıktır, tüm koltuk tipi nanotüpler bu sınıfta yer alır.
$n-m = 3k$	Dar aralıklı yarı iletkenlerdir, bu sınıftaki nanotüpler oda sıcaklığında metaliktirler.
$n-m = 3k \pm 1$	Geniş aralıklı yarı ve gerçek yarı iletkenlerdir.

Metalik nanotüpler bakırla karşılaştırıldığında gerçekten iyi iletkenlerdir. Bir karbon nanotüp demetinin iletkenliği yaklaşık 1×10^9 A/cm² iken bakır tellerde bu değer yaklaşık 1×10^6 A/cm² olarak belirlenmiştir [38]. TDKNT'lerin elektronik özelliklerinin kimyasal çevreye son derece hassas oldukları gözlemlenmiştir [39]. Hava veya oksijene maruz bırakıldıklarında nanotüplerin direnci ve diğer elektronik özellikleri çarpıcı bir biçimde etkilenir. Bu parametreler, adsorbe edilen gazların şaşırtıcı derecede küçük miktarlardaki konsantrasyonları ile tam tersi şekilde tırnak içinde modifiye edilebilirler ve bu tarz bir maruziyet yoluyla görünürde yarı iletken bir nanotüp metale dönüşebilir. Bu nedenle, nanotüplerin elektron özellikleri sadece çapları ve kiralitesine değil aynı zamanda ciddi bir şekilde maruz kaldıkları gazlara bağlıdır [36].

Nanotüplerin bir diğer çok ilginç özelliği ise alan salınımıdır. Öyle ki nanotüpler elektrik alanına yerleştirildiklerinde uç taraflarından elektron yayarlar [40]. Bu durum Şekil 2.6.'de gösterilmiştir. Bunun sebebi uçlarının çok sivri olmasıdır. Nanotüplerde elektron yayılımı diğer birçok malzemeden yapılmış elektrotlara göre daha düşük voltajda gerçekleşir ve güçlü karbon bağları nanotüplerin zarar görmeden uzun süreler çalışmasına olanak sağlar [36].



Şekil 2.6. Bir nanotüpün alan salınımının şematik diagram [36,41]

3.KARBON NANOTÜPLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Karbon nanotüpler çeşitli yöntemlerle üretilmektedir. Karbon nanotüplerin üretimi için kullanılan yaygın yöntemler, elektrik ark boşalımı, lazer buharlaştırma, yanma alevi sentezi ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi şeklindedir.

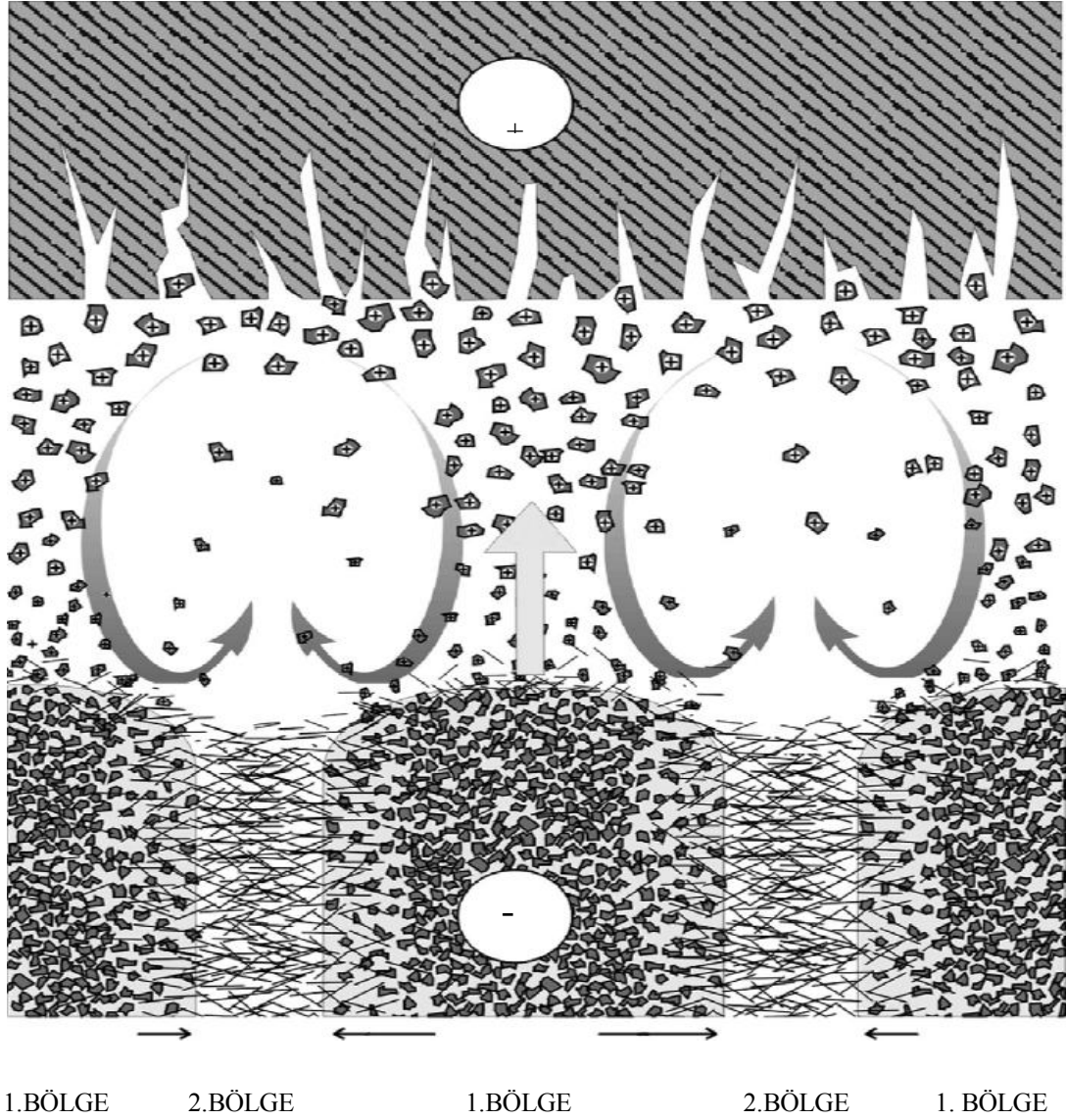
3.1. Elektrik Ark Boşalımı Yöntemi

Elektrik ark boşalımı ile yığın miktarlarda ilk ÇDKNT üretimi 1992 yılında Ebbesen ve Ajayan tarafından yapılmıştır. Bu çalışma iki ince grafit elektrot arasında helyum atmosferinde yaklaşık 500 Torr basınçta 18 V doğru akım uygulanarak uzunluğu birkaç mikrometreyi bulan çapı 2 ve 20 nanometre arasında değişen karbon nanotüpler elde edilmiştir [42].

Bu yöntemde, nanotüpler aralarında yaklaşık 1mm uzaklık bulunan uç uca yerleştirilmiş 2 karbon elektrodun düşük basınçlarda (50-700 mmbar) genellikle helyum, argon içeren inert gazlı bir ortam oluşturulur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ark metoduyla yapılan çalışmalarda sıvı azot kullanılarak da nanotüplerin oluşturulduğu gözlemlenmiştir [43]. Söz konusu iki elektrot arasında, yaklaşık 20 V potansiyel fark ile oluşturulan 50-100 A doğru akım sayesinde bir yüksek sıcaklık boşalımı meydana getirilir. Bunun sonucunda pozitif yüklü grafit anottan buharlaştırılır ve katot elektrot üzerinde çubuk şeklinde küçük bir çökelti oluşturur. Yüksek verimde nanotüp oluşumu karbon elektrot üzerindeki çökeltinin sıcaklığına bağlıdır [44].

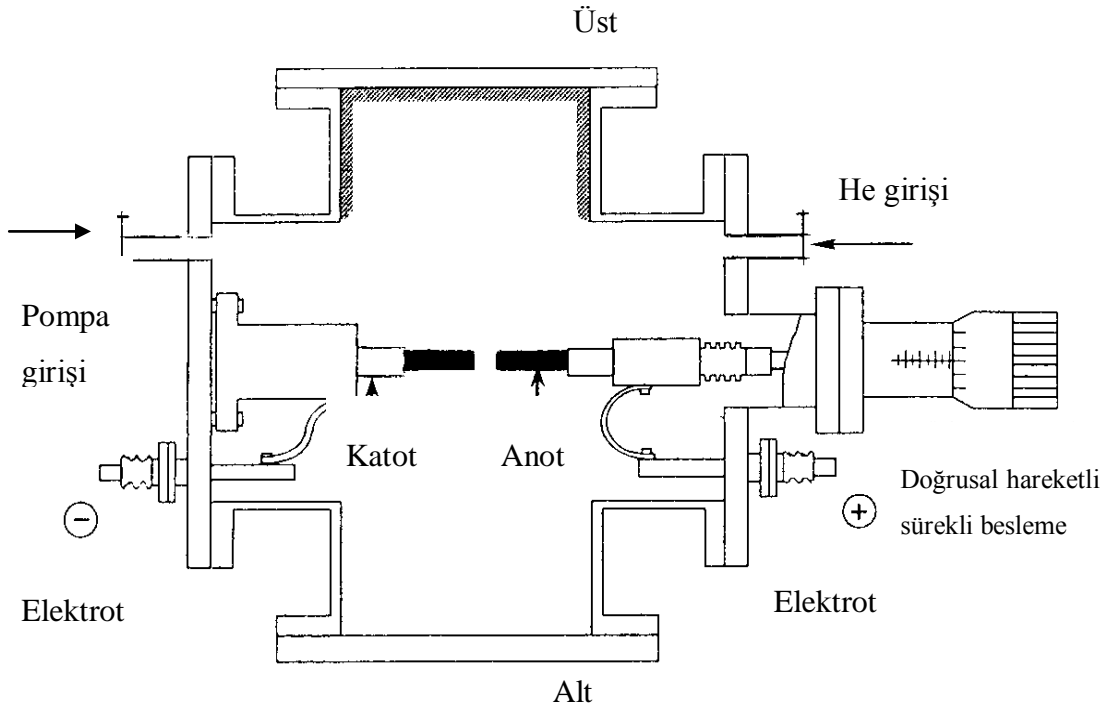
Şekil 3.1.'de elektrik ark boşalımı ile ÇDKNT üretimi görülmektedir. Pozitif yüklü grafit parçacıklar anottan kısmen buharlaşarak 1. bölgelerin üst noktalarına dökülmektedir. 1. bölgelerden termiyonik emisyonu artırabilmek için kolonların üzerine yoğun bir karbon akışı gerçekleştirilir. Karbon yoğunluğu, helyumun dairesel konveksiyonu ile kolonların daha ilerisinde artmaktadır. Nanotüpler yoğun gaz içinde

katot yüzeyinde düşük molekül ağırlıklı parçacıklardan oluşmaktadır. 1. ve 2. bölgelerin yatay eksenleri boyunca yüzeye paralel şekilde çökmektedir [20,45].



Şekil 3.1. Elektrik ark boşalımı ile karbon nanotüplerin oluşumu [20].

Nanotüp sentezi farklı tiplerde ark buharlaştırma reaktörleri ile gerçekleştirilmektedir. Paslanmaz çelikten vakum hazneli olanı muhtemelen en yaygın olanıdır. Bu sistem de Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

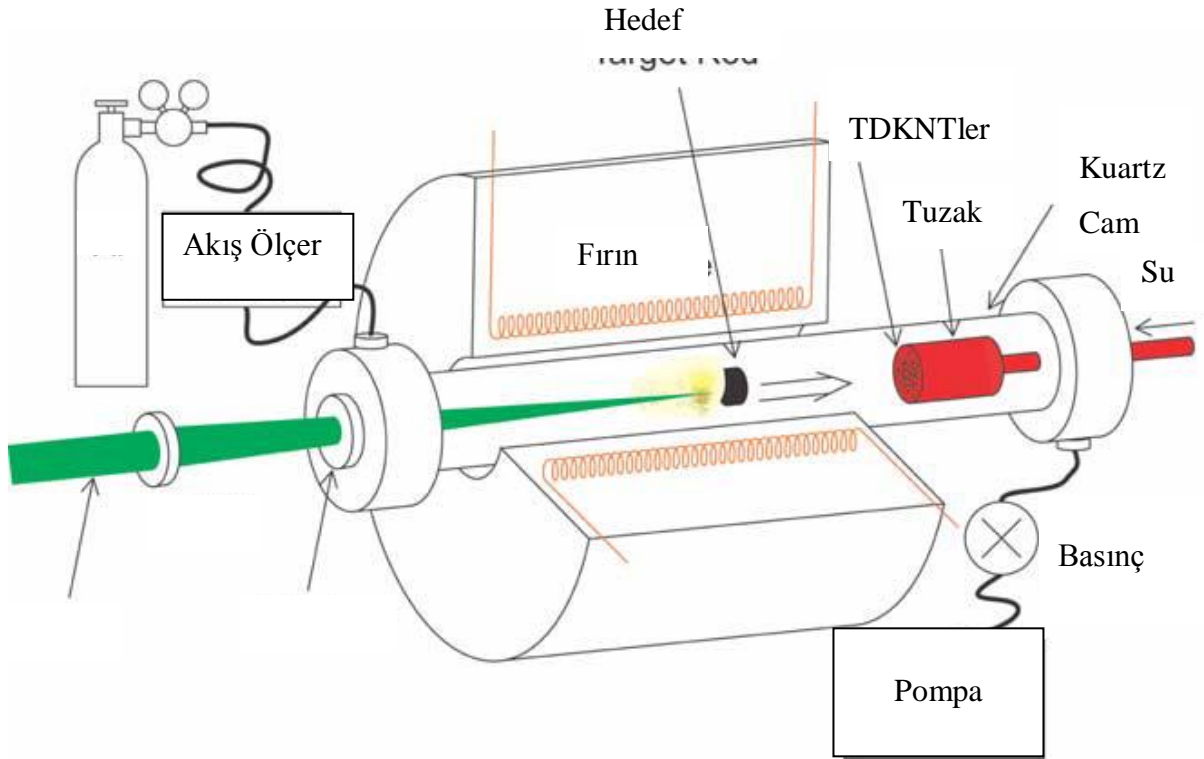


Şekil.3.2. Fulleren ve nanotüplerin üretimi için kullanılan ark buharlaştırma cihazının şematik gösterimi [46]

3.2. Lazerle Buharlaştırma Yöntemi

Lazerle buharlaştırma yöntemi ile karbon nanotüp üretimi ilk defa Rice Üniversitesinde 1995 yılında Smalley ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yüksek kalitede TDKNTler elde edilmiştir [47]. Lazerin enerji yoğunluğunun diğer buharlaştırma aygıtlarına oranla daha yüksek olmasından dolayı, lazer karbon gibi kaynama sıcaklığı yüksek malzemeler için uygundur. Lazer buharlaştırma yönteminin yüksek kalitede TDKNT üretimi, çap kontrolü, oluşum dinamiğinin incelenmesi ve yeni malzemelerin üretimi gibi bir takım avantajları vardır [48].

Lazer fırınlarının yapısı Şekil 3.3.'de gösterilmiştir. Lazer fırınları bir pencereye sahip kuartz cam, içinde katalitik metal parçacıkları içeren karbon kompozit hedef, su soğutmalı bir tuzak ayrıca inert gazı devamlı ve sabit basınç ve miktarlarda gönderen akış sistemlerinden oluşur [49,50]. Lazer ışın demetleri pencereden geçerek fırının merkezindeki hedefin bulunduğu yere odaklanır. Yüksek sıcaklıkta hedef buharlaştırılır. İnert Ar gazının genelde akış hızı ve basıncı sırasıyla 1cm.s^{-1} ve 500 torr dur. Üretilen TDKNTler inert gaz ile toplandıkları yer olan tuzağa taşınır. Buharlaştan yüzeyin mümkün oldukça tazeliğinin korunması odak noktasını değiştirerek ya da hedefi hareket ettirerek sağlanır [48].



Şekil 3.3. Lazer fırının donanım şeması [48]

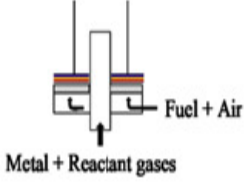

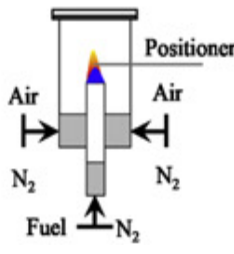

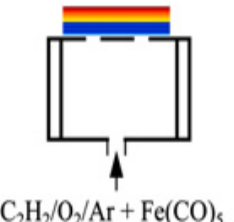

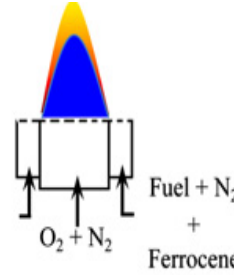

3.3. Yanma Alevi Sentezi Yöntemi

Son yıllarda karbon nanotüp üretimi için geliştirilen yöntemler arasında en yenilerinden biri olan yanma sentezi yönteminin ekonomik ve yüksek verimli olduğu kanıtlanmıştır. Yanma sentezi haliyle, karbon nanotüp üretimi için gerekli olan hem reaktif hidrokarbon gazları hem yüksek sıcaklık değerini doğal bir şekilde sağlamaktadır [51]. Her ne kadar yüksek kalitede TDKNT üretimi için geçerli bir üretim yöntemi olmasa da çok ucuz ve basit bir üretim metodu olma potansiyeline sahiptir [28]. Yanma yöntemiyle ÇDKNT üretimi ise 1990lı yılların başından beri gerçekleştirilmektedir [52]. Yanma sentezi yöntemiyle üretilen ilk TDKNTler Vander Wal ve arkadaşları tarafından üretilmiştir. Hidrokarbonun yanma bileşimi yaklaşık % 10 etilen veya asetilen ile birlikte içine serpiştirilmiş demir veya kobalt partikülleri, H₂ veya He ya da Ar ile seyreltilerek yakma işlemi gerçekleştirilir. O zamandan beri TDKNTlerin sentezi birçok araştırma grubu tarafından yapılmıştır [53-57,67]. Çeşitli yanma donanımları ve oluşturulan karbon nanotüpler Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

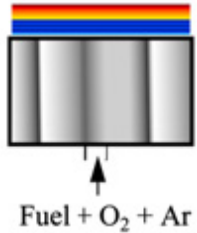



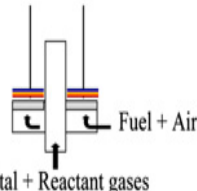

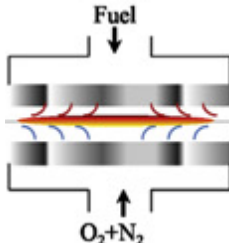

Çizelge 3.1. Yanma donanımları ve oluşturulan karbon nanotüpler [58]

Yanma Donanımı	Yazar	Alev Tipi	Yakıt/Yakıcı	Katalizör	Katalizör Taşıyıcı	KNT Tipi
	Lee [59]	Ters difüzyon	C ₂ H ₄ /Hava	Paslanmaz çelik ve Ni(NO ₃) ₂	Katı destek (Ni(NO ₃) ₂ paslanmaz çelik)	ÇDKNT&KNF 

Çizelge 3.1.(Devam) Yanma donanımları ve oluşturulan karbon nanotüpler [58]

	Vander Wal [60]	Ön karıştırma ile çevrilmiş piroliz yanma	C_2H_2 /Hava	Nebulizer (Ni-nitrat solisyonu)	Reaktant gazlar	KNF 
	Hu [61]	Eş yönlü difüzyon	C_2H_4 /Hava	Kobalt	Katı destek(Kobaltla kaplanmış anodik alüminyum oksit)	Hizalanmış ÇDKNTler 
	Height [62,63]	Önceden karıştırılmış	C_2H_2/O_2 -Ar	$Fe(CO)_5$	Argon	TDKNT 
	Unrau [64]	Ters difüzyon	C_2H_4/O_2	Ferrocene	Yakıt+Azot gaz karışımı	TDKNT 

Çizelge 3.1. (Devam)Yanma donanımları ve oluşturulan karbon nanotüpler [58]

 <p>Fuel + O₂ + Ar</p>	Diener [53]	Önceden karıştırılmış	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ &C ₆ H ₆ /O ₂	Fe,Ni (Ferrocene& nickelocene)	Argon gazı	TDKNT 
 <p>Fuel + Oxygen</p>	Richter [65]	Önceden karıştırılmış	Doğal gaz veya CH ₄ /O ₂	Fe(CO) ₅	Önceden karıştırılmış gaz karışımı	Çok saf TDKNTler 
 <p>Fuel + Air</p> <p>Metal + Reactant gases</p>	Vander Wal [54,64]	Ön karıştırma ile çevrilmiş piroliz yanma	C ₂ H ₂ /Hava	Nebulizer(Fe-nitrat-tuz çözeltisi)[54] & Nebulizer(Ni-nitrat çözeltisi)[64]	Reaktant gazlar	TDKNT 
 <p>Fuel</p> <p>O₂+N₂</p>	Merchan-Merchan [55]	Ters difüzyon	CH ₄ + C ₂ H ₂ /O ₂ +N ₂	Yok	Yok	ÇDKNT& İs tanecikleri 

3.4. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi (CVD)

CVD yöntemi, ilk uygulamaları 1800'lü yıllarda gerçekleştirilmiş eski bir proses olmasına karşın karbon nanotüp üretimi CVD yöntemiyle ilk kez 1993 yılında Endo ile José-Jacamán tarafından eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Endo karbon nanotüp üretimini 1100°C'de benzenin pirolizi ile gerçekleştirirken José-Jacamán 700°C'de asetilenden üretilmiştir. Her iki sistemde de demir katalizörler kullanılmıştır [48, 68, 69].

CVD nin diğer üretim yöntemlerine göre öne çıkmasını sağlayan nedenleri şu şekilde sıralayabiliriz [36,70-73].

- *Düşük reaksiyon sıcaklığı
- *Düşük üretim maliyeti
- *Yüksek saflık
- *Mümkün olduğunca sıralı karbon nanotüp üretimi
- *Nispeten yüksek verimli üretim
- *Büyük ölçekli üretimler

Mikroskobik boyutta karbon nanotüplerin CVD de oluşum mekanizması birbirlerinden bağımsız üç adımda oluşur. Bu üç olayın ardından sp^2 yapılı katı karbon tüpler oluşur. Bu üç olay sırasıyla hidrokarbon moleküllerin katalizörde çözünmesi, katalizörün nano parçacıklardaki karbon atomlarına doyması ve katalizörde karbonların karbon nanotüp şeklinde çökmesi şeklindedir [74, 75].

İyi bir karbon nanotüp elde etmek için parametreler iyi belirlenmelidir. CVD yöntemi için bu parametreler beş sınıfta toplanabilir [75].

- 1) Katalizörlerin seçimi
- 2) Reaksiyon sıcaklığı
- 3) Karbon kaynağı seçimi
- 4) Taşıyıcı gaz seçimi
- 5) Reaksiyon süresinin ve akış hızının belirlenmesi

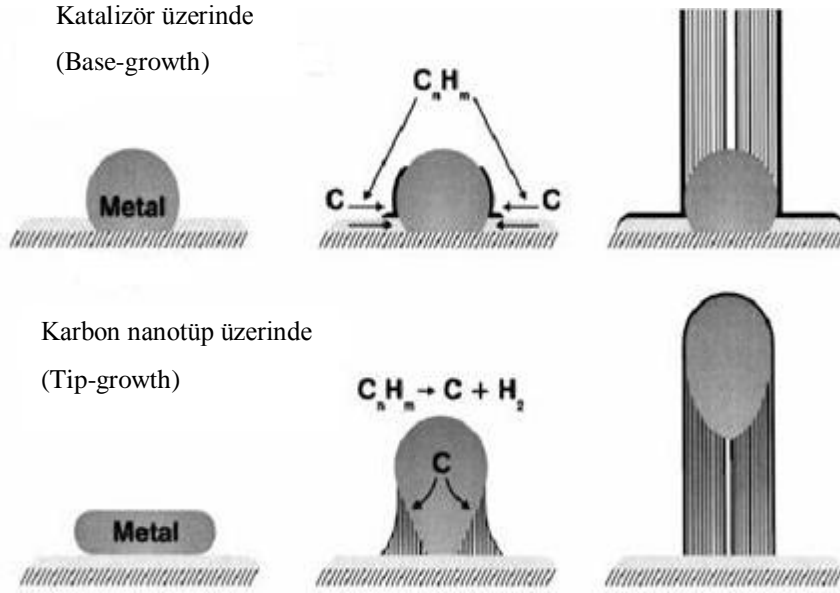
3.4.1. Katalizörlerin seçimi

Katalizörler hidrokarbon moleküllerinin ayrışmasını sağlarlar. Ayrıca sonuçlar göstermiştir ki sadece hidrokarbon moleküllerinin ayrışmasından sorumlu olmayıp, karbon nanotüplerin kalitesini ve verimini yükseltmek için de katalizör seçimi oldukça önemlidir [72, 75-78].

Geçiş metallerinin nano boyutlardaki yapıları en etkili katalizörlerdir. Fe, Ni ve Co en verimli olanlarıdır. Geçiş metallerinin karbon nanotüp oluşumundaki bu eşsiz başarısını sağlayan nedenlerin uçucu karbon bileşimlerinin dağılımı için katalitik aktivite sağlaması, yarı kararlı karbür formundaki bileşiklere karşı yeteneği ve karbonun doğrudan metalik parçacıklar üzerine difüzyonundan kaynaklanması kuvvetle muhtemeldir [70,75,79-83].

Hem fiziksel hem kimyasal etkileşimler sadece destek ve katalizör malzemelere bağlı değildir, ayrıca kristalografik özelliklere, yüzey pürüzlüğüne, desteğin gözenekliliğine de bağlıdır. Büyüme mekanizmasını metal-destek etkileşimi belirler. Geçmiş deneyimler göstermiştir ki, destek malzemeyle katalizör etkileşimi zayıf ise büyüme “tip-growth” mekanizması ile gerçekleşir. Bu mekanizmada metal partikülü karbon nanotüp tarafından destekten ayrılır ve karbon nanotüpün büyümesi nanotüp ucundan devam eder. Eğer metal-destek etkileşimi güçlü ise aktif katalizörler üzerindeki indirgenmeyi engeller büyüme “base-growth” mekanizması ile gerçekleşir. Bu mekanizmada ise

metal partikülü destek malzemesinden ayrılamaz ve karbon nanotüp oluşumu metal katalizörün üzerinde gerçekleşir. Her iki mekanizma Şekil 3.4’de gösterilmiştir [75,79].



Şekil 3.4. Karbon nanotüp büyüme mekanizmaları [79]

Destek büyük yüzey alanı sağlayarak karbonun metal katalizör parçacıklara difüzyonunu kolaylaştırır. Fakat katalizörlerde nano boyuttaki bu partiküllerin kullanım nedeni sadece büyük yüzey alanı sağlamaları değildir. Ayıca destek malzemelerinden temel olarak aktif fazı dispers etmesi, katalizörlerin sinterleşmesini önlemesi ve mekanik dayanımı artırması beklenmektedir. Destek malzemesinin gözenekli olması genellikle heterojen katalizörler için önemli iken CVD yöntemiyle karbon nanotüp sentezinde önemli bir özellik değildir. Eğer ince gözenekler aktif metal katalizör parçacıkları içermiyorsa aktif değildir. Bununla birlikte bu gözenekler eğer aktif metal parçacıklar içeriyorsa çabucak yeterli miktarda karbonla gözeneklerin kapanmasına neden olup, fazla hidrokarbon girişini önler [75].

Büyük parçacıklardan oluşan katalizörler, ince ve iyi çözünmüş parçacıklardan oluşmuş katalizörlere göre inaktiftirler. Nano metal parçacıkların destek üzerindeki dağılımları, hidrokarbonun katalizör üzerindeki dağılımını etkiler. Destekli metal parçacıklı katalizör sentezi için birçok metod vardır bu metodlardan en yaygın olanlarından bazıları sol-jel, emdirme, birlikte çöktürme ve CVD yöntemleridir. Metodların verimliliğini daha çok destek malzemesi ile aktif metal faz arasındaki yüzey özelliklerine bağlıdır [72, 84-87].

Metal parçacıkların destek üzerindeki dağılımı, hazırlama metodunun yanı sıra metal destek malzeme içerik oranına da bağlıdır. Katalizördeki optimum metal içerik oranı maksimum verim almayı sağlar. Metal boyutları yerine, katalizördeki metal yüzdesini artırmak daha iyi sonuçlar alınmasını sağlar [72, 83, 85, 87-89].

Katalizör seçimi CVD yönteminde çok önemli olmasına rağmen katalizör aktifliğine neden olan faktörler de söz konusudur. Söz konusu bu faktörler katalizör yapısını deaktivate ederek performans düşüklüğüne neden olur. Katalizör yapısını etkileyen bu mekanizmalardan bazıları; katalizörün zehirlenmesi, kirlenmesi ve sinterleşmesidir. Bu mekanizmaların kaynağı ise yüksek sıcaklıklardan veya uzun reaksiyon sürelerinden kaynaklanmaktadır. Yüksek sıcaklıklardan dolayı bazen katalizör yüzeyinde faz değişimine ve yüzey alanlarının azalmasına sebep olurlar aktif bölgelerdeki etkisinden dolayı da reaksiyon hızı düşer [75].

3.4.2. Reaksiyon sıcaklığı

Karbon nanotüp oluşumunun her bir basamağı ısısal prosestir. Her bir basamak için karakteristik eşik sıcaklığı vardır [70]. CVD yöntemiyle karbon nanotüp sentezinin başlaması için gerekli sıcaklık genelde 500°C'den yüksektir. Fakat maksimum sıcaklıkla ilgili çelişkili sonuçlar vardır. Önceleri 1000-2000°C gibi yüksek sıcaklıkların ÇDKNT'lere nazaran TDKNT elde etmek için en uygun sıcaklık değerleri olduğu düşüncesi yaygındı [70], fakat gelişen CVD teknikleriyle TDKNT elde etmek için düşük

sıcaklıkta çalışmanın yeterli olduğu görülünce daha önceden var olan yaygın düşünceden vazgeçilmiştir [90-95].

Karbon nanotüp morfolojisini etkileyen faktörler arasında popüler olarak araştırılan konulardan birisi de sıcaklıktır. Muataz ve çalışma arkadaşları karbon nanotüp ile reaksiyon sıcaklığı arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Bu çalışmada karbon kaynağı olarak benzen, katalizör olarak da ferrocene kullanılmıştır. ÇDKNT oluşumları 500°C'den yüksek sıcaklıkta oluşmaya başlamıştır ve maksimum duvar sayısına ve safsızlık az olacak şekilde 850°C'de elde edilmiştir [96].

Reaksiyon sıcaklığı yükseldikçe nanofiberlere benzeyen tüp şeklinde olmayan karbonların miktarı da artmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının artmasının CVD yöntemiyle karbon nanotüp üretiminde öncelikli olarak etkilediği durum metal parçacık boyutunun artmasına neden olarak, oluşan karbon nanotüp çapının da artmasıdır. Fakat karbon nanotüp oluşum mekanizması üzerinde sıcaklığın tam etkisini açıklama konusunda bazı tutarsızlıklar bulunmaktadır [75].

Kim ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada ÇDKNT çapı ile sıcaklık arasında önemli bir ilişki gözlemleyemediler. Ancak elde ettikleri sonuçlara göre sıcaklık artışının karbon nanotüplerin kristallenme derecesine kadar uzunluğunun arttığını göstermişlerdir [97].

Son ve çalışma arkadaşları akışkan yatakta metandan sentezledikleri karbon nanotüplerin çapının artan reaksiyon sıcaklığıyla azaldığını gözlemlemişlerdir. Buna rağmen sıcaklığın karbon nanotüplerin kristallğine, saflığına ve üretim hızına bağlı olduğunu belirtmişlerdir [93].

Karbon nanotüp sentezinde büyük bir çelişki var. Yüksek sıcaklıklar, az kusurlu, iyi kristal özelliklerine sahip karbon nanotüp elde etmeyi sağladığı için tercih edilirler.

Fakat çok yüksek sıcaklıklar bazı dezavantajlardan dolayı uygun değildir. Neden olduğu bazı dezavantajlar katalizörün deformasyonu, sinterleşmesi, bi-metalik katalizör alaşım oluşumu, amorf karbon oluşması şeklinde sıralanabilir [70, 74, 98].

3.4.3 Karbon kaynağı seçimi

Hernadi ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmalarda karbon kaynağı olarak doymamış karbonlardan oluşanların, doymuş karbonlardan oluşanlara göre daha yüksek birikme hızına ve daha verimli oldukları bilgisine ulaşmıştır. Ayrıca doymuş karbonlardan oluşan gazların, doymamış karbonlardan oluşan gazların oluşturduğu grafit yapılara göre daha az duvarlı yapılar oluşturmaya meyilli olduğu da gözlenmiştir [99]. Dolayısıyla doymuş karbonlardan oluşan gazların TDKNTler, doymamış karbonlardan oluşan gazların ÇDKNTler oluşturmaya yatkın olduğu sonucuna varmışlardır. Fakat TDKNTlerin çok seyreltik doymamış hidrokarbonlardan da elde edildiği gözlenmiştir [75].

Li ve çalışma arkadaşları karbon nanotüp oluşumunda, hidrokarbonların düz zincirli ya da aromatik yapılardan oluşması gibi kimyasal özellikleri, entalpi gibi termodinamik özelliklerine göre daha baskın olduğunu ifade etmişlerdir. Konfigürasyonun yanı sıra hidrokarbonların fonksiyonel gruplarının da üretilen materyallerin kalitesi üzerine kesin bir etkisinin olduğunu göstermişlerdir [75,100].

En yaygın karbon kaynakları etilen, asetilen, etanol ve karbonmonoksittir [75]. Son zamanlarda Yen ve çalışma arkadaşları karbon nanotüp sentezini akışkan yatakta CVD yöntemiyle gerçekleştirirken karbon kaynağı olarak polikarbosilan ve polietilen gibi katı haldeki polimerleri kullanılmışlardır. Sonuçlara göre ise polietilenden yüksek kalitede karbon nanotüp elde edilmiştir [101].

Düşük maliyetli ve doğada çok bulunan doğal kaynaklar sayesinde düşük maliyetli ve yüksek miktarlarda karbon nanotüp üretimi amaçlanmıştır. Saf karbon çok pahalı ve kaynağı da sınırlıdır. Öte yandan birçok organik gaz zehirli ve tehlikeli olmakla birlikte taşınması ve depolanması da zordur. Kömür, sıvılaştırılmış petrol gazı ve doğal gaz karbon nanotüp sentezinde başarıyla uygulanmıştır. Fakat doğal kaynaklarda bulunan kirliliklerden dolayı bazı çekinceler vardır. Kirlilikler reaksiyona ve prosese etki edebilir hatta ekipmana da zarar verebilir. Karbon nanotüplerin doğal kaynaklardan daha verimli ve kaliteli üretiminin gelişmesi için daha çok çalışma yapılmasına ihtiyaç olduğu belirtilmiştir [75].

Gerek tek duvarlı gerekse çok duvarlı karbon nanotüp oluşumunda gereğinden fazla karbon bulunması düzensiz yapılar oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir [102].

3.4.4. Taşıyıcı gaz seçimi

Karbon nanotüp oluşumunda amorf yapıdaki karbon miktarını azaltmak ve karbon kaynağı ile katalizör arasındaki kontak süresini azaltmak için karbon kaynağı taşıyıcı gaz kullanarak seyreltilmiştir [70,103]. Karbon oksidasyonunu önlemek için proses boyunca taşıyıcı gaz kullanılır. Taşıyıcı gazın reaktif olmaması da vurgulanmaya değer bir konudur. Argon, hidrojen ve nitrojen en yaygın kullanılan taşıyıcı gazlardır çünkü bunlar atmosferde kolayca bulunmaktadır. Bunların yanı sıra helyum veya NH_3 gibi diğer gazların da kullanılabileceği literatürde belirtilmiştir [75,103-105].

Oingwen ve çalışma arkadaşları, sikloheksandan CVD yöntemiyle karbon nanotüp üretiminde taşıyıcı gazların etkisini incelemişlerdir. Taşıyıcı gaz olarak argon gazı kullanıldığı zaman ÇDKNT'ler üretilmiştir oysa hidrojen gazı kullanıldığı zaman TDKNT'lere rastlanılmıştır [106]. Mi ve çalışma arkadaşları, NH_3 ve nitrojenin taşıyıcı gaz olarak karbon nanotüpün yapısı ve morfolojisi üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada katalizör olarak ferrocene, karbon kaynağı olarak da asetilen kullanılmıştır.

NH_3 kullanıldığında ise, elde edilen karbon nanotüplerin çaplarının azot kullanılarak elde edilenlere göre daha büyük olduğu gözlemlenmiştir [107]. Sonuçlar Kukovitsky ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları çalışmayla örtüşmektedir [108]. Yazarlar gaz ortamının katalizör parçacıkların hareket etme yeteneği ve sinterleşmesi üzerine yoğun etkisinin olduğunu belirtmişlerdir. Bu etki de metal ile destek malzeme arasındaki etkileşimi değiştirmiştir.

CVD yöntemiyle karbon nanotüp oluşumunda gerçekleşen olaylar sırasıyla verilebilir: Reaktant gazlar reaktöre gönderilir, gaz sınır tabakaya difüze olur, gazlar substrat yüzeyiyle temas eder, substrat yüzeyinde birikme gerçekleşir, yüzeyden sınır tabakasına doğru gaz halindeki yan ürünler uzaklaşır. CVD yöntemi çeşitli taşınım olayları ve reaksiyonlar altında gerçekleşir, çok sayıda moleküller arası çarpışma gerçekleşir. Bu çarpışmalarda çarpışanlar arasında momentum ve enerji transferine neden olarak sistemin bir tarafından diğer tarafına net kütle transferini sağlar. Karışımın kompozisyonu, basınç ve sıcaklığı taşınan çok bileşenli gazların hem viskoz ve termal iletkenlikleri hem de ısı ve kütle difüzyon katsayılarını doğrudan etkiler. Biraz daha açmak gerekirse, karbon nanotüp oluşum prosesi difüzyon rejiminde olur burada katalizörü çevreleyen sıcak gazlar viskoz ortamı zorlar ve karbon nanotüp üretiminin yavaşlatıldığı görülmüştür [75, 109]. Buradan da: Karbon nanotüpün CVD ile sentezinin her bir basamağında gazların önemli bir etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır.

H_2 ' in çoğunlukla taşıyıcı gaz yerine reaktif gaz olduğu kabul edilir. Hidrojen metaller için bir katalitik indirgenme ortamı sağlar ve istenmeyen karbon birikimi azaltılarak katalizör yüzeyindeki zehirlenme önlenir [70, 110-113]. Bununla birlikte Qian ve çalışma arkadaşları, indirgenmiş ya da indirgenmemiş katalizör kullanmanın karbon nanotüp morfolojisinde bir değişiklik yaratmadığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca reaktant olarak metan kullanıldığında katalizörün indirgenmemiş olduğunda metanın dönüşümünde önemli bir artış olduğunu ifade etmişlerdir [114]. Hidrojen varlığının TDKNT'lerin oluşumunda önemli sayılmasına rağmen, Son ve çalışma arkadaşları,

düşük çap ve yüksek kristalizasyon açısından en iyi sonuçları hidrojen kullanmadıklarında elde etmişlerdir [115]. Buna ilaveten benzer kapsamda bir çalışma da Liu ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, hidrojen konsantrasyonun KNT morfolojisi üzerine etkisi incelenmiş ve hidrojen konsantrasyonundaki artışın, duvar sayısı ve çap bakımından daha büyük karbon nanotüp oluşturduğu gözlemlenmiştir. Yüksek hidrojen konsantrasyonu metal parçacıkların sinterleşmesini artırmıştır ve dolayısıyla da çaplarında arttığı belirlenmiştir [116]. Xiong ve çalışma arkadaşları, hidrojen konsantrasyonun karbon tabaka yapısı üzerine etkisini incelemişlerdir. Tek ve/veya çift duvarlı karbon nanotüp sentezi yüksek seçiciliği, düşük konsantrasyonlu hidrojen kontrolü ile etkili bir şekilde olduğu sonucuna ulaşmışlardır [110]. Tüm bunların yanı sıra hidrojen ortamının naofiberlerin oluşumunu iyileştirdiği de ifade edilmiştir [70].

Literatürde yapılan çalışmaların sonuçlarına göre, taşıyıcı gazların hem CVD prosesinin aşamalarında hem de katalizörün stabilitesinde ve aktivitesinde önemli bir rol oynadığı gözlemlenmiştir [75].

3.4.5. Reaksiyon süresinin ve akış hızının belirlenmesi

Herhangi bir prosesin optimum proses süresinin belirlenmesi, ürün kalitesi ve ekonomik boyutuyla ilgilidir. Karbon nanotüpün çekirdeklenmesi için katalizör parça içerisinde biriken karbon atomlarının kritik konsantrasyona ulaşmaları gerekir. Bu da birikme hızı ile ilgilidir [75]. Kouravelou ve Sotirchos yaptıkları sistematik çalışmalarda, karbon nanotüplerin farklı reaksiyon süreleri için farklı morfolojilere sahip oldukları sonucuna varmışlardır [117]. Lamouroux yaptığı çalışmada TDKNT oluşumu için kısa reaksiyon sürelerinin uygun olduğunu belirlemiştir [118]. Kim ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada, en sıcak bölgede kalma süresinin karbon nanotüplerin çapını belirlediğini gözlemlemişlerdir [94]. Roman ve Somenath, partiküllerin toplanmasından ve sinterleşmesinden muhtemel CVD boyunca ÇDKNT'lerin minimum ortalama çapının

arttığını göstermişlerdir [119]. Bunlara ilaveten karbon nanotüplerin uzunluğu birikme zamanının uzunluğuyla kontrol edildiğini belirlemişlerdir [70 ,98, 120].

Qian ve çalışma arkadaşları, farklı zamanlarda alınan karbon nanotüplerin farklı termal kararlılığa sahip olduğunu bildirmişlerdir. İlk oluşan karbon nanotüplerin diğerlerine göre daha az termal kararlılığa sahip olduğuna ve daha kolay bozunduğu belirtmişlerdir [121].

Roman ve Somenath yaptıkları çalışmada, akımın alıkonma süresinin yani reaktörde akışın bulunduğu sürenin de CVD yöntemiyle karbon nanotüp üretiminde önemli bir rol oynadığını göstermişlerdir. Sabit yatakta elde edilen sonuçlara göre çok düşük alıkonma süresinde sadece tübüler olmayan karbonların oluştuğunu, alıkonma süresi arttıkça aktif radikallerin ve gaz fazında oluşan maddelerin konsantrasyonun da arttığını, böylelikle bu maddelerin bir araya yeniden gelerek daha büyük moleküller oluşturduklarını ifade etmişlerdir [119].

Akışkan yatakta akış hızı, sabit yataktaki akış hızına göre daha yüksektir. Bu sayede istenilen karbon nanotüp sentezi özellikle de tek duvarlı veya çift duvarlı olmasını belirlemede akışkan yatakların daha uygun olduğu belirtilmiştir [116, 122].

4. SABİT YATAKTA VE AKIŞKAN YATAKTA KARBON NANOTÜP ÜRETİMİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Sabit yataklı sistemler için karbon nanotüp sentezinde biriken karbon miktarı, katalizörün aktif kısımlarına kütle transferinin bir fonksiyonudur, bunun neticesinde her birim katalizör ağırlığı başına karbon miktarı, bulunan katalizör miktarından çok reaktör şekliyle ilgilidir. Reaktör şekli, büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda gaz ya da sıvı ayırma işlemlerinde örneğin alkol dehidrasyonunda, Beckmann düzenlemesinde, parafin izomerizasyonunda, kraking ve alkilleşme proseslerinde daha az önem teşkil eder. Ancak üretilmek istenen ürün katı ise (karbon nanotüp sentezinde olduğu gibi) katalizör parçacıklarını kaplar ve gerek ısı gerek kütle transferini azaltabilir [123,124].

Sabit yatakta karbon nanotüp üretim çalışmalarının çoğunda az miktarda katalizör kullanarak bu kısıtlamalar minimize edilir. İyi bir verim elde etmek için daha büyük katalizör yataklarının daha büyük yüzey alanlarına gerek vardır. Örneğin Zeng ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada, diğer tüm değişkenleri sabit tutarak sadece katalizör yüzey alanını iki kat artırarak, karbon verimini üç kat artırdıklarını bildirdiler. Uygulamada buradan yola çıkarak, bir katalizörün iki ya da üç boyutlu olması eğer yüzey alanları eşitse karbon verimini etkilemez sonucuna ulaşılmıştır [123,125].

Büyük skalada çalışılırken ısı ve kütle transferlerinin sınırlamalarını ortadan kaldırmak için ince katalizör filmi kullanmak, küçük parçacık boyutlu ve/veya gözenekli malzemeler kullanmak, gaz-katı etkileşimini artırmak gibi bir takım önlemler alınmıştır [123].

Sabit yataklarda katı yüzeydeki durgun film ısı ve kütle transferini engeller. Bu olumsuz durumun etkisi iyi bir gaz-katı karışımı sağlanarak önemli bir şekilde azaltılabilir. İyi tasarlanmış akışkan yataklı sistemlerde söz konusu karışma kabiliyeti kendiliğinden vardır. Yani, ısı ve kütle transferi için ideal akışkanlaştırma koşulları altında sınırlayıcı

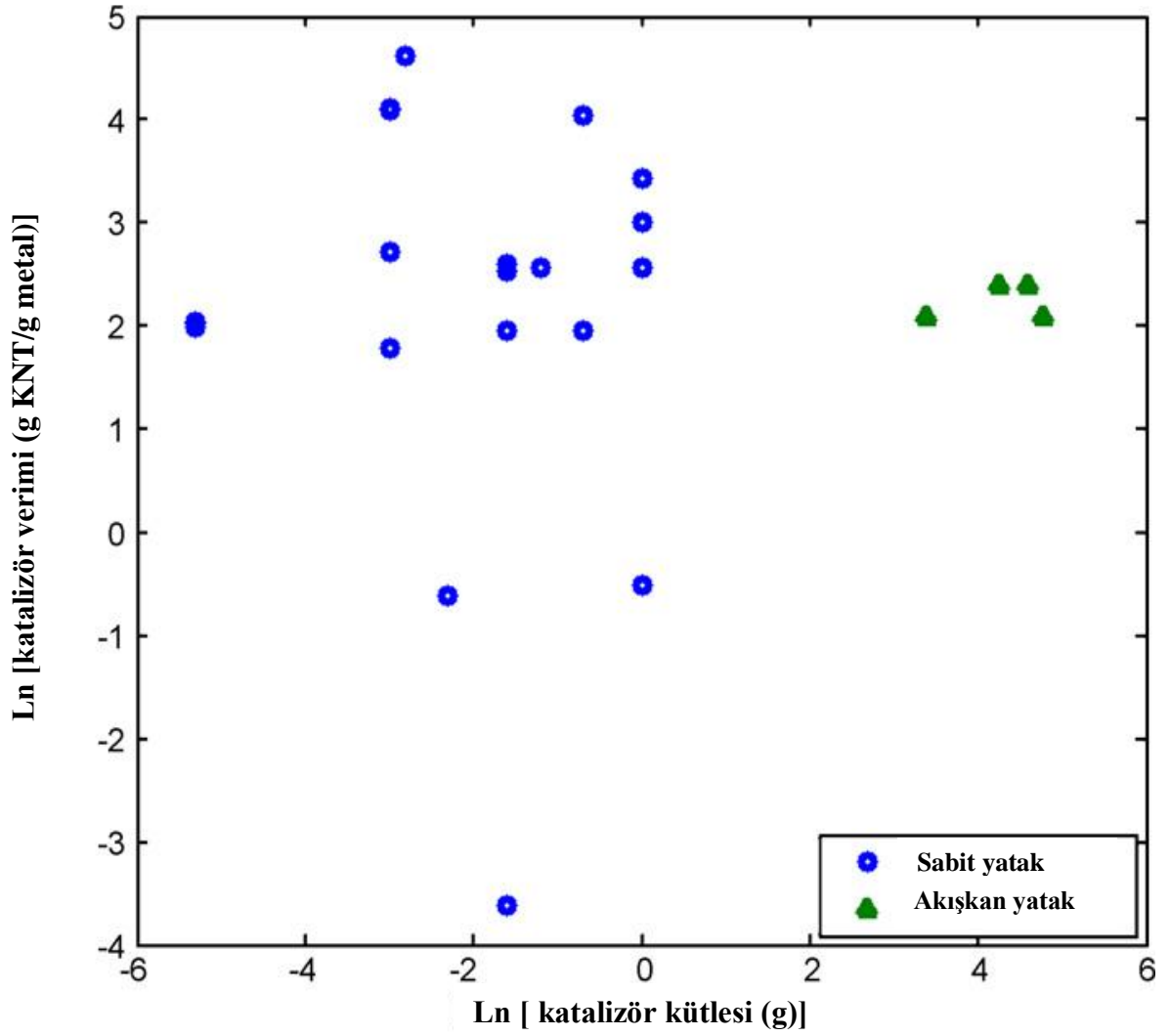
bir etki söz konusu değildir [126]. Buna ilaveten, akışkan yataklı sistemler, sabit yataklı sistemlerle kıyaslandığında karbon nanotüp oluşumu için daha uygun oldukları gözlemlenmiştir [127].

Tüm bu avantajlardan dolayı ticari olarak karbon nanotüp üretim tesislerinde akışkan yataklar kullanılmaktadır. Bu üretim merkezlerinden bazılarında Fransa’da bulunan yılda 30 tona kadar ÇDKNT üretebilen ArkemaTM, ABD’de bulunan günde 1 kg’a kadar TDKNT üretebilen Southwest Nanotechnologeis, Almanya’da bulunan yine yılda 30 tona kadar ÇDKNT üretim hacmine sahip Baytubes şeklinde örnek verilebilir. Gerek kamuoyu gerekse bilimsel literatür bu üretim merkezleriyle ilgili çok az bilgiye ulaşıldığı ve özellikle de üretimi anlamak için temel bilgileri oluşturan verim ve akışkanlaştırma koşulları ile ilgili veriler bilinmemektedir [123, 128-130].

Tüm bu verilerin ışığında, laboratuvar çalışmalarında sabit yataklı sistemlerde çalışılması ekonomik uygulanabilirlik açısından ele alındığında kaçınılmaz olabilmektedir. Örneğin 10 kilogram katalizörü öngörülemeyen bir koşul altında test etmek ekonomik olarak uygun değildir. Baytubes’de olduğu gibi sürekli sisteme geçmeden önce bu yüzden parametreleri belirleyen laboratuvar çalışmaların birçoğunda kesikli sistemler tercih edilmiştir [123,131]. Bundan dolayı maalesef karbon nanotüp sentezlerine bakıldığında akışkan yatak için literatürde daha az sonuca ulaşıyor. Birkaç gram katalizörle çalışıldığında sabit yataklı sistemleri kurmak ve çalıştırmak akışkan yataklara göre daha kolaydır. Buna rağmen endüstriyel denemelerde akışkan yataklar kullanılır ve akışkan yatakların seçilmesini büyük olasılıkla çok ekonomik ve ölçeklendirilebilir bir alternatif olmasına bağlanabilir [123].

Şekil 4.1.’de karbon veriminin katalizör kütlelerinin fonksiyonu olarak dağılım grafiği gösterilmiştir. Burada karbon nanotüp verimleri akışkan yatak çalışmalarla, bu çalışmalara uygun olan sabit yataklı çalışmalardan oluşturulmuştur. Şekil 4.1. incelendiğinde, akışkan yatakların bir avantajı daha öne çıkmaktadır ve yüksek katalizör

miktarlarında benzer verimler elde edilmiştir. Bu da yüksek miktarlarda üretim için akışkan yatakların uygun olduğunu göstermiştir [123].



Şekil 4.1. Karbon veriminin katalizör kütlesinin fonksiyonu olarak dağılım grafiği

Akışkan yatakta düşük katalizör kütlelerinde düşük verim elde edilmesinin en önemli nedeni ise elektrostatik etkileşimlerdir. Bir başka ifade ile çok az katalizör olduğunda kararsız ortam oluşup tam bir akışkanlaştırma olamamaktadır [129,132].

5. KARBON NANOTÜPLERİN SAFLAŞTIRILMASI

Bu bölümde saflaştırma yöntemlerinden bahsetmeden önce üretilen bir karbon nanotüpün ne kadar saf olduğunu anlamımıza yarayan tekniklerden bahsedilmiştir. Karbon nanotüplerin saflıksızlıklarını ve kalitelerini belirlemeye yarayan başlıca tekniklerden bazılarının uygulamadaki öne çıkan avantajları ve zorlukları Çizelge 5.1.'de gösterilmiştir [133].

Çizelge 5.1. Karbon nanotüplerin safsızlıklarını ve kalitelerini belirleyen başlıca tekniklerden bazıları

Teknikler	Avantajları	Zorlukları/Kısıtlamaları
Elektron Mikroskopları (SEM, TEM)	Doğrudan gözlem yapabilme	Az miktarda örnek ile analiz edilebilmekte
Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	Karbon ve metal oranını net bir şekilde öğrenebilme	Analiz edilen karbon nanotüpler tamamen deforme olmakta
Raman Spektroskopisi	TDKNT'lerin çapını, kalitesini ve iletkenlik bilgilerine ulaşabilme	ÇDKNT'leri ve metal safsızlıklarını tespit etmek için uygun değil
UV-Vis-NIR Spektroskopisi	TDKNT'lerin içeriğini ve iletkenlik özelliklerini öğrenebilme	Standart olarak % 100 saflıkta TDKNT'e ihtiyaç var

5.1. Saflaştırma Metodları

Karbon nanotüpleri saflaştırma yöntemleri temelde kimyasal, fiziksel ve bu iki yöntemin birlikte kullanılması olarak üç sınıfta toplanabilir. Kimyasal metodla karbon nanotüplerin safsızlıklarının giderilmesi, karbonlu safsızlıkların oksidasyon eğiliminin karbon nanotüplerden daha fazla olmasına ve metalik safsızlıkların asitler tarafından çözünmesine dayanmaktadır. Bu yöntemle çok yüzlü grafitli partiküller arasında kafeslenmiş olanlar hariç, amorf yapıdaki karbonlar ve metal parçacıklar etkili bir biçimde uzaklaştırılabilir. Bununla birlikte, kimyasal metod daima söz konusu oksidasyondan dolayı karbon nanotüplerin yapısını etkiler.

Fiziksel metodlarla karbon nanotüplerin safsızlıklardan ayrılmasının temeli fiziksel boyut, en boy oranı, yer çekimi ve manyetik davranış gibi farklılıklarına dayanmaktadır. Fiziksel metodlar genel olarak ya grafit ve karbon nanokürecikleri ayırır ya da farklı çap/boy oranlarındaki karbon nanotüpleri ayırır. Prensipde bu metod oksidasyon gerektirmediği için karbon nanotüpleri ciddi zararlardan korur. Fakat bu metodun karmaşık, zaman alıcı ve daha az etkili olduğunu da belirtmek gerekir [133].

Üçüncü saflaştırma yöntemi olarak ise fiziksel ve kimyasal saflaştırmanın faydalarının birlikte kullanılmasıdır. Bu metod yüksek verim ve yüksek kalitede karbon nanotüp oluşturmayı sağlayabilir [133].

5.1.1. Kimyasal metod ile saflaştırma

Genel olarak bu yöntem gaz fazı oksidasyonu, sıvı faz oksidasyonu ve elektrokimyasal oksidasyon olarak sınıflandırılabilir.

Gaz fazı oksidasyonu

Gaz fazı oksidasyonu saflaştırmasında, karbonlu safsızlıkların giderilmesi 225°C ile 760°C arasında oksitleyici atmosfer sağlanarak giderilir [133]. Literatürde yaygın bir şekilde oksitleyici olarak kullanılan gazlardan bazıları hava, $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O-HCl}$ karışımı, $\text{Ar-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ karışımı, $\text{O}_2\text{-SF}_6\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ karışımıdır. Bu gazların kullanıldığı bazı çalışmalar ve bu çalışmaların verimi Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Gaz fazı oksidasyonu için kullanılan gazlar

Kullanılan oksitleyici gazlar	Saflaştırma verimi (% ağırlıkça)	Araştırmacılar
Hava	2-35	Ebbesen ve ark. [134], Park ve ark. [135]
$\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O-HCl}$ karışımı	15	Zimmerman ve ark. [136]
$\text{Ar-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ karışımı	30	Chiang ve ark. [137,138]
$\text{O}_2\text{-SF}_6\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ karışımı	25-48	Xu ve ark. [139]

Gaz fazı saflaştırması ilk olarak Ebbesen ve çalışma arkadaşları [134,140] tarafından ÇDKNTler için hava kullanılarak 750°C' de 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Fakat bu işlem sonrasında saf olarak sadece ağırlıkça % 1-2 arası ÇDKNT kalmıştır, bu da esasen iki nedene dayandırılabilir. Nedenlerden biri işlem esnasında değişken havaya maruz kalması diğer neden ise karbon nanotüpler ve safsızlıklar arasındaki oksidasyon seçiciliğidir. Buradan yola çıkarak, sadece hava kullanılarak yapılan oksidasyon ile saflaştırma verimi iki yolla artırılabilir. Birinci yol karbon nanotüplerin dengeli şekilde havaya maruz kalarak sentezlenmesi diğer yol ise karbon nanotüpler ve safsızlıklar

arasındaki oksidasyon direncinin artırılması şeklindedir. Bu öneriler ışığında bazı araştırmalar yapılmıştır. Park ve çalışma arkadaşları [135] yaptıkları araştırma da bu çalışmalardan bir tanesidir. Bu çalışma 760°C’ de 40 dakika boyunca kuvars tüpe yerleştirilmiş örneğin döndürülmesiyle karbon nanotüplerin ve safsızlıkların havaya dengeli bir şekilde maruz kalmasını sağlayıp saflaştırma veriminin ağırlıkça % 35’ e ulaşması başarılmıştır.

Sıvı faz oksidasyonu

Sıvı faz oksidasyonu, gaz fazı oksidasyonundan farklı olarak asitle muamele ile aynı zamanda metal parçacıkları da uzaklaştırabilmektedir. Sıvı faz oksidasyonu hem amorf yapıları hem de metal parçacıkları uzaklaştırabilmek için uygundur. Ancak saflaştırma işlemi sonrası karbon nanotüplerin yüzeyine fonksiyonel grupların eklenmesi ile karbon nanotüplerin yapılarında bir takım deformasyonlar oluşabilir. Bu, yöntemin olumsuz bir özelliğidir [133]. Literatürde karbon nanotüplere sıvı faz oksidasyonu uygulanan bazı çalışmalar ve bu çalışmalardan öne çıkan sonuçlar Çizelge 5.3.’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.3. Literatürdeki sıvı faz oksidasyon saflaştırma çalışmalarından bazıları

Araştırmacılar	Çalışma koşulları/öne çıkan sonuçlar
Dujardin ve çalışma arkadaşları [141]	TDKNTleri birkaç dakika derişik HNO ₃ ile ultrasonik banyodan geçirdikten sonra, geri akış soğutmalı sistem altında 4 saat boyunca 120-130°C’ de manyetik karıştırıcıda yapılan deney sonucu ağırlıkça % 30-50 arası verim elde edilmiştir.

Çizelge 5.3.(Devam) Literatürdeki sıvı faz oksidasyon saflaştırma çalışmalarından bazıları

Rinzler ve çalışma arkadaşları [142]	TDKNT'ler, 45 saat boyunca 2,6 M HNO_3 ile geri akışlı soğutma sistemi çapraz akış filtrasyonu da uygulanarak ağırlıkça % 20-30 arası verim elde edilmiştir.
Hu ve çalışma arkadaşları [143]	1 gram TDKNT'lere değişik molar ve değişik sürelerde şu deneyler yapılmıştır: 3 M HNO_3 ve 12 saat, 3 M HNO_3 ve 24 saat, 3 M HNO_3 ve 48 saat, 7 M HNO_3 ve 6 saat, 7 M HNO_3 ve 12 saat, 16 M HNO_3 ve 6 saat, 16 M HNO_3 ve 12 saat saflaştırma verimi en yüksek olan deneylerin 3 M HNO_3 ve 12 saat ile 7 M HNO_3 ve 6 saat olanlar olduğu gözlemlenmiştir.
Wang ve çalışma arkadaşları [144]	H_2O_2 ve HCl karışımı kullanarak 40-70°C' de ağırlıkça yaklaşık % 50 verim elde edilmiştir.
Li ve çalışma arkadaşları [145]	$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (3:1) karışımının safsızlıklarının giderilmesinde 6 M HNO_3 'den daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. En iyi saflaştırma koşulları altında 2 saat sürede ağırlıkça % 40 verim elde edilmiştir.
Colomer ve çalışma arkadaşları [146]	ÇDKNT'ler 80°C' de geri akış soğutmalı sistemde asitlenmiş KMnO_4 uygulanarak amorf karbonun tamamı uzaklaştırılmıştır.
Zhang ve çalışma arkadaşları [147]	TDKNT'lerin saflaştırılmasında alkali çözeltilerdeki KMnO_4 ' in asidik çözeltilerinden daha oksitleyici olduğu gözlemlenmiştir.

Elektrokimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyon saflaştırma işlemleri önemli miktarda karbon nanotüp kaybı veya karbon nanotüp yapısında deformasyona yol açmalarına rağmen, amorf karbonları, polihedral karbonları ve metal safsızlıkları gidermekte etkili olabilmektedir. Az kusurlu karbon yapılar genellikle elektrokimyasal oksidasyon altında daha düşük korozyon hızı gösterirler. Yani daha az kusurlu karbon nanotüpler, daha kusurlu karbon safsızlıklardan daha yüksek elektrokimyasal direnç göstermelidir. Elektrokimyasal oksidasyon karbon nanotüplerin sırasını bozmadan saflaştırmak için uygun bir yöntemdir [133].

Fang ve çalışma arkadaşları KOH çözeltisindeki TDKNTlerin elektrokimyasal döngüsel voltametrik (CV) oksidasyon davranışını araştırmışlardır. TDKNTlerdeki amorf karbonun giderilmesinde CV oksidasyonu etkili olmuştur. Bu bilgi sp^3/sp^2 karbon oranı XPS analizleri ve TEM gözlemleriyle doğrulanmıştır. Amorf karbonun uzaklaştırılması metal nanoparçacıkların ortaya çıkmasına yol açmıştır böylelikle ardından HCl muamelesi ile metal safsızlıkların uzaklaştırılması kolaylaşmıştır [148].

Fang ve çalışma arkadaşları KOH çözeltisinde yaptıkları saflaştırmada, metal safsızlıkların giderilmesi için ayrıca asit muamelesi yapılması gereklidir bu da saflaştırmayı zorlaştırır. Eğer asidik bir çözelti seçilirse bir daha asitle muameleye gerek kalmayacağından saflaştırma işlemi daha basit bir hal alır. Ye ve çalışma arkadaşları bu konuyu araştırdılar. Elektrokimyasal oksidasyonla ÇDKNT'lerin uçlarının açılması ve saflaştırılması oda sıcaklığında % 57'lik H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Asit çözeltisinde elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonrasında elde edilen kütle spektroskopisi sonuçlarında nikelin % 98,8'nin ortadan kaldırıldığı gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon nötral veya bazik çözeltilerde kullanıldığında karbon nanotüplerin uçlarında önemli bir açılma göstermediğini bildirmişlerdir. Güçlü ya da orta dereceli asitler kullanıldığında (% 5 H_2SO_4 , % 5 HNO_3 veya % 25 HNO_3 + % 25 H_2SO_4 , % 5 H_3PO_4 ve

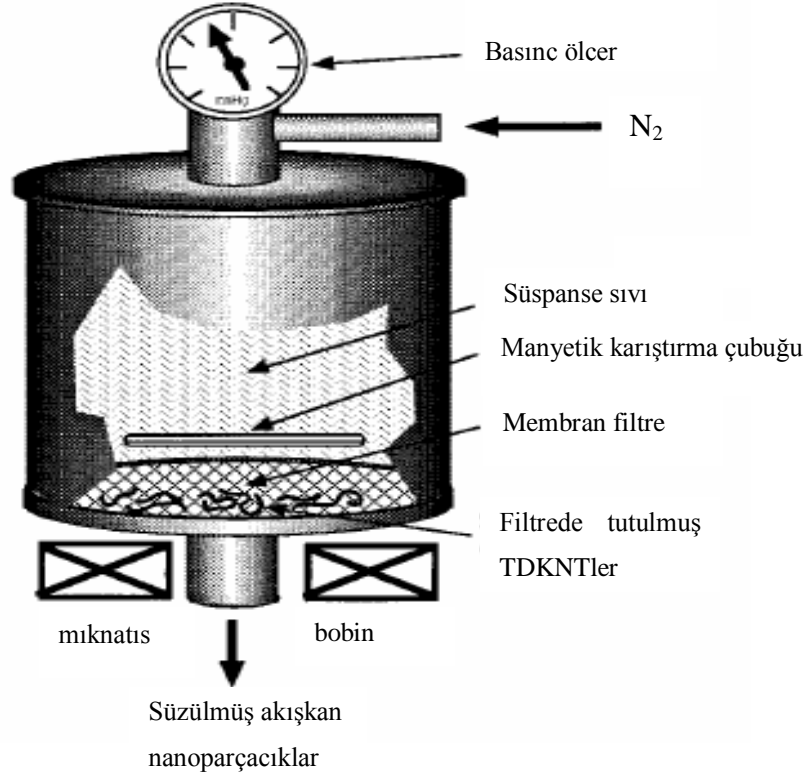
% 5 CH_3COOH) sadece amorf karbonun uzaklaşmayıp metal katalizörü de çözebildiği gözlemlenmiştir [149].

5.2. Fiziksel Metod İle Saflaştırma

Kimyasal saflaştırmada karbon nanotüplerin daima yapılarının bozulması veya doğal yüzey özelliklerinin bozulması büyük bir sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle karbon nanotüplerin doğal fiziksel ve kimyasal özelliklerini aydınlatabilmek için kimyasal oksidasyon dışında saflaştırma yöntemleri de gereklidir.

5.2.1. Filtrasyon

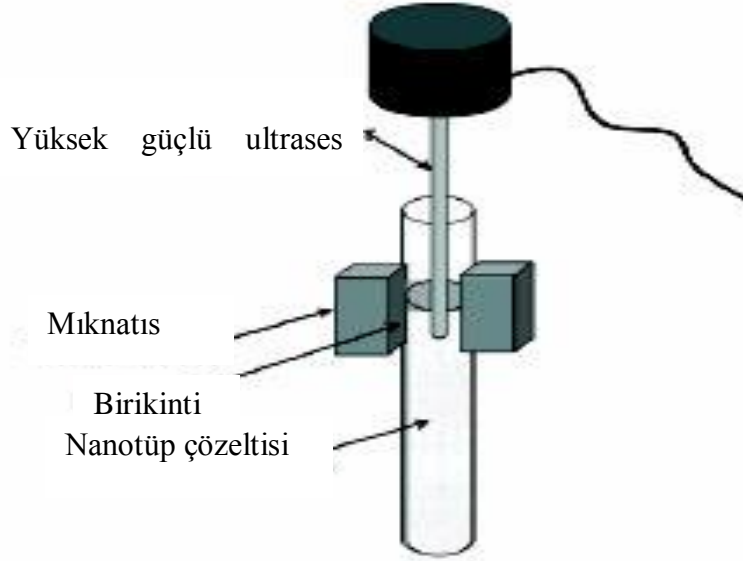
Filtrasyon yöntemi boyuta veya parçacıklara göre yapılan ayırmadır. TDKNTler ve az miktarda karbon nanoparçacıklar filtrede tutulur. Metal katalizörler, fullerenler ve karbon nanopartiküller filtreden geçirilir [151]. Poliaromatik karbonlar ya da fullerenler CS_2 ve toluen gibi bazı organik çözücülerde çözülebilir ve böylelikle safsızlıklar kolaylıkla filtreden organik çözücüler yardımıyla geçebilir. Gerek karbon nanotüplerin gerekse büyük partiküllerin birikip sıklıkla filtreyi tıkaması sonucu filtrasyon yavaşlar ve verimsizleşir. Bu durumda bu prosesin bir sorunudur. Bu sorunun giderilmesi, stabil karbon nanotüp süspansiyonu oluşturmak için yüzey aktif madde kullanılması ve ultrasonikasyon yapılmasıyla gerçekleştirilebilir [133]. Şekil 5.1.'de bir filtrasyonda kullanılan cihaz gösterilmektedir.



Şekil 5.1.Filtrasyon cihazı [152]

5.2.2. Manyetik saflaştırma

Bu yöntemle ferromanyetik katalizör partiküllerin mekanik bir şekilde ayrılmasına dayanır. TDKNTlerin süspansiyonlarında özellikle ZrO_2 ya da $CaCO_3$ gibi inorganik nanopartiküller karışabilir ferromanyetik parçacıklar ultrasonik banyo ile ayrıştırılır. Sonra manyetik kutuplarda parçacıklar tutulur. Daha sonradan kimyasal muameleden geçirilerek yüksek saflıkta TDKNTler elde edilir [150]. Manyetik saflaştırma cihazı Şekil 5.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Manyetik saflaştırma cihazı [150]

Bu proses büyük ekipman gerektirmez ve laboratuvar ölçekli manyetik safsızlıklar içermeyen TDKNT'lerin üretimini sağlar [151].

5.2.3. Santrifüjleme

Santrifüjleme ile saflaştırma tekniğinin mantığı tüp içindeki çözeltide bulunan partiküllerin ağırlıklarından dolayı farklı hızlarda yerleşmesi şeklindedir. Aynı zamanda santrifüj ile ayırma ile nanotüp, amorf karbon ve karbon nanoparçacıkların farklı stabilitelerine bağlı olarak çözeltiden amorf karbon ve karbon nanoparçacıklar ayrıştırılabilir. Düşük hızda gerçekleşen santrifüj ile amorf karbon, TDKNT ve karbon nanopartiküller çökeltiden etkili bir şekilde ayrılmaktadır. Yüksek hızda gerçekleşen santrifüj çalışmalarında karbon nanoparçacıkların çökmesi ve TDKNT'lerin ayrılması gerçekleştirilir. Bu yöntemin handikapı ise karbon nanotüplerin yüzeylerine fonksiyonel gruplar getirmek, nitrik asitle muamele gerektirir [133].

5.2.4 Fonksiyonel grupların eklenmesi

Karbon nanotüplerin yüzeylerine fonksiyonel gruplar eklenmesi ile karbon nanotüplerin çözünmesini sağlayan bir saflaştırma işlemidir. Bu çözünebilir karbon nanotüplerin filtrasyon ve kromatografi gibi diğer tekniklerle uygulanmasına olanak sağlar [133]. Çünkü metal gibi çözünmeyen safsızlıkların filtrasyonla ayrılması kolaydır [153,154]. Başka bir fonksiyonelleştirme tekniğinde ise karbon nanotüplerin yapısı olduğu gibi bırakılır ve boyut ayırmalı kromatograf için çözünür hale getirilir [155].

Fonksiyonlaştırılmamış ancak saflaştırılmış karbon nanotüplerin ısıtma işlemi ve diğer tekniklerle geri kazanımı mümkündür. Bu teknik karbon nanotüplerin elektronik yüzey yapısını koruyabilmektedir. Bununla birlikte yüksek miktarlarda safsızlık içeren veya demet halindeki karbon nanotüplerin saflaştırma verimi yüksek değildir [133].

5.2.5. Yüksek sıcaklık tavlama

Karbon nanotüplerin biyomalzeme gibi bazı uygulamalarında metal parçacıkların tamamen uzaklaştırılması oldukça önemlidir. Fakat metal partiküllerin çoğu, karbon tabakalar tarafından sarıldığından dolayı bunların asitle muamele yapılarak uzaklaştırılması çok zordur. Gerek inert atmosferde gerekse vakum altında yüksek sıcaklıklarda (1400°C) karbonun ve metallerin fiziksel özellikleri farklıdır. Grafitin 3000°C’de bile bozunmadan kalabildiği iyi bilinmekte iken, bu sıcaklık metallerin buharlaşma sıcaklığından daha yüksektir. Bu sayede metallerin uzaklaştırılması için etkili bir yöntemdir [133].

5.2.6. Ultrasonik banyo

Bu teknikte parçacıklar ultrasonik titreşimlere bağlı olarak ayrılır. Farklı nanopartiküllerden oluşan yığın titreşime maruz kalıp birbirlerinden daha ayırık olurlar.

Parçacıkların ayrılması, kullanılan yüzey aktif maddeye, çözücüye ve reaktiflere oldukça bağlıdır [151].

5.2.7. Kromatografi

Bu teknik genel olarak kısa ve küçük çap dağılımındaki az miktardaki TDKNTleri ayırmada kullanılır. TDKNT'ler içinde gözenekli bir malzeme bulunduran kolon içinden geçirilir. Gözenek sayısı ise nanotüplerin boyuna bağlı olarak değişmektedir. Bu teknikte kolon olarak GPC (jel-permeasyon kromatografisi) ve HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatografisi) kullanılır [151].

5.2.8. Süper kritik akışkan ekstraksiyonu

Süper kritik akışkan karbondioksit ($Sc-CO_2$) hem gaz hem sıvı özelliklerine sahiptir, bu sayede hem gaz gibi küçük gözeneklerden geçebilirken hem de sıvı gibi organik maddeleri çözebilir. Buradan yola çıkan Wang ve çalışma arkadaşları TDKNT'leri $Sc-CO_2$ 'i çözelti olarak kullanarak metal safsızlıkları gidermek için iki adımlı bir yöntem geliştirdiler. İlk etapta etilendiamin tetraasetik asit kullanarak gerçekleştirilen elektroliz ile bir ön arıtma uygulanır. İkinci etapta $Sc-CO_2$ ekstraksiyonu ile metal parçacıklar ortamdan uzaklaştırılır. EDS sonuçlarına göre bu iki etaplı ekstraksiyon sonrası demir safsızlıkların % 98' in üzerinde giderildiği gözlemlenmiştir [156].

5.2.9. Mekanik

Thien-Nga ve çalışma arkadaşları ferromanyetik partikülleri uzaklaştırmak için mekanik bir saflaştırma işlemi geliştirdiler. Prensipte olarak bilardo oyununa benzemektedir. Burada katalizörlerle küçük inorganik parçacıklar arasındaki elastik darbe enerjisi metal parçacıkları çıkarmak için kullanılır ve bunlar güçlü bir mıknatıs yardımıyla toplanır. TDKNT'ler ilk önce çeşitli çözücülerde çözülmüştür. Sonra zirkonyum oksit, kalsiyum

karbonat gibi çözünmeyen nanopartiküller ortama eklenmiştir. Bulamaca 24 saat boyunca ultrasonikasyon uygulanmıştır. Bu teknikle manyetik safsızlıklar içermeyen laboratuvar ölçekli TDKNT'ler üretilmesini sağlanmaktadır [157].

5.3. Çok Adımlı Saflaştırma Yöntemleri

Daha yüksek verimde daha yüksek saflıkta karbon nanotüpler elde etmek için karbon nanotüplerin içerdiği safsızlıkların çeşidine göre çeşitli saflaştırma metodları bir arada kullanılabilir [133].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada karbon nanotüpün üretiminde CVD yöntemi uygulanmıştır. Deneyler beş aşamada yapılmıştır. İlk aşamada sistemde kullanılacak akışkan yatağa ait hidrodinamik parametreler hesaplanmıştır. İkinci adımda çalışmalarda kullanılacak katalizör belirlenmiş ve sentezlenmiştir. Ardından karbon nanotüp üretmek için en uygun CVD parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda en uygun demir içeriğine sahip katalizör, en uygun reaksiyon süresi ve sıcaklığı, en uygun gaz bileşenlerinin bulunması hem aseteilenle hem de sentez gazıyla çeşitli deneylerle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sentezlenen karbon nanotüpleri gerek amorf yapıdaki karbonlu yapılardan gerekse katalizörden uzaklaştırmak için saflaştırma işlemleri yapılmıştır. Son adımda ise saflaştırma işlemlerinden elde edilen karbon nanotüplerin karakterizasyon deneyleri yapılmıştır.

6.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

6.1.1. Kullanılan kimyasallar

CVD sisteminde kullanılan yüksek saflıktaki gazlar Oksan firmasından çelik tüplerde temin edilmiştir. Katalizör hazırlamada ise demir kaynağı olarak $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ kullanılmıştır. Destek malzemesi olarak ise silika kullanılmıştır. Üretilen karbon nanotüpleri saflaştırmak için hidrojen peroksit ve 3 molarlık HCl kullanılmıştır. Üretilen karbon nanotüpleri, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (RTEM) cihazında yapılan karakterizasyon işlemlerine hazırlamak için etanol kullanılmıştır.

6.1.2. Kullanılan cihazlar

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) sisteminde Protherm Marka ASP 11/100/500 model dikey tasarımlı split fırın kullanılmıştır. Split fırın Resim 6.1.'de gösterilmektedir.



Resim 6.1. Dikey tasarımlı, split fırın

Her bir gaz (asetilen, hidrojen, karbon dioksit, karbon monoksit) için dijital, kontrollü, göstergeli Cole-Parmer marka her biri için ayrı ayrı kalibre edilmiş akış hız aralığı 5-500 mL/dak olan kütle akış ölçerler kullanılmıştır. Akışkan yatak çalışmalarında azot için kullanılan aynı marka akış ölçerin hız aralığı ise 0-100 L/dk idi. Akış ölçerden çıkan gazlar karıştırma odasından geçirildikten sonra fırına verilmiştir. Dört vanalı girişe sahip karıştırma odası Resim 6.2.'de gösterilmektedir.



Resim 6.2. Karıştırma odası

Analizi yapılacak karbon nanotüpler etanol çözeltisi içinde ultrasonik banyoda disperse edilmiştir. Karbon nanotüpleri gerek saflaştırmak için gerekse karakterizasyona hazırlamak için kullandığımız ultrasonik banyo Resim 6.3.'de gösterilmiştir.



Resim 6.3. Ultrasonik banyo

Tüm bu işlemlerden sonra elde edilen karbon nanotüplerin karakterizasyonu ODTÜ merkez laboratuvarlarındaki JEOL marka JEM 2100F model yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

6.2. Deneysel Yöntem

6.2.1. Akışkan yatağın hidrodinamik hesaplamaları

Bu tez çalışmasının en önemli amaçlarından biri karbon nanotüpün kütlege üretimini gerçekleştirebilmektir. Bu yüzden, akış yatağın hidrodinamik hesaplamaları oldukça önem kazanmıştır. Tezin dördüncü bölümünde akışkan yatak ve sabit yataklı sistemler detaylı bir şekilde irdelenmiştir.

Akışkan yatağın hidrodinamik hesaplamaları yapılırken akışkan yatak deneylerinde kullanılacak olan katalizörün partikül çapı (100 mikron) baz alınarak 700°C’ de gerekli olan minimum akışkanlaştırma hızı bulunmuştur. Çeşitli sıcaklıklar için bu hesaplamalar tekrarlanıp her bir sıcaklık için minimum akışkanlaştırma hızları bulunmuştur.

Akışkan yatakta kullanılacak yatak malzemesinin (döküm kumu) bazı fiziksel özellikleri belirlenmiştir.

Yığın yoğunluğu $\rho_{y\ddot{u}m}=1488 \text{ kg/m}^3$

Partikül yoğunluğu $\rho_p=2235 \text{ kg/m}^3$

Partikül çapı $d_p \approx 0,1 \text{ mm}$

Boşluk oranı $\varepsilon=\varepsilon_{mf}=0,334$

Reaktöre giren gazın hesaplamalarda kullanılacak fiziksel özellikleri havanın sıcaklığı 700°C için aşağıda verilmiştir.

Yoğunluğu $\rho_g=0,3274 \text{ kg/m}^3$

Viskozite $\mu_g=4,095 \times 10^{-5} \text{ kg/m.s}$

Akışkan yatak için hidrodinamik hesaplamalar, Archimedes sayısının(Ar), Wen ve Yu korelasyonu ile bulunmasıyla başlamıştır.

$Ar = 4,281$ olarak hesaplanmıştır.

Archimedes sayısı kullanılarak minumum akışkanlaşma hızı (U_{mf}) hesaplanmıştır.

$U_{mf} = 0,00343 \text{ m/s}$ olarak hesaplanmıştır.

Minumum akışkanlaşma hızının iki katı olan akışkan yatakta boş kolon hızı da(U_o) 0,00686 m/s olarak hesaplanmıştır.

Tasarladığımız akışkan yatağın kolon çapı 0,05 metre olarak alınmıştır. Yatak kesit alanı ise böylelikle $0,001963 \text{ m}^2$ olarak hesaplanmıştır. Görüntü oranının $\frac{1}{2}$ olmasına karar verilmiştir. Böylelikle akışkanlaşmış malzeme yüksekliği (H) değeri 0,025 metre olarak bulunmuştur. Kesit alanı ve akışkanlaşmış malzeme yüksekliğinden yola çıkarak yatak hacmi (V_C) $4,9075 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ olarak bulunmuştur.

Yatak malzemesi ağırlığı (W) 0,073kg olarak hesaplanmıştır. Minimum akışkanlaşma yüksekliği (L_{mf}) 0,025 metre, maksimum yatak yüksekliği ise 0,0253 metre olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak 700°C çalışma şartları için yataktaki basınç kaybı (ΔP_{yatak}), 0,365 kPa, terminal hız (v_t) 0,271 m/s ve akışkanlaşmayı sağlamak için gerekli olan minimum hacimsel akış hızı (Q) 0,81 L/dk olarak hesaplanmıştır.

700°C için yapılan bu hesaplamaları, aynı şartlarda 600-1000°C sıcaklık aralığındaki hava için tekrarlanıp, minimum terminal hız ve hacimsel akış hızı değerleri Çizelge 6.1.'de gösterilmiştir. Bu bölümde yapılan hesaplamalar EK-1'de sunulmuştur.

Çizelge 6.1.Tasarlanan akışkan yatağın çeşitli sıcaklıklardaki terminal ve hacimsel akış hızları

Sıcaklık, °C	Terminal hız, m/s	Hacimsel akış hızı, L/dk
600	0,287	0,85
650	0,279	0,83
700	0,271	0,81
750	0,264	0,79
800	0,257	0,77
850	0,250	0,75
900	0,244	0,74
950	0,239	0,72
1000	0,233	0,71

6.2.2. Katalizörün seçimi ve hazırlanması

Literatür incelendiği zaman karbon nanotüp üretiminde katalizörlerin sentezlenmesi ve geliştirilmesiyle ilgili birçok çalışma göze çarpmaktadır. Bu gözlem dikkate alınarak yeni bir katalizör üretmek için çalışma yapmaktansa, literatürde bizim çalışma planımıza en uygun katalizörün belirlenmesine yönelik incelemeler yapılmıştır. İncelemeler sonucunda yapılacak deneylerde karbon nanotüp sentezinde kullanılmak amacıyla yaygın bir şekilde kullanılan Fe/silika katalizörünün kullanılmasına karar verilmiştir. Seçilen bu katalizörün üretim yöntemi olarak ise emdirme yöntemiyle sentezlenmesine karar verilmiştir.

İlk önce % 1,47 demir içeriğine sahip Fe/silika katalizörü hazırlanmıştır. Bu kapsamda 0,25 gram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ 1,5 ml su içerisinde çözülmüştür. Daha sonra bu çözeltinin üzerine destek malzemesi olan 600 mikron çapındaki silika eklenmiştir ve bir saat boyunca bekletilmiştir. Bekleme işlemi tamamlandıktan sonra etüvde 85°C sıcaklıkta karışımın suyu uçurulmuştur. Etüvden çıkarılan silika partiküllerine tekrar 0,25 gram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ eklenip, 2 ml su içerisinde çözündürülmüştür ve bir saat bekletilmiştir. Bu işlemten sonra 85°C sıcaklıktaki etüvde çözeltinin suyu tekrardan uçurulmuştur.

Tüm bu işlemler sonunda alınan silika partikülleri 750°C sıcaklıktaki fırında üç saat bekletilerek, katalizör hazırlama işlemi tamamlanmıştır. Üretilen Fe/Silika katalizörü Resim 6.4’de gösterilmiştir.

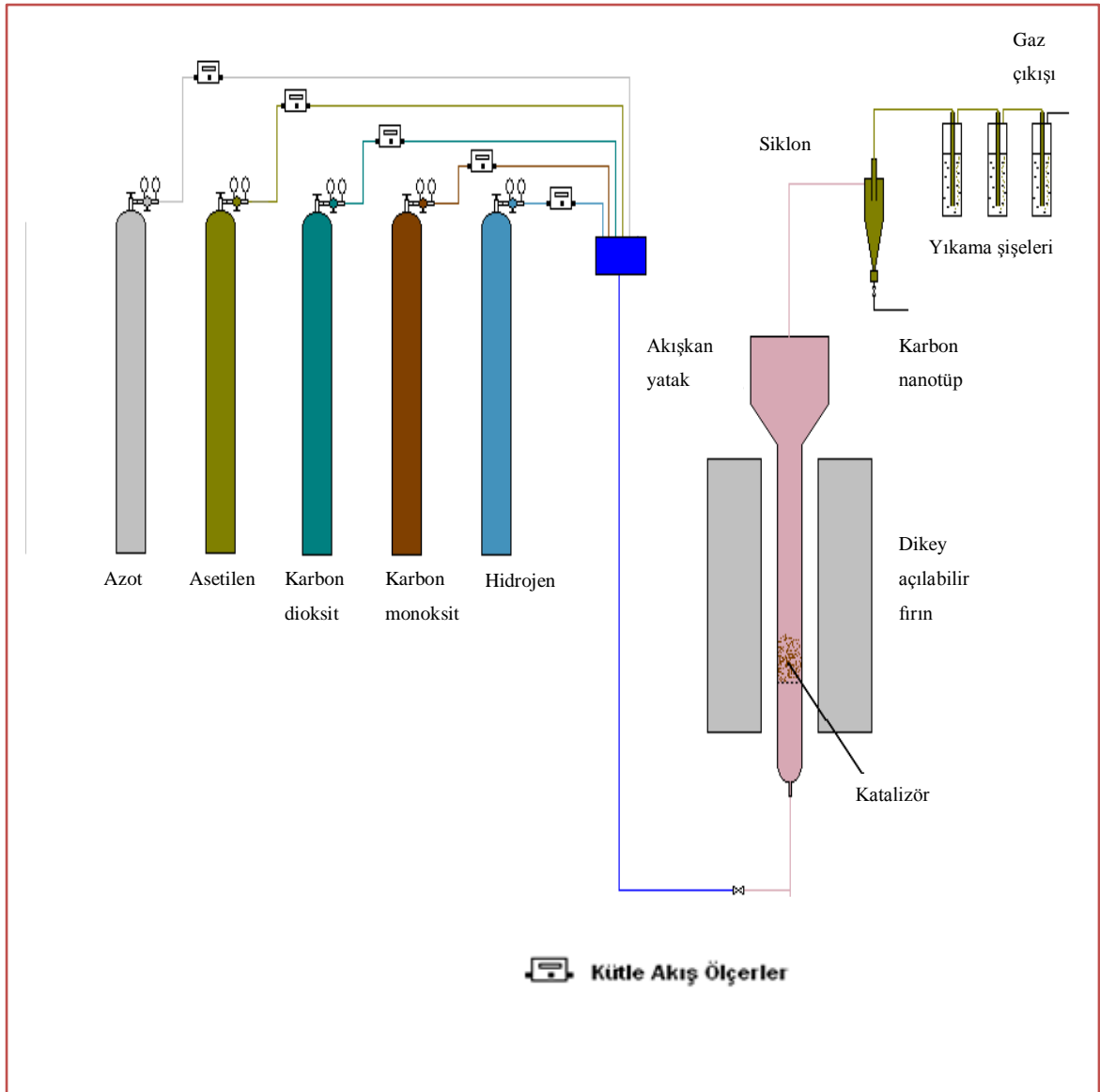
Üretilen katalizörlerin karakterizasyonu XRF cihazıyla yaptırılmıştır. Ve elde edilen sonuçların teorik hesaplamalarımızla örtüştüğü gözlemlenmiştir.



Resim 6.4 Karbon nanotüp üretiminde kullanılan Fe/silika katalizörü

6.2.3. CVD yöntemiyle karbon nanotüp üretim deneyleri

Karbon nanotüp sentez deneyleri boyunca kullanılan CVD deney düzeneği, reaktant gazlardan, bu gaz tüplerinin ucuna bağlanmış gaz hızını ayarlamak için kullanılan akış ölçerlerden, reaktöre girmeden önce gazların karıştığı karıştırma odasından, dikey tasarımı, split fırın içine yerleştirilmiş 1 metre uzunluğunda 50 mm çapında kuvars reaktörden, akışkan yatağın devamında sırasıyla bulunan siklon ve yıkama şişelerinden meydana gelmektedir. CVD sisteminin şematik görünümü ise Şekil 6.1’de gösterilmektedir. Sistemin fotoğrafı ise Resim 6.5.’de gösterilmektedir.



Şekil 6.1 CVD sisteminin şematik görünümü



Resim 6.5. CVD düzeneğinin genel görünüşü

CVD ile karbon nanotüp üretim deneylerinin hepsinde ilk önce 75 gram Fe/silika katalizörü reaktörün içine konulup, fırın içine yerleştirilmiştir. Reaktör yerleştirildikten sonra kaya yünü ile izolasyon sağlanmıştır. Tüm bağlantı elemanları kontrol edildikten sonra, oda sıcaklığındaki sistemin içinden yaklaşık 20 dakika boyunca 500 ml/dk hızla azot gazı geçirilerek sistem temizletilmiştir. Temizleme işleminden sonra fırın açılıp ısıtma başlatılmıştır. Bu esnada da azot gazı vermeye devam edilmiştir. Isıtma işlemi reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenen sıcaklıktan yaklaşık 150-200°C daha düşük bir sıcaklık değerine kadar devam ettirildikten sonra, bu sıcaklık 10-15 dakika boyunca sabit tutulup bir yandan da belirlenen gaz hızları ve gaz kompozisyonları fırına

beslenmeye başlatılmıştır. Ve ısıtma işlemi planlanan reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmaya devam edilmiştir. Bu sıcaklıkta önceden planlanan reaksiyon süresi kadar beklenilmiştir. Reaksiyon süresi dolunca reaktant gazların sisteme beslemesi durdurulmuştur. Azot gazı yeniden 500 ml/dk hızla sisteme verilerek hem sistemin soğumasının hızlandırması hem de sistem içinde kalan gazların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Reaktör sıcaklığı oda sıcaklığına düşünceye kadar azot gazı beslemeye devam edilmiştir. Ardından reaktör içinde katalizör üzerinde oluşmuş olan karbon nanotüpler katalizörlerle birlikte alınarak saflaştırma işlemlerine götürülmek üzere toplanmıştır. Akışkan yatak kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde bunların yanı sıra siklondan da karbon nanotüp toplanması başarılabilmektedir.

Yapılan tüm CVD deneylerinde bu deney yöntemi aynı şekilde uygulanmıştır. İlerleyen başlıklar altında gösterilen deney reçetelerine bağlı olarak sıcaklıklar 400°C ile 900°C arasında, reaksiyon süresi 30 ile 360 dakika arasında, gaz hızı sabit ve akışkan yatak şartlarına uygun olacak şekilde ve çeşitli gaz kompozisyonlarına bağlı olarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

6.2.4. Asetilen kullanılarak gerçekleştirilen karbon nanotüp üretim deneyleri

Bu deneylerde hidrojenin üretilen karbon nanotüp miktarına etkisi, katalizör içerisindeki optimum demir miktarının belirlenmesi ile ilgili çalışmalar öncelikle sabit yatak koşullarında gerçekleştirilmiştir. Sabit yatak çalışmalarının sonucundan elde edilen veriler ışığında akışkan yatak çalışmalarına başlanmıştır. Bu kapsamda en uygun reaksiyon süresi parametreleri saptanmaya çalışılmıştır.

Hidrojenin üretilen karbon nanotüp verimine etkisi

Hidrojen varlığının karbon nanotüp üretim miktarı üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla biri hidrojenli biri hidrojeniz olmak üzere iki deney yapılmıştır. Bu deneyler

sabit yatak koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin ilkinde hidrojenin kullanılmadığı, katalizör olarak 75 gram % 1,47 kullanılan, 700°C’de, 90 dakika süren karbon kaynağı olarak 15 ml/dk C₂H₂, taşıyıcı gaz olarak ise 500 ml/dk N₂ kullanılan deney yapılmıştır. İkinci deney ise tamamen aynı şartlarda gerçekleştirilip tek fark olarak sisteme 35 ml/dk H₂ ilave edilmiştir. Ve yapılan saflaştırma işlemlerinin ardından elde edilen karbon nanotüp miktarları karşılaştırılmıştır.

Katalizördeki demir miktarının üretilen karbon nanotüp verimine etkisi

Katalizördeki en uygun demir miktarını belirlemeye yönelik yapılan çalışmalar, sabit yatak kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda literatürdeki yapılan çalışmalarda göz önüne alınarak dört farklı demir miktarı içeriğine sahip olan katalizörler sentezlenmiştir. Söz konusu katalizörlerin tamamı daha önceki başlıklarada yer alan üretim metoduna sadık kalınarak üretilmiştir. Üretilen bu katalizörler ve içerdikleri demir miktarları Çizelge 6.2.’de verilmiştir. Katalizör içerisindeki optimum demir miktarını saptayabilmek için farklı demir içeriğine sahip olan bu katalizör aynı şartlarda sırayla karbon nanotüp üretmek için kullanılmıştır.

Çizelge 6.2. Kullanılan katalizör çeşitleri

Katalizörler	İçindeki demir içeriği	Silika çapları
Katalizör 1	% 1,47	600 mikrometre
Katalizör 2	% 3,2	600 mikrometre

Çizelge 6.2.(Devam) Kullanılan katalizör çeşitleri

Katalizör 3	% 5,2	600 mikrometre
Katalizör 4	% 6,5	600 mikrometre

Deney planı ise şu kelide oluşturulmuştur. Deney sıcaklığı ve süresi sırasıyla 700°C ve 90 dakika olarak belirlenmiştir. Her bir deneyde 75 gram katalizör kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak 15 ml/dk C₂H₂, taşıyıcı gaz olarak ise 500 ml/dk N₂+ 35 ml/dk H₂ kullanılmıştır. Elde edilen karbon nanotüpler saflaştırma işlemlerinden geçirildikten sonra elde edilen miktarlar karşılaştırılmıştır.

Asetilen gazı deneylerinde reaksiyon süresinin üretilen karbon nanotüp miktarı üzerine etkisi

Daha önce yapılan tüm CVD çalışmalarımız sabit yatak koşullarında gerçekleştirilmişti. Orada elde edilen başarılı sonuçlardan sonra asıl amacımız olan yığın miktarda karbon nanotüp üretimi için akışkan yatakta çalışmaya karar verilmiştir. Bunu gerçekleştirmenin iki yolu vardır. 1. Akış hızlarını oldukça artırılması gerekiyordu. 2. Akışkanlaşmayı daha düşük akış hızlarında gerçekleştirebilmek için daha düşük boyutlarda katalizör kullanılması. Bu çalışma için daha az gaz sarfiyatı sağlayacağı gerekçesiyle ikinci yol takip edilmiştir. Bu kapsamda daha önceki en uygun demir içeriğine sahip katalizörü belirleme deneylerimizde elde edilen sonuca göre aynı yöntemle silika çapı daha düşük katalizörler sentezlanmıştır. Bu doğrultuda % 5,2 demir içeriğine sahip 100 mikrometre çapında katalizörler sentezlenmiştir. Bu katalizörlere “Katalizör 5” adı verilmiştir. Bu ve bundan sonraki tüm akışkan yatak çalışmalarımızda bu katalizörler kullanılmıştır.

Asetilen deneylerinde sürenin, karbon nanotüp oluşumu üzerine etkisini belirleyebilmek için akışkan yatak kullanılarak yapılan deneyler 30, 60, 90, 180 ve 270 dakika olmak

üzere beş farklı deney süresinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karbon nanotüpler saflaştırılma işlemlerinden geçirildikten sonra çıkan sonuçlar karşılaştırılmıştır.

6.2.5. Sentez gazı kullanılarak gerçekleştirilen karbon nanotüp üretim deneyleri

Bu başlık altındaki deneylerde uygun sentez gaz bileşimi, en uygun reaksiyon sıcaklığı ve süresi parametreleri saptanmaya çalışılmıştır. Bu başlık altında gerçekleştirilen tüm deneyler akışkan yatak şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Sentez gazı bileşiminin karbon nanotüp üretim verimine etkisi

Karbon nanotüp üretimindeki en uygun sentez gaz bileşimini belirlemek amacıyla bu başlık altında birtakım deneyler yapılmıştır. Bu kapsamda reaktant olarak sadece CO, sadece CO₂ ve farklı bileşimlerdeki CO₂-CO gazları denenmiştir. Bu şekilde dört deney yapılması planlanmıştır. Bu deneyler 75 gram Katalizör 5 kullanılarak, 810°C’de ve 30 dakika süreyle yapılmıştır. Yapılan deneylerde kullanılan gazların kompozisyonları ve akış hızları Çizelge 6.3.’de verilmiştir. Bu deneylerden elde edilen ürünler saflaştırma işlemlerinden geçirildikten sonra tartılmıştır ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Çizelge 6.3. Sentez gaz bileşimi belirlemede yapılan deneyler

Deneyler	Kullanılan reaktantlar
Deney 1: CO + H ₂ kullanılan deney	Karbon kaynağı: 300 ml/dk CO Taşıyıcı gaz: 1,8 L/dk N ₂ + 300 ml/dk H ₂
Deney 2: 1:1, CO: CO ₂ karışımı + H ₂ kullanılan deney	Karbon kaynağı: 300 ml/dk CO + 300 ml/dk CO ₂ Taşıyıcı gaz: 1,5 L/dk N ₂ + 300 ml/dk H ₂

Çizelge 6.3.(Devam) Sentez gaz bileşimi belirlemede yapılan deneyler

Deney 3: 6:1, CO: CO ₂ karışımı + H ₂ kullanılan deney	Karbon kaynağı: 300 ml/dk CO + 50 ml/dk CO ₂ Taşıyıcı gaz: 1,5 L/dk N ₂ + 300 ml/dk H ₂
Deney 4: CO ₂ + H ₂ kullanılan deney	Karbon kaynağı: 300 ml/dk CO ₂ Taşıyıcı gaz: 1,8 L/dk N ₂ + 300 ml/dk H ₂

Sentez gazı deneylerinde reaksiyon süresinin üretilen karbon nanotüp miktarı üzerine etkisi

Asetilen gazı kullanılarak yapılan deneylerde uygulanan yöntemle benzer şekilde sentez gazı deneylerinde de en uygun reaksiyon süresinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu deneyler akışkan yatak koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılacak sentez gaz bileşimi olarak bir önceki deneyde bulunan en verimli sonuçları elde eden CO + H₂ karışımının tercih edilmesine karar verilmiştir. 810°C’de 75 gr Katalizör 5 ile, karbon kaynağı olarak 300 ml/dk CO, taşıyıcı gaz olarak 1,8 L/dk N₂ + 300 ml/dk H₂ kullanılmıştır. Optimum sürenin bulunması amacıyla 30, 90, 180, 270 ve 360 dakika süren deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karbon nanotüpler saflaştırma işlemlerinden geçirilerek, elde edilen miktarlar karşılaştırılmıştır.

Sentez gazı deneylerinde reaksiyon sıcaklığının üretilen karbon nanotüp miktarı üzerine etkisi

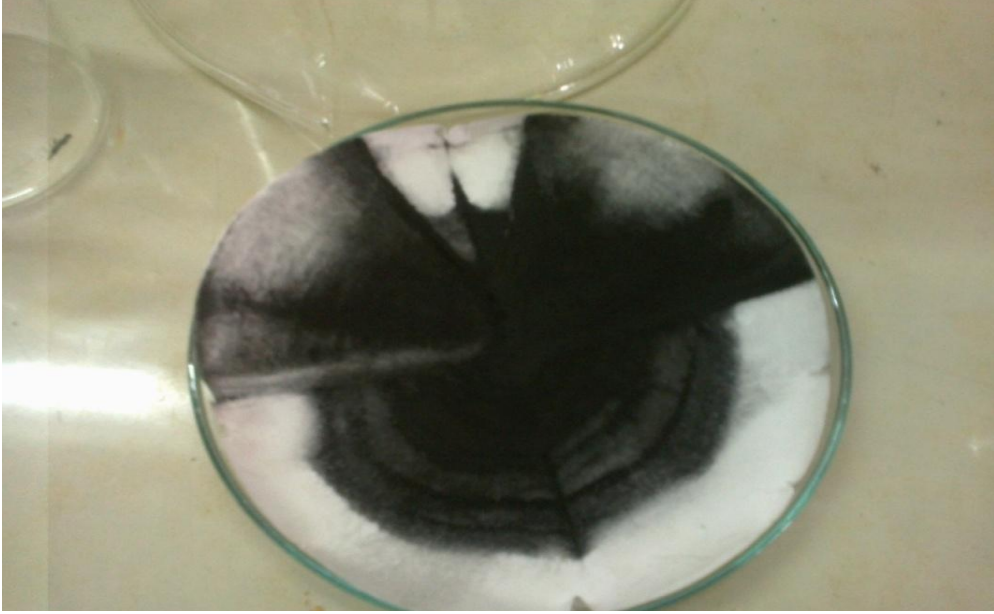
Bu kısımda yapılan deneylerde de sentez gazı kompozisyonu olarak yine bir önceki başlık altında yapılan deneylerde de olduğu gibi sentez gazından en yüksek miktarda üretimin sağlandığı CO + H₂ karışımının olması kararlaştırılmıştır. Bu kapsamda

CO'den karbon nanotüp üretiminde çok daha yüksek sıcaklığa çıkıldığında ya da daha düşük sıcaklığa inildiğinde, “bu durum üretilen karbon nanotüp miktarını nasıl etkiler?” sorusuna cevap bulmak adına deneyler yapılmıştır. Söz konusu deneyler, 75 gr Katalizör 5 ile karbon kaynağı olarak 300 ml/dk CO, taşıyıcı gaz olarak 1,8 L/dk N₂ + 300 ml/dk H₂ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda 700, 800 ve 900°C’de üç deney yapılmıştır. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen miktarlar karşılaştırılmıştır.

6.2.6. Saflaştırma deneyleri

Yapılan çalışmalarımızda saflaştırma işlemlerimin iki ana amacı vardı. Bunlardan biri amorf yapıdaki kristal yapıya sahip olmayan karbonların uzaklaştırılması, diğeri ise katalizörden kaynaklanan metal safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır. Üretilen karbon nanotüplerin saflaştırılması için öncelikle ultrasonik banyo içinde 60°C’de %30’luk 80 ml H₂O₂ ile fiziksel saflaştırma yapılmıştır. Bu şekilde amorf yapının büyük bir kısmı uzaklaştırılmıştır. Daha sonra kalan amorf karbon ve metal parçacıkların uzaklaştırılması için 3 M derişimine sahip HCl ve tekrar H₂O₂ birebir oranında karıştırılarak ikinci oksidasyon işlemi uygulanmıştır.

Ardından filtre kağıdı ile süzölmüştür. Filtre kağıdın üzerinde nanotüpler kalmıştır. Filtre kağıdı etüvde 80°C’de bir gün boyunca bekletilmiştir ve ardından karbon nanotüpler filtre kağıdından toplanmıştır. Filtre kağıdı üzerindeki karbon nanotüpler Resim 6.6.’da gösterilmiştir.



Resim 6.6. Filtre kağıdı üzerindeki karbon nanotüpler

6.2.7. Karbon nanotüp karakterizasyonu

Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen karbon nanotüp etanol çözeltisi içinde dispers edilip karakterizasyona hazır hale getirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları için ODTÜ merkez laboratuvarlarındaki yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde altında yapılan karbon nanotüp üretim deneylerinden elde edilen bulgular irdelenmiştir ve bu bölüm içerisinde yapılan tüm CVD çalışmaları sonuçları ile birlikte verilmiştir.

7.1. Hidrojenin Karbon Nanotüp Üretimi Üzerine Etkisi

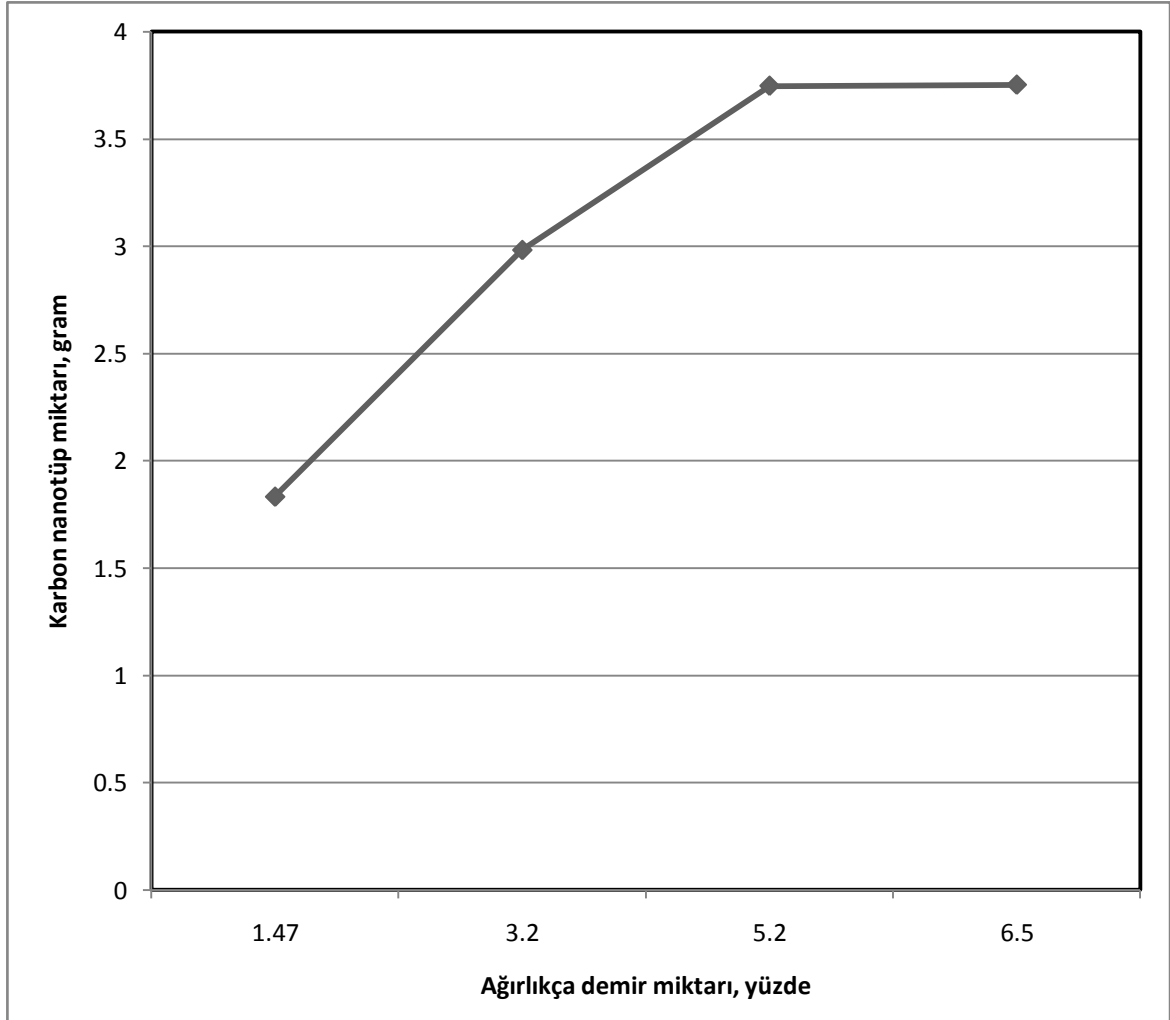
Hidrojenin karbon nanotüp üretimi üzerine etkisini incelemek amacıyla biri hidrojenli biri hidrojensiz ortamda iki deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin ilki hidrojen olmadan, katalizör olarak 75 gram % 1,47 demir içeriğine sahip Katlizör 1 kullanılmıştır. 700°C’de, 90 dakika süren karbon kaynağı olarak 15 ml/dk C₂H₂, taşıyıcı gaz olarak ise 500 ml/dk N₂ kullanılan deney yapılmıştır. İkinci deney ise tamamen aynı şartlarda gerçekleştirilip tek fark olarak sisteme 35 ml/dk H₂ ilave edilmiştir. Saflaştırma işlemlerinden geçirildikten sonra ortamda hidrojen olmadan gerçekleştirilen deneyden elde edilen karbon nanotüp miktarı 1,05 gram iken ikinci deney yani hidrojen ilave edildiğinde elde edilen sonuçlarda bu sayı 1,833 gram olarak bulunmuştur. Oluşan karbon nanotüp miktarında yaklaşık % 75’lik bir artış gözlemlenmiştir.

Elde edilen bu sonuçları literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslandığında elde edilen sonucu destekler nitelikteki sonuçlara ulaşılmıştır. H₂’ in çoğunlukla taşıyıcı gaz yerine reaktif gaz olduğu kabul edilip, hidrojenin metaller için bir katalitik indirgenme ortamı sağladığı ve istenmeyen karbon birikimini azaltarak katalizör yüzeyindeki zehirlenmeyi önlediği ve böylelikle karbon nanotüp üretim miktarını artırdığı bulunmuştur [70, 110-113]. Fakat bu durumun her karbon nanotüp üretimi için aynı etkiyi göstermediğini de yine literatürdeki çalışmalardan görülebilmektedir. Örneğin, Son ve çalışma arkadaşları, düşük çap ve yüksek kristalizasyon açısından en iyi sonuçları hidrojen kullanmadıklarında elde etmişlerdir [115]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ise hidrojenin karbon nanotüp üretimine olumlu bir etkisi olduğunu gösterir şekildedir.

7.2. Katalizördeki Demir Miktarının Üretilen Karbon Nanotüp üretimine Etkisi

Katalizör 1 (%1,47), Katalizör 2 (%3,2), Katalizör 3 (%5,2) ve Katalizör 4 (%6,5) en uygun demir içeriği miktarının belirlenmesi için sabit yataklı deneylerde kullanılmıştır. Bu amaçla katalizör içerisindeki optimum demir miktarını saptayabilmek için literatürdeki bilgilere de dayanarak sentezlenen bu dört farklı demir içeriğine sahip katalizör aynı şartlarda sırayla karbon nanotüp üretmek için kullanılmıştır.

Deney sıcaklığı ve süresi sırasıyla 700°C ve 90 dakika olarak belirlenmiştir. Her bir deneyde 75 gram (Katalizör 1, Katalizör 2, Katalizör 3 ve Katalizör 4) katalizör kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak 15 ml/dk C_2H_2 , taşıyıcı gaz olarak 500 ml/dk N_2 + 35 ml/dk H_2 kullanılmıştır. Daha sonra elde edilen karbon nanotüpler saflaştırma işlemlerinden geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla 1,833 gram, 2,982 gram, 3,747 gram ve 3,752 gram olarak bulunmuştur. Bu deneyin sonuçları Şekil 7.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Katalizördeki Fe miktarı ile tüm saflaştırma işlemlerinden sonra arta kalan karbon nanotüp miktarının grafiği

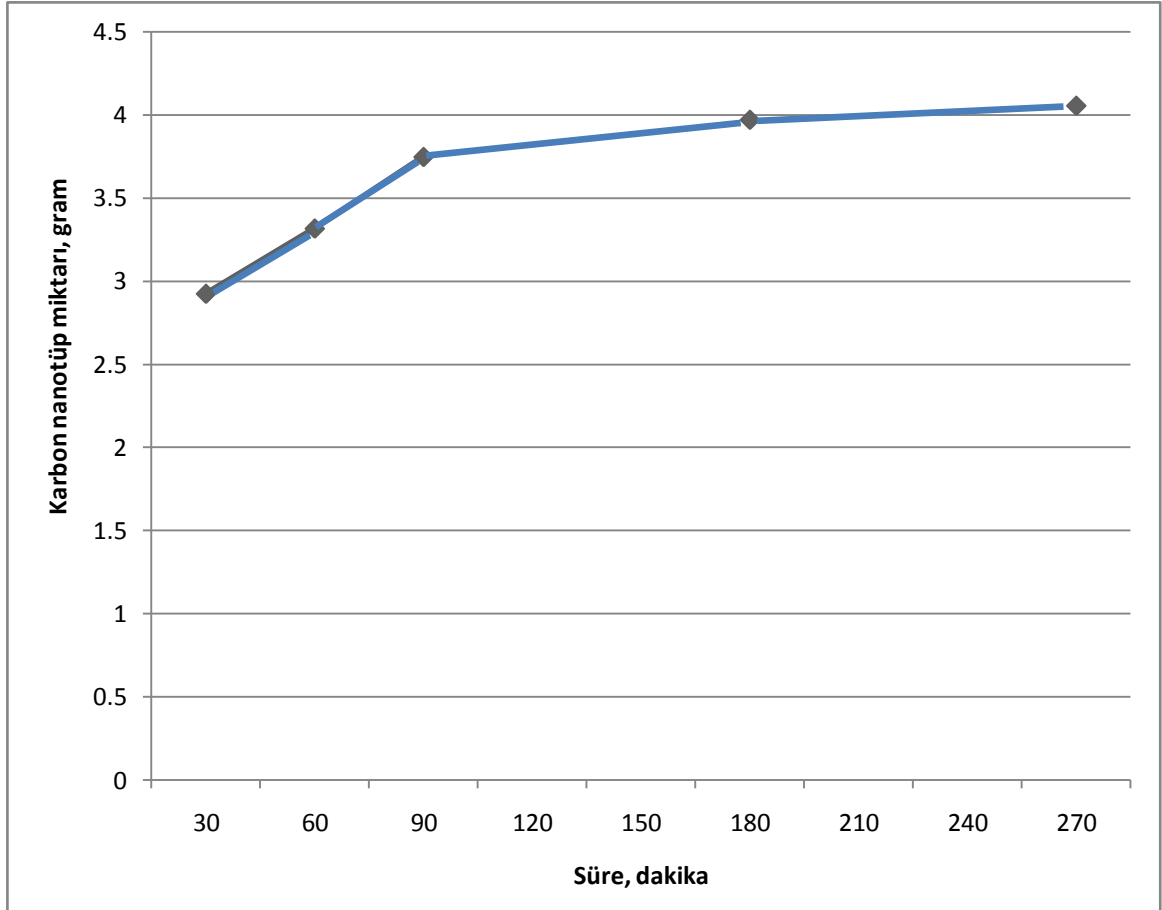
Söz konusu deneylerin sonuçları ele alındığında, demir miktarı ağırlıkça % 5 civarına ulaştıktan sonra artan demir miktarının, oluşan karbon nanotüpün miktarını neredeyse değiştirmedeği gözlemlenmiştir (Şekil 7.1.). Bundan dolayı çok daha yüksek miktarda demir içeren katalizörlerle deney yapılmasına ihtiyaç duyulmamıştır. Ayrıca M.Perez-Cabero ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmalar sonucu katalizördeki demir içeriğinin daha % 5 ve üzerinden daha yüksek olduğu durumlarda demir karbür oluşumunu gözlemlemişlerdir [80]. Bu durum da daha yüksek demir içerikli katalizörle çalışma yapılmamasının bir başka sebebidir. Yapılan sabit yatak deneylerinde Katalizör

3'ün karbon nanotüp üretimi adına diğer üç katalizöre nazaran en uygun demir içeriğine sahip katalizör olduğu gözlemlenmiştir.

Bu gözlemden yola çıkarak akışkan yatak deneylerinde de aynı demir içeriğine sahip katalizörün kullanılmasına karar verilmiştir. Akışkanlaşma şartlarını daha az gaz tüketerek sağlayabilmek amacıyla destek malzemesi olarak kullanılan silikaların daha küçük çapta olanları kullanılmıştır. Böylelikle akışkan yatakta karbon nanotüp üretimi için kullanılacak katalizörün destek malzemesini 100 mikrometre çapındaki silikalar oluştururken, içerdiği demir miktarı ise Katalizör 3 (% 5,2) ile aynı olarak belirlenmiştir. Yeni üretilen bu katalizöre de Katalizör 5 (% 5,2) adı verilmiştir. Tüm akışkan yatak çalışmalarımızda bu katalizör kullanılmıştır.

7.3. Asetilen Kullanılarak Karbon Nanotüp Üretiminde Reaksiyon Süresinin Etkisi

Asetilen kullanılarak karbon nanotüp üretiminde reaksiyon süresinin, karbon nanotüp oluşumu üzerine etkisini belirleyebilmek için akışkan yatak kullanılarak yapılan deneyler 30, 60, 90, 180 ve 270 dakika olmak üzere beş farklı deney süresinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda deney sıcaklığı ve reaksiyon süresi sırasıyla 700°C ve 90 dakika olarak belirlenmiştir. 75 gram Katalizör 5 kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak 90 ml/dk C_2H_2 , taşıyıcı gaz olarak ise 3L/dk N_2 +300 ml/dk H_2 kullanılmıştır. Şekil 7.2.'deki grafik deney süreleri ile saflaştırma işlemlerinden geçirildikten sonra elde edilen karbon nanotüplerin miktarları arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 7.2. Deney süresi ile asetilenle üretilmiş tüm saflaştırma işlemlerinden sonra arta kalan karbon nanotüp miktarının grafiği

Şekil 7.2.'deki grafik incelendiği zaman, reaksiyon süresi 90 dakikaya ulaşınca kadar deney süresinin artması ile oluşan karbon nanotüp miktarında gözle görülür bir artış olmasına rağmen, 90 dakikanın ardından karbon nanotüp miktarındaki artış hızının oldukça yavaşladığı gözlenmiştir. Buradan yola çıkarak deney süresinin 90 dakikayı geçmemesine karar verilmiştir. Bu durumun nedenin katalizör yapısının zehirlenmesi, kirlenmesi ve sinterleşmesi gibi katalizör yapısını etkileyen mekanizmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde benzer durumlarda bu olayın nedeni olarak bu mekanizmalara gönderme yapılmıştır [75]. Çünkü bu mekanizmaların kaynağının yüksek sıcaklıklar ve/veya uzun reaksiyon sürelerinden kaynaklandığı bilinmektedir.

Yüksek sıcaklıklar/uzun reaksiyon süreleri bazen katalizör yüzeyinde faz değişimine ve yüzey alanlarının azalmasına sebep olurlar, aktif bölgelerdeki etkisinden dolayı da reaksiyon hızı düşer [75].

7.4. Sentez Gazı Bileşiminin Karbon Nanotüp Üretim Verimine Etkisi

Sentez gazı bileşiminin karbon nanotüp üretimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, bazı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde karbon kaynağı olarak CO ve/veya CO₂ bileşimleri kullanılmıştır. Bu kısımda yürütülen çalışmalarda 75 gram Katalizör 5' in içeriği kullanılarak 810°C sıcaklıkta ve 30 dakika süreyle karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilmiştir. Söz konusu bu deneylerin tümü H₂ varlığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde kullanılan gazların bileşimleri, akış hızları ve elde edilen karbon nanotüp miktarları Çizelge 7.1.'de verilmiştir. Bu deneylerden elde edilen ürünlerin miktarları saflaştırma işlemlerinden geçirildikten sonra belirlenmiştir. Bu sonuçlar Şekil 7.3' de verilmiştir.

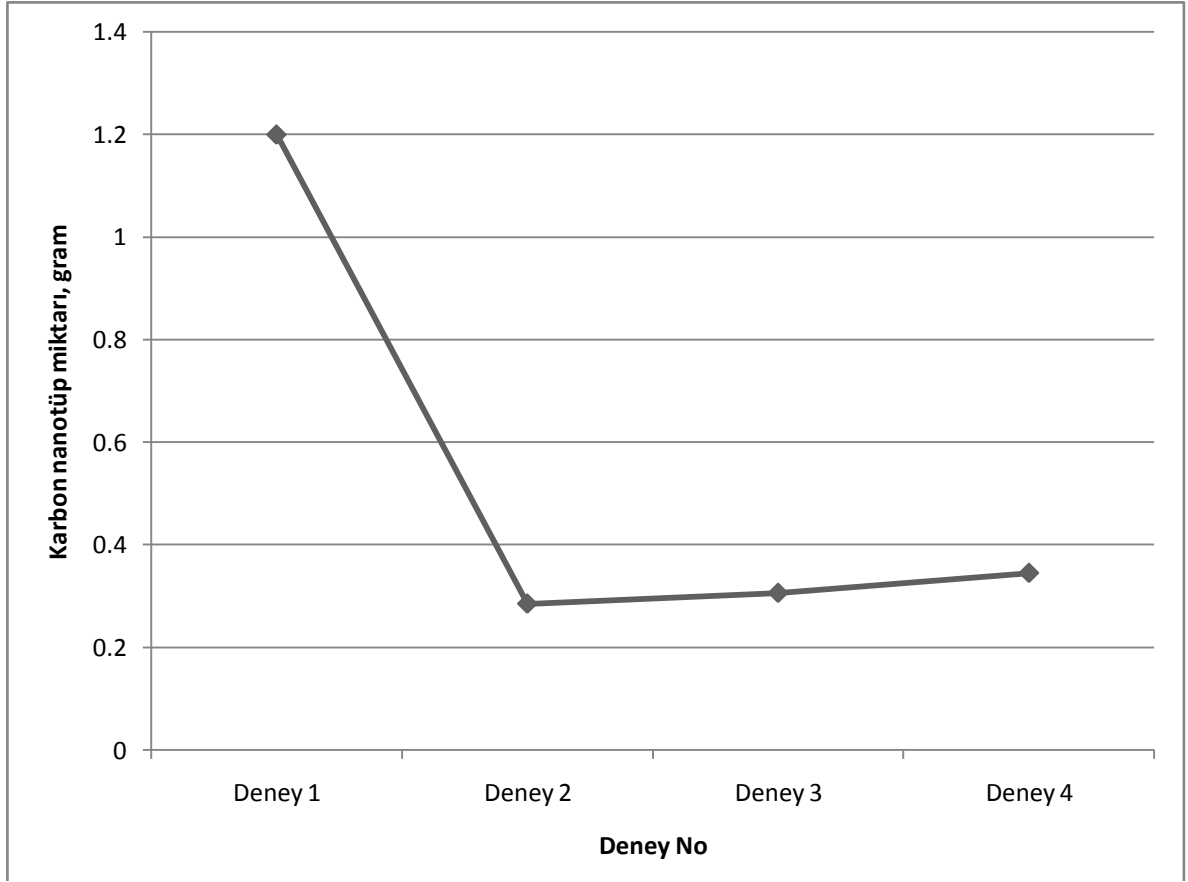
Çizelge 7.1. Sentez gaz bileşimi belirlemede yapılan deneyler ve sonuçları

Deneyler	Kullanılan reaktantlar	Elde edilen karbon nanotüp miktarı ve boyutları
Deney 1: CO+H ₂ kullanılan deney, Molar (21 CO;13 H ₂)	Karbon kaynağı: 300 ml/dk CO Taşıyıcı gaz: 1,8 L/dk N ₂ + 300 ml/dk H ₂	1,2 gram Çapları 0,3 ile 20 nm arası
Deney 2: 1:1, CO: CO ₂ karışımı + H ₂ kullanılan deney Molar (21 CO; 9,7 CO ₂ ; 13 H ₂)	Karbon kaynağı: 300 ml/dk CO + 300 ml/dk CO ₂ Taşıyıcı gaz: 1,5 L/dk N ₂ + 300 ml/dk H ₂	0,285 gram Çapları 0,3 ile 30 nm arası

Çizelge 7.1.(Devam) Sentez gaz bileşimi belirlemede yapılan deneyler ve sonuçları

Deney 3: 6:1, CO: CO ₂ karışımı + H ₂ kullanılan deney Molar (21CO;1,6 CO ₂ ; 13 H ₂)	Karbon kaynağı: 300 ml/dk CO + 50 ml/dk CO ₂ Taşıyıcı gaz: 1,5 L/dk N ₂ + 300 ml/dk H ₂	0,306 gram Çapları 0,3 ile 30 nm arası
Deney 4: CO ₂ + H ₂ kullanılan deney Molar (9,7 CO ₂ ;13 H ₂)	Karbon kaynağı: 300 ml/dk CO ₂ Taşıyıcı gaz: 1,8 L/dk N ₂ + 300 ml/dk H ₂	0,345 gram Çapları 2 ile 20 nm arasısı

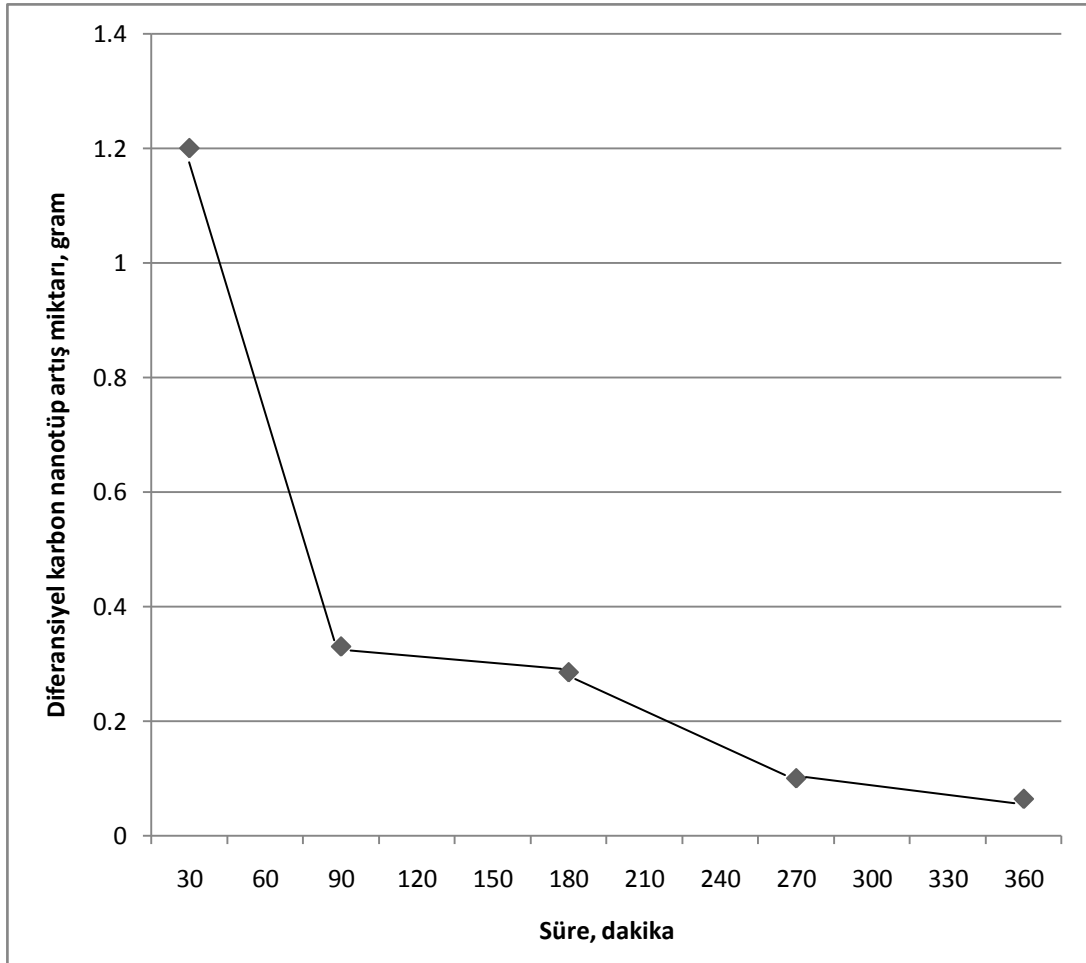
Deneysel çalışmanın sonuçlarını incelediğimiz zaman, CO + H₂ karışımı kullanılarak elde edilen karbon nanotüp miktarının diğerlerine kıyasla oldukça çok olduğu görülmektedir. En iyi sentez gaz kompozisyonun bu şartlar altında CO+ H₂'den oluşan karışımın uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 7.3. Sentez gaz bileşimi ile tüm saflaştırma işlemlerinden sonra arta kalan karbon nanotüp miktarı grafiği

7.5. Sentez Gazı Deneylerinde Reaksiyon Süresinin Üretilen Karbon Nanotüp Miktarı Üzerine Etkisi

Asetilen gazıyla yapılan karbon nanotüp deneyleri benzer şekilde sentez gazı için de gerçekleştirilip söz konusu bu deneylerde de optimum deney süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu deneyler akışkan yatak koşullarında gerçekleştirilmiştir. 810°C’de 75 gr Katalizör 5 ile, karbon kaynağı olarak 300 ml/dk CO, taşıyıcı gaz olarak 1,8 L/dk N₂ + 300 ml/dk H₂ kullanılmıştır. Optimum sürenin bulunması amacıyla 30, 90, 180, 270 ve 360 dakika süren deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar Şekil 7.4’de gösterilmiştir.

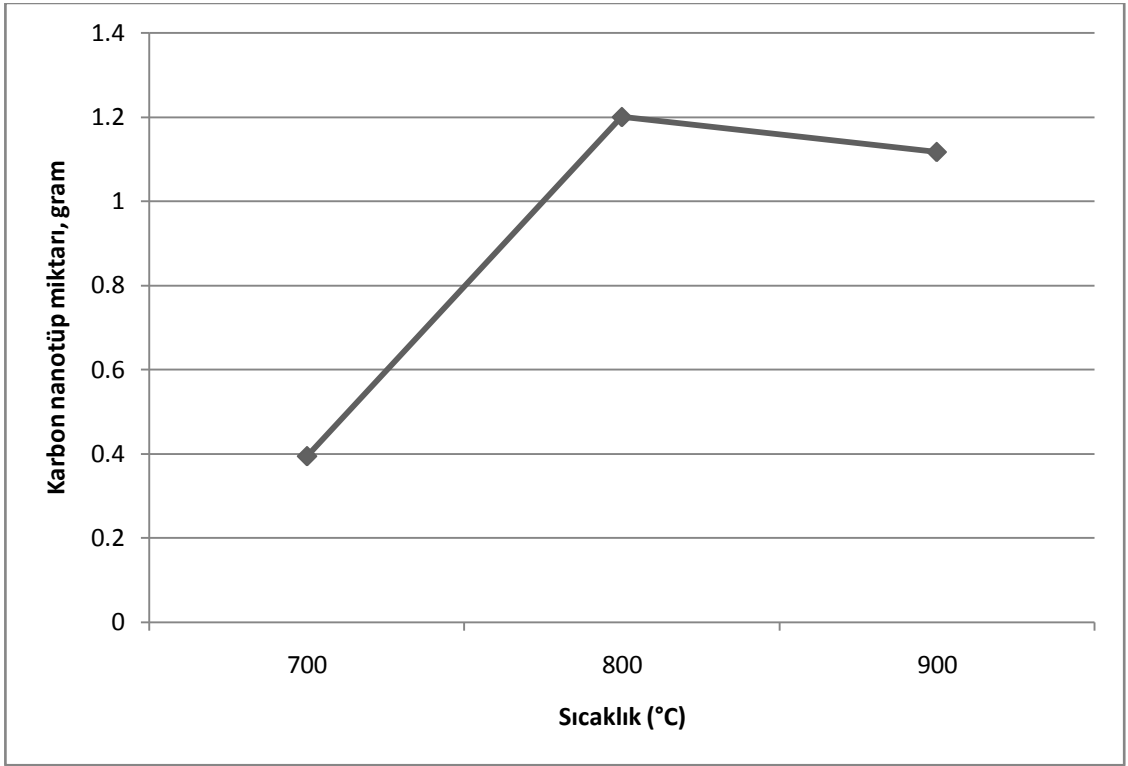


Şekil 7.4. Diferansiyel deney süresi ile sentez gazı kullanılarak üretilmiş tüm saflaştırma işlemlerinden sonra arta kalan karbon nanotüpün diferansiyel artış miktarının grafiği

Şekil 7.4. incelendiğinde, sentez gazı kullanıldığında reaksiyon süresindeki artışın verime etkisinin asetilenle üretilen karbon nanotüp deneylerine göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu aslında beklenen bir sonuçtur. Literatür incelendiği zaman asetilen ile yapılan deneyler ile sentez gazıyla yapılan deneyler arasında bu konuda bir fark olduğu bilinmektedir. Sentez gazı deneyleri asetilen gazıyla gerçekleştirilen deneylere göre genellikle daha düşük verimde ve daha kısa süren deney süreleriyle gerçekleşmektedir. Dolayısıyla sentez gazı ile yapılan deneylerin 30 dakika civarında olması uygun görülmüştür.

7.6. Sentez Gazı Kullanılarak Kabon Nanotüp Üretiminde Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Sentez gazı kullanılarak kabon nanotüp üretiminde reaksiyon süresinin etkisini incelemek amacıyla bazı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde karbon kaynağı olarak en iyi sonuçların elde edildiği CO + H₂ (300 ml/dk CO+300 ml/dk H₂) bileşimi kullanılmıştır. Bu kısımda yürütülen çalışmada 75 gram Katalizör 5 kullanılarak 700, 800 ve 900°C’de her biri 30 dakika süren üç deney yapılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 1,8 L/dk N₂ kullanılmıştır. Bu kapsamda Saflaştırma işlemlerinden sonra sırasıyla 0,394; 1,2 ve 1,17 gram karbon nanotüp üretilmiştir. Bu sonuçlar Şekil 7.5.’de gösterilmiştir. Bu deneyler sonucunda optimum sıcaklık değerin 800°C civarında olduğu sonucu elde edilmiştir.



Şekil 7.5. Reaksiyon sıcaklığı ile sentez gazı kullanılarak üretilmiş tüm saflaştırma işlemlerinden sonra arta kalan karbon nanotüp miktarının grafiği

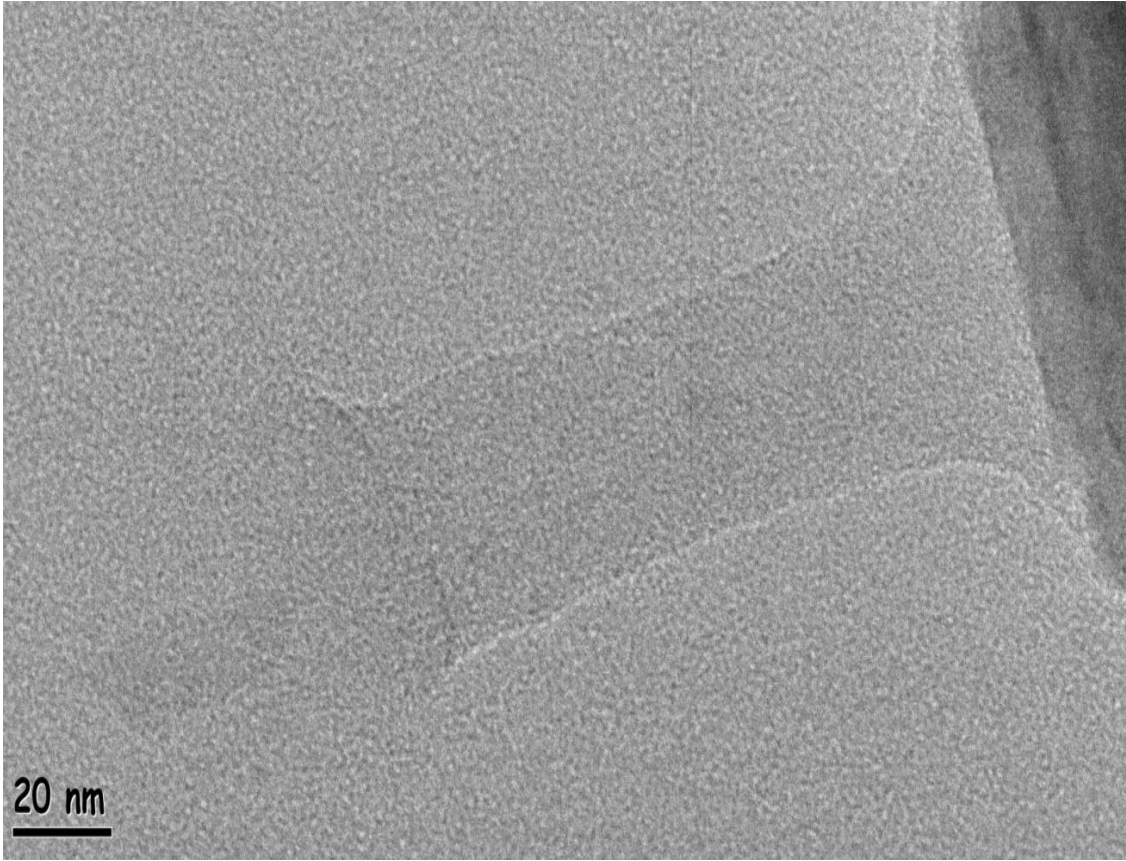
Literatürde oldukça az rastlanılan CO kullanılarak yapılan deneylerin çoğunlukla 800°C civarında yapıldığı bilinmektedir. Çok daha yüksek sıcaklıklarda ise bazı dezavantajlardan dolayı uygun değildir. Neden olduğu bazı dezavantajlar katalizörün deformasyonu, sinterleşmesi, bi-metalik katalizör alaşım oluşumu, amorf karbon oluşması bunlardan bazılarıdır [70, 74, 98].

7.7. Karakterizasyon Çalışması Sonuçları

CVD yöntemiyle üretilen karbon nanotüpleri yapılarındaki amorf karbonlardan ve katalizör kaynaklı safsızlıklardan uzaklaştırmak adına saflaştırma işlemlerinden geçirilmiştir. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen karbon nanotüpler etanol çözeltisi içerisinde analiz yapılncaya kadar muhafaza edilmiştir. Analizden hemen önce ise 15-20 dakika boyunca ultrasonik banyoda dispers edilip analiz için hazır hale getirilmiştir. Ardından yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (RTEM)'de üretilen karbon nanotüpler gözlenmiştir. Bu bölümde elde edilen karbon nanotüp görüntülerinden bazılarının söz konusu RTEM görüntüleri değerlendirilecektir.

Resim 7.1. yer alan RTEM görüntüsü saflaştırma işlemlerinden sonra derişik HCl'den kaynaklanan üzerinde kesikler oluşmuş karbon nanotüp örneklerinden birisini temsil etmektedir. Asitle muamele edilerek yapılan saflaştırma işlemlerinin karbon nanotüplerin yapılarında bir takım deformasyonlara gebe olduğu bilinmektedir. Bu durum, bu yöntemin olumsuz bir özelliğidir [133]. Ancak bunun rağmen hidrojen peroksit kullanılarak yapılan oksidasyon işlemleriyle yetinilmemiştir. Çünkü ürettiğimiz karbon nanotüplerdeki en tipik sorun üretilen karbon nanotüplerin çok büyük bir kısmının metal katalizörlere yapışık şekilde elde edilmesi idi. Hidrojen peroksile yapılan saflaştırma işlemleri ise hem amorf yapıların uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu hem de karbon nanotüplerin ciddi boyutta herhangi bir yapısal deformasyona uğramayacağı bilinmektedir [133].

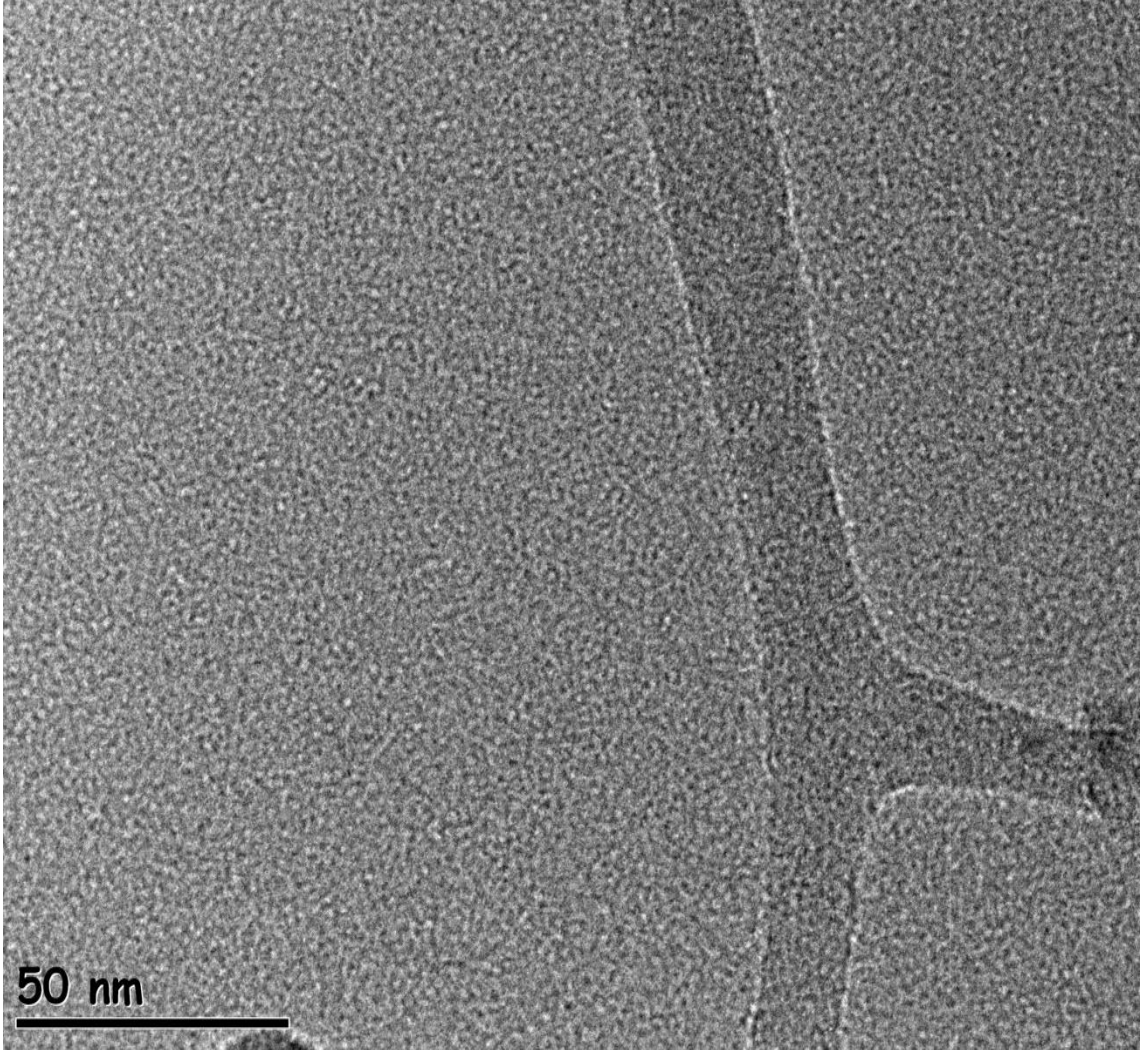
Hidrojen peroksitin bu avantajlarına rağmen karbon nanotüpleri metal katalizörden ayırabilmesi mümkün olamamaktadır. Bu yüzden HCl kullanılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Söz konusu resim incelendiği zaman karbon nanotüp yapısında herhangi bir amorf yapı ya da katalizörden gelen bir safsızlığa rastlanılmamıştır. Üretilmiş olan karbon nanotüpün oldukça temiz olduğu görülmektedir.



Resim 7.1. TEM fotoğrafı-1

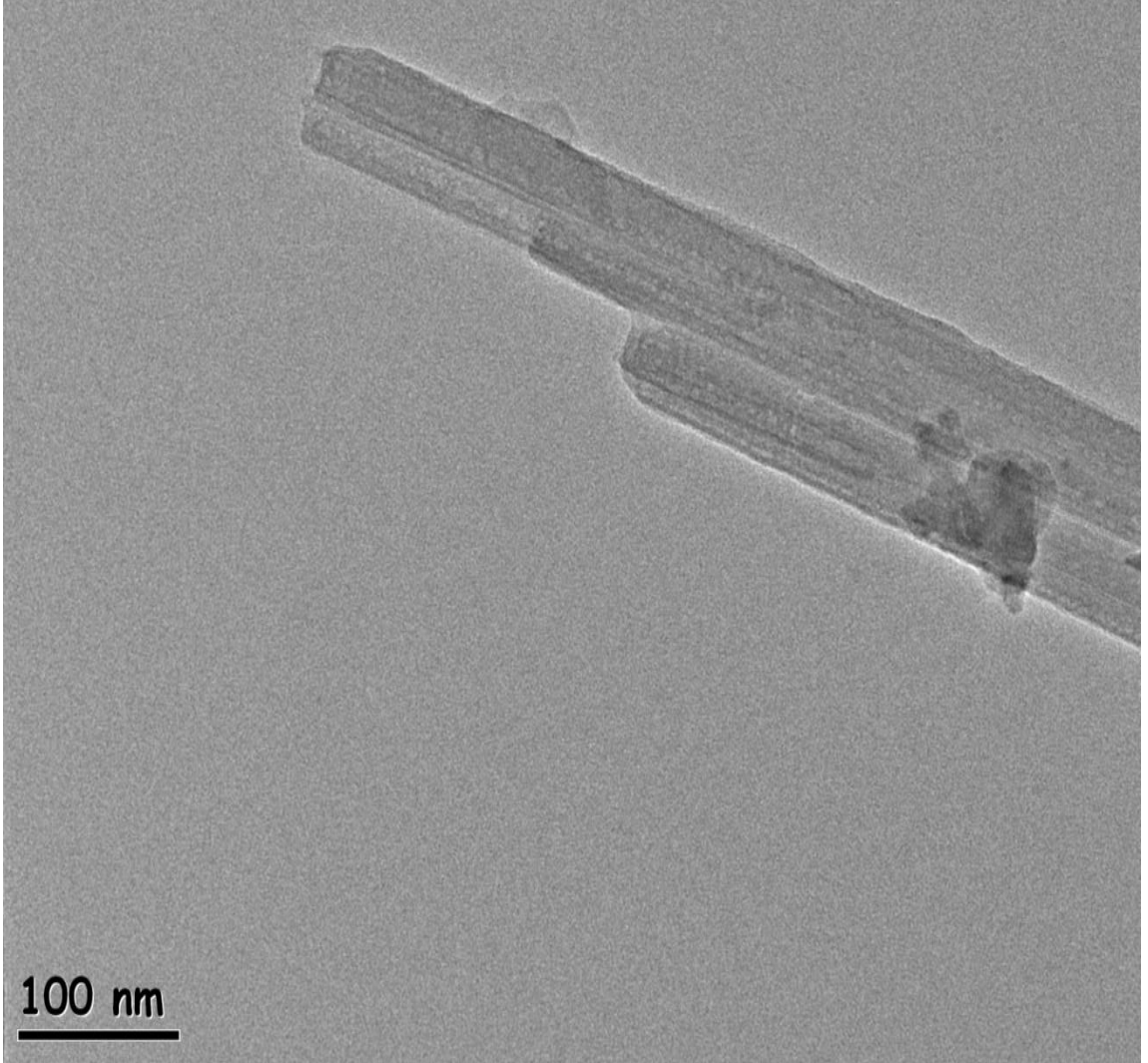
Bu çalışmada çok çeşitli morfolojilere sahip karbon nanotüpler elde edilmiştir. Resim 7.2'deki TEM görüntüsü de bunlardan biridir. Bu resimde gözlemlenen karbon nanotüp, çalışmalar boyunca elde edilmiş dallanmış karbon nanotüplerden birisi olarak gösterilebilir. Söz konusu karbon nanotüp incelendiği zaman yüksek saflıkta olduğu yapısında herhangi bir amorf yapı ya da katalizörden gelen bir safsızlık olmadığı

görülmüştür. Buradan yola çıkarak saflaştırma işlemlerinin oldukça başarılı sonuçlar verdiği gözlenmiştir.



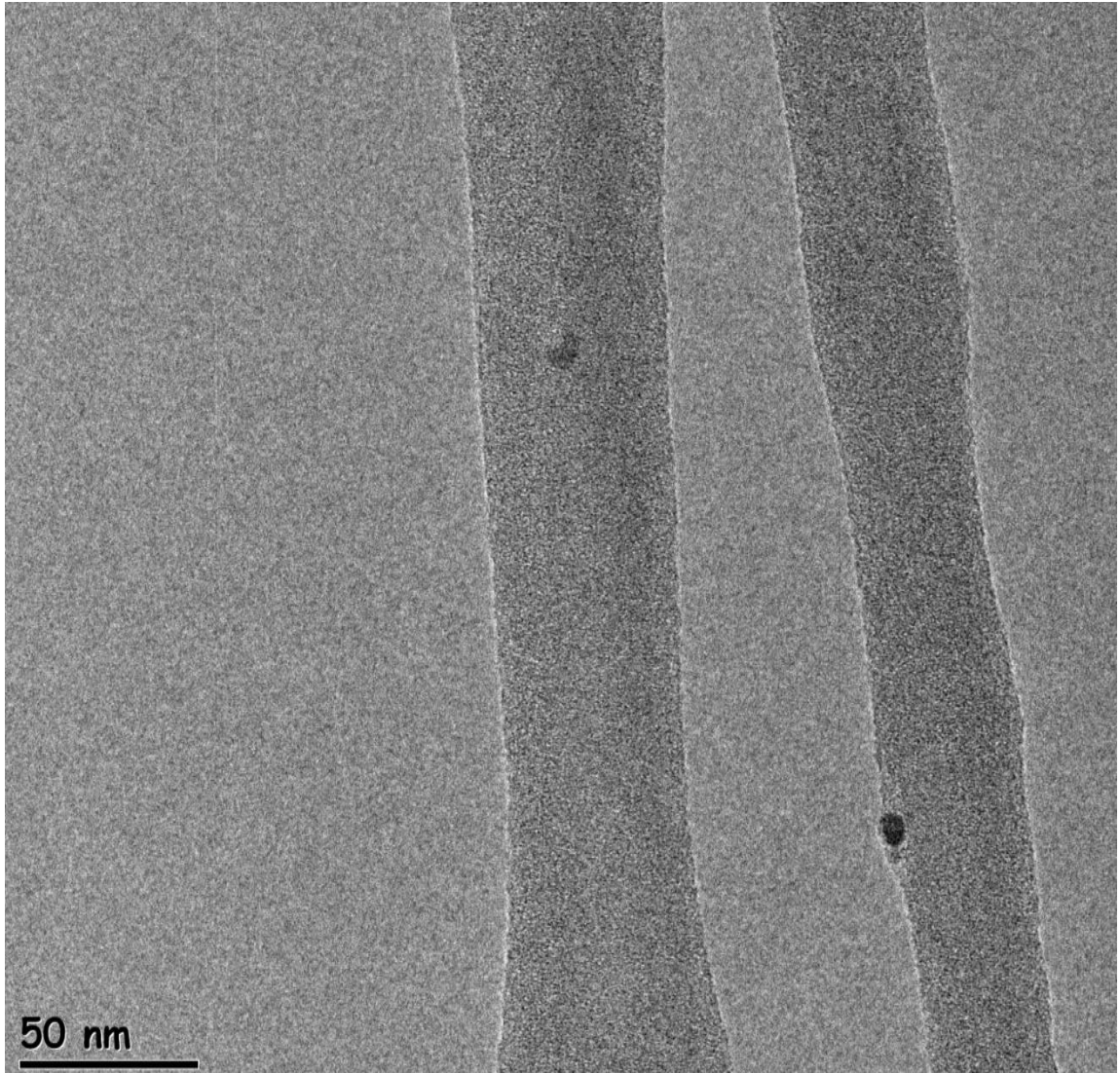
Resim 7.2. TEM fotoğrafı-2

Resim 7.3’de ise yine farklı morfolojilere sahip olarak elde edilen karbon nanotüpler görülmektedir. Bu karbon nanotüpler ise buket şeklinde elde edilen karbon nanotüplere bir örnek niteliğindedir. Bu buketler birkaç tek duvarlı karbon nanotüpün bir araya gelmesiyle oluşmuştur.



Resim 7.3. TEM fotoğrafı-3

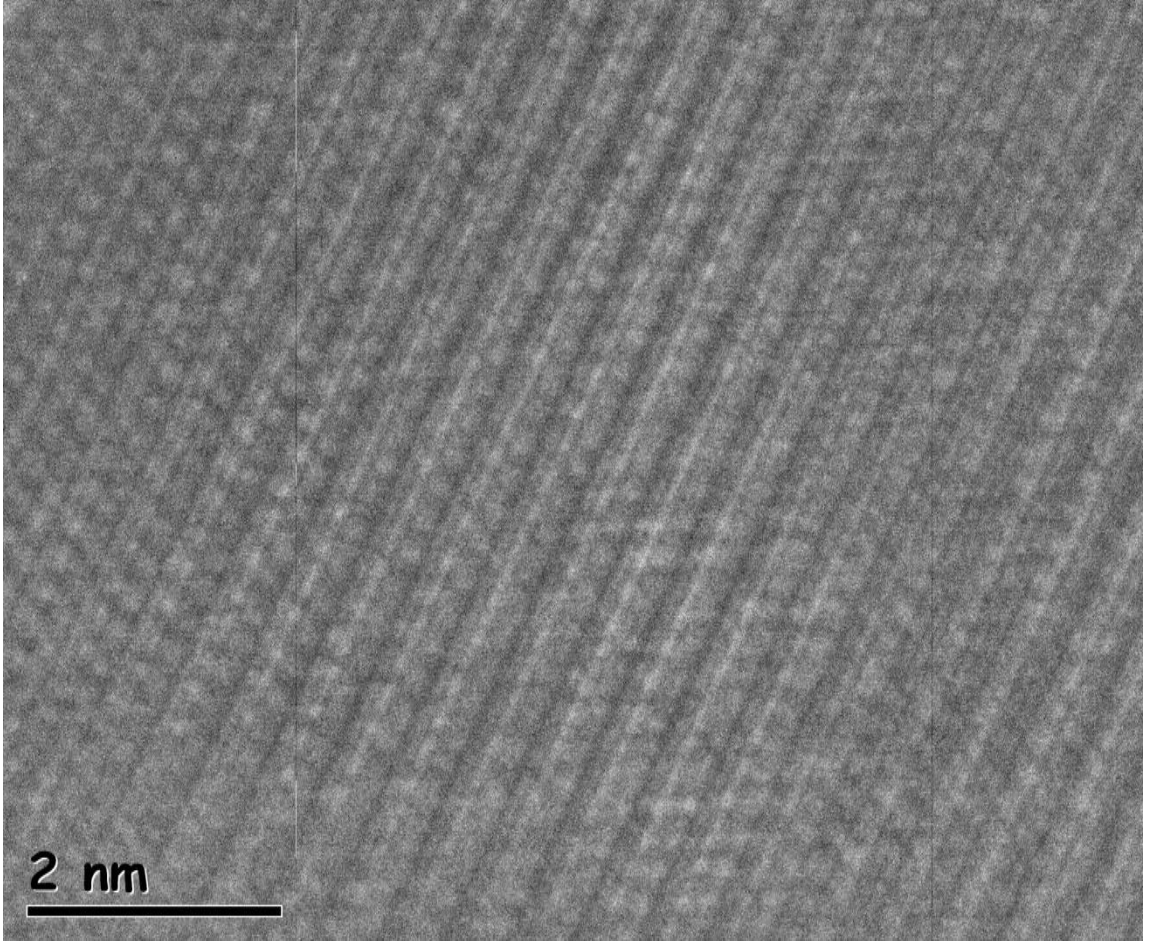
Resim 7.4’ de ise bu tez çalışmasında bir çok kez gözlemlenen yüksek saflığa sahip tek duvarlı karbon nanotüplerden bazılarının resmi verilmiştir.



Resim 7.4. TEM fotoğrafı-4

Yapılan çalışmalar sırasında çok sayıda çok duvarlı karbon nanotüp elde edilmiştir. Resim 7.5’de elde edilen örnek de çok duvarlı olarak üretilen karbon nanotüplerden bir kısmıdır. Oldukça kusursuz kristaliteye sahip olan ve temiz olarak gözüken bu yapılar son derece dikkat çekicidir. M. Escobar ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları çalışmada söz konusu karbon nanotüplere benzer ürünler ürettiği görülmüştür. Söz konusu çalışmada üretilen yapının iç çaplarının boyutları 0,3 nm olarak bulunmuştur [158]. Bu

tez çalışmasında ise herbirinin iç çapları 0,265 nm boyutlarında olacak şekilde bulunmuştur.



Resim 7.5 TEM fotoğrafı-5

7.8. Yapılan Çalışmanın Genel Değerlendirilmesi

Bu tez çalışmasının en önemli amaçlarından biri yüksek kalitede karbon nanotüpün sürekli üretim için uygunluğunu araştırmaktır. Bu kapsamda deney planı hazırlanırken belli parametreler sabit yatak çalışmalarında gerçekleştirildikten sonra sürekli üretim için daha uygun bir sistem olan akışkan yatakta karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilmiş ve yüksek kalitede karbon nanotüp üretimi başarılmıştır.

Siklondan elde edilen karbon nanotüp miktarlarının katalizör üzerinden toplanan karbon nanotüplerden daha az olduğu görülmüştür. FCC sistemlerinde olduğu gibi katalizörden KNTleri aldıktan sonra katalizörlerin rejenere edilmesini göz önüne alan teknolojilerin geliştirilmesinin daha uygun olacağı düşünülmektedir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Akışkan yatakta CVD yöntemiyle sürekli karbon nanotüp üretmek amacıyla yapılan bu çalışmada aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır.

- Çalışmalarda karbon nanotüp sentezi için en uygun katalizörün % 5,2' lik Fe/silika katalizörü olduğu belirlenmiştir.
- Hidrojen gazının üretilen karbon nanotüp miktarını artırdığı görülmüştür.
- Gerek asetilen ile yapılan gerekse sentez gazı kullanılarak yapılan deneylerde akışkan yatakta kaliteli karbon nanotüp üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.
- Akışkan yatakta asetilen gazından ve sentez gazından elde edilen kaliteli ve sürekli karbon nanotüp üretimi için en uygun reaksiyon süreleri sırasıyla 90 dakika ve 30 dakika olarak bulunmuştur.
- Sentez gazından karbon nanotüp üretimi için en yüksek miktarda karbon nanotüp üretiminin sadece CO kullanılan deneyden elde edildiği görülmüştür ve bu deneysel çalışmada en uygun sıcaklığın 800°C civarında olduğu gözlenmiştir.
- Deneylerde hem çok duvarlı hem de tek duvarlı karbon nanotüp üretilmiştir.
- Bu çalışmadan elde edilen sonuçların daha farklı katalizörler/reaktifler kullanılarak yapılacak olan çalışmalara yol gösterebileceği umulmaktadır. Özellikle akışkan yatakta sentez gazından kaliteli karbon nanotüp üretilmesi, bu konuda verimi artırmaya yönelik çalışmalarla karbon nanotüp üretim maliyeti ciddi şekilde düşürülebilir. Sonuçların sürekli karbon nanotüp üretimi adına cesaretlendirici olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır.

Bu çalışmada saatte üretilebilen karbon nanotüp miktarları literatürdeki bazı çalışmalara kıyasla az olduğu gözükmemektedir. Örneğin Liu ve çalışma arkadaşları, akışkan yatakta karbon nanotüp sentezinde, saatte 22 gram üretmeyi başarmışlardır [159]. Bu tez çalışmasında bu yüksek miktarlara çıkamamanın en önemli nedeni saflaştırma işlemlerinde yaşanan kayıp olduğu düşünülmektedir. Üretim miktarını daha yüksek miktarlara çıkarmak için ya daha farklı saflaştırma tekniklerinin uygulanması ya da çok daha yüksek akış hızlarıyla besleme yapıp karbon nanotüplerin katalizörde değil siklonda toplanması sağlanabilir. Katalizör olarak başta demir dışındaki diğer geçiş metallerinden olan Ni ve Co, karbon nanotüp üretimindeki başarısı bilinen bu metaller kullanılarak yeni katalizörler denenebilir [70,75,79-83].

Tüm bunların yanında dakikada 0,7 gram karbon nanotüp üretmeyi başarmış E. Iyuke ve çalışma arkadaşları gibi karbon nanotüp sentezinde çekirdeklenmeyi sağlaması amacıyla ferrocene gibi organik kimyasalları da prosese dahil edebilecek yeni bir sistem tasarlanabilir [160].

KAYNAKLAR

1. Saito, R., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., "Physical Properties Of Carbon Nanotubes", *ImperialCollege Press*, London, 87 (1998).
2. İnternet: "Wikipedia web sitesi"
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f8/Eight_Allotropes_of_Carbon.png/557px-Eight_Allotropes_of_Carbon.png (2012).
3. İnternet: "Dickinson Collage web sitesi" http://itech.dickinson.edu/chemistry/wp-content/uploads/2008/04/swnt_mwnt.jpg (2012).
4. İnternet: "University of Pennsylvania Web sitesi"
<http://www.seas.upenn.edu/mse/images/nanotube1.jpg> (2012).
5. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Sugihara, K., Spain, L. L, and Goldberg, H. A., "Graphite Fibers and Filaments" *Springer-Verlag*, New York, (1988).
6. Ajayan,P.M., "Nanostructured Materials and Nanotechnology", *Academic Press*, San Diego, 329-360, (2002)
7. Overney, G., Zhong W., and Tománek, D., "Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules", *Z. Phy.*, D (27): 93 (1993).
8. Robertson, D. H., Brenner D. W., and Mintmire J. W., "Energetics of nanoscale graphitic tubules", *Phys. Rev. B*, (45 m): 12592 (1992).
9. Ruoff, R. S. and Lorents, D. C., "Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes", *Carbon*, 33: 925-930 (1995).
10. Ajayan, P. M., Stephan, O., Colliex, C., Trauth, D., "Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymereesin-nanotube composite", *Science*, 265: 1212–1214 (1994).
11. Yakobson, B. I., Brabec, C. J., Bernholc, J., "Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response", *Phys. Rev. Lett.*, 76: 2511 (1996).
12. Iijima, S., Brabec, C., Maiti, A., Bernholc, J., "Structural flexibility of carbon nanotubes" *J. Chem. Phys.*, 104: 2089-2092 (1996).
13. Ruoff, R. S., Tersoff, J., Lorents, D. C., Subramoney, S., Chan, B., "Radial deformation of carbon nanotubes by Van Der Waals forces" *Nature*, 364: 514–516 (1993) .

14. Chopra, N. G., Benedict, L., Crespi, V., Cohen, M. L., Louie, S. G. and Zettl, A., "Fully collapsed carbon nanotubes", *Nature*, 377: 135 (1995).
15. Ebbesen, T. W., "Carbon Nanotubes: Preparation and Properties", *CRC, Boca Raton*, FL (1997).
16. Falvo, M. R., Clary, G. J., Taylor II R. M., Chi V., Brooks Jr., F. P., Washburn, S. and Superfine, R., "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain," *Nature*, 389, (6651): 582–584 (1997).
17. Hiura, H., Ebbesen, T. W., Fujita, J., Tanigaki, K., and Takada, T., "Role of sp³ defect structures in graphite and carbon nanotubes", *Nature*, 367: 148-151 (1994)
18. Dai, H. J., Hafner, J. H., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Smalley, R. E., "Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy", *Nature*, 384, (6605): 147-150 (1996).
19. Yakabson, B. I., "Mechanical Relaxation And "Intramolecular Plasticity" In Carbon Nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, 72: 918 (1998).
20. Meyyappan, M., "Carbon Nanotubes Science And Applications", United States of America (2005).
21. Yakobson, B.I., and Smalley, R.E., "Fullerene Nanotubes: C 1,000,000 and Beyond", *American Scientist*, 85: 324-337 (1997).
22. Nardelli, M. B., Yakobson, B. I., And Bernholc, J., "Brittle And Ductile Behavior In Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett*, 81: 4656 (1998).
23. Wei, C., Cho, K., and Srivastava, D., "Tensile Strength of Carbon Nanotubes under Realistic Temperature and Strain Rate", *Phys. Rev. B* 67: 115407 (2003).
24. Hone, J., Batlogg, B., Benes, Z., Johnson, A. T. and Fischer, J. E., "Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes", *Science*, 289: 1730-1733 (2000).
25. Berber, S., Kwon, Y. K., Tomanek, D., "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes", *Physical Review Letters*, 84: 4613–4616 (2000).
26. Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., McEuen, P. L., "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes", *Physical Review Letters*, 87: 215502 (2001).

27. Zhang, W., Zhu, Z. Y., Wang, F., Wang, T. T., Sun, L. T., Wang, Z. X., "Chirality dependence of the thermal conductivity of carbon nanotubes", *Nanotechnology*, 15: 936–939 (2004).
28. Michael J. O'Connell, "Carbon Nanotubes Properties and Applications", *CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton*, (2006).
29. Minus, M. L., Kumar, S., "The processing, properties, and structure of carbon fibers", *JOM*, 57: 52–58 (2005).
30. Hone, J., Llaguno, M. C., Nemes, N. M., Johnson, A. T., Fischer, J. E., Walters, D. A., Casavant, M. J., Schmidt, J., Smalley, R. E., "Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films", *Applied Physics Letters*, 77: 666–668, (2000).
31. Zhou, W., Vavro, J., Guthy, C., Winey, K. I., Fischer, J. E., Ericson, L. M., Ramesh, S., Saini, R., Davis, V. A., Kittrell, C., Pasquali, M., Hauge, R. H., Smalley, R. E., "Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: Preferred orientation, electrical, and thermal transport", *Journal of Applied Physics*, 95: 649–655 (2004).
32. Nan, C. W., Shi, Z., Lin, Y., A "Simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites", *Chemical Physics Letters*, 375: 666–669 (2003).
33. Biercuk, M. J., Llaguno, M. C., Radosavljevic, M., Hyun, J. K., Johnson, A. T., Fischer, J. E., "Carbon nanotube composites for thermal management", *Applied Physics Letters*, 80: 2767–2769 (2002).
34. Choi, E. S., Brooks, J. S., Eaton, D. L., Al-Haik, M. S., Hussaini, M. Y., Garmestani, H., Li, D., Dahmen, K., "Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing", *Journal of Applied Physics*, 94: 6034–6039 (2003).
35. Hone, J., Batlogg, B., Benes, Z., Johnson, A. T., Fischer, J. E., "Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes", *Science*, 289: 1730–1733 (2000).
36. Mamalis, A. G., Vogtländer, L. O. G., Markopoulos, A., "Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes", *Precision Engineering* 28: 16–30 (2004).
37. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A., "Unusual properties and structure of carbon nanotubes", *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34: 247–78 (2004).

38. Collins, P. G., Avouris P., “Nanotubes for electronics”, *Scientific American* 38–45, (2000).
39. Collins, P. G., Bradley, K., Ishigami, M., Zettl, A., “Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes”. *Science*, 287: 1801–4 (2000).
40. Rinzler, A. G., Hafner, J. H., Nicolaev, P., Lou, L., Kim, S. G., Tomanek, D., “Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire”, *Science* 269: 1550 (1995).
41. Internet: “Ecole Polytechnique Federale de Lausanne Web sitesi”, <http://www.epfl.ch/gr/buttet/manips/nanotubes/NTfieldemission1.htm> (2012).
42. Popov, V. N., “Carbon nanotubes: properties and application”, *Materials Science and Engineering*, 43: 61-102 (2004).
43. Jung, S. H., Kim, M. R., Jeong, S. H., Kim, S. U., Lee, O. J., Lee, K. H., Suh, J. H., and Park, C. K., “High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen”, *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 76, (2): 285-286 (2003).
44. Ebbesen, T. W., Ajayan, P. M., “Large-scale synthesis of carbon nanotubes”, *Nature*, 358: 220–222 (1992).
45. Kiselev, N. A., Moravsky, A. P., Ormont, A. B. and Zakharov, D. N., “SEM and HREM study of the internal structure of nanotube rich carbon arc cathodic deposits”, *Carbon*, 37, (7): 1093-1103 (1999).
46. Saito, Y., Nishikubo, K., Kawabata K., “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 (1996).
47. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Jerome, R., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanek, D., Fischer, J. E., and Smalley, R. E., “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”, *Science*, 273: 483-487 (1996).
48. Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T., Kumar, M., “Growing carbon nanotubes”, *Materials Today*, October: 22-29 (2004).
49. Guo, T., et al., “Uranium stabilization of c28 - a tetravalent fullerene”, *Science*, 257: 1661 (1992).

50. Thess, A. et al., "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science*, 273: 483–487 (1996).
51. Yuan, L. M., Saito, K., Pan, C. X., Williams, F. A., and Gordon, A. S., "Nanotubes from methane flames", *Chemical Physics Letters*, 340: 237 (2001).
52. Richter, H., Hernadi, K., Caudano, R., Fonseca, A., Migeon, H. N., Nagy, J. B., Schneider, S., Vandooren, J., and VanTiggelen, P. J., "Formation of nanotubes in low pressure hydrocarbon flames", *Carbon*, 34: 427 (1996.).
53. Diener, M. D., Noah N., Alford J. M., "Synthesis of single-walled carbon nanotunes in flames", *J Phys B*, 104: 9615-9620 (2000).
54. Vander Wal R. L., "Fe-catalyzed single-walled carbon nanotube synthesis within a flame environment", *Combust Flame*, 130: 37-47 (2002).
55. Merchan-Merchan, W., Saveliev, A. V., Kennedy, L. A., Fridman, A. A., "Formation of carbon nanotubes in counter-flow, oxy-methane diffusion flames without catalyst", *Chem Phys Lett*, 354: 20-24 (2002).
56. Yuan, L. M., Saito, K., Pan, C. X., Williams, F. A., and Gordon, A. S., "Nanotubes from methane flames", *Chemical Physics Letters*, 340: 237 (2001).
57. Vander Wal, R. L., Ticich, T. M., and Curtis, V. E., "Diffusion flame synthesis of single-walled carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*, 323: 217 (2000).
58. Wilson Merchan-Merchan, Alexei V. Saveliev, Lawrence Kennedy, Walmy Cuello Jimenez, "Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures", *Progress in Energy and Combustion Science*, 36: 696-727 (2010).
59. Lee, G. W., Jurng, J., Hwang, J., "Formation of Ni-catalyzed multiwalled carbon nanotubes and nanofibers on a substrate using an ethylene inverse diffusion flame", *Combust Flame*, 139: 167-175 (2004).
60. Vander Wal, R. L., "Flame synthesis of Ni-catalyzed nanofibers", *Carbon*, 40: 2101-2107 (2002).
61. Hu, W., Yuan, L., Chen, Z., Gong, D., Saito, K., "Fabrication and characterization of vertically aligned carbon nanotubes on silicon substrates using porous alumina templates", *J Nanosci Nanotechnol*, 2: 1-5 (2002).
62. Height, M. J., Howard, J. B., Tester, J. W., Vander Sande, J. B., "Flame synthesis of singlewalled carbon nanotubes", *Carbon*, 42: 2295-2307 (2004).

63. Height, M. J., Howard, J. B., Tester, J. W., "Synthesis of single-walled carbon nanotubes in a premixed acetylene/oxygen/argon flame", *In: Proceedings of the third joint meeting of the U.S. section of the combustion institute* (2003).
64. Unrau, C. J., Axelbaum, R. L., Biswas, P., Fraundorf, P., "Synthesis of single-walled carbon nanotubes in oxy-fuel inverse diffusion flames with online diagnostics", *Proc Combust Inst*, 31: 1865-1872 (2007).
65. Richter, H., Treska, M., Howard, J. B., Wen, J. Z., Thomasson, S. B., Reading, A. A., et al., "Large scale combustion synthesis of single-walled carbon nanotubes", *J Nanosci Nanotechnol*, 8: 6065-6074 (2008).
66. Vander Wal, R. L., Lee, J. H., "Ferrocene as a precursor reagent for metal catalyzed carbon nanotubes: competing effects", *Combust Flame*, 130: 27-36 (2002).
67. Yuan, L. M., Saito, K., Hu, W. C., and Chen, Z., "Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*, 346: 23 (2001).
68. Endo, M., et al., "The Production and Structure of Pyrolytic Carbon Nanotubes (PCNTs)", *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (12): 1841-1848 (1993).
69. José-Yacamán, M., Miki-Yoshida, M., Rendón, L., and Santiesteban, J. G., "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure", *Applied Physics Letters*, 62: 657-659 (1993).
70. Teo, K. B. K., Singh, C., Chhowalla, M., Milne, W. I., "Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers", *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publisher: 1-22 (2003).
71. Vahlas, C., Caussat, B., Serp, P. H., Angelopoulos, G. N., "Principles and applications of CVD powder technology", *Mater. Sci. Eng.*, R 53: 1-72 (2006).
72. Yao, Y., Falk, L. K. L., Morjan, R. E., Nerushev, O. A., Campbell, E. E. B., "Synthesis of carbon nanotube films by thermal CVD in presence of supported catalytic particle", *J. Mater. Sci.*, 15: 583-594 (2004).
73. Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., Rantell, T., "Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application", *Acc. Chem. Res.*, 35: 1008-1017 (2002).
74. Peigney, A., Coquay, P., Flahaut, E., Vandenberghe, R. E., De Grave, E., Laurent, Ch., "A study of the formation of single- and double-walled carbon nanotubes by a CVD", *J. Phys. Chem.*, B 105: 699-710 (2001).

75. Firoozeh Danafar, A., Fakhru'l-Razi, Mohd Amran, Mohd Salleh, Dayang Radiah, Awang Biak, "Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes—A review", *Chemical Engineering Journal*, 155: 37–48 (2009).
76. Kukovecz, A., Konya, Z., Nagaraju, N., Willems, I., Tamasi, A., Fonseca, A., Nagy, J. B., Kiricsi, I., "Catalytic synthesis of carbon nanotubes over Co, Fe and Ni containing conventional and sol–gel silica–alumina", *Phys. Chem. Phys.*, 2: 3071–3076 (2000).
77. Tran, K. Y., Heinrichs, B., Colomer, J. F., Pirard, J. P., Lambert, S., "Carbon nanotubes synthesis by the ethylene chemical catalytic vapor deposition (CCVD) process on Fe, Co, and Fe–Co/Al₂O₃ sol–gel catalysts", *Appl. Catal.*, A(318): 63–69 (2007).
78. Sen, R., Govindaraj, A., Rao, C. N. R., "Carbon nanotubes by the metallocene route", *Chem. Phys. Lett.*, 267: 276–280 (1997).
79. Sinnott, S. B., Andrews, R., Qian, D., Rao, A. M., Mao, Z., Dickey, E. C., Derbyshire, F., "Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition", *Chem. Phys. Lett.*, 315: 25–30 (1999).
80. Perez-Cabero, M., Monzon, A., Rodriguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A., "Syntheses of CNTs over several iron-supported catalysts: influence of the metallic precursors", *Catal. Today*, 93–95: 681–687 (2004).
81. Lee, T. Y., Han, J. H., Choi, S. H., Yoo, J. B., Park, C. Y., Jung, T., Yu, S. G., Lee, J., Yi, W., Kim, J. M., "Comparison of source gases and catalyst metals for growth of carbon nanotube", *Surf. Coat. Technol.*, 169/170: 348–352 (2003).
82. Ortega-Cervantez, G., Rueda-Morales, G., Ortiz-Lopez, J., "Catalytic CVD production of carbon nanotubes using ethanol", *Microelectron. J.*, 36: 495–498 (2005).
83. Zheng, L., Liao, X., Zhu, Y. T., "Parametric study of carbon nanotube growth via cobalt-catalyzed ethanol decomposition", *Mater. Lett.*, 60: 1968–1972 (2006).
84. Fan, S. S., Chapline, M. G., Franklin, N. R., Tomblor, T. W., Cassell, A. M., Dai, H. J., "Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties", *Science*, 283: 512–514 (1999).
85. Liao, X. Z., Serquis, A., Jia, Q. X., Peterson, D. E., Zhu, Y. T., Xu, H. F., "Effect of catalyst composition on carbon nanotube growth", *Appl. Phys. Lett.*, 82: 2694 (2003).

86. Su, M., Zheng, B., Liu, J., “A scalable CVD method for the synthesis of singlewalled carbon nanotubes with high catalyst productivity”, *Chem. Phys. Lett.*, 322: 321–326 (2000).
87. Aslam, Z., Li, X., Brydson, R., Rand, B., Falke, U., Bleloch, A., “Supported catalytic growth of SWCNTs using the CVD method”, *J. Phys.*, Conf. Ser. 26: 139–142 (2006).
88. Herrera, J. E., Balzano, L., Borgna, A., Alvarez, W. E., Resasco, D. E., “Relationship between the structure/composition of Co–Mo catalysts and their ability to produce single-walled carbon nanotubes by CO disproportionation”, *J. Catal.*, 204: 129–145 (2001).
89. Kouravelou, K. B., Sotirchos, S. V., Verykios, X. E., “Catalytic effects of production of carbon nanotubes in a thermogravimetric CVD reactor”, *Surf. Coat. Technol.*, 201: 9226–9231 (2007).
90. Mizuno, K., Hata, K., Saito, T., Ohshima, S., Yumura, M., Iijima, S., “Selective matching of catalyst element and carbon source in single-walled carbon nanotube synthesis on silicon substrates”, *J. Phys. Chem.*, B (109): 2632–2637 (2005).
91. Mora, E., Tokune, T., Harutyunyan, A. R., “Continuous production of single-walled carbon nanotubes using a supported floating catalyst”, *Carbon*, 45: 971–977 (2007).
92. Maruyama, Sh., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, Sh., Kohno, M., “Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol”, *Chem. Phys. Lett.*, 360: 229–234 (2002).
93. Son, S. Y., Lee, Y., Won, S., Lee, D. H., “High-quality multiwalled carbon nanotubes from catalytic decomposition of carbaceous materials in gas–solid fluidized beds”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47: 2166–2175 (2008).
94. Kim, Y. A., Hayashi, T., Endo, M., Kaburagi, Y., Tsukada, T., Shan, J., Osato, K., Tsuruoka, S., “Synthesis and structural characterization of thin multi-walled carbon nanotubes with a partially faceted cross section by a floating reactant method”, *Carbon*, 43: 2243–2250 (2005).
95. Cin, L., Xie, S., Tang, D., Yan, X., Li, Y., Liu, Z., Zou, X., Zhou, W., Wang, G., “Controllable growth of singlewall carbon nanotube by pyrolyzing acetylene on floating iron catalyst”, *Chem. Phys. Lett.*, 349: 191–195 (2001).
96. Muataz, A. A., Fakhru’l-Razi, A., Guan, C., Mahdi, E., Rinaldi, A., “Effect of reaction temperature on the production of carbon nanotubes”, *NANO: Brief Rep. Rev.*, 1: 251–257 (2006).

97. Kim, K., Jung, W. S., Bae, S. Y., Park, J., Choi, J., Choo, J., "Investigation on the temperature-dependent growth rate of carbon nanotubes using chemical vapor deposition of ferrocene and acetylene", *Chem. Phys. Lett.*, 401: 459–464 (2005).
98. Kathyayini, H., Willems, I., Fonseca, A., Nagy, J. B., Nagaraju, N., "Catalytic materials based on aluminum hydroxide, for the large scale production of bundles of multi-walled (MWNT) carbon nanotubes", *Catal. Commun.*, 7: 140–147 (2006).
99. Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J. B., Siska, A., Kiricsi, I., "Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds", *Appl. Catal. ,A* (199): 245–255 (2000).
100. Botello-Mendez, A., Campos-Delgado, J., Morelos-Gomez, A., Romo- Herrera, J. M., Rodriguez, A. G., Navarro, H., Vidal, M. A., Terrones, H., Terrones, M., "Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations", *Chem. Phys. Lett.*, 453: 55–61 (2008).
101. Yen, Y. W., Huang, M. D., Lin, F. J., "Synthesize carbon nanotubes by a novel method using chemical vapor deposition-fluidized bed reactor from solid-stated polymers", *Diamond Relat. Mater.*, 17: 567–570 (2008).
102. Bachmatiuk, A., Borowiak-Palen, E., Kalenczuk, R. J., "Advances in engineering of diameter and distribution of the number of walls of carbon nanotubes in alcohol CVD", *Nanotechnology*, 19: 365605 (2008).
103. Piedigrosso, P., Konya, Z., Colomer, J. F., Fonseca, A., Van Tendeloo, G., Nagy, J. B., "Production of differently shaped multi-wall carbon nanotubes using various cobalt supported catalysts", *Phys. Chem.*, 2: 163–170 (2000).
104. Yamadai, T., Namai, T., Hata, K., Futaba, D. N., Mizuno, K., Fan, J., Yudasaka, M., Yumura, M., Ijima, S., "Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts", *Nat. Nanotechnol.*, 1: 131–136 (2006).
105. Kitiyanan, B., Alvarez, W. E., Harwell, J. H., Resasco, D. E., "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts", *Chem. Phys. Lett.*, 317: 497–503 (2000).
106. Qingwen, L., Hao, Y., Jin, Z., Zhongfan, L., "Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition", *Carbon*, 42: 829–835 (2004).

107. Mi, W., Lin, J. Y., Mao, Q., Li, Y., Zhang, B., “A study on the effects of carrier gases on the structure and morphology of carbon nanotubes prepared by pyrolysis of ferrocene and C₂H₂ mixture”, *J. Nat. Gas Chem.*, 14: 151–155 (2005).
108. Kukovitsky, E. F., L’vov, S. G., Sainov, N. A., Shustov, V. A., Chernozatonskii, L. A., “Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth”, *Chem. Phys. Lett.*, 355: 497–503 (2002).
109. Vinciguerra, V., Buonocore, F., Panzera, G., Occhipinti, L., “Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes”, *Nanotechnology*, 14: 655–660 (2003).
110. Xiong, G. Y., Suda, Y., Wang, D. Z., Huang, J. Y., Ren, Z. F., “Effect of temperature, pressure, and gas ratio of methane to hydrogen on the synthesis of double-walled carbon nanotubes by chemical vapor deposition”, *Nanotechnology*, 16: 532–535 (2005).
111. Franklin, N. R., Li, Y., Chen, R. J., Javay, A., Dai, H., “Patterned growth of single-walled carbon nanotubes on full 4-inch wafers”, *Appl. Phys. Lett.*, 79: 4571–4573 (2001).
112. Li, Y. M., Kim, W., Zhang, Y. G., Rolandi, M., Wang, D. W., Pai, H. J., “Growth of single walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes”, *J. Phys. Chem.*, 105: 11424–11431 (2001).
113. Yap, Y. K., Kayastha, V., Hackney, S., Dimovski, S., Gogotsi, Y., “Effect of carrier gas on the growth rate, growth density, and structure of carbon nanotubes”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 818: 305–310 (2004).
114. Qian, W., Liu, T., Wei, F., Wang, Z., Li, Y., “Enhanced production of carbon nanotubes: combination of catalyst reduction and methane decomposition”, *Appl. Catal.*, A (258): 121–124 (2004).
115. Son, S. Y., Lee, Y., Lee, D. H., Kim, S. D., Sung, S. H., Hong, S. Y., Cho, S. J., “Field emission property of multi-walled carbon nanotubes with different carbon sources in a fluidized bed reactor”, *J. Phys. Chem. Solids*, 69 (5/6): 1188–1193 (2008).
116. Liu, Y., Qian, W., Zhang, Q., Ning, G., Luo, G., Wang, Y., Wang, D., Wei, F., “Synthesis of high-quality, double-walled carbon nanotubes in a fluidized bed reactor”, *Chem. Eng. Technol.*, 32: 73–79 (2009).

117. Kouravelou, K. B., Sotirchos, S. V., “Dynamic study of carbon nanotubes production by chemical vapor deposition of alcohol”, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 10: 243–248 (2005).
118. Lamouroux, E., Serp, Ph., Kihn, Y., Kalck, Ph., “Identification of key parameters for the selective growth of single or doublewall carbon nanotubes on FeMo/Al₂O₃ CVD catalysts”, *Appl. Catal.*, A (323): 162–173 (2007).
119. Roman, B., Somenath, M., “Mechanism of carbon nanotube growth by CVD”, *Chem. Phys. Lett.*, 424: 126–132 (2006).
120. Kim, D. H., Jang, H. S., Kim, C. D., Cho, D. S., Kang, H. D., Jee, J. G., “In situ monitoring of carbon nanotube growth”, *Carbon*, 41: 583–585 (2003).
121. Qian, W., Liu, T., Wei, F., Wang, Z., Luo, G., Yu, H., Li, Z., “The evaluation of the gross defects of carbon nanotubes in a continuous CVD process”, *Carbon*, 41: 2613–2617 (2003).
122. Resasco, D. E., Alvarez, W. E., Pompeo, F., Balzano, L., Herrera, J. E., Kitiyanan, B., Borgna, A., “A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst”, *J. Nanopart. Res.*, 4: 131–136 (2002).
123. Chee Howe See, Andrew T. Harris, “A comparison of carbon nanotube synthesis in fixed and fluidised bed reactors”, *Chemical Engineering Journal*, 144: 267–269, (2008).
124. Busca, G., “Acid catalysts in industrial hydrocarbon chemistry”, *Chem. Rev.*, 107 (11): 5366–5410 (2007).
125. Zeng, X., Sun, X., Cheng, G., Yan, X., Xu, X., “Production of multi-wall carbon nanotubes on a large scale”, *Physica*, B 323 (1–4): 330–332 (2002).
126. Perez-Cabero, M., Rodriguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A., “Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor”, *J. Catal.*, 215 (2): 305–316 (2003).
127. Qian, W., Wei, F., Wang, Z., Liu, T., Yu, H., Luo, G., “Production of carbon nanotubes in a packed bed and a fluidised bed”, *AIChE J.*, 49 (3): 619–625 (2003).
128. Thayer, A. M., “Carbon nanotubes by the metric ton”, *Chem. Eng. News*, 85 (46): 29–35 (2007).

129. See, C. H., Harris, A. T., "A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (4): 997–1012 (2007).
130. Yu, H., Zhang, Q., Wei, F., Qian, W., Luo, G., "Agglomerated CNTs synthesized in a fluidized bed reactor: agglomerate structure and formation mechanism", *Carbon*, 41 (14): 2855–2863 (2003).
131. Bierdel, M., Buchholz, S., Michele, V., Mleczko, L., Rudolf, R., Voetz, M., "Industrial production of multiwalled carbon nanotubes", *Phys. Stat. Sol.*, (b) 244 (11): 3939–3943 (2007).
132. Ciborowski, J., Wlodarski, A., "On electrostatic effects in fluidized beds", *Chem. Eng. Sci.*, 17 (1): 23–32 (1962).
133. Peng-Xiang Hou, Chang Liu, Hui-Ming Cheng, "Purification of carbon nanotubes", *Carbon*, 46: 2003–2025 (2008).
134. Ebbesen, T. W., Ajayan, P. M., Hiura, H., Tanigaki, K., "Purification of nanotubes", *Nature*, 367(6463): 519–9 (1994).
135. Park, Y. S., Choi, Y. C., Kim, K. S., Chung, D. C., Bae, D. J., An, K. H., "High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing", *Carbon*, 39(5): 655–61 (2001).
136. Zimmerman, J. L., Bradley, R. K., Huffman, C. B., Hauge, R. H., Margrave, J. L., "Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes", *Chem. Mater.*, 12(5): 1361–6 (2000).
137. Chiang, I. W., Brinson, B. E., Smalley, R. E., Margrave, J. L., Hauge, R. H., "Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes", *J Phys Chem*, B 105(6): 1157–61 (2001).
138. Chiang, I. W., Brinson, B. E., Huang, A. Y., Willis, P. A., Bronikowski, M. J., Margrave, J. L., "Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco Process)", *J Phys Chem*, B 105(35): 8297–301(2001).
139. Xu, Y. Q., Peng, H. Q., Hauge, R. H., Smalley, R. E., "Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes", *Nano Lett*, 5(1): 163–8 (2005).
140. Ajayan, P. M., Ebbesen, T. W., Ichihashi, T., Iijima, S., Tanigaki, K., Hiura, H., "Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling", *Nature*, 362(6420): 522–5 (2005).

141. Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Krishnan, A., Treacy, M. M. J., "Purification of single-shell nanotubes", *Adv Mater*, 10(8): 611–3 (1998).
142. Rinzler, A. G., Liu, J., Dai, H., Nikolaev, P., Huffman, C. B., Rodriguez- Macias, F., "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", *Appl Phys*, A 67(1): 29–37 (1998).
143. Hu, H., Zhao, B., Itkis, M. E., Haddon, R. C., "Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes", *J Phys Chem*, B 107(50): 13838–42 (2003).
144. Wang, Y. H., Shan, H. W., Hauge, R. H., Pasquali, M., Smalley, R. E., "A highly selective, one-pot purification method for single walled carbon nanotubes", *J Phys Chem*, B 111(6): 1249–52 (2007).
145. Li, Y., Zhang, X. B., Luo, J. H., Huang, W. Z., Cheng, J. P., Luo, Z. Q., "Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments" *Nanotechnology*, 15(11): 1645–9 (2004).
146. Colomer, J. F., Piedigrosso, P., Fonseca, A., Nagy, J. B., "Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis", *Synthetic Met*, 103(1–3): 2482–3 (1999).
147. Zhang, J., Zou, H. L., Qing, Q., Yang, Y. L., Li, Q. W., Liu, Z. F., "Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes", *J Phys Chem*, B 107(16): 3712–8 (2003).
148. Fang, H. T., Liu, C. G., Liu, C., Li, F., Liu, M., "Cheng HM. Purification of single-wall carbon nanotubes by electrochemical oxidation", *Chem Mater*, 16(26): 5744–50 (2004).
149. Ye, X. R., Chen, L .H., Wang, C., Aubuchon, J. F., Chen, I. C., Gapin, A. I., "Electrochemical modification of vertically aligned carbon nanotube arrays", *J Phys Chem*, B 110(26): 12938–42 (2006).
150. Thien-Nga, L., Hernadi, K., Ljubovic, E., Garaj, S., and Forro, L., "Mechanical purification of single-walled carbon nanotube bundles from catalytic particles", *Nano Letters*, 2(12): 1349-1352 (2002).
151. Daenen, M., Fouw, R. D., Hamers, B., Janssen, P. G. A., Schouteden K., and Veld M. A. J., "The Wondrous World of Carbon Nanotubes: A Review of Current Carbon Nanotubes Technologies," *Multidisciplinary Project Group, Eindhoven University of Technology*, Eindhoven (2003).

152. Bandow, Shunji, Rao, A. M., Williams, K. A., Thess, A., Smalley, R. E., and Eklund, P. C., "Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration", *Journal of Physical Chemistry*, B 101(44): 8839-8842 (1997).
153. Niyogi, S., Hu, H., Hamon, M. A., Bhowmik, P., Zhao, B., Rozenzhak., S. M., Chen., J., Itkis, M. E., Meier, M. S., Haddon, R. C., "Chromatographic purification of soluble single-walled carbon nanotubes (s-SWNTs)", *Journal of the American Chemical Society*, 123(4): 733-734 (2001).
154. Zhao, B., Hu, H., Niyogi, S., Itkis, M. E., Hamon, M. A., Bhowmik, P., Meier, M. S., and Haddon, R. C., "Chromatographic purification and properties of soluble single-walled carbon nanotubes", *Journal of the American Chemical Society*, 123 (47): 11673-11677 (2001).
155. Vasilios Georgakilas, Dimitrios Voulgaris, Ester Vázquez, Maurizio Prato, Dirk M. Guldi, Akos Kukovecz, Hans Kuzmany, "Purification of HiPCO carbon nanotubes via organic functionalization", *Journal of the American Chemical Society*, 124(48): 14318-9 (2002).
156. Wang, J. S., Wai, C. M., Shimizu, K., Cheng, F., Boeckl, J. J., Maruyama, B., "Purification of single-walled carbon nanotubes using a supercritical fluid extraction method" *J Phys Chem*, C 111(35): 13007–12 (2007).
157. Thien-Nga, L., Hernadi, K., Ljubovic, E., Garaj, S., Forro, L., "Mechanical purification of single-walled carbon nanotube bundles from catalytic particles" *Nano Lett*, 2(12): 1349–52 (2002).
158. Escobar, M., Moreno, M. S., Candal, R. J., Marchi, M. S., Caso, A., Polosecki, P. I., Rubiolo, G. H., Goyanes, S., "Synthesis of carbon nanotubes by CVD: Effect of acetylene pressure on nanotubes characteristics", *Applied Surface Science*, 254(1): 251-256 (2007).
159. Liu, B., "Production of carbon nanotubes over pre-reduced LaCoO₃ by using fluidized bed reactor", *Chinese Journal of Chemistry*, 19: 983-986, (2001).
160. Iyuke, S. E., Mamvura, T. A., Liu, K., Sibanda, V., Meyyappan M., Varadan, V. K., "Process synthesis and optimization for the production of carbon nanostructures", *Nanotechnology*, 20(37): 375602/1-375602/10, (2009).

EKLER

EK-1. Akışkan yatak tasarımında yapılan hidrodinamik hesaplamalar

Hesaplamalarda hava sıcaklığı 700°C olarak alınmıştır. Yatak malzemesinin akışkan yatakta minimum akışkanlaşma hızı için önce Archimedes sayısı bulunur. (Wen ve Yu korelasyonu)

$$Ar = \frac{\rho_g d_p^3 (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} = \frac{(0,3274)(0,0001)^3 (2235 - 0,3274)(9,81)}{(4,095 \times 10^{-5})^2} = 4,281 \quad (1.1)$$

$$U_{mf} = \frac{\mu_g}{\rho_g d_p} \left[(1135,7 + 0,0408 Ar)^{0,5} - 33,7 \right] = \frac{4,095 \times 10^{-5}}{(0,3274)(0,0001)} \left[(1135,7 + 0,0408 (4,281))^{0,5} - 33,7 \right] = 0,00343 \text{ m/s} \quad (1.2)$$

$$\text{Akışkan yatakta boş kolon hızı } U_o = 2 \times U_{mf} = 2 \times 0,00343 = 0,00686 \text{ m/s olur.} \quad (1.3)$$

d_c ; Kolon çapı 0.05 m.

$$\text{Yatak kesit alanı } (A_c) = \frac{\pi}{4} (0,05)^2 = 0,001963 \text{ m}^2 \quad (1.4)$$

$$\text{Görüntü oranı } = \frac{H}{d_c} = 0,5 \text{ ise } H = 0,025 \text{ m olarak bulunur.} \quad (1.5)$$

$$\text{Yatak hacmi } (V_c) = A_c H = (0,001963)(0,025) = 4,9075 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \quad (1.6)$$

EK-1. (Devam) Akışkan yatak tasarımında yapılan hidrodinamik hesaplamalar

$$\text{Yatak malzemesi ağırlığı (W)} = V_c (1 - \varepsilon_{mf}) \rho_p = 4,9075 \times 10^{-5} (1 - 0,334)(2235) = 0,073 \text{ kg} \quad (1.7)$$

Minimum akışkanlaşma yüksekliği (L_{mf});

$$L_{mf} = \frac{W}{A_c (1 - \varepsilon_{mf}) \rho_p} = \frac{0,073}{(0,001963)(1 - 0,334)(2235)} = 0,025 \text{ m} \quad (1.8)$$

Maksimum yatak yüksekliği (L_{mak});

$$L_{mak} = L_{mf} \left[1 + \frac{(U_o - U_{mf})}{0,35(gd_c)^{0,5}} \right] = 0,0250 \left[1 + \frac{(0,00686 - 0,00343)}{0,35(9,81 \times 0,05)^{0,5}} \right] = 0,0253 \text{ m} \quad (1.9)$$

Yatakta basınç kaybı (ΔP_{yatak});

$$\begin{aligned} \Delta P_{yatak} &= L_{mf} (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_p - \rho_g) \frac{g}{g_c} \\ &= (0,025)(1 - 0,334)(2235 - 0,3274) \frac{9,81}{1} = 365 Pa = 0,365 kPa \end{aligned} \quad (1.10)$$

Terminal hız;

$$d^* = d_p \left[\frac{g \rho_g (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g^2} \right]^{1/3} = 0,0001 \left[\frac{(9,81)(0,3274)(2235 - 0,3274)}{(4,095 \times 10^{-5})^2} \right]^{1/3} = 1,622 \quad (1.11)$$

EK-1. (Devam) Akışkan yatak tasarımında yapılan hidrodinamik hesaplamalar

$$v^* = \left[\frac{18}{(d^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744\phi}{(d^*)^{0,5}} \right]^{-1} = \left[\frac{18}{(1,622)^2} + \frac{2,335 - 1,744(0,86)}{(1,622)^{0,5}} \right]^{-1} = 0,133$$

(7.12)

$$v_t = v^* \left[\frac{\rho_g^2}{g\mu_g(\rho_p - \rho_g)} \right]^{-1/3} = 0,133 \left[\frac{(0,3274)^2}{(9,81)(4,095 \times 10^{-5})(2235 - 0,3274)} \right]^{-1/3} = 0,271 \text{ m/s} \quad (1.13)$$

Akışkanlaşmayı sağlamak için gerekli olan minimum hacimsel akış hızı (Q) L/dk;

$$Q = U_o * A_c * 1000 * 60$$

$$Q = 0,81 \text{ L/dk} \quad (1.14)$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜRSOY, Mehmet
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 15.11.1988 Sivas
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (555) 552 80 70
 e-mail : mt.gursoy@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2013
Lisans	Selçuk Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2010
Lise	Sivas Fen Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-2010	Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi	Öğrenci Asistan

Burslar

2010 Tübitak 2210 Yurtiçi yüksek lisans bursu

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Hikâye yazmak, Kitap ve dergi okumak, Futbol

Yayınlar

1. Gürsoy, M., Ö. M. Doğan, B. Z. Uysal, “Akışkan Yatakta Karbon Nanotüp Üretimi”, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul, 03-06 Eylül 2012.
2. Gürsoy, M., Kahraman, H., Pehlivan, E., “Atık Sulardan Cr(III) ve Cr(VI) İyonlarının Kahverengi Algler (*Phaeophyta*) ile Biyosorpsiyonu”, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi tarafından poster sunumu, 2010