

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON NANOTÜPLERİN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERLE
SAFLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
NESLİHAN YUCA**

Anabilim Dalı: Enerji Bilim ve Teknoloji

Programı: Enerji Bilim ve Teknoloji

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON NANOTÜPLERİN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERLE
SAFLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
NESLİHAN YUCA
(301081022)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2010**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. B. Filiz ŞENKAL (İTÜ)
Yrd. Doç. Dr. Sevilay HACIYAKUPOĞLU (İTÜ)**

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimi ve tez sürecimin her aşamasında bilgi, destek ve samimiyetini esirgemeyen değerli tez danışmanım Doç. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında mikrodalga sisteminde saflaştırma deneylerime destek olan İTÜ Malzeme Mühendisliği bölümünden Prof. Dr. Onur Alp Aşkın'a ve yardımları için Uzm. Hakan Morcalı'ya, raman spektroskopisi ölçümlerindeki desteği için İTÜ Malzeme Mühendisliği bölümünden Prof. Dr. Mustafa Ürgen, Araş. Gör. Beril Akıncı'ya ve Araş. Gör. Gülsu Şimşek'e, FTIR analizlerindeki yardımları ve sevecenliği için İTÜ Kimya Mühendisliği bölümünden Işık Yavuz'a, hidrojen adsorpsiyon deneylerimde öğreticiliği ve yardımları için UNIDO ICHET'ten Dr. Osman Malik Atanur'a, XRF cihazındaki ölçümlerime vaktini ayıran İTÜ Enerji Enstitüsü'nden Doç. Dr. Nilgün Baydoğan'a yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, her türlü imkanı sağlayarak desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2010

Neslihan YUCA

Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER LİSTESİ	v
KISALTMALAR	vii
ŞEKİL DİZİNİ	ix
ÇİZELGE DİZİNİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. KARBON NANOTÜPLER	3
2.1. Karbon Yapıları	3
2.2. Karbon Nanotüpler	4
2.2.1. Karbon Nanotüplerin Kristal Yapısı	5
2.2.2. Karbon Nanotüp Türleri	8
2.2.2.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler	8
2.2.2.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler	9
2.2.3. Karbon Nanotüplerin Özellikleri	10
2.2.3.1. Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri	10
2.2.3.2. Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri	12
2.2.3.3. Karbon Nanotüplerin Isıl Özellikleri	14
2.2.3.4. Karbon Nanotüplerin Kimyasal Özellikleri	15
2.2.4. Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri	16
2.2.4.1. Ark Boşalım	19
2.2.4.2. Lazer Buharlaştırma	21
2.2.4.3. Kimyasal Buhar Birikimi	23
2.2.4.4. Buhar Faz Üretim	28
2.2.5. Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları	28
3. KARBON NANOTÜPLERİN SAFLAŞTIRILMASI	35
3.1. Kimyasal Oksidasyon Metodu ile Saflaştırma	35
3.1.1. Gaz Faz Oksidasyonu	36
3.1.2. Sıvı Faz Oksidasyonu	37
3.1.3. Elektrokimyasal Oksidasyon	39
3.2. Fiziksel Yöntem ile Saflaştırma	40
3.2.1. Filtrasyon	40
3.2.2. Santrifüj	41
3.2.3. Fonksiyonel Gruplar ile Çözünürleştirme	41
3.2.4. Yüksek Sıcaklık Tavlama	42
3.3. Çok Adımlı Yöntemler ile Saflaştırma	43
3.3.1. Oksidasyon ve mikrofiltrasyon	43
3.3.2. Oksidasyon ve sonikasyon	44
3.3.3. HIDE yöntemiyle çok adımlı saflaştırma	44
3.3.4. Ekstraksiyon ve yüksek sıcaklık tavlama	45

4. KARBON NANOTÜPLERİN KARAKTERİZASYONU	47
4.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	47
4.2. Raman Spektroskopisi	49
4.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	51
4.4. FTIR.....	53
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	55
5.1. Karbon Nanotüp Üretimi.....	55
5.2. Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması	56
5.2.1. Kimyasal Oksidasyon ile Saflaştırma.....	57
5.2.1.1. Sıvı Faz Oksidasyonu	57
5.2.1.2. Gaz Faz Oksidasyonu	61
5.3. Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu	62
5.3.1. TGA.....	62
5.3.2. Raman Spektroskopisi	62
5.3.3. FTIR	63
5.3.4. XRF	63
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	65
6.1. Karbon Nanotüplerin Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi	65
6.1.1. TEM Sonuçlarının Değerlendirilmesi	66
6.1.2. Raman Spektrumlarının Değerlendirilmesi	67
6.1.3. TGA Sonuçlarının Değerlendirilmesi	69
6.2. Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması Sonuçlarının Değerlendirilmesi... 70	
6.2.1. Sıvı Faz Oksidasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	71
6.2.1.1. Metal Katalizör Giderimi	72
6.2.1.2. Amorf Karbon Giderimi	88
6.2.1.3. Metal ve Amorf Karbon Giderimi.....	92
6.2.2. Gaz Faz Oksidasyonu Sonuçlarının Değerlendirilmesi	95
6.3. GENEL SONUÇLAR.....	95
KAYNAKLAR.....	102
ÖZGEÇMİŞ.....	115

KISALTMALAR

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

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Karbon yapıları.....	3
Şekil 2.2: İki boyutlu grafit yapısı üzerinde kiral vektör, birim hücre vektörü ve katlanarak nanotüpün birim hücrelerini oluşturan grafen parçası	6
Şekil 2.3: Karbon nanotüplerin genel yapısı ve iletkenlik özellikleri	7
Şekil 2.4: Karbon Nanotüp Yapıları	7
Şekil 2.5: Tek duvarlı karbon nanotüpler. (A) TDNT'lerin TEM görüntüsü, (B) TDNT şematik yapısı, (C) TDNT demetleri	9
Şekil 2.6: Çok duvarlı karbon nanotüp. (A) Yanal TEM görüntüsü, (B) Yüksek çözünürlüklü yanal TEM görüntüsü, (C) TEM ön kesit görüntüsü, (D) ÇDNT'nin şematik yapısı	10
Şekil 2.7: Ark boşalım düzeneği.....	21
Şekil 2.8: Lazer buharlaştırma.....	22
Şekil 2.9: Sabit yataklı KBB yöntemi ile KNT üretimi.....	25
Şekil 2.10: Toz formda katalizör ile sabit yataklı KBB uygulaması	25
Şekil 2.11 : (a) Sabit yataklı KBB uygulaması (b) Akışkan yataklı KBB uygulaması	27
Şekil 2.12: Buhar faz üretim tekniği.....	28
Şekil 2.13: Tek duvarlı KNT'lerde hidrojen depolanması simülasyonu	31
Şekil 2.14: TDNT yapıda hidrojen depolanması	32
Şekil 4.1: Farklı dalga boyunda lazer ışını ile RBM ve G-band görünümü	51
Şekil 4.2: Karbon nanotüp TEM görüntüleri.....	53
Şekil 4.3: Karbon nanotüp HRTEM görüntüsü	53
Şekil 4.4: Çeşitli fonksiyonel gruplara ve organik bileşimler için IR spektrumları ..	53
Şekil 5.1: Karbon nanotüp üretim aşamaları	56
Şekil 5.2: TGA Sistemi.....	62
Şekil 5.3: Raman Spektroskopisi.....	63
Şekil 5.4: XRF Cihazı.....	63
Şekil 6.1: TDNT TEM görüntüleri	66
Şekil 6.2: 800 °C sıcaklıkta üretilen KNT numunesinin Raman Spektrumları.....	68
Şekil 6.3: KNT numunesinin TG ve DTG eğrileri	70
Şekil 6.4: HNO ₃ ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri	77
Şekil 6.5: HNO ₃ ile saflaştırılan numunelerin raman spektrumları.....	77
Şekil 6.6: HNO ₃ ile mikrodalga sisteminde saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri.....	80
Şekil 6.7: HNO ₃ ile mikrodalga sisteminde saflaştırılan numunelerin raman spektrumları.....	81
Şekil 6.8: H ₂ SO ₄ ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri....	83
Şekil 6.9: H ₂ SO ₄ ile saflaştırılan numunelerin raman spektrumları	84
Şekil 6.10: HCl ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri.....	85
Şekil 6.11: HCl ile saflaştırılan numunelerin raman spektrumları	86
Şekil 6.12: HNO ₃ :H ₂ SO ₄ ile saflaştırılan numunenin (a) TGA eğrisi (b) DTG eğrisi	87

Şekil 6.13: HNO ₃ :H ₂ SO ₄ ile saflaştırılan numunenin raman spektrumu	88
Şekil 6.14: H ₂ O ₂ ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri	90
Şekil 6.15: H ₂ O ₂ ile saflaştırılan numunenin raman spektrumu	91
Şekil 6.16: H ₂ O ₂ :HCl ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri	93
Şekil 6.17: H ₂ O ₂ :HCl ile saflaştırılan numunenin raman spektrumu	94
Şekil 6.18: H ₂ O ₂ :H ₂ SO ₄ ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri	95

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Karbon izomerlerine ait fiziksel özellikler	3
Çizelge 2.2: TDNT Türleri	6
Çizelge 2.3: Çeşitli karbon nanotüpleri karakterize etme parametreleri	8
Çizelge 2.4: KNT'lerin mekanik özellikleri ve bilinen bazı malzemelerle karşılaştırılması	11
Çizelge 2.5: Bazı malzemelerin elastik modülleri	12
Çizelge 2.6: KNT üretim tekniklerinin ve verimlerinin karşılaştırılması.....	18
Çizelge 4.1: Karbon nanotüp tanımlayıcı piklerin oluşma frekans değerleri	50
Çizelge 6.1: KNT numunesinin hesaplanmış çap ve I_D/I_G değerleri	69
Çizelge 6.2: Nitrik asit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları	72
Çizelge 6.3: HNO_3 ile saflaştırma işlemi sonucu elde edilen saflaştırma verimi değerleri ve tasarım matrisi	75
Çizelge 6.4: Nitrik asit ile mikrodalga sisteminde gerçekleştirilen saflaştırma deney koşulları ve sonuçları.....	78
Çizelge 6.5: Sülfürik asit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları.....	82
Çizelge 6.6: Hidroklorik asit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları	84
Çizelge 6.7: Nitrik asit:Sülfürik asit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları.....	86
Çizelge 6.8: Hidrojen peroksit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları	88
Çizelge 6.9: Hidrojen peroksit: Hidroklorik asit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları.	92
Çizelge 6.10:Hidrojen peroksit: Sülfürik asit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları.....	94
Çizelge 6.11:350°C'de ve farklı sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma işlemi sonuçları.....	96
Çizelge 6.12:350°C'de boru fırında gerçekleştirilen saflaştırma işlemi sonuçları	96
Çizelge 6.13:375°C'de ve farklı sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma işlemi sonuçları.....	96
Çizelge 6.14:400°C'de ve farklı sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma işlemi sonuçları.....	97

KARBON NANOTÜPLERİN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERLE SAFLAŞTIRILMASI

ÖZET

Karbon Nanotüpler keşfedildikleri 1991 yılından itibaren araştırma konusu olmuş ve her geçen gün fark edilen özellikleri ile birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır.

“Karbon Nanotüplerin Çeşitli Yöntemlerle Saflaştırılması” konulu tez çalışmamızda İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı’nda kimyasal buhar birikimi yöntemi ile tek duvarlı karbon nanotüplerin üretimi ve çeşitli yöntemlerle saflaştırılması deneyleri yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için; Termogravimetrik Analiz Cihazı, Raman Spektroskopisi, Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) ve Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır.

Kimyasal buhar birikimi yöntemi ile akışkan yatak sisteminde karbon kaynağı olarak asetilen gazı, katalizör ve destek malzemesi olarak demir nitrat [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] ve magnezyum oksit (MgO) kullanılarak karbon nanotüp (KNT) üretimi gerçekleştirilmiştir. KNT’lerin üretimlerinden sonra içerdikleri metalik ve karbonlu safsızlıkları gidermek amacıyla kimyasal oksidasyon yöntemiyle saflaştırma işlemleri yapılmıştır. Kimyasal oksidasyon yönteminde hem sıvı hem de gaz faz oksidasyon uygulanmıştır. Sıvı faz oksidasyon ile saflaştırmada, nitrik asit (HNO_3), hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve potasyum permanganat (KMnO_4) gibi kimyasallar kullanılmış, gaz faz oksidasyon ile saflaştırma ise hava ortamında gerçekleştirilerek en uygun verimi sağlayacak koşullar belirlenmiştir.

Metalik safsızlıkların giderilmesi için yapılan çalışmalarda HNO_3 ile yapılan deney sonuçları temel alınarak kaynama noktası üzerindeki sıcaklık (120°C) için en uygun saflaştırma koşulu olan 6M HNO_3 ile 6 saat sürede saflaştırma seçilmiş ve HCl, H_2SO_4 , $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ ile bu koşullarda deneyler yapılmış ve saflaştırma verimleri belirlenmiştir. Kaynama noktasından düşük sıcaklıklar için ise 75°C ’de 8 ve 15 saatlik deneyler yapılmış ve saflaştırma verimleri tespit edilmiştir.

Amorf karbon safsızlıkların giderilmesinde H_2O_2 ile KMnO_4 kullanılmıştır. 60 ve 75°C sıcaklıklarda, farklı sürelerde saflaştırma işlemleri yapılmış ve verimler belirlenmiştir. Ayrıca hava ortamında 350, 375 ile 400°C sıcaklıklarda ve farklı sürelerde ısı işlem uygulanarak da saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Metal ve karbonlu safsızlıkların birlikte giderilmesi için $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ karışımı ile yapılan deneylerde 8 saat ve 75°C ’de en yüksek saflaştırma verimi elde edilmiş ve bu koşullarda $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ ile de saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve verim belirlenmiştir.

PURIFICATION OF CARBON NANOTUBES BY DIFFERENT METHODS

SUMMARY

Since discovery of carbon nanotubes in 1991, they have become a new research area and increasingly started to be used in lots of fields with their realized new properties day to day.

In this thesis which is entitled “Purification of Carbon Nanotubes by Different Methods” we synthesized the single wall carbon nanotubes by chemical vapour deposition (CVD) method in Material Producing and Preparing Laboratory at Istanbul Technical University. The synthesized materials were characterized by using Thermogravimetric Analysis (TGA), Raman Spectroscopy, Transmission Electron Microscopy (TEM) and Fourier Transform Infrared System (FTIR).

Carbon nanotubes were synthesized by the fluidized-bed CVD synthesis of acetylene (C_2H_2) on a magnesium oxide (MgO) powder impregnated with an iron nitrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) solution. Carbon nanotubes have some impurities such as metal catalysts and carbonaceous structures after their synthesis. To remove these impurities, liquid phase oxidation such as using nitric acid (HNO_3), hydrochloric acid (HCl), sulphuric acid (H_2SO_4), hydrogen peroxide (H_2O_2) and potassium permanganate ($KMnO_4$) were studied with different concentrations, temperatures and times. Also thermal treatment (under air atmosphere) and microwave digestion with acid were performed and determined the optimum yield conditions.

To remove metallic impurities, the optimum conditions from the results of HNO_3 experiments for above boiling point temperature were found as the HNO_3 concentration of 6M, the time of 6 hours and the temperature of $120^\circ C$. The experiments with HCl, H_2SO_4 , $HNO_3:H_2SO_4$ were performed at the optimum conditions and determined the purification yields. The purification experiments under boiling point temperature of acid solutions were also carried out and determined the purification yields. The purification conditions were selected as the temperature of $75^\circ C$ and the times of 8 and 15 hours.

To remove amorphous carbon structures, H_2O_2 which was a green oxidant and $KMnO_4$ were used. The purification experiments were performed at the different times and the temperatures (60 and $75^\circ C$) and determined the purification yields. The another method was also thermal treatment and the experiments were performed at the temperatures of 350 , 375 and $400^\circ C$ for different times under air atmosphere.

Mixture of $H_2O_2:HCl$ was used to remove both of metallic and amorphous carbon impurities. The maximum purification yield was obtained for the temperature of $75^\circ C$ and the time of 8 hours. The experiment with $H_2O_2:H_2SO_4$ mixture was also performed at these optimum conditions and determined the purification yield.

1. GİRİŞ

Maddeleri atomik veya moleküler boyutta kontrol etme bilimi olan nanoteknolojinin son otuz yılda hızla gelişimi sözkonusudur. Bu gelişimin ana sebebi malzemelerin nanoboyutta makrodünyadan farklı davranımlar göstermesidir. Bir aygıtta kullanılan malzemenin boyutu küçüldükçe çalışma hızı da artmakta ve o malzemenin yeni özellikleri ortaya çıkmaktadır. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girip, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale gelmektedir. Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayıları 100'ler düzeyine inince, atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken olmaktadır. Nano ölçeklerdeki bir yapıya yeni eklenen her atomun fiziksel özelliklerde neden olduğu değişiklikler, bu atomun cinsine, nano yapının türüne ve geometrisine bağlı olarak belirginleşmektedir.

Teknolojide ilerlemiş ülkeler nanoteknolojiye odaklanmakta ve teknoloji yarışında geri kalma endişesi ile bu devrimin içinde yer almalarını sağlayacak programlar üzerinde ciddi çalışmalar yapmaktadırlar. Öyle ki Çin'de geliştirilen kirlenmeyen kumaşlar ve dokuma ürünleri nedeniyle, çamaşır makinası üreten kuruluşların stoklarını eritip kapasite indirimine gideceklerinden bahsedilmektedir. 1960'lı yıllarda dikkatleri üzerine çeken nanoteknoloji, 1991 yılında Lijima tarafından karbon nanotüplerin keşfi ile yeni bir alan kazanmış oldu. Karbon nanotüplerin değişik elektronik aygıtlarda kullanılabilmesi, eksenleri boyunca çelikten kat kat dirençli olması, radyal yönde yüksek elastik özelliklere sahip olmaları bu malzemeyi birçok alanda kullanılabilir hale getirmiştir.

Karbon nanotüplerin sentezi için çeşitli yöntemler uygulanabilmektedir. Üretim (sentez) yöntemleri kullanıma bağlı olarak değişebildiği gibi, üretimdeki önemli

hususlar üretilen malzeme miktarı ve içerdiği safsızlık miktarı olmaktadır. Nanotüplerin üretimi sonrası içerdikleri safsızlıkların giderilmesi nanotüp kalitesini artırmakta ve böylelikle uygulamalarda nanotüplerin sahip oldukları özellikleri tam anlamıyla göstermelerini sağlamaktadır. Saflaştırma işlemleri nanotüp yapısına zarar vermeden içerdiği metalik ve karbonlu safsızlıkların giderilmesini kapsar. Bu amaçla geliştirilmiş, yüksek verimli yöntemler mevcuttur. Bunlar arasında çeşitli kimyasal oksidasyon yöntemleri ve ısı işlemler bulunmaktadır. Saflaştırılan numunelerin saflık dereceleri çeşitli karakterizasyon cihazlarında yapılan ölçümlerle tespit edilebilmektedir. Günümüzde saflık derecesine ve özelliklerine göre çeşitli fiyatlardan satılan karbon nanotüplerin, yarıiletken tek duvarlı nanotüpler (TDNT) için 150\$/mg, metalik TDNT'ler için 200\$/mg ve yüksek saflıkta TDNT'ler için 300\$/25mg olarak belirlenen fiyatları bulunmaktadır.

Bu tezin amacı, İTÜ Enerji Enstitüsü kapsamında bulunan Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarında karbon nanotüplerin kimyasal buhar birikimi yöntemi ile üretilmesi ve çeşitli yöntemler uygulayarak saflaştırma verimlerinin bulunması, buna bağlı olarak en uygun saflaştırma yöntemlerinin belirlenmesidir. Tez kapsamında karbon nanotüplerin saflaştırılmasında kimyasal oksidasyon yöntemlerinden sıvı ve gaz faz yöntemleri kullanılmıştır. Saflaştırma sonrası karakterizasyon için nanotüplerin ısı davranımının gözlendiği termogravimetrik analiz (TGA), çap ve saflığın belirlendiği raman spektroskopisi ile çeşitli fonksiyonel grupların incelendiği FTIR cihazları kullanılmıştır.

2. KARBON NANOTÜPLER

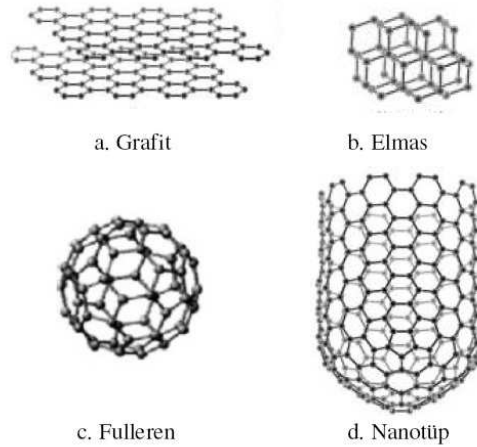
2.1. Karbon Yapıları

Canlıların temel yapı taşı olan karbon, nano yapı hali ile nano teknoloji çağını başlatmadan önce doğal olarak bulunduğu gibi laboratuvar şartlarında da üretilmiştir. Karbon sonlu boyutlarda nanometre seviyesinde sağlam yapılara da sahip olmasından dolayı ayrıcalıklı bir element olup, periyodik tablodaki elementler içinde sıfır boyuttan üç boyuta kadar izomerleri bulunan tek elementtir. Karbonun izomerlerine ait boyut ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [1].

Çizelge 2.1: Karbon izomerlerine ait fiziksel özellikler

Boyut	0	1	2	3
İzomer	Fulleren	Nanotüp	Grafit	Elmas
Bağ Şekli	sp^2	$sp^2(sp^1)$	sp^2	sp^3
Yoğunluk	1,72	1,2-2,0	2,26	3,515
Bağ Uzunluğu	1,40 (C=C)	1,44 (C=C)	1,42 (C=C)	1,54 (C-C)
Elektronik Özellikleri	Yarı iletken $E_g=1,9eV$	Metal veya yarı metal iletken	Yarı metal (metalimsi)	Yalıtkan $E_g=5,47eV$

Karbona ait grafit, elmas, fulleren ve nanotüp yapıları Şekil 2.1’de verilmiştir [2].



Şekil 2.1: Karbon yapıları

Karbonun genel yapıları grafit, elmas, karbon nanofiber, camsı karbon, siyah karbon, karbin, karbolit, amorf karbon, sıvı karbon, fulleren (C₆₀) ve karbon nanotüp şeklindedir.

Grafitte, plakalar halindeki karbon atomları birbirleri ile sp² şeklinde bağlıdır. Grafit doğal olarak bulunabildiği gibi laboratuarda da üretilebilir. Elmas ise, atomları birbirleri ile sp³ şeklinde bağlanmış en iyi bilinen kristal yapısıdır. Doğal olarak bulunabildiği gibi laboratuvar şartlarında da üretilebilir; sert bir yapıya sahip olduğundan yaygın olarak kullanılır. Karbon nanofiberler belli bir yönde yerleştirilmiş grafit parçalardan oluşmuştur. Yüksek mekanik dayanım özellikleri gösteren bir karbon türüdür. Camsı karbon, polimerimsi ve/veya gözenekli yapıda olan ve hazırlanış şartlarına göre farklı özellikler gösterebilen sert özellikte bir malzemedir. Siyah karbon genellikle hidrokarbonlardan hidrojen çıkarılması ile elde edilen karbon topağı şeklindeki yapılardır. Endüstride bazı malzemelerin mekanik elektriksel ve optik özelliklerinin düzenlenmesi için geniş kullanım alanı bulmuştur. Zincir veya polimer şeklindeki yapılardan oluşan karbin/karbolitler, genellikle hızlı soğutma işlemleri ile elde edilir ve kristal yapıda da oluşan karbinler sert bir yapıya sahiptir. Karbonun belirgin, kendine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna amorf karbon denir. Sıvı karbon; elmas, grafit veya başka bir yapıdan eritilerek elde edilen (4450 K), metal özelliği olan bir malzemedir [3,4].

2.2. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler ilk defa 1991 yılında Lijima [5] tarafından bilim dünyası ile tanıştırılan yapılardır. En basit şekliyle, karbon atomlarının bal peteği şeklinde oluşturduğu levhanın silindirik şekilde sarılması ile meydana geldiği ifade edilebilir. Düzgün karbon nanotüp yapılarda atomlar birbirleri ile sp² şeklinde (grafit plakada olduğu gibi) bağlanır, atomlar sadece altıgen geometri oluşturur ve her atomun sadece üç komsusu bulunur. Tek bir grafit levhanın sarılmasından oluşan tüpler, tek duvarlı karbon nanotüp (TDNT) olarak adlandırılır. Nanotüplerin eş eksenli olarak iç içe yapılanması sonucu oluşan çoklu karbon silindirlere, çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDNT) adı verilir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. ÇDNT'ler büyük yarıçaplarından dolayı tek duvarlı

karbon nanotüplere oranla daha az eğilebilir. ÇDNT'lerin en büyük avantajı üretiminin ucuz olmasıdır.

2.2.1. Karbon Nanotüplerin Kristal Yapısı

Karbon nanotüplerin kristal yapısını tanımlamak için bazı terimler kullanılır. Bu terimler, birim hücreyi tanımlayan birim vektörlerle ifade edilen kiral vektör ve dönüşüm vektörüdür. Bu nedenle nanotüp yapıları kısaca (n, m) nanotüp olarak anlatılır [6,7]. Şekil 2.2'de bir karbon nanotüpün iki boyutlu grafit tabakasından nasıl oluşturulabileceği gösterilmiştir. Bu şekilde \vec{OB} vektörü yönü nanotüp ekseninin

yönüdür ve \vec{OA} vektörü bir karbon nanotüpün \vec{C}_k kiral vektörünü tanımlar. \vec{C}_k kiral

vektörü altıgen örgünün $\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right)$ ve $\vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right)$ gerçel birim vektörleriyle

ifade edilir.

$$\vec{C}_k = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n,m) \quad (n,m \text{ tamsayı}, 0 \leq |m| \leq n) \quad (2.1)$$

Öteleme vektörü \vec{T} , bir boyutlu birim hücrede tanımlanır ve nanotüp eksenine paralel olan kiral vektörün (Ch) normalidir. Öteleme vektörü T, iki boyutlu grafit tabakanın ilk örgü noktasına karşı gelir ve Şekil 2.2'deki \vec{OB} vektörüdür [11].

\vec{R} simetri vektörü, \vec{C}_h kiral vektör yönünde en küçük bileşene sahip olan örgü

noktası vektörü olarak tanımlanır. Fiziksel açıdan, \vec{R} vektörü \vec{T} doğrultusunda bir

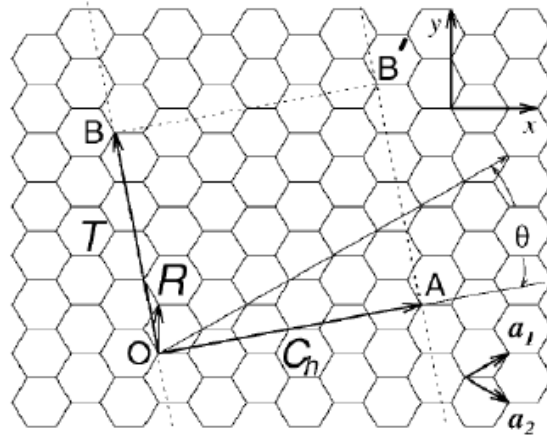
τ ötelemesi ile nanotüp eksenine etrafında ψ açılık dönmenin birleşimini kapsar ve bir kiral nanotüpün temel uzay grup simetri işlemini gösterir.

Yapısına göre 3 tip karbon nanotüp vardır: “zig-zag”, “koltuk” ve iki boyutlu grafit plakanın nasıl rulo yapıldığına bağlı olan “kiral”. Zigzag nanotüpler (n,0) formunda kiral vektörlere sahip olup bu yüzden örgü yapı hücreleri nanotüp eksenine diktir. Koltuk nanotüpler kiral vektörlere (n,n) sahiptir ve bağlar nanotüp eksenine dik biçimde uzanır. 0 ile 30° arasında kiral açılara sahip tüm diğer nanotüpler kiral

nanotüpler olarak adlandırılır [1, 3, 4]. Farklı tipteki karbon nanotüpler farklı n ve m değerlerine sahiptir (Çizelge 2.2) [8, 9, 10].

Çizelge 2.2: TDNT Türleri

TDNT Türü	Kiral açısı	(n,m)	Yapı
Koltuk	$\theta=30^\circ$	$n=m$	Trans-
Zigzag	$\theta=0^\circ$	$m=0$	Cis-
Kiral	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	$n \neq m$ ve $m \neq 0$	Trans- ve Cis-



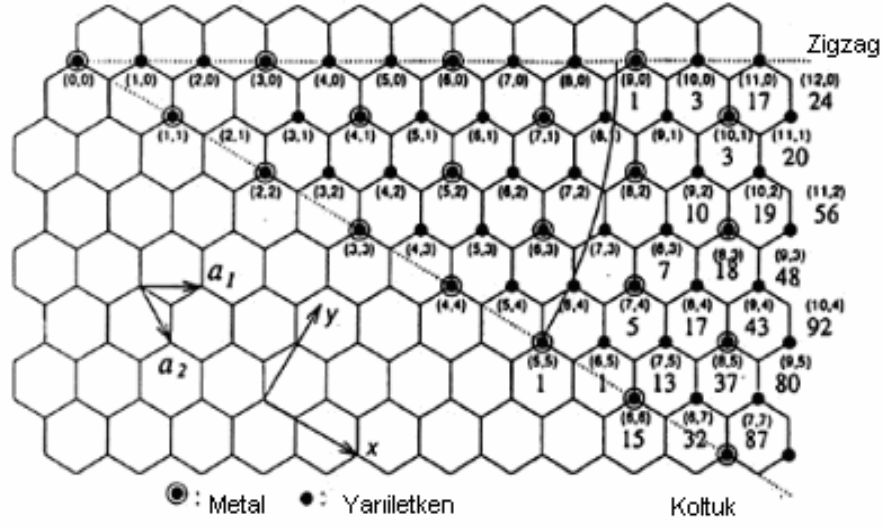
Şekil 2.2: İki boyutlu grafit yapısı üzerinde kiral vektör, birim hücre vektörü ve katlanarak nanotüpün birim hücreğini oluşturan grafen parçası

Genel olarak karbon nanotüplerin koltuk, zigzag ve kiral yapıları içeren tam sayı çiftleri (n,m) ile belirlenmiş olası vektörleri Şekil 2.3’de verilmiştir [4]. Etrafı çemberlenmiş noktalar metalik yapıyı, küçük noktalar ise yarı iletken yapıyı göstermektedir. Nanotüpün metalik olmasını belirleyen kiral vektördeki ilişki eşitlik (2.2) ile açıklanmıştır.

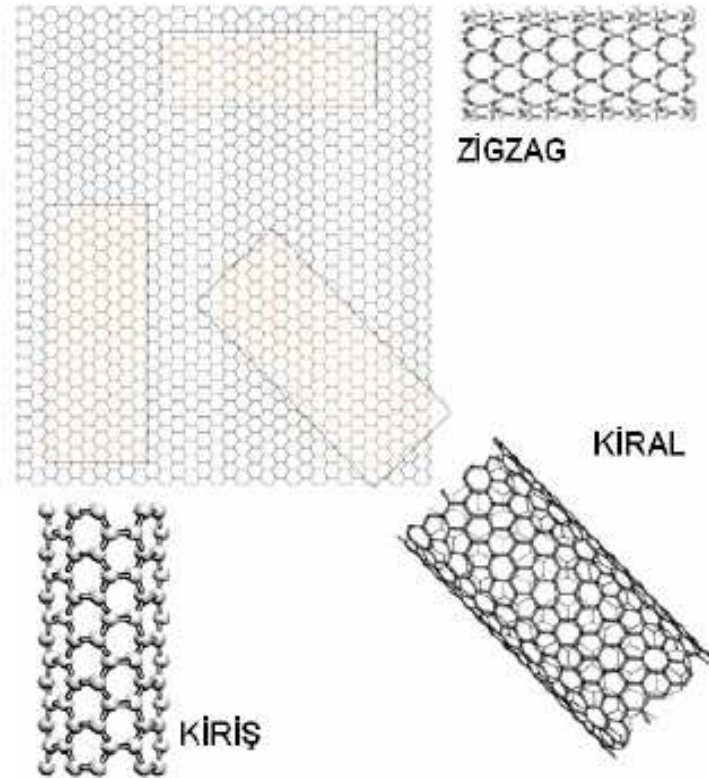
$$(n-m) / 3 = p \quad (2.2)$$

Eğer p sıfır ise; nanotüp metalik; eğer p bir tam sayı ise, pseudo metalik ve diğerleri için ise yarı iletkendir. Bu durum, doğada her üç olası tüpten birinin pseudo metalik ve n değerinin m ’ye eşit olduğu her durumda metalik olduğunu göstermekte olup

koltuk yapıdaki tüpler için geçerlidir. Şekil 2.4'de üç farklı nanotüp yapısı gösterilmiştir [12].



Şekil 2.3: Karbon nanotüplerin genel yapısı ve iletkenlik özellikleri



Şekil 2.4: Karbon Nanotüp Yapıları

Çizelge 2.3’de karbon nanotüplerin karakteristik parametreleri listelenmiştir [11, 13]. L kiral vektörün çevresi, T bir boyutlu örgünün dönüşüm tekrar mesafesi, N bir boyutlu nanotüpün birim hücresi başına altıgen sayısı, \vec{R} simetri vektörü ve M tamsayıdır.

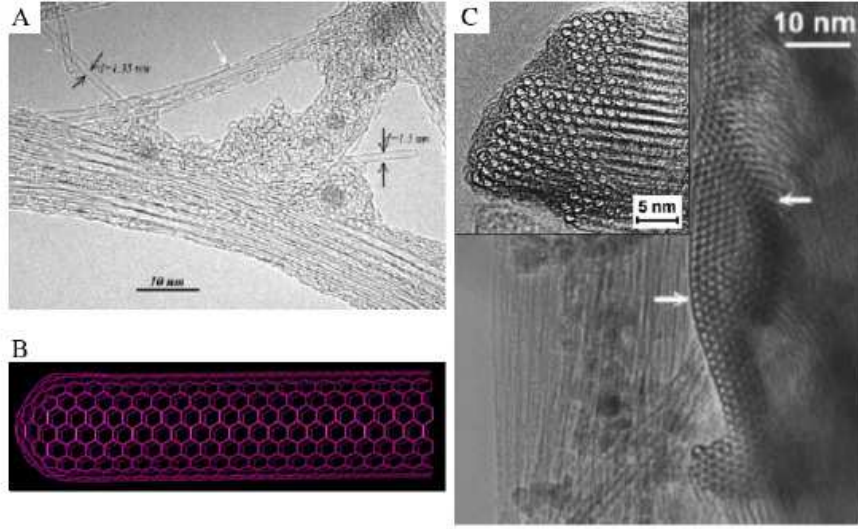
Çizelge 2.3: Çeşitli karbon nanotüpleri karakterize etme parametreleri

Ch	D	dR	dt(A0)	L/a	T	T/a	N	R	M
(4,2)	2	2	4.15	$\sqrt{28}$	(4,-5)	$\sqrt{21}$	28	(1,-1)	6
(9,0)	9	9	7.05	9	(1,-2)	$\sqrt{3}$	18	(1,-1)	9
(7,4)	1	3	7.55	$\sqrt{93}$	(5,-6)	$\sqrt{31}$	62	(1,-1)	11
(10,10)	10	30	13.56	$\sqrt{300}$	(1,-1)	1	20	(1,0)	10
(n,n)	N	3 n	$\sqrt{3na}/\pi$	$\sqrt{3} n$	(1,-1)	1	2n	(1,0)	N
(n,0)	N	n	na/π	N	(1,-2)	$\sqrt{3}$	2n	(1,-1)	N

2.2.2. Karbon Nanotüp Türleri

2.2.2.1. Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler

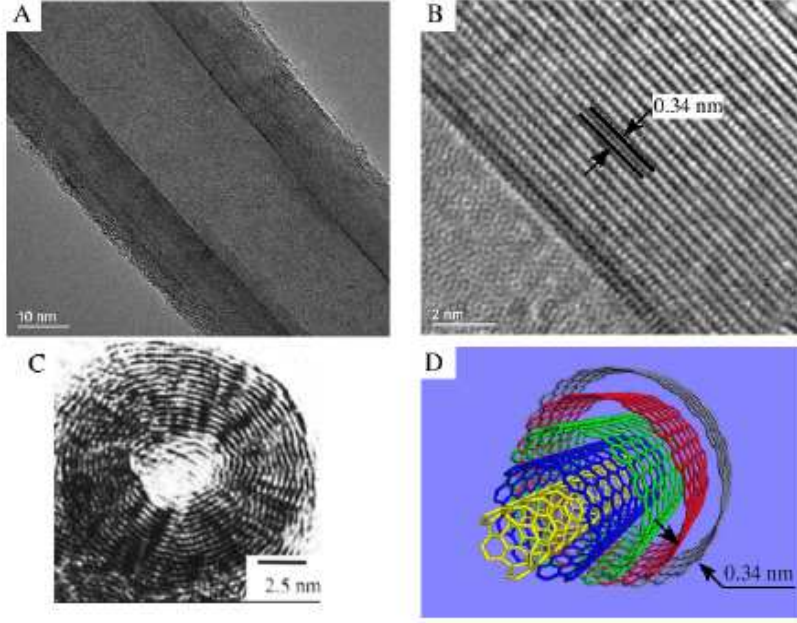
Tek duvarlı karbon nanotüpler her iki ucu kapatılmış grafit tüpleri seklindedir ve 1-2 nm aralığında değişen [12, 14], Gauss dağılımı gösteren çap değerlerine sahiptir [14]. Ancak, zeolit gözenekleri içerisinde sentezlenmeleri ile 0.4 nm kadar küçük çaplı TDNT’ler de üretilebilmiştir [15, 16]. TDNT’ler çoğu kez altıgen-paketlenmiş kristalli demetler halinde bulunurlar [11,14]. Bu demetler birbirlerine Van der Waals kuvvetleri ile tutunurlar [2] ve 100-500 TDNT içerebilirler (Şekil 2.5) [15, 17, 18]. Çok duvarlı tiplerine göre daha esnek özellik gösteren tek duvarlı karbon nanotüpler bükülebilir, düzleştirilebilir veya kırılmadan küçük daireler haline getirilebilir. Bağ yapıları zigzag ve koltuk olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır.



Şekil 2.5: Tek duvarlı karbon nanotüpler. (A) TDNT'lerin TEM görüntüsü, (B) TDNT şematik yapısı, (C) TDNT demetleri

2.2.2.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler

Çok duvarlı karbon nanotüpler farklı çaplardaki tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçmiş halidir ve tek duvarlı karbon nanotüplerden farklı özellikler gösterirler. ÇDNT, ikiden fazla grafen çepere sahip nanotüplerdir (Şekil 2.6) [24,25]. ÇDNT'lerin iç çapları 0.4 nm'ye kadar inebilmekle beraber 5 nm civarındadır [14,19]. Dış çapları ise yaklaşık 15 nm mertebesindedir [11]. Kuramsal hesaplamalarla ÇDNT'lerde duvarlar arası mesafenin 0.339 nm olacağı tespit edilmiştir [20]. XRD ve TEM analizlerinde ise grafen duvarların birbirlerine olan uzaklıkları 0.34-0.39 nm aralığında ölçülmüştür [2,20,21,22]. Bu değerler "turbostratik sınırın (0.344 nm)" [22] ve grafitteki levhalar arası uzaklığın (0.335 nm) [15,21] üstünde bulunduğundan ÇDNT'lerde komşu grafen duvarların, birbirleri ile kristalografik açıdan ilişkili olmadığı söylenebilir [20,22]. Ayrıca hesaplamalar ÇDNT'lerde komşu duvarlar arası etkileşimlerin az olduğuna ve dolayısı ile duvarların birbirlerinden bağımsız dönme ve öteleme hareketleri yapabileceğine işaret etmektedir [22,23].



Şekil 2.6: Çok duvarlı karbon nanotüp. (A) Yanal TEM görüntüsü, (B) Yüksek çözünürlüklü yanal TEM görüntüsü, (C) TEM ön kesit görüntüsü, (D) ÇDNT'nin şematik yapısı

ÇDNT'lerin iç tüplerinin yaklaşık sıfır sürtünme ile dönmesi nano makinelerde olası kullanımı açısından ümit vaat etmektedir. ÇDNT'ler TDNT'lere göre daha az kusursuzluğa sahiptir. Literatür çalışmalarında belirtilen, mükemmel olmayan nanotüplerin bozuklukları; pentagon, heptagon, grafen örgüsünde sp^3 hibritlenmiş karbonların tüp gövdesinde olmakta ve bozukluklar ip yapısının dolaşmasına ve bükülmelere yol açmaktadır. Ek olarak nanotüpün bas bölgesi her zaman küresel olamamaktadır.

2.2.3. Karbon Nanotüplerin Özellikleri

2.2.3.1. Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri

Karbon-karbon bağlarının dayanımı karbon nanotüplere oldukça ilginç mekanik özellikler sağlar. Grafitin tek katmanındaki karbon atomlarının her biri üç komşu atoma güçlü kimyasal bağlanma yoluyla, düzlemsel bal peteği kafes yapısını oluşturmaktadırlar. Bu güçlü bağlanmalardan dolayı esneklik katsayısı en büyük malzeme grafitir. Bundan dolayı karbon nanotüplerin en dayanıklı fiber olması beklenen tek duvarlı nanotüpleri, çelikten daha sağlam ve fiziksel kuvvet uygulandığında hasara karşı oldukça dirençlidir. Kuramsal ve deneysel çalışmalar,

karbon nanotüpün Young modülünün en az grafitinki kadar yüksek, hatta küçük çaplı TDNT'lerin daha yüksek olabileceğini göstermiştir. Deneyle, ÇDNT'lerin Young modülünün tüp duvarlarının düzen derecesine bağlı olduğunu göstermiştir. Düzensizliğin artmasıyla Young modülü azalır. Nanotüp uç üzerine baskı yapıldığında eğilmesine neden olabilir fakat uç hasar görmez. Kuvvet kaldırıldığında nanotüp eski orijinal durumuna geri döner. Bu özellikleri yüksek çözünürlüklü taramalı uç mikroskopunda (HRSPM) kullanılan sonda uçları için elverişlidir. Küçük çaplı karbon nanotüpler, geleneksel mikron boyutlu grafitik fiberlere kıyasla önemli mekanik özelliklere sahiptirler. Bu nanotüplerin en dikkat çekici özelliği, yüksek esneklik, yüksek dayanıklılık ve yüksek sertliği bir araya getirmesidir. Bu özellikler karbon nanotüplere yeni nesil yüksek performanslı kompozitler için yol açmaktadır. Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri üzerindeki kuramsal çalışmalar, nanotüp üretiminin kolay anlaşılmasını ve nanometre boyutundaki malzemelerin kolay işlenememesi nedeniyle deneysel çalışmalardan çok daha ileridedir. Ancak, HRTEM ve AFM' deki gelişmeler, dikkate değer deneysel sonuçlar vermektedir.

Mekanik özellikler, nanotüplerin yapısına bağlı olarak değişim göstermektedir. Çizelge 2.4'de özet halinde verilmiş mekanik özellikler incelendiğinde durum çok daha iyi anlaşılmaktadır [2, 26, 27]. Görüldüğü gibi nanotüplerin mekanik özellikleri dayanıklılığı ile bilinen çelikten çok daha yüksektir. Hatta kurşungeçirmez malzeme imalatında yaygınca kullanılan Kevlar® liflerinin mekanik özellikleri bile KNT ile kıyaslanamayacak derecede düşüktür.

Çizelge 2.4: KNT'lerin mekanik özellikleri ve bilinen bazı malzemelerle karşılaştırılması

Malzeme	Young Modülü (TPa)	Cekme Mukavemeti	Kopma Uzaması(%)
TDNT	~1 (1-5 aralığı)	13-53 ^D	-
Koltuk TDNT	0.94 ^K	126.2 ^K	23.1
Zigzag TDNT	0.94 ^K	94.5 ^K	15.6-17.5
Kiral TDNT	0.92	-	-
CDNT	0.8-0.9 ^D	150	-
Paslanmaz Çelik	~0.2	~0.65-1	15-50
Kevlar®	~0.15	~3.5	~2
Kevlar® ^K	0.25	29.6	-

D: Deneysel veriler

K: Kuramsal tahmin

Young modülünün bilinmesi, çeşitli uygulamalarda malzemenin yapı elemanı olarak kullanılması için ilk adımdır. Young modülü, doğrudan katının yapısına bağıntılıdır ve bundan dolayı katıyı oluşturan atomların kimyasal örgüsüne bağıllık göstermektedir. Malzemeye kuvvet uygulandığında şekli değişebilir, kuvvet kaldırıldığında ise, tekrar eski haline dönebilir. Bu durum, malzemenin esnekliğine bağlıdır. Şekil değişikliğinden dolayı oluşan iç kuvvet, malzemeye uygulanan dış kuvveti dengeler. Malzemeye etki eden dış kuvvet (F) ile etki ettiği yüzey (A) oranına “Zor”; malzemenin boyu δl kadar uzamışsa $\delta l/l$ oranına “Zorlanma” denir. Zor/Zorlanma oranı Young modülünü ($E=(F/A)/(\delta l/l)$) verir. Zayıf Van der Waals bağlarından (tipik olarak 0.1eV) dolayı moleküler katılar düşük Young modülüne sahiptirler (genellikle 10GPa). Oysa grafit, elmas, SiC, BN gibi kovalent bağlı olan malzemeler, yüksek Young modülüne sahiptir (100GPa’dan yüksek) (Çizelge 2.5) [29]. Kristalin örgü parametresinin küçük değişimleri, onun esneklik katsayısında büyük değişimlere neden olabilir. Karbon nanotüplerin Young modülü, sp^2 bağ kuvvetine bağlıdır ve yarıçapı çok küçük olmadığı ve C-C bağların önemli şekilde bozulmadığı durumlarda grafen katmanınkine eşittir [28].

Çizelge 2.5: Bazı malzemelerin elastik modülleri

Malzeme	Elastik Modül (G Pa)
Elmas	1000
Silikon	107
Demir	196
Düşük Alaşımli Çelik	200-207
Naylon	3-3.4
Silikon Karbür (SiC)	450
Karbon Nanotüpler	1000(TDNT)-1250(ÇDNT)

2.2.3.2. Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri

Tek bir grafit levhası yarı metaldir. Bu sahip olduğu elektriksel özellikleri nedeniyle yarı iletken ile metal arasında bir düzeyde yer aldığı anlamına gelmektedir. Grafit levha yuvarlanarak nanotüp oluşturulduğunda; daire çevresinde yalnızca karbon atomları sıralanmaz, aynı zamanda elektronların kuantum mekaniksel dalga fonksiyonları da uyumlu olarak düzenlenir. Radyal doğrultularda, elektronlar inceltilmiş tek katmanlı grafit düzlem tarafından sınırlandırılmıştır. Nanotüpün daire çevresinde periyodik sınır şartları ortaya çıkmaktadır. Örneğin eğer bir nanotüp daire

çevresinde 10 hegzagon bulunduruyorsa, 11. hegzagonal 1. ile çakışmaktadır. Silindir etrafında $2\pi'$ lik faz farkı ile karşılaşılır. Kuantum sınırlarından dolayı elektronlar sadece nanotüp eksenini boyunca etkili olmaktadır, böylece dalga vektörleri de bu doğrultuda belirlenmektedir. Bu basit düşünce tek boyutlu bandın dağılım bağıntısını hesaplamakta kullanılır. Dağılım bağıntısı hesapları küçük çaplı nanotüplerin 1/3' ünün metalik, geri kalanların ise çaplarına ve kiral açılarına bağlı olarak yarıiletken olduğunu göstermiştir. Buna göre, nanotüpün elektronik davranışı şöylece belirlenir, herhangi bir (n,m) TDNT için [11,30]:

- $n = m$ ise nanotüp metaliktir. Yani tüm koltuk nanotüpler metalik olacaktır.
- $n - m = 3k$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ ise "dar-aralıklı" yarıiletkendir. Bununla birlikte, verilen geometrideki nanotüpler pratik açıdan oda sıcaklığında metaliktirler.
- $n - m = 3k \pm 1$; $k \in \mathbb{Z}$, $k \neq 0$ ise "geniş-aralıklı", yani basit manası ile, gerçek yarıiletkendir.

Elektriksel özelliklerin nanotüpün çapına ve kiraline kuvvetli biçimde bağlı olması nedeniyle teorik tahminlerin doğruluğunu test etmek için yapılan deneyler güçlükle gerçekleştirilmiştir. Yapılar üstünde elektronik ve optik nano ölçekte ölçümler yapmanın zorluklarının yanı sıra, nanotüpün simetrisi ile ilgili bilgilerin (n ve m değerleri) tahminini yapmakta oldukça önemlidir. Bu zorluklara rağmen bir elektrik alan uygulayarak nanotüplerin buldukları ortamdaki yönelimlerini belirlemeyi amaçlayan deneysel çalışmaların öncülüğünde, nanotüplerin elektriksel özellikleri hakkında temel teorik tahminler doğrulanmaktadır [24].

1994'de Langer ve Ç.A. [31], ÇDNT demetleri üzerine ilk elektronik ölçümleri gerçekleştirmiştir. Burada elektriksel iletkenliğin 2-300 K aralığında sıcaklığa bağımlı olduğu gözlenmiştir. Bireysel ÇDNT'ler üzerine gerçekleştirilen ölçümlerde her bir tüpün kendine has iletkenlik davranışı gösterdiği ve 300 K'deki öz direncin $\sim 1.2 \times 10^{-4} - 5.1 \times 10^{-6}$ ohmcm olduğu bulunmuştur. TDNT demetlerinin direncinin metalik davranış gösterdiği ve 0.34×10^{-4} ile 1.0×10^{-4} ohmcm aralığında bulunduğu gözlenmiştir. Burada bakırın öz direncinin yaklaşık 1.7×10^{-6} ohmcm olduğunu belirtmekte fayda vardır. Görüldüğü üzere elektriksel dirençleri yaklaşık olarak bakırla aynıdır. Metalik nanotüpler gerçekten çok iyi iletkendir. Bir KNT demeti 1×10^9 A/cm² yoğunluğunda akım taşıyabilirken bakır tellerde bu değer 1×10^6 A/cm²

seviyesine iner [30]. TDNT'lerde 20 μ A civarında doygunluğa ulasan bir elektronik akım ölçülmüş ise de düşük kusurlu ÇDNT'lerde 1 mA'e kadar çıkılabilmektedir [23].

KNT'lerin üstün iletkenlik (superconductivity) gösterebileceği deneysel olarak ilk kez Kasumov ve Ç.A. tarafından 1999'da gösterilmiştir [32]. Araştırmacılar, iki üstün iletken elektroda bağladıkları TDNT halatında 1 K sıcaklıkta üstün iletkenlik olgusunu gözlemişlerdir. Daha güncel bir çalışmada bir Çinli araştırma grubu, 0.4 nm çaplı TDNT'lerin 20 K sıcaklıkta üstün iletken hale geçtiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca Kasumov ve Ç.A. [32], KNT'lerin elektronik özelliklerinin harici manyetik alanlar vasıtası ile denetlenebileceğini belirlemişlerdir.

2.2.3.3. Karbon Nanotüplerin Isıl Özellikleri

Karbon nanotüpler, yalnızca elektronik ve mekanik özellikleriyle değil, ısıl özellikleriyle de büyük ilgi çekmektedirler. Küçük boyutlarından dolayı, kuantum etkileri önemlidir ve düşük sıcaklık özgül ısı ve ısıl iletkenlik, fonon yapısının tek boyutlu kuantumlamasının kanıtıdır. Bir karbon nanotüpte, fonon sayısını saptamak için düşük sıcaklık özgül ısı ve yığın içinde tüplerin komsuları arası etkileşimi hesaba katılır. Nanotüplerin ısıl özellikleri hem kuramsal hem de deneysel olarak incelenmiştir. Kuramsal tahminlere göre, oda sıcaklığında ısıl iletkenlikleri grafit ve elmasından büyüktür. Ölçümler oda sıcaklığında ısıl iletkenliğin TDNT'lerde 200W/mK'in üstünde, ÇDNT'lerde ise 300W/mK'in üstünde olduğunu göstermiştir [33]. Metalik TDNT, Fermi düzeyi yakınındaki durumların akım yoğunluğu ile tek boyutlu metaldir. Düşük sıcaklıklarda, sıcaklıkla doğrusal olan elektronik ısı taşımasına sahip olacaktır. ÇDNT'lerde radyal ısıl iletkenliğin grafitin ısıl iletkenliğinden de düşük olacağı tahmin edilmektedir. Grafitin ısıl iletkenliği, katmanları arası zayıf Van der Waals etkileşiminden dolayı düşüktür. ÇDNT'lerde iç içe geçen nanotüplerdeki ayrılma, grafitteki düzlemler arası ayrılmaya benzer ve ayrıca iç içe geçen tüpler arasındaki kuvvet yalnızca Van der Waals kuvvetidir. Karbon nanotüplerin ısıl genişmesi, karbon tellerden temel olarak farklı ve grafit kadar iyi olacaktır. Kusursuz karbon nanotüpler için izotropik genişleme katsayısı avantajlı olabilir. Nanotüpler için çok düşük ısıl genişleme katsayısı tahmin edilmektedir. Elmas ve grafitin yüksek ısıl iletkenliklerinden dolayı, nanotüplerin de yüksek ısıl iletkenlik gösterip göstermeyecekleri merak uyandırmıştır. Bu özellik, TDNT için kuramsal olarak, yığın tek duvarlı tüpler ve çok duvarlı tüpler

için deneysel olarak gösterilmiştir. Berber ve arkadaşları, yalıtılmış nanotüplerin fonon ısısal iletkenliğini hesaplamışlardır [34]. Isısal iletkenlik, malzemenin yüksek sıcaklık bölgesinden, düşük sıcaklık bölgesine ısı tasıma yeteneğidir. Bu nicelik, en iyi şekilde

$$q = -k \, dT / dx \quad (2.3)$$

ile gösterilebilir. Burada;

q: birim alan başına birim zamanda ısı değişimi,

k: ısısal iletkenlik katsayısı,

dT/dx: malzeme boyunca sıcaklığın gradyentidir.

Katılarda ısısal iletim, örgü titreşim dalgaları (fononlar) ve serbest elektron tarafından gerçekleştirilmektedir. Elmasın ısısal iletkenliği 1000-2600 W/mK ve grafitin ısısal iletkenliği 100°C'de 120 W/mK'dir. Hone ve arkadaşları tek bir TDNT ipin ısısal iletkenliğinin oda sıcaklığında 1800-6000 W/mK olduğunu, elektriksel iletkenlikteki değişimleri kullanarak nümerik olarak hesaplamışlardır [35]. Che ve arkadaşları bu değeri 2980 W/mK olarak açıklamışlardır [36]. Berber ve arkadaşları da moleküler dinamik benzetimlerinden, ısısal iletkenliğe bağlı sıcaklık değerlerini bulmuşlardır. Oda sıcaklığında ısısal iletkenliği 6600 W/mK olarak hesaplamışlardır [37]. Isısal iletkenlik ölçümleri 200 W/mK'den 6000 W/mK'e geniş aralıkta değerler göstermiştir. Isısal iletkenlik çalışmaları oda sıcaklığında TDNT ve ÇDNT yığınlarının 1800 ve 6000 W/mK arasında değerler aldığını göstermiştir. Tek bir ÇDNT için ısısal iletkenliğin 3000 W/mK üzerinde olduğu da yapılan çalışmalarda açıklanmıştır [37].

2.2.3.4. Karbon Nanotüplerin Kimyasal Özellikleri

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

Nanotüplerin reaktifliği π orbitallerinin yönlenmesi ve kimyasal bağların geometrik piramitleşmesi ile belirlenir. TDNT'lerdeki kimyasal bağların bir kısmı, tüp eksenine ne paralel ne de diktir. Bu sebeple π -orbitalleri düzgün yönlenemez. π -orbitallerinde gözlenen bu olgu, reaktifliği belirleyen temel etmen olmakla beraber bağ

piramitleşmesinin de katkısı vardır. Ancak, piramitleşme kuramı tek başına TDNT'lerin kimyasal davranışını açıklamaktan çok uzaktadır. Buna karşın "bağ eğriselliği" yaklaşımı KNT'lerin reaktifliklerini açıklamada çok başarılıdır [38]. KNT ve fulleren gibi kapalı kafes yapılı karbon malzemelerdeki eğrisellik etkisi "doğrultusal eğrisellik–KD" kavramı ile tanımlanabilir [38]. KD aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

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

K_D değeri her bir "i" atomu için tanımlanır ($K_{D(i)}$) ve ortalaması K_M , eğriselliği tanımlamada kullanılabilir:

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

Burada θ_i "eğik (oblique)" açısı; K_{i1} , K_{i2} , K_1 ve K_2 ise karbon atomlarının birincil eğrilikleridir. TDNT'ler için yukarıdaki bağıntılar, R nanotüp yarıçapı olmak üzere,

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

şekline dönüşür [39]. Bu bağıntıların da açıkça gösterdiği gibi eğrisellik, dolayısı ile de hem π -orbitallerindeki dizilim sorunu hem de piramitleşme nanotüp çapı ile ters orantılı olduğundan çap küçüldükçe KNT reaktifliği artar [40].

2.2.4. Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri

Karbon nanotüplerin üretiminde 3 ana yöntem bulunmaktadır.

- Ark Boşalım
 - İnert ortamda
 - Suyu daldırılmış
 - Ark plazma
- Lazer Buharlaştırma
 - CO₂
 - Nd-Yag

➤ Kimyasal Buhar Birikimi

- Isıl
- Gelişmiş Plazma
- Katalitik

Karbon nanotüp üretiminde amaç yüksek saflıkta, aynı özellik dağılımlı ve düşük maliyet gerektiren kalitede malzeme üretimidir. Karbon nanotüplerin bu özelliklerde üretilmesi mevcut uygulama alanlarında kullanımı için gereklidir. Bu gereksinimler üretim yöntemine bağlı olarak daha karmaşık ya da daha kolay çözümlenebilir olabilmektedir. Buna örnek olarak kompozit malzemeler, elektronik cihazlar ve ısı yönetimi gibi uygulamalarda önemli olan karbon nanotüplerin kiralitesini sağlayan yöntem ile üretimi gösterilebilir. Ayrıca kompozit ya da diğer yapısal uygulamalarda beklenen günde tonlarca üretimken nanoelektronik, sensör ve manyetik alan yama gibi uygulamalarda ise kontrollü üretimi sağlamak önemlidir [41].

Nanotüp yapısının oluşumunda birden çok mekanizmanın rol aldığı düşünülmektedir. Üç basamaklı bir mekanizmaya göre nanotüplerin ve fullerenlerin oluşumunda metal katalizör parçacığı üzerinde öncelikle bir başlatıcı C_2 yapısı oluşur. Bu yarı kararlı karbür parçacığından hızla çubuğa benzer bir yapı oluşurken grafit özelliğinde duvarlar yavaşça meydana çıkar. Bu mekanizma elektron mikroskopu görüntüleri ile açığa çıkarılmıştır [42]. Farklı üretim tekniklerinde kullanılmakta olan farklı atmosferik şartlara göre küçük değişiklikler olmasına rağmen genel olarak üretilen karbon nanotüp yapısının oluşum şekli benzerdir [43].

KNT üretiminde kabul görmüş üretim yöntemleri, doğaları gereği oldukça farklı ürün ve süreç özellikleri gösterir. Bu özellikler, teknolojik olarak bir sorun/eksiklik olabileceği gibi bazen de önemli bir fayda sağlayabilir. Bu nedenle, Çizelge 2.6'da üretim yöntemleri karşılaştırılmıştır [44].

Çizelge 2.6: KNT üretim tekniklerinin ve verimlerinin karşılaştırılması

Metot	Ark Boşalım	Lazer Aşındırma	CVD
Verim	%30-%90	%20-%100	%70 üzeri
Tek Duvarlı Nanotüpler	0.6-1.4 nm çapındaki kısa tüplerde	0.6-4 nm değişen çaptaki uzun tüplerde	1-2 nm tek çaplı ve 5 mikron uzunluktaki tüplerde
Çok Duvarlı Nanotüpler	İç çapı 1-3 nm, dış çapı ise 10 nm olan kısa tüplerdir.	Çapları 10 ile 240 nm arasında değişen uzun tüplerdir.	Pahalı bir Yöntemdir.
Avantajları	Ucuz, basit ve katalizörsüz ÇDNT üretiminde	Oldukça yüksek saflıkta oda sıcaklığında üretim, kontrol edilebilir çap	Basit, ucuz, düşük sıcaklık, yüksek saflık, yüksek verim, kontrol edilebilir çap
Dezavantajları	Yüksek sıcaklık, safsızlıklar	ÇDNT için uygun değil	Pahalı bir yöntemdir
Tek Duvarlı ve Çok Duvarlı Yapılar	Her ikisi için uygun	TDNT için uygun	Her ikisi için uygun

Karbon nanotüplerin üretimi sırasında çalışılan parametreler:

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

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

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

2.2.4.1. Ark Boşalım

1991'de Lijima ark boşalımda kullanılan elektrotların katodunda biriken karbon nanotüpleri keşfetmiştir. Bu yöntem nanomalzeme üretim proseslerinde kullanılan en eski tekniktir. Ark prosesi çok sayıdaki versiyonu ile dikkat çekicidir. Ark prosesi sıvı azotta, suda, sulu çözeltilerde de geliştirilmiştir.

Ark boşalım tekniği popüler bir yöntemdir. En büyük dezavantajları sürekli bir prosesi yönetimin zorluğu ve karbon nanotüplerle birlikte oluşan amorf karbon yapıları, karbon kaplı metal grupları ve fullerenlerdir. Tek duvarlı karbon nanotüp üretiminde verim %20-40'ı geçmemektedir.

Ark prosesi, inert gazda grafit elektrotların arasında doğru akım bir ark boşalımı karıştırmayı gerektirir [46, 47]. Elektrik arkı, Fe, Co, Ni gibi bir geçiş metali ve grafit tozu karışımı ile kaplanmış oyuk grafit anodu buharlaştırır. Uygulanan akım iki elektrot arasında yüksek sıcaklıkta bir akışa yol açarak anottan buharlaşan karbonun bir kısmını katotta silindirik olarak tekrar yoğunlaştırır. Bu silindirik tortunun merkezinde hem nanotüpler hem de nano parçacıklar oluşur. Genelde gerilimi sabitlenmiş bir DC güç kaynağı kullanılır. İnert gaz akışı 50-600 torr da sağlanır. Genel koşullar 2000-3000°C, 100 amper ve 20 volt'tur. Gaz basıncı, akış hızı ve

metal derişimi nanotüplerin verimini değiştirmede çeşitlilik göstermektedir. Fakat bu parametrelerin çap dağılımını değiştirdiği gözlenmemiştir. Bu teknikle üretilen tek duvarlı karbon nanotüpler için tipik çap boyutu 0,7-2 nm'dir. Şekil 2.7'de ark boşalım sistemi Şematik olarak gösterilmiştir.

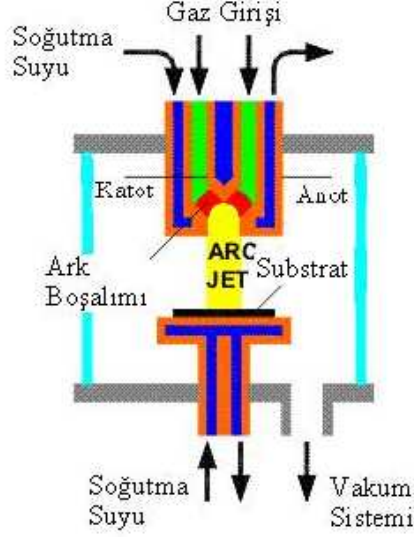
İki elektrot arasında gerçekleşen ark için parametreler şu şekildedir:

- Gerilim: 20-30V
- Akım: 60-120A(DC ve AC)
- Saf ya da katkılı grafit elektrot
- Elektrotlar arası mesafe: 1-3mm
- İnerit gaz: Helyum ve/veya argon (Üretimde basınç kontrol edilir ve üretim sonrası elektrotların oksidasyonunu önlemek için vakum uygulanır.)
- Boşalım zamanı: 10-60s

Elektrot yapıları bu yöntemin önemli bir kısmıdır. Homo-elektrot adı verilen aynı elektrot yapılı sistemlerde katot elektrot saf ya da katkılı 10-15mm çaplı grafit, anot elektrot yine saf ya da katkılı 3-5mm çaplı grafitir. Diğer bir sistemde grafit katot ve metalik anodun kullanıldığı hetero-elektrot olarak adlandırılan sistemdir. Elektrotta katılan katalizörler itriyum, kobalt, nikeldir. Karbon nanotüp üretiminde kalite ve miktarı artırmaktadırlar. Proses sırasında arkın stabil olması gerekmektedir. Bu da elektrot uçlarının tam kontrolü ile belirlenebilir ve genellikle elektronik kontrol aygıtı kullanılır. Ayrıca arka maruz kalan elektrot yüzeylerinin özel şekillerde olması ile de stabilite sağlanabilir. Katot için genellikle düz ya da daire, anot için de konik şekiller kullanılır.

İnerit ortamda ark boşalımını;

- En basit ve en eski tekniktir,
- Yüksek miktarlarda karbon nanotüp sağlar,
- İnerit gaz kullanılarak ortam kontrolünü gerektirir,
- Elektrot soğutma sistemi gerektirir,
- Çok hızlıdır.



Şekil 2.7: Ark boşalım düzeneği

Suya daldırılmış ark boşalımı;

- İnert gaza ihtiyaç duyulmaz,
- Saf su sayesinde soğutma sistemine ihtiyaç duyulmaz,
- Saf suyun kısmen buharlaşması üretimin stabilitesini etkiler [48-61].

2.2.4.2. Lazer Buharlaştırma

Lazer buharlaştırma tekniği, ark boşalım yönteminin geliştirilmişidir. Lazer buharlaştırmada, geçiş metali parçacıkları ile grafit karışımını içeren bir hedef noktası fırının içinde bulunan kuvars bir tüpün sonunda yer almaktadır [62]. Hedef noktası grafiti buharlaştıran ve önünde karbon nanotüpleri çekirdekleyen argon iyonu lazer demetine maruz kalır. Yaklaşık 1200°C'ye ısıtılan reaktördeki argon akışı oluşmaya başlayan nanotüpleri ve buharı taşır. Nanotüpler fırının aşağı yönündeki kuvars tüpün soğuk duvarlarında birikir. Metal parçacıkları ve isin oluşturduğu kalıntı ile yaklaşık %70 tek duvarlı karbon nanotüp üretimi gerçekleşir. Şekil 2.8'de bir lazer buharlaştırma sistemi görülmektedir.

İki tip lazer kullanılmaktadır.

- Nd-Yag: 1200°C'de argon akışında karbon çubuğunun lazer aşındırmasıdır. 10 Hz'de iki puls dizisi; 1. Puls Nd-Yag lazerden (yeşil, 532 nm dalga boyu, 50mJ enerji, 6-7ns) 50ns gecikme sonrası 2. Puls (1064 nm dalga boyu, 50 mJ

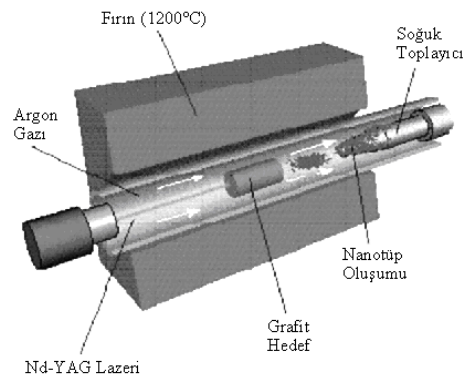
enerji, 4-6 ns) karbon hedef noktasına yönlendirilir ve nanotüp üretimi gerçekleştirilir.

- CO₂: Oda sıcaklığında argon akışında karbon çubuğunun aşındırmasıdır.CO₂ lazeri (1064nm dalga boyu, 400-900W güç) karbon hedef noktasına yönlendirilir ve nanotüp üretimi gerçekleştirilir.

Lazer buharlaştırma yöntemi yüksek saflıkta karbon nanotüp üretimi için kabul edilen en etkili tekniktir. Bu teknikte katalizör derişimi, fırın sıcaklığı, gaz akışı, basınç ve enerji gibi parametrelerin üretime etkisi çalışılan konulardır. Örneğin; Ni/Co gibi katalizör karışımının kullanımının tek bir metal katalizörün kullanımından daha etkili olduğu deneysel olarak çalışılmıştır. Ayrıca fırın sıcaklığı, gaz akışı ve gaz basıncı verimi ve özellikle çap dağılımını doğrudan etkilemektedir. Lazer şiddetinin artması daha büyük çaplı nanotüp oluşumunu sağlamaktadır. Sıcaklık da üretimde önemli bir rol oynamaktadır. 800-900°C'den düşük sıcaklıklarda nanoyapıların oluşum verimi düşmekte olup amorf karbon oluşumu birikimi gerçekleşmektedir. Genel olarak, yüksek karbon nanotüp üretim verimi sıcaklık ve lazer şiddetinin bir fonksiyonudur. Optimize edilen herbir lazer şiddetine bağlı olarak optimum sıcaklık değerleri daha iyi üretim sonuçları verir [63-72].

Lazer buharlaştırma:

- Yüksek miktarda karbon nanotüp üretimi sağlar,
- Ark yöntemle kıyaslandığında parametrelerin daha iyi kontrolü yapılır,
- Düşük maliyet gerektirir,
- Karmaşık sistem (lazer, fırın) gerektirir.



Şekil 2.8: Lazer buharlaştırma

2.2.4.3. Kimyasal Buhar Birikimi

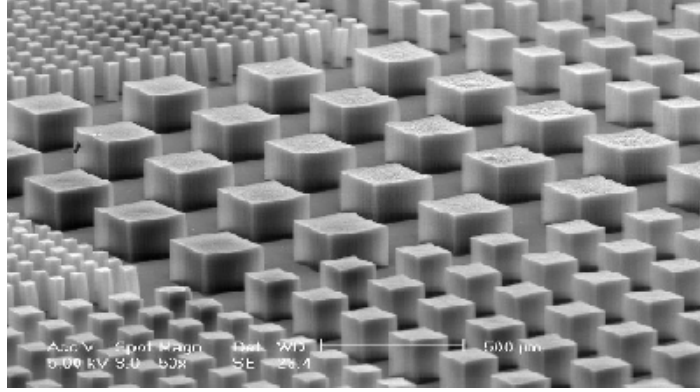
Kimyasal buhar birikimi yöntemi ile karbon nanotüp üretimi, geçiş metali veya bu metallerin bir bileşimini katalizör olarak kullanarak, karbon kaynağının (genellikle hidrokarbon yada karbonmonoksit) 600-1500°C [13] sıcaklık aralığında kimyasal dekompozisyonu ile ayrılan karbonun katalizör üzerinde birikerek KNT ve farklı formlarda kimyasal yapılar meydana getirmesi olarak açıklanabilir.

Karbon nanotüpler için kimyasal buhar depolama (KBB) yöntemi ilk kez 1998 yılında Z.F.Ren tarafından geliştirilmiştir. 1993 yılında Yacaman ve Ç.A. ile 1994 yılında Ivanov ve Amelinkx çok duvarlı karbon nanotüplerin (ÇDNT) üretilmesinde kullanmışlardır [73]. Ark boşalım ve lazer buharlaştırma yöntemleri ilkesel açıdan kesikli olup üretim kapasiteleri sınırlıdır. Denetimli sentez ve sürekli işletim açısından kimyasal buhar birikimi (KBB) yönteminin kullanılması tercih edilir. Ayrıca diğer yöntemlere göre daha basit ve düşük maliyetlidir [74]. KBB prosesinin temeli, karbonca zengin gazların yüksek sıcaklıklarda metal katalizörleri varlığında pirolizi ve açığa çıkan parçalanma ürünlerinin KNT'ye dönüştürülmesidir [74,75]. Sabit yataklı ve akışkan yataklı olarak iki ayrı türde gerçekleştirilebilen KBB yönteminde, genelde silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3) yada MgO olan destek (substrate) üzerine serpilmiş (eklenmiş) katalizör, reaktör içine yerleştirilmekte ve istenen sıcaklık değerlerine ulaşıldıktan sonra reaktör içerisinde karbon kaynağı gaz (genellikle metan, asetilen, etilen, propan, etanol, metanol veya karbon monoksit) ve taşıyıcı inert gaz (genellikle argon yada helyum) akışı sağlanarak reaksiyon gerçekleştirilmektedir [76]. Sabit yatak uygulamasında, destek yapı toz formda değil ise üzerine katalizörün yerleştirilme sıklığı, boyutu ve şekli ayarlanabilir olduğundan akışkan yatağa göre daha kolay kontrol edilebilir bir üretim söz konusudur (**Şekil 2.9**). Diğer bir sabit yataklı KBB uygulaması da toz formda katalizörün taşıyıcı bir kaba yerleştirilmesi ve akışkanlaşma hızının altında gaz akışı sağlanarak reaksiyonun gerçekleşmesidir (**Şekil 2.10**). Akışkanlaşma olmadığı için sabit yataklı uygulamalar kapsamındadır. Zeng ve Ç.A. [49] sabit yataklı KBB yöntemi kullanarak yaptıkları üretimin aynı miktarda toz formda katalizörün iki farklı taşıyıcı kap içerisine konması sonucu -başka bir deyişle sadece katalizör temas alanını arttırarak- elde ettikleri ürün miktarını 3 katına çıkarmıştır. Bu sonuç, akışkan yatak teknolojisinin

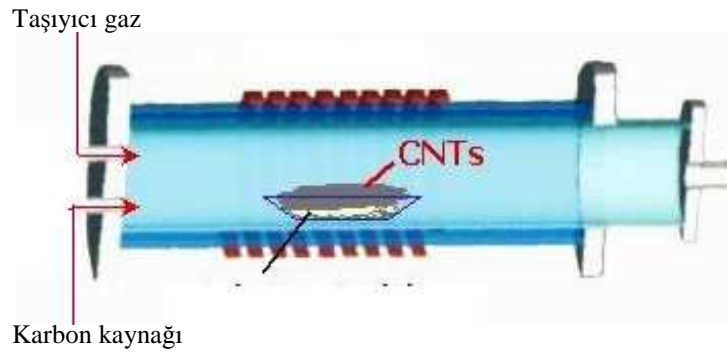
neden ticari anlamda en çok tercih edilir ve en yüksek verimli üretim teknolojisi olduğunu kanıtlar.

Akışkan yatak yönteminde ise, yine benzer şekilde, destek ve metal katalizör ikilisi kullanılmakta, bu ikili toz formda reaktör içindeki bir disk üzerine konmaktadır. (Metnin bundan sonraki kısımlarında, “metal katalizör+destek” ikilisinin toplamına “katalizör” denecektir) Gaz akışı sonucu akışkanlaşan katalizör tanecikleri karbon kaynağı gaz ile karşılaşmakta ve katalizör üzerinde KNT oluşumu gerçekleşmektedir (Şekil 2.11). Akışkan yatak, sabit yatak kadar kontrollü bir üretim metodu olmasa da katalizör ve reaktif gazların temas ettiği yüzey alanı büyüdüğünden daha verimli şekilde KNT üretimi gerçekleşmektedir. Li ve Ç.A. [77] metan ile 20 nm’den daha büyük nikel katalizör tanecikleri kullanarak TDNT üretmiş ve TDNT çapı ile katalizör tanecik çapı arasında bir ilişki olduğunu belirlemişlerdir. Nerushev ve Ç.A. [78] asetilen kullanarak gerçekleştirdikleri deneylerde, üretilen KNT yapısı ile katalizör çapı arasında bir ilişki olmadığını tespit etmişlerdir. (14 nm ve 90 nm tanecik çapında katalizör kullanımı çok yakın KNT çap değerleri ile sonuçlanmıştır). Bu durum, katalizör tanecik çapının diğer parametrelerden bağımsız olarak incelenemeyeceği, parametrelerin etkisinin birlikte değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir.

See ve Ç.A. [79] ise, akışkanlaşma hızı, reaktör çapı, katalizör tipi, katalizör miktarı vb. birçok parametrenin farklı şartlar için farklı etki veya etkisizlik oranlarına sahip olduğunu, yaptıkları kapsamlı araştırma sonucunda belirlemişlerdir. Wang ve Ç.A.[80] Al_2O_3 destek malzemesi üzerine Fe katalizör kullanarak etilen ile 30-60 dak reaksiyon sürelerinde ve 500-700°C sıcaklık aralığında gerçekleştirdikleri deneylerde, max. 10 nm çapında ÇDNT elde etmişlerdir. Qian ve Ç.A. [81] aynı katalizör ve aynı karbon kaynağı ile farklı çapa sahip reaktör ve farklı gaz debileri kullanarak 3-18 nm çapında ÇDNT üretmişlerdir.



Şekil 2.9: Sabit yataklı KBB yöntemi ile KNT üretimi



Şekil 2.10: Toz formda katalizör ile sabit yataklı KBB uygulaması

KBB sentezi:

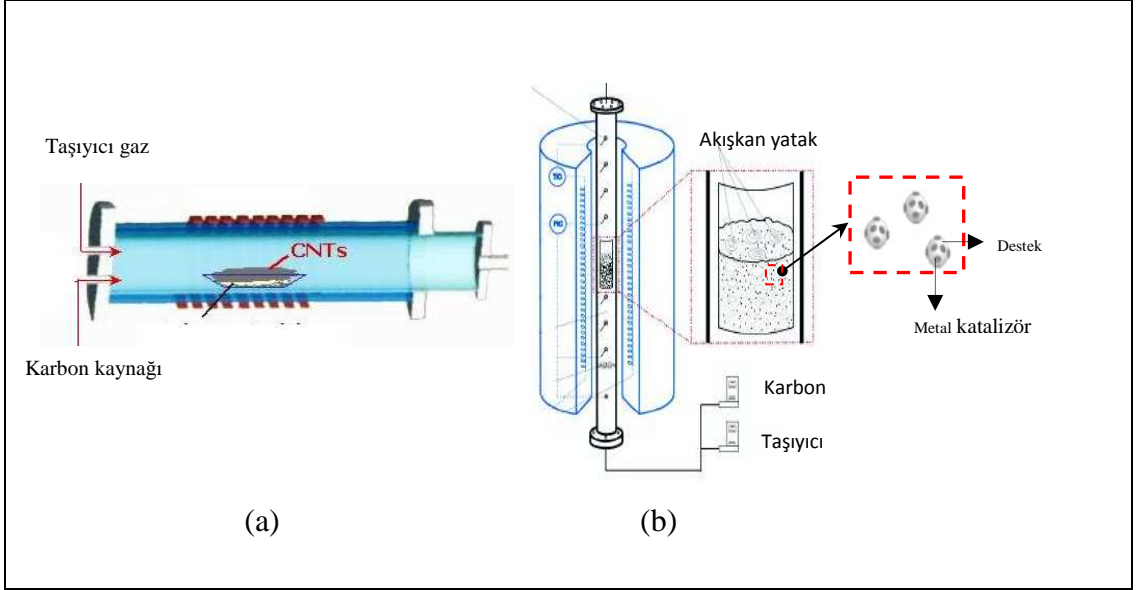
- Heterojen katı-katalitik tepkimelerle, ya da,
- Homojen gaz evre tepkimeleriyle

gerçekleştirilebilir [75]. Katı-katalitik üretimde, bir destek malzeme üzerine yüklenen katalizörler, fırın içerisindeki borsal reaktöre yerleştirilir. Yüksek sıcaklıkta (500 -1100 °C) ve genellikle atmosferik basınçta ortama karbonlu gazlar beslenir ve gaz molekülleri katalizör üzerinde parçalanarak KNT'lere dönüşür. Katı-katalitik yöntemde, en çok kullanılan destek malzemeler; metalik Si, Si ve SiO₂ esaslı çeşitli malzemelerdir. Ayrıca, grafit ve çeşitli metalik ince filmler de kullanılmıştır. KBB prosesinde yüksek verim sağlayan katalizörler olarak Fe, Co ve Ni vazgeçilmez bir üstünlüğe sahip olup bunlardan en sık kullanılanı demirdir. Destek malzeme üzerine katalizör yüklemek için çeşitli yöntemler (elektrokimyasal birikim, litografi, "sputtering", "spin coating", vb.) kullanılabilir. Katı-katalitik yöntemin bir sakıncası, süreçte katalizörün denetimsiz piroliz tepkimeleri içermesi ve

oluşan hidrokarbon ürünleri ile kaplanıp etkinliğini kaybetmesidir. Ayrıca katı-katalitik süreçler daha çok ÇDNT üretmeye uygundur [75]. TDNT'leri başarı ile üretebilen gaz evre tepkime yaklaşımında ise, katı-katalitik sürece benzer koşullar altındaki ortama katalizör ve karbon kaynağı sisteme eşzamanlı olarak, buhar/gaz veya aerosol biçiminde beslenir. Tüm tepkime ya gaz evrede gerçekleşir ya da bileşenlerin kendi kendine çökelmelerini takiben vuku bulur [75]. KBB prosesinde en yaygın kullanıma sahip karbon kaynağı asetilendir, ancak metan, etilen, propilen, alkoller, kamfor ve naftalin gibi bazı aromatik bileşikler de kullanılmaktadır [74,75].

Liu ve Ç.A. [82] La_2O_3 destek üzerine Co katalizör ekleyerek 700 °C'de ÇDNT üretmişlerdir. Asetilen ve metan kullanılarak yapılan deneylerde sırasıyla 10-40 nm ve 10-30 nm aralığında çaplara sahip ÇDNT yapıları elde edilmiştir. Metan ile yapılan üretimin verim değerinin (0.93) asetilene göre (0.73) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Mauron ve Ç.A.[83] MgO destek üzerinde Fe/MgO oranı %5 (ağ) olacak şekilde katalizör hazırlayıp, asetilen (C_2H_2) ve pentan (C_5H_{12}) kullanarak yaptıkları deneylerde, 700-850°C arasında TDNT ve ÇDNT üretmişlerdir. Asetilen ile yapılan deneylerde, 450 °C'den düşük sıcaklıklarda hiç KNT elde edilmezken, 500-650°C arası MWNT ve 650-850°C arasında TDNT elde edilmiştir. Fe/MgO oranının %2.5-15 aralığında değişmesi halinde, demir miktarı arttıkça verimin arttığı ve sıcaklık artışının da verimi artırıcı etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Pentan kullanılan deneylerde, 700°C'de ÇDNT elde ediliyor olması, karbon kaynağının elde edilen ürün üzerindeki etkisini belirginleştirmektedir. KBB yöntemini ilgi çekici kılan etmen, katalizör tanecik çapının ürün özelliklerine doğrudan etkilemesidir. Örneğin katalizör boyutu birkaç nm mertebesinde iken TDNT; birkaç 10 nm iken ise ÇDNT sentezlenmektedir [74]. Daha da önemlisi, katalizör çapı tekil nanotüp ölçeğine (birkaç ya da birkaç 10 nm) indirildiğinde nanotüp çapının katalizör boyutu ile orantılı hale gelmesidir [75]. Bu nedenle katalizör tanecik boyutu üzerinden nanotüplerin çaplarını seçimli ve denetimli biçimde üretmek mümkündür [74]. Tepkime sıcaklığı da ürün niteliklerini denetlemek için kullanılabilen ve sıcaklık 600-900°C aralığında iken ÇDNT'ler, 900-1200°C bölgesinde ise TDNT'ler sentezlenmektedir [74].



Şekil 2.11 : (a) Sabit yataklı KBB uygulaması (b) Akışkan yataklı KBB uygulaması

KBB ile karbon nanotüp üretiminde gerçekleşen fazlar:

Faz 1: İnert gaz (argon) kullanarak sistemin ısıtılması (400-700)

Faz 2: İnert gaz (argon) kullanarak ikinci ısıtma (500-1200)

Faz 3: Hidrokarbon gazı kullanarak karbon nanotüp üretimi (10-60 dk)

Faz 4: İnert gaz ile oluşan nano malzemenin oksitlenmesini önlemek için sistemin soğutulması

KBB metodunda anahtar parametreler:

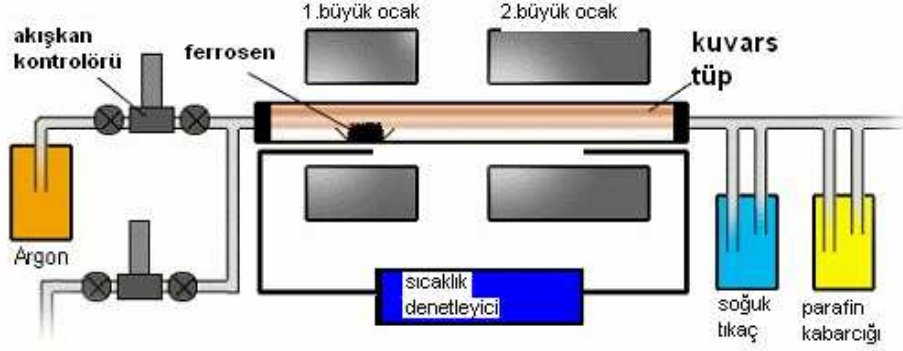
- Hidrokarbonlar (gaz akışı ve oranı)
- Katalizörler
- Sıcaklık

KBB metodu;

- Karbon nanotüp üretiminde iyi bir yöntemdir,
- Sadece düşük miktarlarda karbon nanotüp üretilebilir,
- Yüksek saflıktadır,
- Karbon nanotüplerde bazı kristalik hatalar bulunabilir,
- Yavaştır.

2.2.4.4. Buhar Faz Üretim

Buhar faz üretim yönteminde, destek malzeme olmadan doğrudan hücre içinde katalitik metal ve gaz tepkimesi sağlanarak karbon nanotüp üretilir [84]. Seri imalat için iyi bir yöntemdir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12: Buhar faz üretim tekniği

2.2.5. Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları

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

Son on yılda nano parçacıklar, nano katmanlı yapılar, elektrik – optik – mekanik nanocihazlar ve nano yapıları biyolojik malzemeler olmak üzere nano teknolojinin her alanında kayda değer ilerlemeler görülmüştür. Çelikten daha sert, plastik kadar esnek ve enerjiyi günümüze kadar keşfedilen tüm maddelerden daha iyi ileten karbon nanotüp adı verilen bu ürün endüstriyel bir devrim olarak görülmektedir. Nanotüpler polimerlerin yapısına girerek arabalardaki plastik parçaları güçlendirmekte ve normalde yalıtkan olan maddeleri iletken hale getirmektedir. Bilgisayar teknolojisinde işlemcileri ve bellekleri oluşturan transistörlerdeki silikonun yerini nanotüplerin alması planlanmaktadır [85]. Karbon, aynı zamanda farklı atomların anlık birleşmesine neden olan Van der Waals kuvvetlerinin oluşmasında da kullanılır. Van der Waals kuvvetlerinin yeni bellek yongalarında (anlık hafıza çiplerinde) kullanılması düşünülmektedir. Böylece nanotüpler yeni bir alanda kullanılacaktır.

Karbon nanotüplerin uygulama alanları:

- Yapısal uygulamalar için nanokompozit malzeme
- Kullanıma özgü kaplama
- FSS (Frekans Seçici Yüzeyler)
- Isı bariyeri
- Nanosensör ve nanocihazlar
- Hidrojen adsorpsiyonu ve enerji depolama
- Manyetik alan yayıcı(Vakum elektroniği, mikrodalga yükseltici, uzay uygulamaları, x-ışını tüpleri)
- Membran
- Biyolojik ve medikal uygulamalar

Karbon nanotüpler polimerlerle kompozit oluşturularak roketlerde radyasyondan korunma, ısı kaybı örtüsü, hafif ve dayanım gerektiren parçalarda; uçaklarda buz çözücü örtü, sensör, yıldırımdan korunma ve dayanım gerektiren parçalarda, bilgisayarlarda organik LED, dayanımlı ve hafif kasa, iletken seramik olarak; taşıtlarda boya polimeri, dayanımlı ve hafif parçalarda, motor aksamlarında, boyalarda UV'den korunma, korozyondan korunma ve kir tutmayan boya olarak uygulamaları bulunmaktadır.

Frekans seçici yüzey olarak anten ve radar bağlantılarında kullanılmaktadır. FSS genellikle iki şekilde mümkündür: 1) Metalik ekranların içine işleyerek 2) Yalıtkan yüzeylere metalik parça dizilerinin yazılması ile. Havacılık, denizcilik ve orduda kullanım alanı bulmaktadır [86].

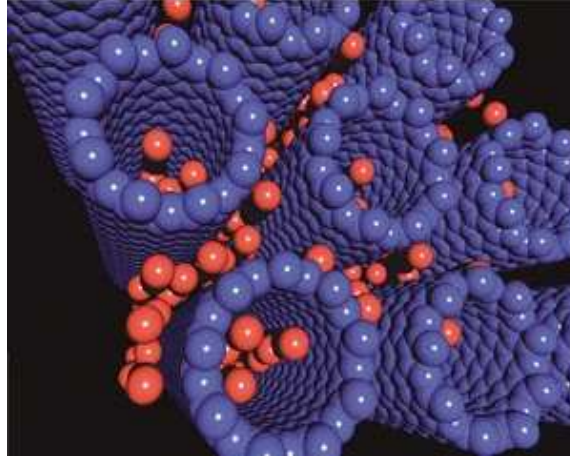
Tatma, görme, duyma, koklama ve hissetme duyularımızın yeterli gelmediği yerlerde büyük destek sağlayan sensör teknolojisi karbon nanotüplerin kullanımı ile önemli gelişme göstermiştir. Karbon nanotüp kimyasal sensörleri çevre kirliliği kontrolü ve denetiminde; medikal uygulamalarda teşhislerde; prosesler ve endüstriyel uygulamalar için küçük, hassas, düşük güçlü ve hızlı alet olarak kullanımda; harp ve güvenlik tehditlerinin algılanmasını geliştirmede kullanılırken karbon nanotüp fiziksel sensörleri akım sensörü, kuvvet (basınç, gerilim, burkulma) sensörü,

elektrokimyasal aktüatör, sıcaklık sensörü, görüntü sensörü, ses sensörü olarak kullanılmaktadır [87].

Karbon nanotüplerin bir diğer uygulaması ise enerji depolayıcısı olmalarıdır. Gözenekli yapıları, hafif olmaları ve yüzey alanlarının geniş olması enerji depolamada ilgileri KNT'ler üzerine çekmiştir. Özellikle hidrojen depolaması üzerine yapılan çalışmalar ağırlıkça %10'lara varan depolama kapasitesi olduğunu göstermektedir. KNT'lerde hidrojen depolama için iki yöntem vardır: Birincisi yüksek basınç altında depolama, bir diğeri ise elektrokimyasal dolun-boşalım yöntemidir [88].

Kriyojenik sıcaklıklarda (77 K) [70] ve yüksek basınçlarda (>10 MPa) [71,72] saf KNT'nin hidrojen depolama kapasitesi DOE tarafından belirlenen %6,5(ağ) ve üzeri değerleri sağlayabilmekte fakat bu fiziksel şartların pratik uygulamalarda gerçekleşmesi zorluk yaratmaktadır. Bu nedenle, araştırmacıların bir hidrojen depolama sisteminden beklentisi, ideal koşullar altında (oda sıcaklığı ve atmosfer basıncına yakın koşullarda) hedeflenen depolama kapasitesinin sağlanması yönündedir [89]. Ancak oda sıcaklığı ve atmosfer basıncı koşullarında saf karbon nanotüplerin literatürde tespit edilen hidrojen depolama kapasiteleri %1(ağ)'in altındadır [90,91].

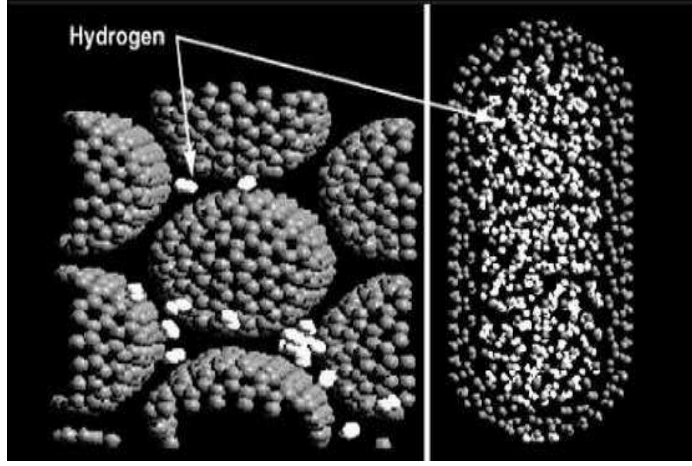
KNT'ler Şekil 2.13'da görüldüğü gibi nano boyutlu çok gözenekli bir yapıya sahip olduğundan (gözenek çapı < 2 nm [7] ve ~ 300 m²/g yüzey alanı [92]) gazlar katı yüzeyler tarafından absorbe edilmektedir. Hidrojen, karbon nano tüplerin içerisine kimyasal veya fiziksel adsorpsiyon ile depolanabilmektedir. Hidrojen tüp cidarlarının dışına H-C bağıyla bağlanarak veya tüpün içine H-H bağlarıyla bağlanarak depolanmaktadır. Hidrojenin tüpün iç hacminde adsorbe olması da mümkündür [93] (Şekil 2.13). Çok duvarlı nanotüplerde hidrojen, tüp duvarları arasında da depolanmaktadır. Hidrojen, tüplerin çapının büyümesine neden olmakta bu nedenle çok duvarlı nanotüpler, tek duvarlı tüplere nazaran daha kararsız bir yapıya sahip olmaktadır [94].



Şekil 2.13: Tek duvarlı KNT'lerde hidrojen depolanması simülasyonu

Adsorbsiyon işleminin önemli bir kısmı karbon atomlarının hidrojen moleküllerine uyguladığı Van Der Waal's kuvveti ile gerçekleşmektedir [95]. Bu nedenle KNT'lerde adsorbsiyon işlemi ağırlıklı olarak kimyasal değil, fizikseldir. Belirli bir sıcaklıkta, hidrojenin fiziksel adsorpsiyonu sadece basıncın fonksiyonudur. Basıncı düşürüldüğünde istenilen miktarda hidrojen açığa çıkar [93]. Bu nedenle, fiziksel adsorpsiyon sonucu yapılan hidrojen depolaması çok düşük bir enerji harcanarak tersinir (reversible, geri alınabilir) hale getirilebilir [95,96]. Kimyasal adsorpsiyon sonucu yapıya bağlanan hidrojenin yapıdan çekilmesi için ise 500°C ve üzeri sıcaklıklara çıkılması gerekir [96,97]. Sadece basınç değişimi ile geri alınamayan bu hidrojen yapı içinde kalacak, eğer gerekli sıcaklık değerleri sağlanmazsa tekrarlı hidrojen depolama-geri alma çevrimlerinde karbon nanotüpün depolama kapasitesi her çevrimde düşecektir.

TDNT yapı içinde hidrojenin depolanabileceği 2 hacim bulunmaktadır: tüplerin içinde kalan ve tüpler arasındaki hacim. Tüpler arası hacim söz konusu olduğunda hidrojenin, tüp yüzeylerinde adsorbe olması veya tüpler arası üçgenel boşluklarda (interstitial sites or nanopore) sıkışması söz konusudur (Şekil 2.14) [98]. Eğer TDNT yapı iki uçtan kapatılmış ise, hidrojenin tüp içerisine girmek için tüp duvarındaki hegzagon karbon ağından geçmekten başka yolu kalmamaktadır (adsorpsiyon). Eğer tüpler açık uçluyorsa hidrojenin açık uçtan nanotüp içine girişi kolaylaşmaktadır. ÇDNT'ler söz konusu olduğunda ise hidrojen tüp duvarları arasında kalan hacimde (interlayer) de depolanmaktadır. Burada depolanan hidrojenin, duvarlara fiziksel ve/veya kimyasal adsorpsiyon ile tutunması söz konusudur [97].



Şekil 2.14: TDNT yapıda hidrojen depolanması

Hidrojen adsorpsiyonunun mekanizmaları:

1) Fiziksel Adsorpsiyon

Hidrojen, karbon ve hidrojen arasındaki zayıf Van Der Waal's etkileşimi ile nanotüp içinde ya da nanotüpler arası gözeneklerde (interstitial sites or nanopore) fiziksel olarak adsorbe olur. Fiziksel olarak adsorblanacak hidrojen miktarında, adsorpsiyonun çok katlı olabilmesi nedeniyle, sınır yoktur. Fakat teorik çalışmalarda [99] oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonun sadece tek katlı olduğu gözlenmiştir. Fiziksel adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametre yüzey alanıdır [98].

2) Kimyasal Adsorpsiyon

Hidrojen molekülleri kovalent bağlar ile karbon atomlarına bağlanabilmektedir. Karbon nanotüp yapıda sp^2 hibritleşmesi sonucu 3 karbon atomu ile bağ yapan her bir karbon atomunun boşta kalan bir Π bağı bulunmaktadır. Bu durumda karbon atomu, bir hidrojen atomu ile kimyasal bağ yapma kapasitesine sahiptir [98]. Hidrojenin kimyasal adsorpsiyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisi (~ 3.5 eV [6]) fiziksel adsorpsiyonuna göre (~ 30 meV [6]) çok yüksek olduğundan [98,100] kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşme eğilimi daha düşüktür. Yüksek bağ enerjisi sebebiyle, kimyasal adsorpsiyonla tutunan hidrojenin desorpsiyonu için yüksek sıcaklık değerleri (500°C) gereklidir [96,97]. Teorik çalışmalar ile kimyasal adsorpsiyon miktarının özellikle oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta düştüğü bulunmuştur [101].

Karbon nanotüp yapı içerisinde hata (defect) oluşturmak hidrojen depolama kapasitesini arttırır. Bunun sebebi, hidrojenin oluşan gözenekler içinden nanotüp içine veya çok duvarlı nanotüplerde katmanlar arasına geçişinin kolaylaşmasıdır. Diğer yandan, karbon nanotüp yapı içerisindeki yapısal kusurlar (defect) depolanan hidrojen miktarını arttırsa da hidrojenin ayrışması sonucu ortaya çıkan hidrojen atomlarının hataların barındırdığı kırık bağlar (dangling bond) ile bağ yapması sonucu daha çok kimyasal adsorpsiyon olması nedeniyle [102], hidrojenin geri salınımını zorlaştırmaktadır. H^+ atomları yapı içindeki karbon ile kimyasal bağların yanı sıra yük transferi (elektron transferi) yoluyla da bağlanabilmektedir. Diğer yandan kimyasal adsorpsiyona uğramayan H^+ , hata (defect) ve nanotüp uçlarından daha rahat girmekte ve nanotüp içinde tekrar H_2 oluşturabilmektedir [103].

Hidrojen depolama kapasitelerinin arttırılması amacıyla, KNT üzerinde çeşitli yapısal değişiklikler yapılarak ideal şartlar altında depolama kapasitesinin arttırılması hedeflenmektedir. Yapısal değişiklikler olarak literatürde gerçekleştirilen uygulamalar: yapıya geçiş ve/veya alkali metal eklemek ve yapı içerisinde hata (defect) oluşturmaktır.

Mu ve Ç.A. [104] ÇDNT yapıya Pd ekleyerek yaptıkları deneylerde, oda sıcaklığı ve 10 MPa basınç altında % 3.5(ağ) hidrojen depolama kapasitesine ulaşmışlardır. Aynı araştırmacılar başka bir çalışmada [103], aşındırma (etching) yaparak hatalı hale getirdikleri ÇDNT yapı içerisine Pd ekliyerek aynı adsorpsiyon koşullarında %4.5(ağ) hidrojen depolanmasını sağlamışlardır.

Anson ve Ç.A. [105], TDNT'lere TDNT/Pd oranı ağırlıkça 1/1, 1/2 olacak şekilde Pd eklemişler ve 1 atm basınç ve oda sıcaklığı koşullarında TDNT/Pd oranı 1/2 olan numunede ağırlıkça %1.5 hidrojen depolandığını tespit etmişlerdir. Basınç arttıkça hidrojenin nanotüp gözeneklerine girmesi kolaylaştığından, yüksek basınçta daha yüksek değerler elde edilmiştir.

Hirscher ve Ç.A. [106], %90 (ağ) Ti, % 6 (ağ) Al, ve %4(ağ) V'dan oluşan bir bileşiği (Ti-6Al-4V) ekledikleri ve sonik karıştırma yaptıkları TDNT yapı içinde oda sıcaklığı ve atmosfer basıncı koşullarında %1.5(ağ) hidrojen depolandığını tespit etmişlerdir. Yapılan sonik karıştırma ile KNT uçlarının açılması ve yapıda hata (defect) oluşması hidrojen depolama kapasitesini arttırmakta ancak yapıya Ti

eklenmesinin depolanan hidrojen miktarı üzerindeki net etkisi bilinmemektedir. Aynı çalışmada ağırlıkça %34 Fe eklenen ve 5 saat boyunca HNO₃ ile sonik karıştırma yapılan TDNT'lerin %0,005(ağ) hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Sankaran ve Ç.A. [107,108] yaptıkları çalışmalarda bor ekledikleri KNT yapıda, 80 bar basınç ve oda sıcaklığında (300K) maksimum %2(ağ) oranında hidrojen depolandığını bulmuşlardır.

Karbon nanotüplerin etkili alan yayıcı özelliği düz ekran ve bilgisayar, X-ışını uygulamaları, vakum elektroniği, elektron mikroskobu, gaz iyonizasyonu, iyon tüpü nötralizasyonunu içeren uygulamalarda kullanılabilir. Örneğin cam malzemeli TV ve PC ekranları yerine nano yapı polimerik malzemenin kullanılması daha esnek ekran olmasını sağlayacak aynı zamanda karbon nanotüp mekanik direnç, uzun ömür ve elektronik yayılım stabilitesi sağlayacaktır [109, 110].

KNT'lerin nano boyutu ve gözenekli yapısı ayırıcı membran, nano akış kanalları ve diğer molekül dağılım sistemlerinde araştırmaları harekete geçirmiştir. Yakın zamanda yapılan çalışmaların çoğu nano kanallara [111-116] sıvı transferine odaklanmıştır. Örneğin; moleküler dinamik simülasyonları [112] göstermiştir ki metan/n-bütan ve metan/izobütan karışımları nanotüpleri kullanılarak ayrılabilir.

KNT'lerin biyolojik uygulamalarda kullanıldığı ana alanlar: biyoprob ve biyosensör üretimi, ilaç ya da aşının, özellikle vücuda ya da organlara suda çözünmeyen maddelerin transferi için moleküler yapıların sentezi, enzim içeren kompozitlerin biçimlendirilmesi, hücre geliştirmede kalıp olarak, vücuda yerleştirilen biyoelektronik cihazların oluşumudur.

3. KARBON NANOTÜPLERİN SAFLAŞTIRILMASI

Karbon nanotüpler üretildikten sonra bazı safsızlıklar içermektedir. Özellikle;

- Grafit: Karbon nanotüp formuna geçemeyen temel malzeme
- Metalik mikro ya da nano parçacıklar: Üretim sırasında üretimin kimyasal kinetiğinin ve böylelikle oluşan nano yapının miktarının artmasında görev alan katalizör
- Fulleren: Farklı tiplerde nano yapılar (nano lifler, buckytopu C60)

Kullanılan farklı üretim yöntemleri oluşacak safsızlıkların miktarını değiştirmektedir. Lazer aşındırma ve kimyasal buhar birikimi yöntemleri ile üretilen nano malzemenin saflığı yüksektir. Ark boşalım yöntemi optimizasyon yapılması durumunda saflık seviyesi yüksek miktarlarda nano malzeme üretimini sağlayabilir.

Bir nanoteknoloji sistemi geliştirilirken nanoyapıların önemli özellikleri teorik olarak tahmin edilen değerlere bağlı olacaktır. Buna bağlı olarak yetersiz saflıkta olan nano yapılar teorik olarak hesaplanandan daha düşük özellikler gösterecektir. Bu ekonomik açıdan önemli bir durumdur.

Geliştirilen saflaştırma yöntemleri ile nanoyapıların yüksek saflıkta olması sağlanabilmektedir. Temel saflaştırma teknikleri aşağıda verilmiştir.

3.1. Kimyasal Oksidasyon Metodu ile Saflaştırma

Kimyasal oksidasyon ile nano tüplerin farklı kimyasal reaksiyonları sonucu amorf parçacıkların ve katalizörlerin uzaklaştırılması mümkündür. KNT'ler ile kıyaslandığında karbonlu safsızlıkların oksidasyon eğilimi daha fazladır. Bu, kolay oksitlenmeyi sağlayan yapısal hataların ve asılı bağların bulunmasına bağlıdır. Aynı zamanda karbonlu nano parçacıkların yüksek oksidasyon özelliği, onların eğriliklerinin fazla oluşuna ve beşgen karbon halkalarına sahip olmalarına dayandırılabilir [117, 118]. Bu nedenle, kimyasal oksidasyon ile saflaştırmanın temeli, karbonlu safsızlıkların KNT'lerden daha hızlı okside olduğu oksidantın

seçimidir. Bu yöntemin dezavantajı; KNT'lerde kesme, uçlarında açıklık oluşturma, yüzey yapılarına hasar verme ve okside olmuş fonksiyonel gruplar (-OH, -C=O,-COOH) oluşturmalarıdır.

Kimyasal oksidasyon yöntemleri; gaz fazı oksidasyonu, sıvı faz oksidasyonu ve elektrokimyasal oksidasyon olarak sınıflandırılabilir.

3.1.1. Gaz Faz Oksidasyonu

Gaz faz oksidasyonu ile saflaştırmada KNT'ler 250-500 °C sıcaklık aralığında karbonlu safsızlıkların uzaklaştırılması ile saflaştırılır. Bu yöntemde genellikle kullanılan oksidantlar; hava [119-125], Cl₂, H₂O ve HCl karışımı [126], Ar, O₂ ve H₂O karışımı [127-129], O₂, SF₆ ve C₂H₂F₄ karışımı [130], H₂S ve O₂ karışımı [131] ile buhardır [132].

Bu yöntemle saflaştırmayı ilk olarak Ebbesen ve çalışma arkadaşları [119,120] 750°C'de 30 dk hava ile oksidasyon sağlayarak ÇDNT'lerde gerçekleştirmişlerdir. Ancak saflaştırma sonrası ÇDNT'lerin ağırlıkça %1-2 kaldığı gözlenmiş ve bu da iki sebebe dayandırılmıştır: Birincisi KNT'lerin oksidasyon sırasında stabil olmayan havaya maruz kalması diğeri ise KNTler ile karbonlu safsızlıklar arasındaki oksidasyon ayrımı sınırındadır. KNT'lerin hava ortamına maruz bırakılması ile KNTler ile karbonlu safsızlıklar arasındaki havaya karşı oksidasyon direnci yükseltilerek bu sorun çözülebilir. Örneğin Park ve çalışma arkadaşları [121] kuvars tüpe yerleştirdikleri numuneyi 760°C'de 40 dk hava ortamında bırakarak saflaştırma verimini ağırlıkça %35'e yükseltmiştir.

Chen ve çalışma arkadaşları [122] ise bromlaştırma ve 530°C'de 3 gün oksijen ile oksidasyon işlemlerini yaparak TEM çalışmalarında saflaştırılmış KNT uçlarında açıklıkları belirlemiş ve saflaştırma verimini ağırlıkça %10-20 olarak tespit etmişlerdir.

Zimmerman ve çalışma arkadaşları [126] ilk kez TDNT'lere zarar vermeden metal katalizör ve metal katalizör olmaksızın amorf karbon uzaklaştırmayı gerçekleştirmişlerdir. İstenmeyen karbonlu yapıların uzaklaştırılması için hidrojen klorit kullanmışlardır.

Chiang ve çalışma arkadaşları [127,128] karbonu oksitlemede metallerin önemli rol oynadığını belirlemişlerdir. Metal parçacıklarının oksijen ve diğeri oksitleyici

gazların varlığında TDNT'lere zarar vererek karbon oksidasyonunu katalizlediğini tespit etmişlerdir.

Xu ve çalışma arkadaşları [130] nanotüp formunda oluşmayan karbonlu yapıların ve metal katalizörün uzaklaştırılması için çok adımlı yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem 2 işlemden oluşmaktadır: Oksidasyon ve etkisizleştirme (deaktivasyon). Oksidasyonda, nanotüp formunda oluşmayan karbonlu yapılar tarafından kaplanan metal katalizör çok adımlı sıcaklık artışı ile O₂ gazı ile oksitlenir. Etkisizleştirme adımında ise metal oksitler, C₂H₂F₄, SF₆ ya da diğer flor içeren gazlar ile tepkimeye girerek metal florür olarak etkisizleştirilir. Gerçekleştirdikleri çalışmada, Fe içeriğini ağırlıkça %30'dan %1'e düşürerek verimi ağırlıkça %25-48 olarak belirlemişlerdir.

Gaz faz oksidasyonu, karbonlu safsızlıkları uzaklaştırmada ve KNT uçlarını açmada kolay bir yöntem olmasına rağmen büyük grafit parçalarının ve metal katalizörün uzaklaştırılmasında doğrudan yeterli değildir. Bu yöntem, üretim sonrası metal kalıntısı olmadığı için ark boşalım yöntemi için uygun bir seçimdir. Ancak, diğer yöntemlerle sentezlenen KNT ler için asitle muamele gerekli olmaktadır.

Gaz faz oksidasyonu ile büyük oranda saflaştırılmış KNT elde etmek için gerekli koşullardan birisi karbon tabakası tarafından sarılan metal parçacıklarının uzaklaştırılması için basit bir yaklaşımın bulunması, diğeri ise oksidant gazın KNT ile homojen şekilde temasının sağlanmasıdır.

3.1.2. Sıvı Faz Oksidasyonu

Gaz faz oksidasyonu ile saflaştırma iyi bir yöntem olmasına rağmen metal parçacıkların uzaklaştırılması için yeterli değildir ve asitle muamele işlemini gerektirmektedir. Hem amorf karbonun hem de metalin uzaklaştırılmasını sağlayacak yöntem, sıvı faz oksidasyonudur. Oksidatif iyonlar ve asit iyonları çözeltide çözünüp numuneye hücum ederek seçilen oksidant tipi ve saflaştırma koşullarına bağlı olarak yüksek saflıkta KNT'ler elde edilebilir. Bu yöntemde genellikle kullanılan oksidantlar; HNO₃, H₂O₂, H₂O₂ ve HCl karışımı, KMnO₄ ve HNO₃, H₂SO₄, KMnO₄ ve NaOH karışımıdır. Bu yöntem ile saflaştırma sonucu KNT'lere fonksiyonel gruplar eklenmesi ve KNT'lerde kesilme-açılma gibi yapısal bozulma durumları meydana gelebilir.

Bu yöntemde yaygın olarak kullanılan nitrik asit (HNO_3) ucuz ve toksik olmayan iyi bir oksidant olarak metal ve amorf yapıları uzaklaştırabilmektedir. Dujardin ve çalışma arkadaşları [133] lazer aşındırma yöntemi ile sentezlenen TDNT'leri derişik nitrik asitle geri akışlı soğutma işleminden sonra 4 saat $120\text{-}130^\circ\text{C}$ 'de manyetik karıştırma yaparak ağırlıkça %30-50 verim değerine ulaşmışlar ve metal içeriğini de ağırlıkça %1 bulmuşlardır. Bu işlemde karşılaştıkları sorun, TDNT'lerin membranı tıkararak filtrasyonu yavaşlatması olmuştur. Rinzler ve çalışma arkadaşları [134] bu sorunu çözmek için 2,6M HNO_3 ile 45 saatlik geri akışlı soğutma işleminden sonra TDNT'lere delikli fiber ile çapraz akışlı filtrasyon uygulamışlardır. Bu yöntemle ağırlıkça %10-20 verim elde ederek geniş çaplı TDNT saflaştırmaya olanak sağlamışlardır. Hu ve çalışma arkadaşları [135] ise NIR spektroskopisini kullanarak saflaştırma ve verim arasında sistematik ve sayısal bir ilişki kurmuşlardır. 1g numuneyi 3M nitrik asitle 12, 24 ve 48 saat, 7M nitrik asitle 6 ve 12 saat geri akışlı soğutma sistemini kullanarak saflaştırmışlar ve TGA ile NIR spektrasında ölçüm almışlardır. Konsantrasyon ve süreye bağlı olan saflaştırma ve verimin 3M 12 saat ile 7M 6 saat koşullarında en etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

Sıvı faz oksidasyonunda kullanılan diğeri bir oksidant hidrojen peroksittir (H_2O_2). Hidrojen peroksit, karbon yüzeyine hücum eden zayıf bir oksidanttır ve ucuzdur. Dezavantajı ise metal parçacıklarını uzaklaştıramamasıdır. Bu nedenle zararsız tuza kolaylıkla dönüşebilen ve yaygın olarak kullanılan hidroklorik asit (HCl) ile birlikte kullanılır. Bu şekilde H_2O_2 ve HCl birlikte ya da ardı ardına kullanılarak metal ve amorf karbon giderimi sağlanır. Wang ve çalışma arkadaşları [136] H_2O_2 ve HCl ile $40\text{-}70^\circ\text{C}$ 'de 4-8 saat yaptıkları çalışmada saflaştırma verimini %50, saflığı da %96 olarak bulmuşlar ve nedenini şu şekilde açıklamışlardır: Fe katalizörü H_2O_2 'den daha güçlü oksidant olan ($\cdot\text{OH}$) radikalinin oluşmasında rol oynar. İkinci adımda HCl demir nanoparçacıklarını çözer ve Fe^{+2} iyonu meydana gelir. Fe^{+2} iyonları, asit çözeltisi içinde demir, demir hidroksit ve bu yapıların istenmeyen katalitik etkisini ortadan kaldırarak hızlıca dağılır. Bu işlemle demir parçacıkları ile amorf karbonun ve az miktarda da TDNT'nin uzaklaştırılması başarılı olur.

Demir parçacıklarının uzaklaştırılmasında, inorganik asitlerin mikrodalga sisteminde kullanımıyla etkili saflaştırma yöntemi uygulanmaktadır. HNO_3 , HCl ve H_2SO_4 gibi

inorganik asitler mikrodalga enerjisini hızlıca absorplar ve kısa sürede tüp yapısına zarar vermeden metali etkili bir şekilde çözerek yapıdan uzaklaştırırlar.

Karbonlu safsızlıkların etkili bir şekilde uzaklaştırılması için KMnO_4 ve asit oksidantların sıvı faz oksidasyonunda kullanımı da söz konusudur. Colomer ve çalışma arkadaşları [137], düşük sıcaklıkta (80°C) ÇDNT'lere asitli KMnO_4 ile geri akışlı soğutma sisteminde saflaştırma yaparak %60'dan fazla karbon kaybı ile amorf karbon giderimi sağlamışlardır. Zhang ve arkadaşları [138] ise KMnO_4 'ün alkali çözeltilerde saflaştırma etkisini incelemişler ve KMnO_4 ve alkali çözeltilerin asit çözeltilerden daha oksitleyici olduğunu belirlemişlerdir.

Sıvı faz oksidasyonu safsızlıkları büyük ölçekte uzaklaştırabilen sürekli bir sistemdir. Bu yöntem özellikle KNT duvarlarında kimyasal aktiviteyi ve organik çözücülerde çözünürlüğü yükselten yüzey modifikasyonları sağlar. Bu yüzey modifikasyonları bazı uygulamalarda kimyasal ve fiziksel özellikleri geliştirmede etkili olur. Örnek olarak mekanik destek sağlayan kompozitler, istenilen kimyasal duyarlılıkta taramalı prob mikroskobu, değişen elektronik yapı ve özelliği ile nanotüp türevleri üretimi verilebilir.

3.1.3. Elektrokimyasal Oksidasyon

Elektrokimyasal oksidasyon KNT'lerin sırasını bozmadan saflaştırma yapmak için uygun bir yöntemdir. Bu yöntemin en ciddi problemi tepkimeye giren maddelerle KNT yapılarını bozabilmesidir. Ayrıca elektronik cihazlar gibi bazı uygulamaları sınırlandırmaktadır. Fang ve çalışma arkadaşları [139] ark boşalım ile üretilen TDNT'lerin KOH çözeltilinde döngülü voltametrik (CV) oksidasyonunu çalışmışlardır. CV yöntemiyle amorf karbon etkili şekilde uzaklaştırılmıştır. Uzaklaştırılan amorf karbon metal nanoparçacıklarının ortaya çıkmasına neden olmuş ve HCl ile yıkanarak uzaklaştırılmalarını kolaylaştırmıştır. Fe ve Ni safsızlıklarının elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme pikleri uzaklaştırılan amorf karbon miktarı olarak düşünülmüş ve elektrokimyasal oksidasyon yöntemi için en uygun süre belirlenmiştir. Ye ve çalışma arkadaşları [140] ise asit çözeltilinde elektrokimyasal oksidasyon ile ÇDNT'lerin hızlı bir şekilde saflaştırılmasını ve uçlarının açılmasını incelemişlerdir. ÇDNT'lerin oda sıcaklığında elektrokimyasal oksidasyon ile uçlarının açılması ve saflaştırılmasında %57'lik H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Etkileşik çiftlenmiş kütle spektroskopisi sonuçları %98.8 nikelin

uzaklaştırıldığını göstermiştir. Ayrıca araştırmacılar oda sıcaklığında KNT uçlarının açılması için elektrolit çözeltiler kullanmışlardır. Nötral ve bazik çözeltilerde gerçekleşen elektrokimyasal oksidasyonla KNT uçlarının önemli açılma göstermediğini gözlemlemişler ve orta dereceli ya da kuvvetli asitlerde (%5 H₂SO₄, %5 HNO₃, %25 HNO₃ + %25 H₂SO₄, %5 H₃PO₄ ve %5 CH₃COOH) hem amorf karbonun hem de metal katalizörün çözüldüğü sonucuna varmışlardır.

Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi özellikle dikey olarak sıralanan KNT dizilerini açarak ve saflaştırarak safsızlıkları uzaklaştırır. Bu durumda KNT dizilerinin kullanımı yakıt pili elektrotu, sensör, nanoreaktörler, manyetik alan yayıcılar ve diğery uygulamaları kolaylaştırır.

3.2. Fiziksel Yöntem ile Saflaştırma

Kimyasal saflaştırma KNT yapılarını bozarak yüzey özelliklerinin değışmesine neden olmaktadır. KNT'lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak açıklayabilmek için oksidatif saflaştırma dışında saflaştırmalar da gereklidir. KNT'lerin açısı oranları, fiziksel boyutları, çözünebilirliği, ağırlık ve manyetizması gibi fiziksel ve şekilsel özellikleri safsızlıklardan farklıdır. Bu farklar, fiziksel teknikler kullanılarak safsızlıkları KNT'lerden uzaklaştırmayı sağlar. Bu yöntemin en göze çarpan özelliğı yıkıcı ve oksitleyici olmamasıdır.

Fiziksel saflaştırma yöntemleri; filtrasyon, santrifüj, fonksiyonel gruplarla çözümlendirme ve yüksek sıcaklık tavlama olarak sınıflandırılabilir.

3.2.1. Filtrasyon

Filtrasyon ile ayırmada TDNT'nin, metal parçacıklarının ve fullerenlerin fiziksel boyut, açısı oranı ve çözümlülük farkı esas alınır. Küçük boyutlu olanlar ve çözeltilde çözünenler filtreden geçer ve KNT'ler büyük ölçüde kalır. Safsızlıklar CS₂ ve toluen gibi organik çözücülerde muamele görüp filtre edilebilir. Filtre deliklerinden daha küçük boyuttaki safsızlıklar çözeltili ile birlikte filtreden geçer ve KNT duvarına tutunmuş olabilen küçük tanecikler ile büyük boyutlu safsızlıklar kalır. Buradaki sorun büyük boyutlu safsızlıkların filtre gözeneklerini kaplaması ve işlemleri yavaşlatmasıdır. Filtrenin kapanması önlemek için yaygın olarak yüzey etkin malzemeler ve ultrasonikasyon işlemleri kullanılır.

Bonard ve çalışma arkadaşları [141] ÇDNT'leri saflaştırmak için sonikasyon yardımıyla filtrasyonu ilk uygulayan araştırmacılarıdır. ÇDNTler sodyum dodesil sülfat (SDS) ile suda çözünür ve kararlı bir tanecikli çözelti elde edilir. Çözelti sonikasyonda büyük tanecikleri ayırmayı sağlayacak filtrat ile filtre edilir. Verimi artırmak için istenilen saflık elde edilene kadar ardı ardına filtrasyon yapılır.

Bandow ve çalışma arkadaşları [142] ise metal nanoparçacıkları, fullerenleri, poliaromatik karbonları ayırmak için N₂ ile basınç altında (2atm) filtrasyon ve mikrofiltrasyon işlemleriyle saflaştırma yöntemi geliştirmişlerdir. Mikrofiltrasyonun 3 kez uygulanması ile metal parçacıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Filtrasyonun en büyük avantajı amfifilik moleküller ve filtre membranı ile karbon ürünlerinin fizikokimyasal etkileşimi ile gerçekleşerek nanotüplere zarar vermemesidir. Ancak bu işlem ürünün kalitesine bağlıdır ve zaman alıcıdır. Ayrıca tüp duvarına tutunan amorf ve küresel karbon parçacıkları tam olarak uzaklaştırılmaz.

3.2.2. Santrifüj

Santrifüj, farklı kütlelerdeki iki parçacığın ağırlıkları dolayısıyla tüpte farklı hızlarda yerleşmesi sebebiyle çözeltideki parçacıkların ağırlığına bağlıdır. Diğer yandan santrifüj sıvı bir ortamdaki nanotüp, amorf karbon ve nanoparçacık çözeltisinin kararlılık farkını esas alarak ayırmayı sağlayabilir. Düşük hızlı santrifüj (2000g) amorf karbonun, nanotübün ve nanoparçacıkların sedimentten uzaklaşmasında etkili iken yüksek hızlı santrifüj (20000g) sıvı ortamdan nanotüpler ayrılırken nanoparçacıkların çökmesinde rol oynar. Bu yöntemin dezavantajı ise yüzeyde fonksiyonel grupları sağlayan nitrik asitle işlem gerektirmesidir.

3.2.3. Fonksiyonel Gruplar ile Çözünürleştirme

Fonksiyonel gruplar ile saflaştırma, KNT'lerin yüzeylerine fonksiyonel gruplar eklenmesi ile çözünmeyi sağlama esasına dayanır. Filtrasyon ve kromatografi saflaştırma tekniklerinin uygulanmasına imkan sağlar. Saflaştırılmış fakat fonksiyonlaştırılmamış KNT'lerin geri kazanılması için ısı işlem ya da diğer teknikler uygulanmalıdır.

Coleman ve çalışma arkadaşları [143, 144] toluende organik polimer (PmPV) kullanarak ÇDNT'lerin hasarsız, yüksek verimde ve tek adımlı saflaştırılmasını sağlamışlardır. Organik polimeri Buchner filtrasyonu ile uzaklaştırmışlar ve %91 saflıkta KNT elde etmişlerdir.

Jeynes ve çalışma arkadaşları [145] ile Sanchez ve arkadaşları [146] KNT saflaştırma için DNA ve RNA kullanmışlardır. Ark boşalım ile üretilen KNT'leri 0°C'de saf suda 0.5mg/ml RNA ile 30 dk sonikasyona tabi tuttuktan sonra peletleme için santrifüj etmişler ve RNA sarımlı KNT'lere RNA'yı uzaklaştırmak için ribonükleaz enzimi ile muamele etmişlerdir. Jeynes ve arkadaşları RNA/DNA'nın KNT çözünürleştirmede SDS'den daha etkili olduğunu öne sürmüşlerdir.

Bu işlemin avantajı, KNT'nin elektronik yüzey yapısını korumasıdır. Bu özellik KNT'lerin biyosensör olarak kullanımında büyük önem teşkil eder [147]. Ayrıca KNT'nin çözeltide dağılımını sağlamak KNT'nin nükleik asit ya da ilaç taşıyıcısı olarak kullanımı için de çok önemlidir. Ancak bu tekniğin etkisi çok fazla safsızlık içeren KNT örnekleri için yüksek değildir.

3.2.4. Yüksek Sıcaklık Tavlaması

KNT'lerin biyomalzeme gibi kullanımları için metal parçacıklarının tamamen uzaklaştırılması özellikle önemlidir. Ancak metal parçacıklarının büyük çoğunluğunun karbon tarafından sarılmış olması bunu asitle yıkama yaparak başarmayı oldukça zorlaştırır. İnert atmosfer ya da yüksek vakum altında ve yüksek sıcaklıklarda (>1400°C) karbon ve metalin fiziksel özellikleri farklıdır. Grafit 3000°C'de bile kararlı kalır iken metalin buharlaşma sıcaklığının daha düşük olduğu bilinen bir özelliktir. Bu şekilde yüksek sıcaklık tavlama yöntemi uygulanarak metalin etkili bir şekilde uzaklaştırılması mümkün olmaktadır.

Lambert ve çalışma arkadaşları [148] numuneyi metalin buharlaşma sıcaklığının üstünde ısıtarak metal katalizör parçacıklarını TDNT'den ayırmayı başaran ilk araştırmacılarıdır. Buldukları sonuç, bu yöntemin metali uzaklaştırmada iyi bir yol olabileceğini göstermiştir. Yöntemin ÇDNT için uygulanan çalışmalarda da [149-151] iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Bulgular %99.9 saflıkta KNT eldesinin mümkün olduğunu göstermiştir. Sonraki çalışmalar ise bu yöntemin, KNT üzerinde oluşan yapısal hataları yok etme [152], çapta büyüme [153], TDNT'lerin ÇDNT'ye

[154] ya da ÇDNT'lerin çift duvarlı karbon nanotüplere [155] dönüşme gibi değişikliklere neden olabileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak yüksek sıcaklık tavlama yöntemi metal parçacıklarının uzaklaştırılması için en etkili yöntem olup KNT'lerin mekanik direncini ve termal kararlılığını artırır ve elektronik taşıma özelliğini etkiler. Bu yöntemin dezavantajı ise karbonlu safsızlıkların hala var olması ve grafitleşmeden sonra da uzaklaştırılmasının daha zor olmasıdır. Bu nedenle yöntem, diğer yöntemlerle karbonlu safsızlıkların giderildiği numunelerde ve karbonlu safsızlıkların az olduğu ya da önemselenmediği durumlarda kullanılabilir.

3.3. Çok Adımlı Yöntemler ile Saflaştırma

Karbon nanotüplerin saflaştırılmasında gaz faz oksidasyonu karbonlu safsızlıkların giderilmesinde etkili iken metalik parçacıklar kalmaktadır. Sıvı faz oksidasyonunda ise karbonlu safsızlıklar ve metalik parçacıklar giderilmesine rağmen sorun oluşturan konu KNT'lerin zarar görmesidir. İstenilen saflıkta KNT eldesi için fiziksel ve kimyasal yöntemlerin birlikte kullanılması incelenmiştir. Farklı gereksinimlere göre çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Örneğin, KNT duvarına tutunmuş olan karbonlu safsızlığı gidermek fiziksel yöntemle de kimyasal yöntemle de zordur. Bu durum için hidrotermal olarak başlatılmış dinamik ekstraksiyon (HIDE) [156, 157-159] ve sonikasyon [160-165] işlemleri kimyasal saflaştırmaya entegre edilmiştir. Temel olarak oksidasyon, sonikasyon, HIDE veya filtrasyon gibi yöntemler yüksek saflıkta KNT elde etmek için bir saflaştırma işlemine entegre edilmiştir.

3.3.1. Oksidasyon ve mikrofiltrasyon

Karbon nanotüplerin saflaştırılmasında bazı araştırmacılar tarafından geliştirilen birleştirilmiş yöntemlerden biri mikrofiltrasyon ve oksidasyonun birlikte uygulanmasıdır. Bandow ve çalışma arkadaşları [166] lazer aşındırma ile üretilmiş TDNT'lerden mikrofiltrasyonla büyük boyutlu karbonlu parçacıkları uzaklaştırmış ve sonrasında 450°C'de 20 dk hava ile oksidasyon yaparak nanotüp duvarlarına tutunan parçacıkları gidermeye çalışmışlardır. Ardından 1-2 gün oda sıcaklığında derişik HCl (%36)'de bekletilerek metal giderilmeye çalışılmıştır. Bu işlem ile %90'nın üstünde saflığa ulaşılmıştır.

Kim ve Luzzi [167] ise oksidasyondan önce metali uzaklaştırmak için manyetik alanda uygulanan manyetik filtrasyon geliştirmiştir. Manyetik filtrasyonun öncelikle tek başına sonra oksidasyonla birlikte etkinliğini denemişlerdir. Sadece mikrofiltrasyon kullandıklarında katalizör ağırlıkça %11.7'den %3.7'ye düşmüştür. Kimyasal saflaştırma ile birlikte ise metal katalizör içeriği ağırlıkça %0.3'e düşmüştür. Böylelikle kimyasal saflaştırma ile birlikte manyetik filtrasyon uygulaması yüksek saflıkta KNT elde etmek için iyi bir yöntem olmuştur.

3.3.2. Oksidasyon ve sonikasyon

Sonikasyon uygun çözücü kullanılarak KNT duvarına tutunmuş olan amorf safsızlıkların giderilmesinde etkili bir işlemdir [168]. Sonikasyon sırasında çözücü molekülleri KNT'ler ile etkileşir ve sonraki adımlarda saflaştırma verimini artıran çözünmeyi sağlar.

We [160], KBB yöntemiyle üretilen TDNT'lere asitle yıkama işlemi, ultrasonikasyon ve sıvı azotta dondurma uygulayarak %95 saflıkta %40 verimli, TDNT'lere zarar vermeyen bir saflaştırma yöntemi geliştirmiştir.

Montoro ve Rosolen [162] ise ark boşalımıyla üretilen TDNT'lere dört adımlı (toluen ile ekstraksiyon, H_2O_2 'de sonikasyon, $HNO_3/HF/SDS$ 'de sonikasyon, SDS çözeltisinde ekstraksiyon) bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem KNT boyunda en az şekil değişikliği ve KNT'lere en az hasarla yüksek saflıkta TDNT eldesini sağlamıştır.

Wang ve çalışma arkadaşları [164] KBB yöntemi ile üretilen TDNT'lere üç adımlı saflaştırma uygulamışlardır. 2.6M HNO_3 ile geri akışlı soğutma sisteminde metal parçacıkları uzaklaştırılmış, asit çözeltisinde (H_2SO_4/HNO_3 , H_2SO_4/H_2O_2) ultrasonikasyon ile TDNT'lerde kesme gerçekleştirmiş ve NH_3 ortamında ısıtarak karbon safsızlıkları uzaklaştırılmıştır. Çalışmalarını geliştirerek ilk kullandıkları asit çözeltileri yerine $(NH_4)_2S_2O_8/H_2SO_4$ kullanmışlar ve ultrasonikasyon süresini 4-30 saat olarak uygulamışlardır. Sonuç olarak TDNT'lerin metal içeriğinin ağırlıkça %1'den düşük, boyları ise 1-2 μm olarak tespit etmişlerdir.

3.3.3. HIDE yöntemiyle çok adımlı saflaştırma

HIDE yöntemi termal işlem sırasında su molekülleri ile oluşan isin birbiri ile çarpışması sonucu ufalanma sağlar [169]. Böylece HIDE sırasında su molekülleri

TDNT, amorf karbon, metal parçacıkları ve metali kaplayan grafitik tabakalarla arasındaki ağı kırar. Sonuç olarak, hemen hemen tüm grafitik nanoparçacıkları isten yıkılarak ayrılır. Kalan metal parçacıkları son adımda HCl asitle çözünerek ayrılır [158].

Tohji ve çalışma arkadaşları [158,159] 12 saat HIDE yöntemiyle saflaştırma yaptıktan sonra çözeltiyi filtre edip kurutmuşlardır. Daha sonra CS₂ ile Soxhlet ekstraksiyonu uygulamışlar ve 20 dk 470°C'de oksidasyon gerçekleştirmişlerdir. Son adım olarak 6M HCl ile yıkayarak %95 saflıkta ürün elde etmişlerdir.

Saflaştırma verimini artırmak için Hou ve çalışma arkadaşları [160] sonikasyon, HIDE, brominasyon, gaz faz oksidasyonu ve asitle muameleyi birlikte kullanmışlardır. Brominasyonun saflaştırma verimini ağırlıkça %35'ten %50'ye yükselttiğini tespit etmişlerdir.

3.3.4. Ekstraksiyon ve yüksek sıcaklık tavlaması

Yüksek sıcaklık tavlaması yöntemi, bu bölümde belirtildiği gibi metalik parçacıkları uzaklaştırırken karbonlu safsızlıkların kimyasal saflaştırma ile giderilmesini zorlaştırmaktadır. Bu sorunu çözmek için yapılan çalışmalardan Zhang ve çalışma arkadaşlarının [171] yaptığı çalışma yüksek sıcaklık tavlaması işleminden sonra polimerle ekstraksiyon işleminin uygulanmasıdır. 20-50 nm çaplı ÇDNT'lerin 2600°C'de 60 dk ısıtılması ile metal parçacıkları giderilmiş, üretilen polimer çözeltisinde sonikasyon yapılarak karbon nanoparçacıkları uzaklaştırılmıştır. Yapılan hesaplamalarda iki karbon nanoparçacığı arasındaki potansiyelin düşük olduğu ve bu nedenle karbon nanoparçacıklarının dağılımı için polimer zinciri uzunluğunun ve yüzey kaplamasının ÇDNT için gerekenden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu teorik tahmin ÇDNT'ler ile karbon nanoparçacıkların uygun polimer ve derişimin seçilmesi ile birbirinden etkin olarak ayrılmasını sağlar. Böylece yüksek saflıkta ÇDNT için etkili ve yıkıcı olmayan yöntem geliştirilmiş olur.

4. KARBON NANOTÜPLERİN KARAKTERİZASYONU

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

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

Karbon nanotüplerin karakterizasyonunda kullanılan analizler şu şekilde sıralanabilir:

4.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

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

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

yöntemin hassasiyeti de azalmaktadır. TG yaygın olarak üç farklı şekilde uygulanmaktadır:

1. Numunenin kütesinin sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği izotermal termogravimetri,
2. Numunenin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütesi sabit kalıncaya kadar ısıtıldığı quasi-izotermal termogravimetri,
3. Numunenin, sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde (tercihen lineer hızla) değiştirilen bir ortamda ısıtıldığı dinamik termogravimetri.

Dinamik termogravimetri genellikle TG olarak tanımlanmaktadır.

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

Termogravimetrimin uygulama alanlarından bazıları şunlardır: İnorganik, organik ve polimerik maddelerin termal ayrışmaları, metallerin yüksek sıcaklıklarda ve çeşitli atmosferlerdeki korozyonu, katı-hal tepkimeleri, minerallerin kalsinasyon ve kavrulmaları, sıvıların distilasyon ve evaporasyonu, kömür, petrol ve odunun pirolizi, nem, uçucu madde ve kül içeriğinin saptaması ile evaporasyon ve süblimasyon hızlarının belirlenmesidir [172].

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

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

8. Sıcaklıktaki değişimler.

Termogravimetrik analiz, karbonnanotüplerdeki metalik safsızlığı karakterize etmede en etkili yöntemdir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, TG analizlerin genellikle, hava yada içinde az miktarda oksijen bulunduran inert gaz ortamında, 5-30 °C/dak ısıtma hızları ile 800-1000 °C sıcaklıklara çıkılarak gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda geriye kalan, yapı içerisindeki metal miktarıdır.

Ayrıca bu analiz ile sıcaklık farklarına bağlı olarak karbon içeren diğer safsızlıklar (amorf karbon gibi) hakkında da bilgi edinilir. Literatürde TGA ile yapılan çalışmalarda, hava ortamında gerçekleştirilen TGA çalışmalarında 400-600°C aralığında TDNT, 500-800°C aralığında ise ÇDNT yanmasına bağlı kütle kayıplarının beklendiği söylenebilir. Amorf karbon yapıların 400 °C' nin altındaki sıcaklıklarda yandığı gözlenmiştir. Bunun sebebi, KNT'lerde bulunan sp^2 bağ yapının, sp^3 'e göre kuvvetli olmasıdır. Hava atmosferinde saflaştırılmış karbonnanotüplerde birden fazla pik görmek mümkündür. Bu pikler nanotüpler üzerinde oluşan fonksiyonel gruplara bağlı olarak gözlenmektedir. Herbir pik, örnek içindeki metal katalizörün ve karbonlu safsızlıkların dağılımı kadar yapı ve miktarlarından da etkilenir. Düşük oksijen ortamı piklerin daha iyi ayrılmasını sağlayabilmektedir. Ayrıca bu pikler nanotüp malzemesi içindeki amorf karbon, nanotüp, grafit parçacıklarına ait olabilir ve pikler ile bu malzemelerin miktarları hesaplanabilir [173].

4.2. Raman Spektroskopisi

Genellikle bir lazer kaynağından belli bir dalga boyunda gönderilen ışının, üzerine gönderildiği moleküle etkileşmesi sonucu farklı dalga boyunda (farklı enerji seviyesinde) saçılması ve enerji seviyesindeki farktan yola çıkarak yapının belirlenmesi esasına dayanır. Son dönemde ışın kaynağı olarak lazer sıklıkla kullanılmaktadır. En çok kullanılan lazer kaynakları: He/Ne, Ar⁺ veya Kr⁺ iyon lazerler, CO₂ veya N₂ ortamlı lazerler, eksimer lazerler (He, F ile Ar veya Xe gazlarından birinin karışımı ile elde edilir) dir.

Bu yöntem ile daha çok nitel analiz yapılır. Moleküllerin yapısında bulunan -C=C-: -C≡C-, -N=N-, -S-S-, -C-O-C- türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka

daralması-halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman bandlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir. Bu noktadan hareketle, KNT'lerin yapısının belirlenmesinde çok kullanışlı olmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken husus, karbon nanotüpler gibi sp^2 bağ yapısına sahip grafitin de benzer spekturuma sahip olabileceğidir.

Genel olarak Raman spektroskopisinde 514.5, 633, 785 ve 1064 nm dalga boylu lazer ışını kullanılır. Raman spektroskopisinde beklenen en şiddetli bandlar, G-band(G-Grafit), D-band (D-disorder), G'-band (D-band'in ikinci sıra yansıması) ve RBM (Radial Breathing Mode) olarak tanımlanabilir. Bu bandların frekans değerleri Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Bu değerler rijit olmayıp, kullanılan ışığın dalga boyuna göre hafif oynamalar gösterse de aşağıda verilen frekans değerine yakındır.

Çizelge 4.1: Karbon nanotüp tanımlayıcı piklerin oluşma frekans değerleri

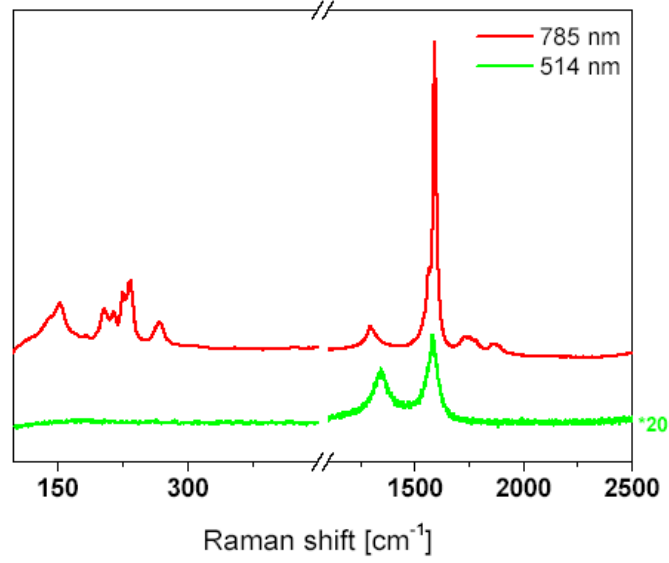
Band	Frekans (nm^{-1})
G-band	1580-1600
D-band	1290-1350
G'-band	2600-2700
RBM	50-300

G-band'ın şiddetliliği, yapının sp^2 hibritleşmesine sahip olduğunu gösterirken, D-band, yapıdaki kusurların (pentagonal ve heptagonal halkalar, karbon nanotüpün açık uçları, yapıdaki kırılmalar ve hatalar, sp^3 bağ yapısına sahip karbon vb.) varlığını ifade eder. G'-band, D-band'in ikinci bir yansımasıdır. RBM band ise, sadece karbon nanotüpe özgü bir band olup, TDNT yapıda görülmekte ve G-band gibi diğer sp^2 hibritleşmesine sahip yapılarda görülmemektedir. Bu nedenle belirleyicidir ama ÇDNT'lerin spektroskopisinde genellikle rastlanmaz. Lazerin dalga boyu ile bandların pik şiddeti doğru orantılı olup, özellikle RBM pikleri dalga boyu büyüdükçe daha net gözlemlenebilmektedir. (Şekil 4.1) [8]. Fakat piklerin birbirine oranı sabit kalmaktadır.

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

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

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



Şekil 4.1: Farklı dalga boyunda lazer ışını ile RBM ve G-band görünümü

Raman spektroskopisindeki diğer bir önemli husus, TDNT ve ÇDNT G-band görünümündeki farklılıktır. TDNT’lerde omuz görünümlü ek bir pik görülmekte ve D-band daha düşük yoğunluk değerlerine sahip olmaktadır. ÇDNT’lerde omuz görülmemekte ve D-band pikinin yoğunluğu yükselmektedir.

4.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

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

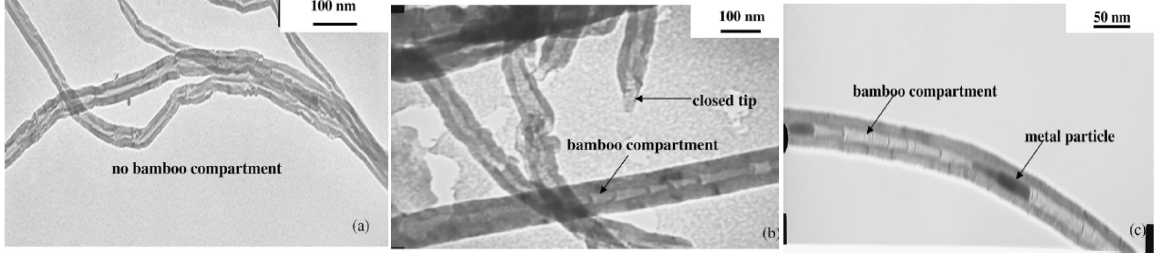
1) Elektron demetini üreten ve örneğe odaklayan bölüm

2) Görüntüyü oluşturan bölüm

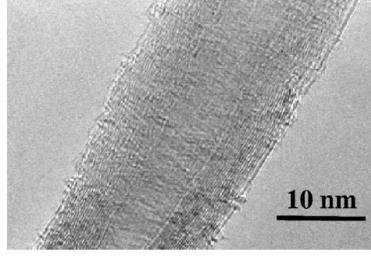
3) Görüntü izleme bölümü

Elektron demetini oluşturan bölüm elektron tabancası olarak adlandırılır. Elektronlar içinden akım geçirilerek ısıtılmış tungsten telden yapılmış bir katottan salınır. Katota göre artı potansiyelde tutulan disk biçiminde bir elektron olan anota doğru hızlanan elektronlar anottaki delikten bir demet biçiminde geçerler. Bu elektron demeti bir ya da iki elektromanyetik mercekten oluşan kondansör (toplayıcı) tarafından örnek üzerine odaklanır. Bir bakır ızgara üzerine yerleşmiş olan örnekten geçen elektron demeti 1-5mm odak uzaklığı objektif merceği aracılığıyla örneğin 20-200 kez büyütülmüş gerçek görüntüsünü oluşturur. Bu görüntü projektör merceği denilen bir yada iki merceğ tarafından daha da büyütülür. Sonuç olarak 1000-50000 kez büyütülmüş bir elektron görüntüsü elde edilir. Bu görüntüyü insan gözünün algılayabileceği biçime dönüştürmek amacıyla flüorışıl bir ekran kullanılır. Elektron görüntüsü doğrudan film üzerine düşürülerek görüntünün fotoğrafı da elde edilebilir. Bu durumda fotografik büyüme yöntemiyle görüntünün daha da büyütülmesi olanaklıdır. Flüorışıl ekranda oluşan görüntü de bir optik mikroskopla yaklaşık 10 kat büyütülerek gözlenir. Mikroskopun elektron tabancasından ekran ya da filme kadar tüm bölümlerinin elektronlarının serbestçe yol almalarını sağlamak üzere havası boşaltılmış bir sistem içinde bulundurulması gerekir. [11] Özetle, bu tarz cihazlar ile mikroyapı ve kristal yapı analizi mümkündür ve numunenin kesit görüntüsü elde edilir [12].

Karbon nanotüplerin TEM ile görüntülenmesinde nano ölçek etkisinden dolayı “yüksek çözünürlüklü TEM” (HRTEM) kullanılmalıdır. Aşağıda Şekil 4.2.a, b, c’de TEM ile elde edilmiş karbon nanotüp görüntülerinde, yapı içerisinde metal olup olmadığı, yapının şekli, açık ya da kapalı uçlu olduğu ve nanotüp dış duvar çapı tespit edilebilmiş fakat nanotüp duvar sayısı gibi ayrıntılar görüntülenememiştir. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi, ÇDNT iç duvar çapları ve duvar sayısı tespiti için HRTEM gereklidir.



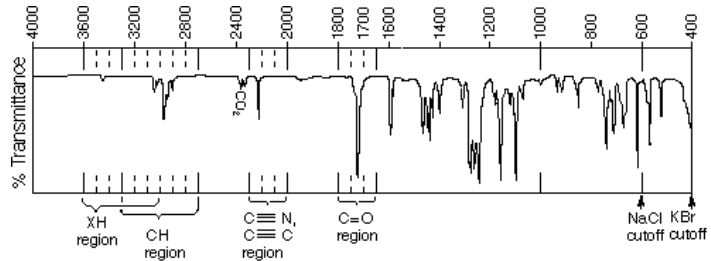
Şekil 4.2: Karbon nanotüp TEM görüntüleri



Şekil 4.3: Karbon nanotüp HRTEM görüntüsü

4.4. FTIR

Organik moleküllerin yapısı ve reaksiyonlarını anlamak için elektromanyetik spektrumun farklı bölgeleri kullanılmaktadır. Bu spektroskopik yöntem, her dalga boyunda ne kadar enerjiye karşılık geldiğinin ve ışının absorblanmasından sonra fiziksel proseslerle nasıl ilgisi olduğunun anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Organik moleküller, 11 kcal/mol ve 1 kcal/mol enerjinin absorpsiyonuna karşılık gelen 4000 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} aralığındaki, IR ışınını absorbe edebilmektedirler. Enerjinin bu miktarı, molekülün içinde içerilen bağların titreşim halinde arasındaki geçişleri göstermektedir. IR spektroskopisi fonksiyonel grupları tanımlamada en güçlü yöntemdir. $600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki spektrumlarda bilinmeyen bir bileşiğin tanımını yapmak kolay olmadığından IR spektrumunda en önemli bölge 1650 cm^{-1} den büyük spektrumlardır. Şekil 4.4'te belirlenmiş olan IR frekans referansları bulunmaktadır.



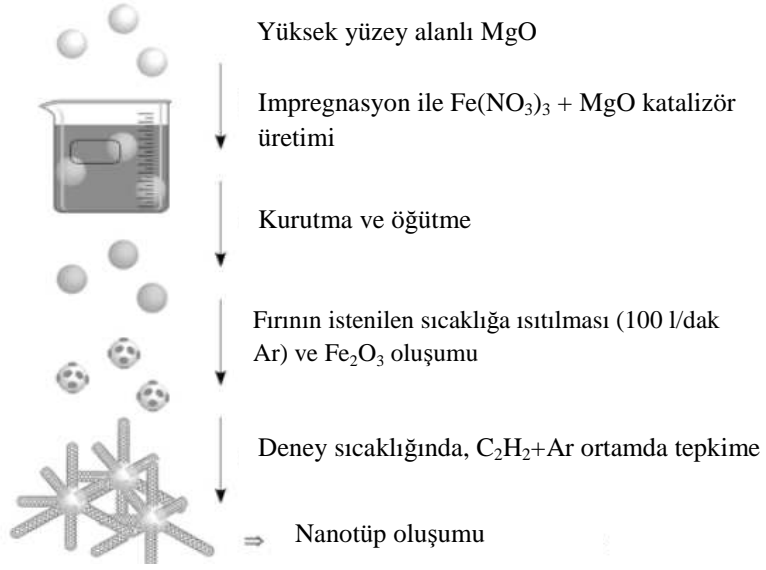
Şekil 4.4: Çeşitli fonksiyonel gruplara ve organik bileşimler için IR spektrumları

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Karbon Nanotüp Üretimi

Akışkan yataklı KBB yöntemine göre KNT üretimi yapılan sistem İTÜ Enerji Enstitüsü Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarında bulunmaktadır. Sistem; yüksek sıcaklıklarda çalışabilen bir fırın ve quartz bir reaktörden oluşmaktadır. Katalizör, içinde disk bulunan quartz reaktöre yerleştirilmekte ve gaz akışı ile akışkanlaşma gerçekleşmektedir. KNT üretimi, reaktöre gönderilen gaz debisi ile bağlantılı olarak bu diskin üzerindeki 5-10 cm'lik bölgede gerçekleşmektedir. Taşıyıcı inert gaz olarak argon kullanılmış ve hidrokarbon ile beraber reaktör içerisine gönderilmiştir. İnerit gaz kullanılmasının en önemli sebebi, katalizörün akışkanlaşmasının gerçekleşmesi için hidrokarbon akış hızına ek olarak gerekli akışkan hızının sağlanmasıdır. Ayrıca, KNT üretiminin başlangıcında ve sonunda reaktörün içinin hava ve diğer gazlardan temizlenmesi için inert gaz akışına ihtiyaç duyulmakta ve bu gaz sayesinde fırının tepkime bölgesi haricinde oluşan yapılar akış ile beraber fırının dışına çıkarılmaktadır.

Katalizörün üretilmesi aşamasında, demir nitrat $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ve magnezyum oksit (MgO), etanol içerisinde ultrasonik olarak karıştırılarak, homojen bir karışım sağlandıktan sonra kurutma ve öğütme işlemleri ile katalizör üretimi gerçekleştirilmiştir. Demir nitrat ve magnezyum oksit miktarları, katalizör içerisinde hedeflenen demir ve magnezyumun kütle oranlarına bağlı olarak seçilmiştir. Fırın içerisine yerleştirilen katalizörde bulunan demir nitrat, fırının ısınma süreci içerisinde 125°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda demir okside (Fe_2O_3) dönüşmekte ve böylece $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ yapısı son halini almaktadır. Şekil 5.1'de karbon nanotüp üretimi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 5.1: Karbon nanotüp üretim aşamaları

Karbon nanotüp üretim deneyi, 800°C 'de bir boru fırın içine yerleştirilmiş kuvars reaktörde gerçekleştirilmiştir. Çalışılmak istenen sıcaklığa 368 ml/dk argon gaz akış hızı ile ulaşılmış ve 42 ml/dk akış hızına sahip asetilen sisteme beslenmiştir. Karbon nanotüp oluşumu için gerekli süre literatürdeki çalışmalar da göz önünde bulundurularak yarım saat olarak belirlenmiş ve deney gerçekleştirilmiştir. Daha sonra asetilen gaz akışı kesilmiş ve numune 200°C 'ye argon gazı ortamında soğutulmuştur.

5.2. Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması

Karbon nanotüp saflaştırılmasında; sıvı ve gaz faz oksidasyon olmak üzere kimyasal oksidasyon yöntemi uygulanmıştır. Sıvı faz oksidasyonu ile yapılan çalışmalarda; kimyasal malzeme olarak hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3), sülfürik asit (H_2SO_4), hidrojen peroksit (H_2O_2), ve potasyum permanganat (KMnO_4) kullanılmış, farklı kimyasal madde derişimi, süre ve sıcaklık gibi parametrelerin saflaştırma verimine etkileri incelenmiştir. Gaz faz oksidasyonu ise kuru hava kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. Kimyasal Oksidasyon ile Saflaştırma

5.2.1.1. Sıvı Faz Oksidasyonu

Sıvı faz oksidasyon yönteminde kullanılan kimyasal malzemelere bağlı olarak, karbon nanotüp yapısında bulunan hem amorf karbon, hemde metal katalizör safsızlıkları giderilebilmektedir. HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ kullanılarak genellikle metal katalizör safsızlıkları giderilirken, H₂O₂ ve KMnO₄ ile amorf karbon safsızlığı giderilmektedir.

1. Metal Katalizör Giderimi:

- **Nitrik Asit (HNO₃) ile Saflaştırma:** 800 °C'de üretilen tek duvarlı karbon nanotüplere uygulanan saflaştırma işlemi için %65'lik HNO₃ ile 3 M, 6 M ve 9 M derişimlerinde çözeltiler hazırlanmıştır. Farklı sıcaklık (75 ve 120 °C) ve sürelerde (3, 4, 6, 8, 9 ve 15 saat) saflaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her deney için yaklaşık 0,6 g TDNT kullanılmıştır. Saflaştırma deneyleri sonrası, çözeltiler 2-3 µm gözenekli filtre kâğıdından vakum pompası yardımıyla saf su ile pH 7 oluncaya kadar yıkanp, süzölmüş ve 105°C'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen deney koşulları aşağıda belirtilmiştir:
 - ✓ 3 M 200 ml HNO₃ ile 3 saat ve 6 saat 120°C'de geri akışlı soğutma sistemi ile, 8 saat ve 15 saat 75°C'de manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılarak saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı 500 rpm olarak seçilmiştir.
 - ✓ 6 M 200 ml HNO₃ ile 3 saat, 4 saat, 6 saat ve 9 saat 120°C'de geri akışlı soğutma sistemi kullanılarak saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.
 - ✓ 9 M 200 ml HNO₃ ile 6 saat 120°C'de geri akışlı soğutma sistemi kullanılarak saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.
 - ✓ Derişik HNO₃ ile 4 saat 120°C'de geri akışlı soğutma sistemi kullanılarak saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.
- **Mikrodalga ile Saflaştırma:** Mikrodalga ile saflaştırma deneyleri SINEO MASTER MDS-10 marka mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Cihaz, 6 numune hazırlama ünitesinden oluşmaktadır. TDNT'lerde yapılan saflaştırma

işlemi için %65'lik HNO₃ ile 0,5, 1 ve 1,5 M çözeltiler hazırlanmıştır. Herbir numune ünitesine 0,1 gram numune ve 50 ml çözelti konulmuştur. Her deney için, toplam 0,6 g TDNT ve 300 ml çözelti kullanılmıştır. Numune ünitelerinin kapakları kapatıldıktan sonra güvenlik kilitleri de takılarak anahtarla bir miktar sıkılmıştır. Herbir ölçümde, 1 numaralı numune ünitesi gözlem kabı olarak seçilmiş ve deney süresince sıcaklık-basınç değerleri izlenmiştir. Deneyler tamamlandıktan sonra, yüksek sıcaklıkta asitle işlem görmüş ünitelerde basınçtan kaynaklanabilecek tehlikeyi en aza indirmek amacıyla sıcaklığın 100°C'nin altına düşmesi beklenmiş ve cihaz soğuma işleminden sonra açılmıştır. Saflaştırma deneyleri sonrası, çözeltiler 2-3 µm gözenekli filtre kâğıdından vakum pompası yardımıyla saf su ile pH 7 oluncaya kadar yıkanıp, süzülüş ve 105°C'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Farklı sıcaklık (120, 150 ve 210 °C) ve sürelerde (15, 30 ve 60 dk) gerçekleştirilen deney koşulları aşağıda belirtilmiştir:

- ✓ 0,5 M 300 ml HNO₃ ile 30 dk ve 1 saat 210°C'de saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. 500 W güçle çalışan cihazda istenilen sıcaklığa yaklaşık 20 dakikada ulaşılmış ve bu sıcaklıkta belirlenen sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir.
- ✓ 1 M 300 ml HNO₃ ile 30 dk ve 1 saat 210°C'de saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. 500 W güçle çalışan cihazda istenilen sıcaklığa yaklaşık 20 dakikada ulaşılmış ve bu sıcaklıkta belirlenen sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir.
- ✓ 1,5 M 300 ml HNO₃ ile 30 dk 120°C'de, 30 dk 150°C'de ve 15 dk, 30 dk ve 1 saat 210°C'de saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. 500 W güçle çalışan cihazda 120 °C'ye yaklaşık 10 dakikada, 150°C'ye 12 dakikada, 210°C'ye ise 20 dakikada ulaşılarak bu sıcaklıkta belirlenen sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir.
- **Sülfirik Asit (H₂SO₄) ile Saflaştırma:** TDNT'lere yapılan saflaştırma işlemi için %95'lik H₂SO₄ ile 3 M ve 6 M derişimlerinde çözeltiler hazırlanmıştır. Farklı sıcaklık (75 ve 120 °C) ve sürelerde (6, 8 ve 15 saat) saflaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her deney için yaklaşık 0,6 gram TDNT kullanılmıştır. Saflaştırma deneyleri sonrası, çözeltiler 2-3 µm gözenekli filtre

kâğıdından vakum pompası yardımıyla saf su ile pH 7 oluncaya kadar yıkanıp, süzölmüş ve 105°C'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen deney koşulları aşağıda belirtilmiştir:

✓ 3 M 200ml H₂SO₄ ile 8 saat ve 15 saat 75°C'de manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılarak saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı 500 rpm olarak seçilmiştir.

✓ 6 M 200ml H₂SO₄ ile 6 saat 120°C'de geri akışlı soğutma sistemi kullanılarak saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

- **Hidroklorik Asit (HCl) İle Saflaştırma:** TDNT'lerde yapılan saflaştırma işlemi için %37'lik HCl ile 3 M ve 6 M derişimlerinde çözeltiler hazırlanmıştır. Farklı sıcaklık (75 ve 120°C) ve sürelerde (6, 8 ve 15 saat) saflaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her deney için yaklaşık 0,6 g TDNT kullanılmıştır. Saflaştırma deneyleri sonrası, çözeltiler 2-3 µm gözenekli filtre kâğıdından vakum pompası yardımıyla saf su ile pH 7 oluncaya kadar yıkanıp, süzölmüş ve 105°C'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen deney koşulları aşağıda belirtilmiştir:

✓ 3 M 200 ml HCl ile 8 saat ve 15 saat 75°C'de manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılarak saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı 500 rpm olarak seçilmiştir.

✓ 6 M 200 ml HCl ile 6 saat 120°C'de geri akışlı soğutma sistemi kullanılarak saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

- **Nitrik Asit: Sülfirik Asit (HNO₃:H₂SO₄) Karışımı İle Saflaştırma:** TDNT'lerde yapılan saflaştırma işlemi için hacimce 3:1 oranında %95'lik H₂SO₄ ve %65'lik HNO₃ kullanılarak 6 M ve derişik çözeltiler hazırlanmıştır. 120°C sıcaklıkta ve farklı sürelerde (3 ve 6 saat) saflaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her deney için yaklaşık 0,6 g TDNT kullanılmıştır. Saflaştırma deneyleri sonrası, çözeltiler 2-3 µm gözenekli filtre kâğıdından vakum pompası yardımıyla saf su ile pH 7 oluncaya kadar yıkanıp, süzölmüş ve 105°C'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. 120°C sıcaklık ve farklı sürelerde gerçekleştirilen deney koşulları aşağıda belirtilmiştir:

- ✓ 6 M 200 ml $H_2SO_4:HNO_3$ oranı 3:1 olan çözelti ile 6 saat $120^\circ C$ 'de geri akışlı soğutma sistemi kullanılarak saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Derişik 200 ml $H_2SO_4:HNO_3$ oranı 3:1 olan çözelti ile 3 saat $120^\circ C$ 'de geri akışlı soğutma sistemi kullanılarak saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

2. Amorf Karbon Giderimi:

- **Hidrojen Peroksit (H_2O_2) İle Saflaştırma:** TDNT'lerde yapılan saflaştırma işlemi için %30'luk H_2O_2 ile 80 ml çözelti hazırlanmıştır. Deney için 0,1 g TDNT kullanılmıştır. Karıştırma hızı 500 rpm olarak seçilmiş ve manyetik karıştırıcılı sistemde ve $75^\circ C$ 'de 8 saat süre ile saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma deneyleri sonrası, çözeltiler 2-3 μm gözenekli filtre kâğıdından vakum pompası yardımıyla saf su ile pH 7 oluncaya kadar yıkanıp, süzölmüş ve $105^\circ C$ 'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur.
- **Potasyum Permanganat ($KMnO_4$) İle Saflaştırma:** TDNT'lerde yapılan saflaştırma işlemi için 526,8 mg $KMnO_4$ ve 0,5 M H_2SO_4 ile 50 ml çözelti hazırlanmıştır. Deney için 0,1 g TDNT kullanılmıştır. Karıştırma hızı 500 rpm olarak seçilmiş manyetik karıştırıcılı sistemde $75^\circ C$ ve 1 saat sürede saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma sonrası çözeltiden MnO_2 'i uzaklaştırmak amacıyla çözelti ayrı ayrı 2 M, 3 M, 6 M, 9 M ve derişik HCl çözeltileri ile yıkanmıştır. Daha sonra saf su ile pH 7 oluncaya kadar yıkanarak, 2-3 μm gözenekli filtre kâğıdından vakum pompası yardımıyla süzölmüş ve $105^\circ C$ 'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur.

3. Metal Katalizör ve Amorf Karbon Giderimi:

- **Hidrojen Peroksit: Hidroklorik Asit ($H_2O_2:HCl$) Karışımı İle Saflaştırma:** TDNT'lerde yapılan saflaştırma işlemi için 40 ml %30'luk H_2O_2 ve 40 ml 3 M HCl kullanılarak çözelti hazırlanmıştır. Her deney için 0,1 g TDNT kullanılmıştır. Saflaştırma deneyleri sonrası, çözeltiler 2-3 μm gözenekli filtre kâğıdından vakum pompası yardımıyla saf su ile pH oluncaya kadar yıkanıp, süzölmüş ve $105^\circ C$ 'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Farklı sıcaklık (60 ve $75^\circ C$) ve sürelerde (4 ve 8 saat) gerçekleştirilen deney koşulları aşağıda belirtilmiştir:

- ✓ 40 ml %30'luk H₂O₂ ve 40 ml 3 M HCl ile 4 saat 60°C'de manyetik karıştırıcı ısıtıcı sisteminde saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı 500 rpm olarak seçilmiştir.
- ✓ 40 ml %30'luk H₂O₂ ve 40 ml 3 M HCl ile 4 saat 75°C'de manyetik karıştırıcı ısıtıcı sisteminde saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı 500 rpm olarak seçilmiştir.
- ✓ 40 ml %30'luk H₂O₂ ve 40 ml 3 M HCl ile 8 saat 75°C'de manyetik karıştırıcı ısıtıcı sisteminde saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı 500 rpm olarak seçilmiştir.

• **Hidrojen Peroksit: Sülfirik Asit (H₂O₂:H₂SO₄) Karışımı ile Saflaştırma:** TDNT'lerde yapılan saflaştırma işlemi için 40 ml %30'luk H₂O₂ ve 40 ml 3 M H₂SO₄ kullanılarak çözelti hazırlanmıştır. Deney için 0,1 g TDNT kullanılmıştır. Karıştırma hızı 500 rpm olarak seçilmiş manyetik karıştırıcı ısıtma sisteminde 75°C'de 8 saat süre ile saflaştırma deneyi gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma deneyi sonrası, çözelti 2-3 µm gözenekli filtre kâğıdından vakum pompası yardımıyla saf su ile pH 7 oluncaya kadar yıkanıp, süzülüş ve 105°C'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur.

5.2.1.2. Gaz Faz Oksidasyonu

Tek duvarlı karbon nanotüplerin içerdiği amorf karbon safsızlığı hava ortamında farklı koşullarda gerçekleştirilen deneyler ile uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Tüm deneylerde yaklaşık 5 mg numune kullanılmıştır ve deneyler TGA cihazında gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık (350°C, 375°C ve 400°C) ve sürelerde (20, 30, 40, 60, 120, 180, 240 ve 300 dk) TGA cihazında ve 350°C'de 14 saat boru fırında gerçekleştirilen deney koşulları aşağıda belirtilmiştir:

- ✓ TGA cihazında 350°C'ye 5°C/dk ısıtma hızı ile çıkılmış ve 20, 30, 40, 60, 120, 180, 240 ve 300 dk bekleme yapılmıştır. Boru fırında 350°C'ye 5C/dk ısıtma hızı ile çıkılmış 7 ve 14 saat deney yapılmıştır.
- ✓ TGA cihazında 375°C'ye 5°C/dk ısıtma hızı ile çıkılmış ve 20, 30, 40, 60, 120, 180, 240 ve 300 dk bekleme yapılmıştır.

- ✓ TGA cihazında 400°C'ye 5°C/dk ısıtma hızı ile çıkılmış ve 20, 30, 40, 60, 120, 180, 240 ve 300 dk bekleme yapılmıştır.

5.3. Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

5.3.1. TGA

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

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

Isıtma hızı 0.1 ile 100°C/dk arasında değişmektedir. Analiz için kullanılabilecek madde miktarı en fazla 200 mg ve ağırlık hassasiyeti 0.1 mg'dır. TG sistemi Şekil 5.2'de görülmektedir. Karbon nanotüplerin karakterizasyonu amacıyla TGA cihazında yapılan ölçümlerde yaklaşık 5 mg numune kullanılmıştır. Kuru hava ortamında 10°C/dk hız ile 800°C'ye çıkılarak numunenin ağırlık kaybına bağlı olarak kalan madde miktarından saflaştırma verimi belirlenmiştir.



Şekil 5.2: TGA Sistemi

5.3.2. Raman Spektroskopisi

Numunelerin Raman spektroskopisindeki analizleri, Horiba Jobin marka YVON HR 800UV model cihazda gerçekleştirilmiştir. 632.88 nm He-Ne lazer ışını kullanılmıştır. Numunelerin oda sıcaklığında ve ön hazırlama işlemine tabi

tutulmaksızın Raman spektrumları elde edilmistir. Şekil 5.3'de Raman spektroskopisi görölmektedir.



Şekil 5.3: Raman Spektroskopisi

5.3.3. FTIR

Saflaştırılan numunelerin içerdığı fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR analizleri $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında Perkin Elmer marka spektrum One model cihaz ile gerçekleştirilmistir. Analiz öncesi, numunelere herhangi bir işlem uygulanmamıştır. $650-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlenen adsorbans değerleri ve literatürde bunlara karşılık gelen gruplar tespit edilmistir.

5.3.4. XRF

Saflaştırılan numunelerin metalik içeriğini tespit edebilmek amacıyla, numuneler herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan Şekil 5.4'te görölen XRF cihazında analiz edilmiştir.



Şekil 5.4: XRF Cihazı

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Karbon nanotüpler, nanoteknolojiler için önemli yapıtaşlarından biridir. 1991 yılında keşfedilmelerinden sonra, eşsiz yapısal, mekanik, elektronik ve termal özellikleri çeşitli bilim alanlarında araştırılmaktadır. Karbon nanotüpler, nanometrik boyutlardaki elektronik devrelerde, kuvvetlendirilmiş polimer malzemelerde ve hidrojen depolama gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Sanayide ve araştırma laboratuvarlarında kullanımı için nanotüplerin yüksek miktarlarda ve verimli bir şekilde sentezlenmeleri açısından kimyasal buhar birikimi yöntemi (KBB) ile üretimi en uygun yöntemlerden birisidir. KBB yöntemiyle kristal kalitesi oldukça yüksek, kullanılan katalizöre ve matrise bağlı olarak düzenle sıralanmış ve heterojen madde oranı düşük karbon nanotüpler elde etmek mümkündür. Ancak, nanotüpler amorf karbon ve metal katalizörler gibi çeşitli safsızlıklar da içerdiklerinden saflaştırılmaları gerekmektedir. Bu konudaki nihai hedef, KNT'lerin çeşitli yöntemlerle saflaştırmaları ve modifikasyonları yapılarak, termal, mekanik, elektronik ve hidrojen depolama özelliklerinin geliştirilmesidir. Tez çalışması kapsamında; KBB yöntemiyle KNT'ler üretilmiş ve kimyasal oksidasyon yöntemiyle hem sıvı hem de gaz faz oksidasyon uygulamaları ile saflaştırılmaları gerçekleştirilmiştir. Oksidant derişimi, sıcaklık ve süre gibi parametrelerin saflaştırma verimine etkileri incelenmiştir.

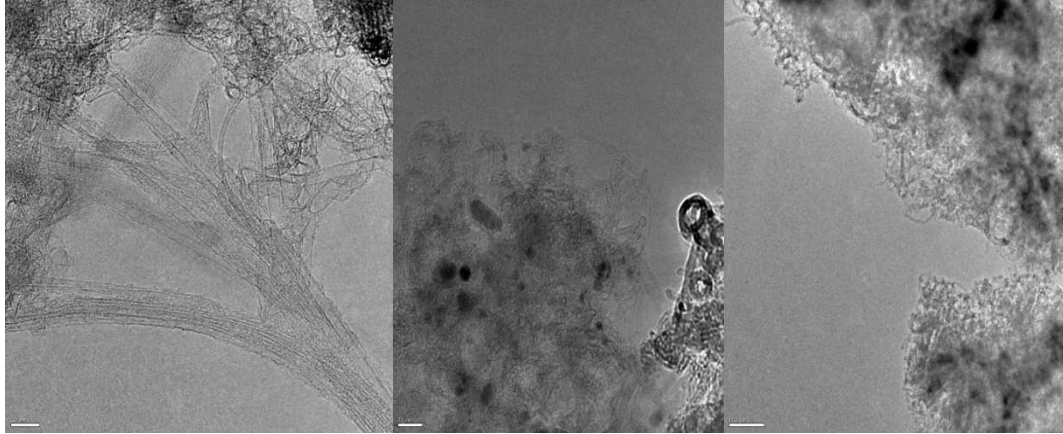
6.1. Karbon Nanotüplerin Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ katalizörü ile asetilen gazı kullanılarak, kimyasal buhar birikimi yöntemine göre karbon nanotüpler 800°C sıcaklıkta üretilmiştir. Elde edilen ürün, TEM, Raman Spektroskopisi ve TGA sonuçları karşılaştırmak suretiyle incelenmiştir.

6.1.1. TEM Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Elektron mikroskobu genel olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi üzerine kuruludur. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, düşük enerjili elektron mikroskobu gibi farklı sınıflara ayrılır [174]. Geçirimli Elektron Mikroskobu'nda, sadece yüzey görüntüsü veren Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)'e göre çok daha yüksek enerjili elektronlar kullanılır ve bu elektronların numuneyi delip geçmesi sağlanır. Numune içinden geçen elektronların kırınımıyla numunenin kristal yapısı da belirlenebilir.

Kullanılan hidrokarbon gazının cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak KNT oluşumu değişmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda, asetilen gazı kullanıldığında, 500-600°C sıcaklık aralığında çok duvarlı nanotüplerin, daha yüksek sıcaklıklarda ise tek duvarlı nanotüplerin oluştuğu belirtilmektedir [174]. Bu nedenle, 800°C 'de üretilen ve TDNT olduğu düşünülen örneklerin TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1'de 800°C'de üretilen karbon nanotüplerin TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.1: TDNT TEM görüntüleri

Şekil 6.1 incelendiğinde, kimyasal buhar birikimi yöntemiyle üretilen yapıların KNT olduğu açıkça anlaşılmaktadır. KNT'lerin çaplarının yaklaşık 1.5-5 nm aralığında ve çok saydam bir görünümde olduğu belirlenmiştir. Her üç görüntüde bulunan karartıların safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen bu bulgulara göre, KNT'lerin TDNT olduğu sonucuna varılmıştır.

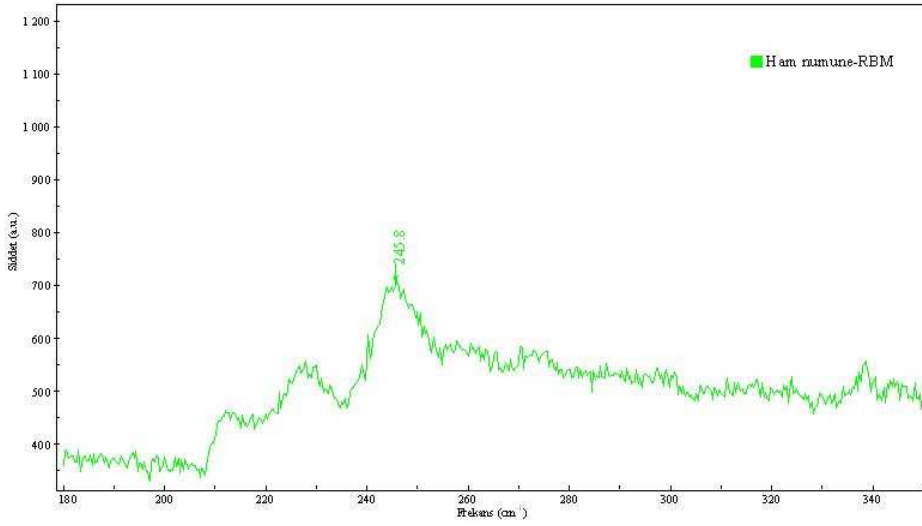
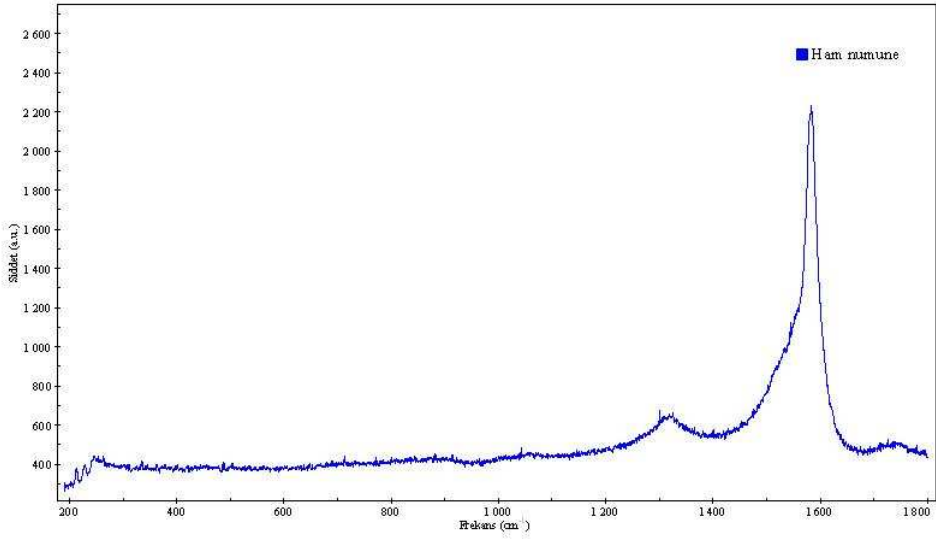
6.1.2. Raman Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Genellikle bir lazer kaynağından belli bir dalga boyunda gönderilen ışının, üzerine gönderildiği molekülle etkileşmesi sonucu farklı dalga boyunda (farklı enerji seviyesinde) saçılması ve enerji seviyesindeki farktan yola çıkarak yapının belirlenmesi esasına dayanır. Işın kaynağı olarak Raman spektroskopisinde 514.5, 633, 785 ve 1064 nm dalga boylu lazer ışınları kullanılır.

Bu yöntem ile daha çok nitel analiz yapılır. Moleküllerin yapısında bulunan $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-S-$, $-C-O-C-$ türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması-halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman bandlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir [175]. Bu nedenle, KNT'lerin yapısının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. G-band'ın şiddetliliği, yapının sp^2 hibritleşmesine sahip olduğunu gösterirken, D-band, yapıdaki kusurların (pentagonal ve heptagonal halkalar, karbon nanotüpün açık uçları, yapıdaki kırılmalar ve hatalar, sp^3 bağ yapısına sahip karbon vb.) varlığını ifade eder. G'-band, D-band'in ikinci bir yansımasıdır. RBM band ise, sadece karbon nanotüpe özgü bir band olup, TDNT yapıda görülmekte ve G-band gibi diğer sp^2 hibritleşmesine sahip yapılarda görülmemektedir. Bu nedenle belirleyicidir ama ÇDNT'lerin spektroskopisinde genellikle rastlanmaz [176]. Lazerin dalga boyu ile bandların pik şiddeti doğru orantılı olup, özellikle RBM pikleri dalga boyu büyüdükçe daha net gözlemlenebilmektedir. Fakat piklerin birbirine oranı sabit kalmaktadır.

Tez çalışmamızda 800°C sıcaklıkta üretilen karbon nanotüplerin Raman spektrumları, 633 nm dalga boylu He-Ne ışını kullanılan Raman spektroskopisinde elde edilmiş ve Şekil 6.2'de verilmiştir. Raman spektrumları incelendiğinde genellikle TDNT'ye özgü ve özellikle RBM bandında oluşan spektrum üretilen numunede gözlemlenmiştir.

Raman spektroskopisindeki diğer bir önemli husus, KNT'lerin, TDNT ve ÇDNT özelliğine bağlı olarak G-band ve D-band spektrumlarındaki farklılıktır. TDNT'lerde G-bandında gözlenen pikin şiddeti D-bandında gözlenen pikin şiddetinden daha yüksektir [177].



Şekil 6.2: 800 °C sıcaklıkta üretilen KNT nanunesinin Raman Spektrumları

Şekil 6.2 incelendiğinde 800°C sıcaklıkta üretilen KNT'lerin D-bandında gözlenen pik şiddetlerinin G-bandında gözlenen pik şiddetinden daha düşük olduğu bu nedenle bu sıcaklıkta üretilen KNT'lerin TDNT olduğu bu bulgularla da kanıtlanmıştır.

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

$$\omega(cm^{-1}) = A / dia(nm) + B(cm^{-1}) \quad (6.1)$$

Yukarıdaki formülde, $A = 223 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$, $B = 10 \text{ cm}^{-1}$, $dia(nm) = \text{TDNT çapı değerlerini ifade eder}$ [177]. Üretilen KNT'nin, bu hesaplama yöntemine göre belirlenmiş nanotüp çapı Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1: KNT numunesinin hesaplanmış çap ve I_D/I_G değerleri

	Çap (nm)	I_D/I_G
TDNT	0.95	0.3125

Raman spektroskopisinde D ve G bandlarında gözlenen piklerin şiddetlerinin birbirine oranı (I_D/I_G) nanotüp kalitesini ifade eder. Bu oran ne kadar büyükse nanotüplerin amorf karbon içeriği ve hata oluşumu o kadar fazladır. Çizelge 6.1 incelendiğinde TDNT'lerin I_D/I_G oranının küçük olduğu ve amorf karbon ve hataların az olduğu tespit edilmiştir.

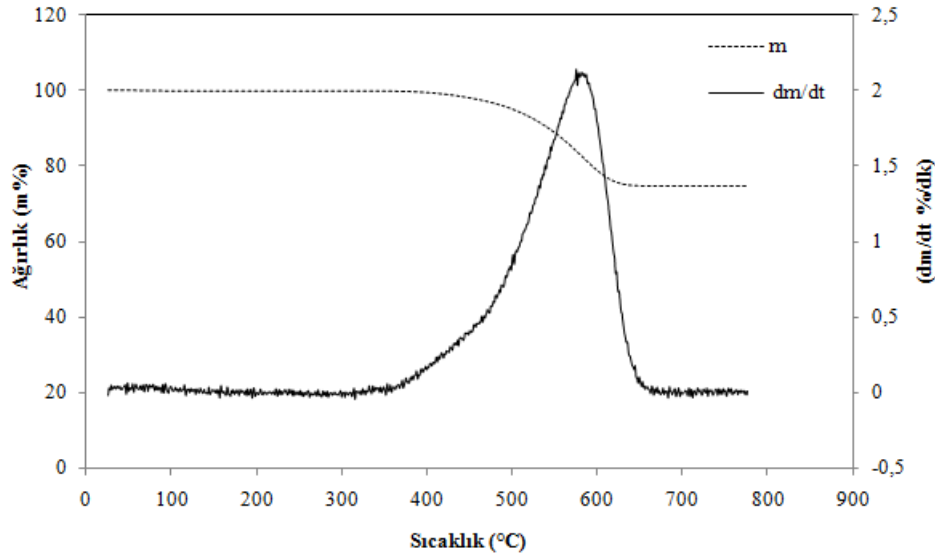
6.1.3. TGA Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Daha önce literatürde yapılan çalışmalar ve teorik çalışmalar incelendiğinde, karbon nanotüp yapısında bulunan diğer karbonlu yapılar ve metal kirliliklerin yanma sıcaklığının; TGA cihazında kullanılan gazların bileşimine ve miktarlarına, KNT çapına (çap küçüldükçe karbon nanotüp yanma yada gazlaşma sıcaklığı düşmekte) ve yapı içindeki metal miktarına göre değiştiği bilinmektedir. Katalizör olarak kullanıldıktan sonra yapıda kalan metal yanma tepkimesini hızlandırmakta ve beklenenden daha düşük sıcaklıkta karbonun yanmasını sağlamaktadır [174, 178]. Bu etki, homojen olmayan yapının TGA analizinde daha fazla görülebilir. Ayrıca metalin karbon nanotüp yapı içindeki konumu da önemlidir. Örneğin, metal karbonlu yapılar tarafından sarılmış şekilde (encapsulated metal) ise metalin yanma tepkimesine katalitik etkisi yoktur. Diğer bir önemli etken, ısıtma hızıdır. Isıtma hızının yüksek olması yanma reaksiyonunu hızlandırmakta ve kontrolsüz kütle değişimlerine sebep olmaktadır. Bu nedenle, ısıtma hızı ve yapıdaki metal miktarı karbon nanotüplerin termogravimetrik analizinde en önemli parametrelerdir. Diğer önemli bir konu ise, yapı içerisindeki hata (defect) ve fonksiyonlaşma miktarıdır. Asitle gerçekleşen temizleme işlemi sırasında oluşan hata yüzeylerine karboksilik gruplar ve hidroksil molekülleri bağlanır. Bu yapıların varlığı, KNT'lerin oksidasyon ya da gazlaşma sıcaklığını yükseltmektedir [179].

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, TG analizlerin genellikle, hava ya da içinde az miktarda oksijen bulunduran inert gaz ortamında, 5-30°C/dak ısıtma hızları ile 500-1000°C sıcaklıklara çıkılarak gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda geriye kalan, yapı içerisindeki metal miktarıdır. Yüksek ısıtma hızı,

numune içinde termal homojeniteyi bozup, ürünün hızlı ve düzensiz yanmasına neden olacağından düşük ısıtma hızlarında analizi gerçekleştirmek önemlidir [179]. Katalizörün yanmaya etkisinden dolayı bazı çalışmalarda TGA değerleri sadece yapıda biriken karbon miktarının hesaplanmasında kullanılırken, çoğu çalışmada ise önceki çalışmaların verilerinden faydalanılarak farklı yapıların yanma sıcaklıklarına etkisi incelenmiş ve numuneler karakterize edilmeye çalışılmıştır. Ancak, TGA sonuçları tek başına karakterizasyon için yeterli olmamakta, diğer metotlarla desteklenmek zorundadır.

Yukarıda belirtilen bulgular doğrultusunda, 800°C sıcaklıkta üretilen KNT numunesinin hava ortamında TG analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.3’de verilmiştir. Şekil 6.3 incelendiğinde; üretilen KNT’nin metal içeriğinin oldukça yüksek (% 74.9) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca numunelerin derivative termogavimetrik analizi (DTG) gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.3’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde TDNT’nin maksimum ağırlık kaybının (DTG_{max}.) yaklaşık 600°C’de gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.3: KNT numunesinin TG ve DTG eğrileri

6.2. Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Karbon nanotüpler üretildikten sonra grafit, metalik mikro ya da nano parçacıklar ve fulleren gibi bazı safsızlıklar içermektedir. Kullanılan farklı üretim yöntemleri oluşacak safsızlıkların miktarını değiştirmektedir. Lazer aşındırma ve kimyasal buhar

birikimi yöntemleri ile üretilen nano malzemenin saflığı yüksektir. Ark boşalım yöntemi de optimizasyon yapılması durumunda saflık seviyesi yüksek miktarlarda nano malzeme üretimini sağlayabilir.

Bir nanoteknoloji sistemi geliştirilirken nanoyapıların önemli özellikleri teorik olarak tahmin edilen değerlere bağlı olacaktır. Buna bağlı olarak yetersiz saflıkta olan nano yapılar teorik olarak hesaplanandan daha düşük özellikler gösterecektir. Bu ekonomik açıdan önemli bir durumdur. Geliştirilen saflaştırma yöntemleri ile nanoyapıların yüksek saflıkta olması sağlanabilmektedir. Kullanılan yöntemler; kimyasal oksidasyon (sıvı ve gaz faz oksidasyon, elektrokimyasal oksidasyon), fiziksel yöntemler ile saflaştırma (filtrasyon, santrifüj, fonksiyonel gruplar ile çözünürleştirme ve yüksek sıcaklık tavlaması) ve çok adımlı yöntemler ile saflaştırma (oksidasyon ve mikrofiltrasyon, oksidasyon ve sonikasyon, HIDE yöntemiyle çok adımlı saflaştırma, ekstraksiyon ve yüksek sıcaklık tavlaması) olarak sayılabilir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen saflaştırma deneylerinde; 800°C'de üretilen KNT'lere sıvı ve gaz faz oksidasyon olmak üzere kimyasal oksidasyon yöntemi uygulanmıştır. Sıvı faz oksidasyonu ile yapılan çalışmalarda; kimyasal malzeme olarak hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO₃), sülfürik asit (H₂SO₄), hidrojen peroksit (H₂O₂), ve potasyum permanganat (KMnO₄) kullanılmış, farklı kimyasal madde derişimi, süre ve sıcaklık gibi parametrelerin saflaştırma verimine etkileri incelenmiştir. Gaz faz oksidasyonu ise kuru hava kullanılarak gerçekleştirilmiş, sıcaklık ve sürenin saflaştırmaya etkisi incelenmiştir.

6.2.1. Sıvı Faz Oksidasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sıvı faz oksidasyon yönteminde kullanılan kimyasal malzemelere bağlı olarak, karbon nanotüp yapısında bulunan hem amorf karbon hem de metal katalizör safsızlıkları giderilebilmektedir. HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ kullanılarak genellikle metal katalizör safsızlıkları giderilirken, H₂O₂ ve KMnO₄ ile amorf karbon safsızlığı giderilmektedir.

6.2.1.1. Metal Katalizör Giderimi

✓ Nitrik Asit (HNO₃) ile Saflaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

800°C’de üretilen tek duvarlı karbon nanotüplere, farklı HNO₃ derişimi (3 M, 6 M ve 9 M), sıcaklık (75 ve 120°C) ve sürelerde (3, 4, 6, 8, 9 ve 15 saat) saflaştırma işlemleri uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2: Nitrik asit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları

HNO ₃ Derişimi (M)	Numune ağırlığı (mg)	Çözelti hacimi (ml)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Metal İeriği (%)	Saflaştırma verimi (%)
3M	600	200	3	120	3.496	95.29
3M	600	200	6	120	2.828	96.19
3M	600	200	8	75	2.569	96.54
3M	600	200	15	75	1.391	98.13
6M	600	200	3	120	2.031	97.26
6M	600	200	4	120	1.583	97.87
6M	600	200	6	120	1.277	98.29
6M	600	200	9	120	1.104	98.53
9M	600	200	6	120	0.456	99.38

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

$$\text{Saflaştırma verimi (\%)} : (w_0 - w_t) / w_0 \cdot 100 \quad (6.2)$$

W₀: Saflaştırılmamış TDNT’nin metal içeriği (%)

W_t: Saflaştırılmış TDNT’nin metal içeriği (%)

3 M HNO₃ ile 75°C’de 8 ve 15 saat sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 8 saat saflaştırma sonrası elde edilen verim (%96.54) oldukça yüksek olmakla birlikte sürenin artması ile TDNT

yapısında bulunan katalizörün hemen hepsinin uzaklaştığı ve verimin %98.13'e ulaştığı görülmektedir.

3 M HNO₃ ile 120°C'de (HNO₃ çözeltisinin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıkta) 3 ve 6 saat sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 6 saat saflaştırma sonrası elde edilen verimin (%96.19) 3 saate (%95.19) göre çok değişmediği açıkça görülmektedir. Saflaştırma işlemlerinde, kullanılan çözeltinin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak, metalin çözünürlüğünü artırdığından yüksek verimlere oldukça kısa sürelerde ulaşılmasını sağlamaktadır ve bu nedenle de verimi etkileyen en önemli parametredir.

6 M HNO₃ ile 120°C'de 3, 4, 6 ve 9 saat sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, saflaştırma verimleri sırasıyla %97.27, %97.87, %98.29 ve %98.53 olarak bulunmuştur. Süre arttıkça verimde artış olmakla birlikte, 3M HNO₃ ile elde edilen verimlerde olduğu gibi yüksek sıcaklık metalin çözünürlüğünü artırdığından yüksek verimlere 3 saat gibi kısa sürelerde de ulaşılabilir. 6 ve 9 saat sonunda katalizörün yaklaşık % 99'unun yapıdan uzaklaştığı da açıkça görülmektedir.

3 M ve 6 M HNO₃ ile 3 ve 6 saat sürelerle 120°C'de gerçekleştirilen saflaştırma işlemi sonrası elde edilen verim değerleri karşılaştırıldığında, HNO₃ derişimi ile sürenin verime etkisinin sıcaklık kadar belirgin olmadığı tespit edilmiştir.

Ayrıca, 9 M HNO₃ ile 6 saat sürede saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve verim % 99.38 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç da, HNO₃ derişimi ve süreye göre sıcaklığın verimi etkileyen en önemli parametre olduğunu açıkça göstermektedir.

Elde edilen bulgular literatürde yapılan çalışmalarla da benzerlik göstermektedir. Hu ve çalışma arkadaşları [135] HNO₃ ile gerçekleştirdiği saflaştırma işlemlerinde konsantrasyon ve süreye bağlı verimin 3 M 12 saat ile 7 M 6 saat koşullarında en etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Martinez ve çalışma arkadaşlarının [180] yaptıkları süreye bağlı deneyler incelendiğinde 24, 45 ve 69 saatlik deney sonucunda metal içeriğinin %2.1 olduğu 45 saat en uygun süre bulunmuştur.

Nitrik asit ile saflaştırma sonuçlarının istatistiksel değerlendirilmesi

Saflaştırma sıcaklığının, verimi etkileyen en önemli parametre olduğu belirlendiğinden, kullanılan HNO₃ derişimi ve sürenin etkisini belirlemek amacıyla, HNO₃ çözeltisinin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıkta (120°C) gerçekleştirilen saflaştırma işleminde değişkenlerin ayrı ayrı ve ortak etkileri 2² faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak verilmiştir. 2² faktöriyel tasarımda, her biri iki seviyede olan iki değişkenin etkilerinin belirlendiği 4 deneyden oluşmuş bir deney seti sözkonusudur. HNO₃ ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen saflaştırma (metal katalizör giderme) deneylerinde seçilen iki faktör ve belirlenen seviyeleri aşağıda verilmiştir:

C: HNO₃ derişimi (M) için; 6 (Üst seviye), 3 (Alt seviye), 4.5 (Temel seviye)

t : süre (saat) için; 6 (Üst seviye), 3 (Alt seviye), 4.5 (Temel seviye)

Faktörlerin temel seviyeleri, üst ve alt seviye belirlendikten sonra aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır.

$$\text{Temel seviye} = (\text{Üst seviye} + \text{Alt seviye}) / 2 \quad (6.3)$$

Temel seviye bulunduktan sonra her bir faktör (6.4) ve (6.5) numaralı eşitlikler kullanılarak normalize edilmektedir:

$$X_1 = (C - \text{Temel seviye}) / (\text{Üst seviye} - \text{Alt seviye}) / 2 \quad (6.4)$$

$$X_2 = (t - \text{Temel seviye}) / (\text{Üst seviye} - \text{Alt seviye}) / 2 \quad (6.5)$$

Bu formüllerde;

X₁ = Normalize edilmiş derişim,

X₂ = Normalize edilmiş süredir.

(6.3)-(6.5) numaralı eşitlikler kullanılarak; HNO₃ ile saflaştırma işlemi sonucu elde edilen saflaştırma verimi değerleri ile tasarım matrisi oluşturulmuş ve Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3: HNO₃ ile saflaştırma işlemi sonucu elde edilen saflaştırma verimi değerleri ve tasarım matrisi

Deney No	X ₁	X ₂	Saflaştırma verimi (%)
1	-1	-1	95.29
2	-1	1	96.19
3	1	-1	97.26
4	1	1	98.29

Normalize edilmiş faktörlerin saflaştırma verimine etkisi, “çoklu lineer regresyon” uygulanarak (6.6) eşitliği ile ifade edilmektedir. Ancak, varyans analizi sonucunda bazı değişkenlerin etkisinin ihmal edilebilecek boyutlarda olduğu belirlendikten sonra; korelasyon katsayısı 0.99, ortalama hatası % 1.06 olan (6.7) eşitliği türetilmiştir.

$$y = A_0 + A_1 \cdot X_1 + A_2 \cdot X_2 + A_3 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (6.6)$$

$$y = 96.758 + 1.018 \cdot X_1 + 0.483 \cdot X_2 - 0.483 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (\%) \quad (6.7)$$

(6.7) numaralı eşitlikteki, en büyük katsayıya sahip olan X₁ (HNO₃ derişimi) bağımsız değişkeni, 120°C’de gerçekleştirilen işlemlerde saflaştırma verimini en çok etkileyen faktördür. Bunun yanı sıra, süre (X₂) ve HNO₃ derişimi süre ile etkileşimi (X₁·X₂) de saflaştırma verimini etkilemektedir. Katsayının pozitif olması, o parametrenin doğru orantılı olarak artan bir etkiye, negatif olması ise azalan bir etkiye neden olduğunu göstermektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (6.8) ve (6.) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek, (6.10) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmektedir.

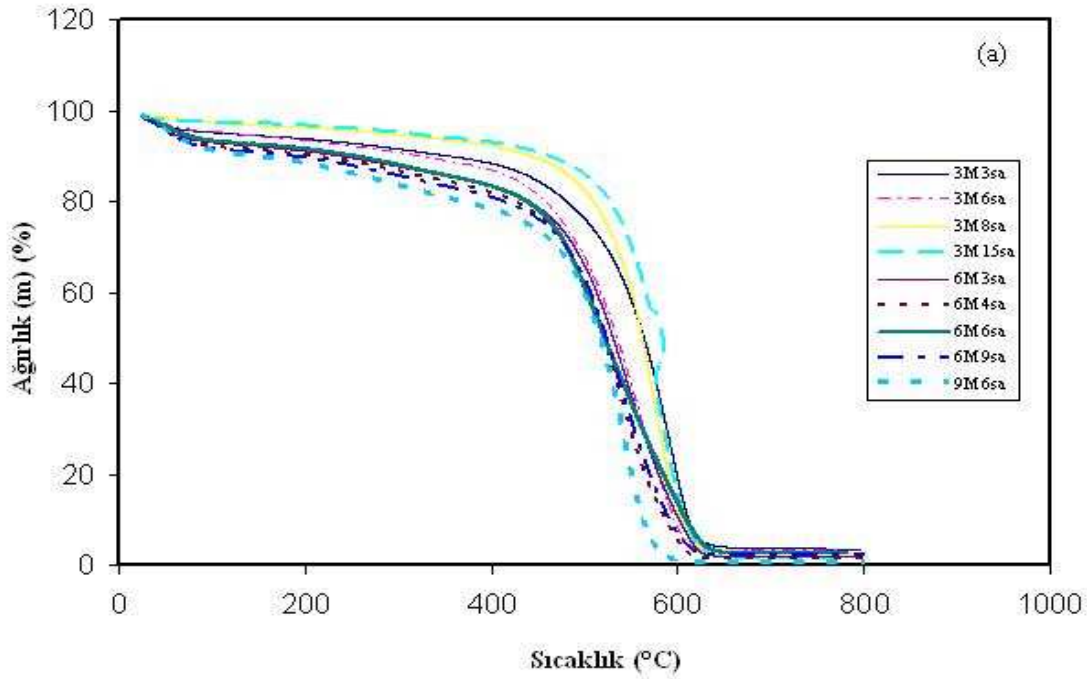
$$X_1 = (C - 4.5) / 1.5 \quad (6.8)$$

$$X_2 = (t - 4.5) / 1.5 \quad (6.9)$$

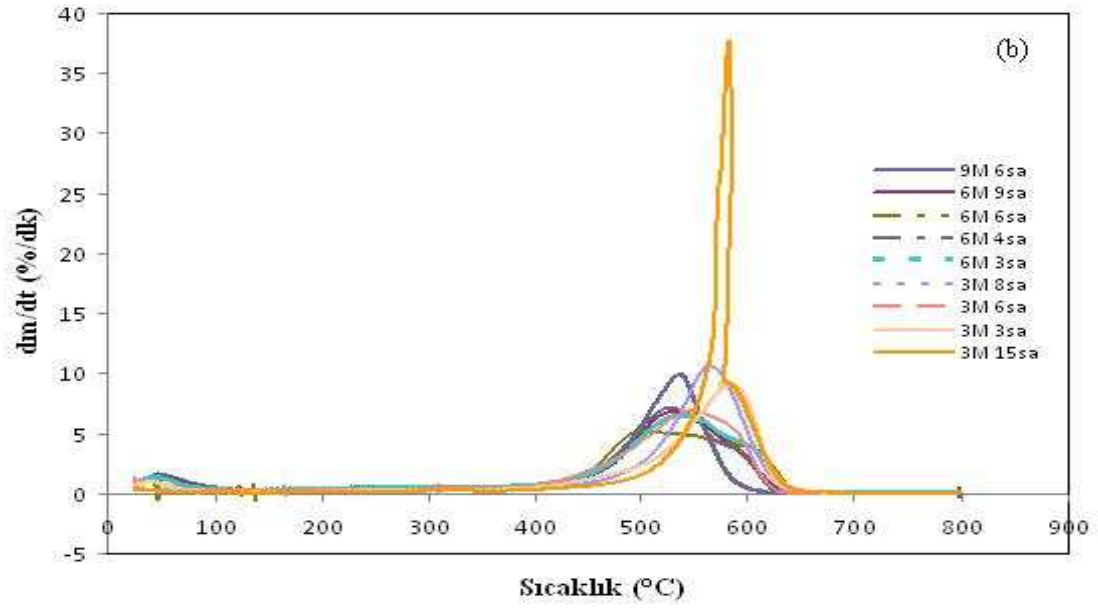
$$y = 92.55 + 0.613 \cdot C + 0.257 \cdot t + 0.014 \cdot C \cdot t \quad (\%) \quad (6.10)$$

HNO₃ ile gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, verimi belirlemek amacıyla gerçekleştirilen TGA analizi sonuçları da incelenmiş ve tüm numunelerin TGA ve DTG eğrileri Şeki 6.4 'de verilmiştir.

Şekil 6.4 incelendiğinde; kullanılan HNO₃ derişimine ve saflaştırma süresine bağı olarak oksidasyon (yanma) hızlarının ve oksidasyonun gerçekleştiği maksimum pik sıcaklıklarının değıştikleri açıkça görülmektedir. 3 M HNO₃ ile 3, 6, 8 ve 15 saatte gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri sonucu elde edilen numunelerin oksidasyon hızlarının düşük olduğu belirlenmiş ve maksimum pik sıcaklıkları sırasıyla 576,06, 545,09, 563,2 ve 581,93 olarak bulunmuştur. 6 M HNO₃ ile 3, 4, 6 ve 9 saatte gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri sonucu elde edilen numunelerin ise oksidasyon hızlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiş ve maksimum pik sıcaklıkları da sırasıyla 538.2, 528.83, 503.5 ve 527.53 olarak bulunmuştur. Yanma hızlarındaki ve maksimum pik sıcaklıklarındaki değışiklik, nanotüp yapısına bir miktar zarar verilmiş olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar Li ve çalışma arkadaşlarının da [181] HNO₃ ile yapmış olduğu süreye bağı saflaştırma deneylerinde gözlenmiştir.



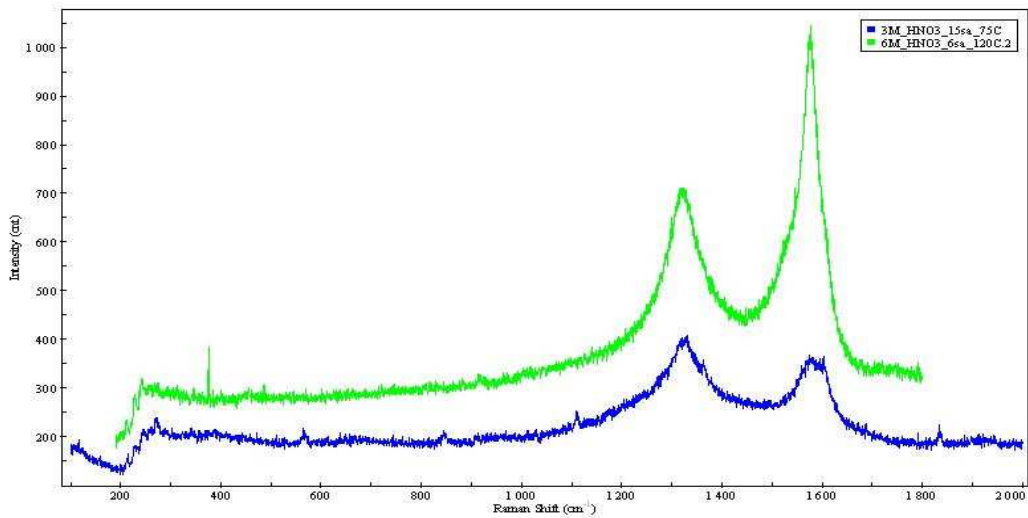
Şekil 6.4: HNO₃ ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri



Şekil 6.5: (devam)HNO₃ ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri

Yukarıda verilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerine göre HNO₃ çözeltisinin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıkta (120°C) ve 6 saat sürede saflaştırmanın en uygun koşul olduğu tespit edilmiştir. HNO₃ çözeltisinin kaynama noktasından daha düşük sıcaklıkta ise 75°C ve 15 saat sürede saflaştırmanın en uygun koşul olduğu belirlenmiştir.

Uygun saflaştırma koşullarında elde edilen numunelerin raman spektrumları Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.6: HNO₃ ile saflaştırılan numunelerin raman spektrumları

HNO₃ ile saflaştırılan numunelerin raman spektrumları incelendiğinde D bandında görülen pik HNO₃ ile saflaştırma sonrası amorf karbonun yapıdan uzaklaşmadığını göstermektedir. Bu aynı zamanda HNO₃ ile oksitlenerek oluşan karboksilik gruplarında varolabileceğini göstermektedir.

✓ Mikrodalga ile Saflaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

800°C'de üretilen tek duvarlı karbon nanotüplere, farklı HNO₃ derişimi (0.5 M, 1 M ve 1.5 M), sıcaklık (120, 150 ve 210°C) ve sürelerde (15, 30 ve 60 dk) saflaştırma işlemleri uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 6.4'de verilmiştir.

0.5 M HNO₃ ile 210°C'de 30 ve 60 dk sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 30 dk saflaştırma sonrası elde edilen verim %93.16 iken, 60 dk saflaştırma sonrası verim %93.29 olarak belirlenmiştir. 0.5 M HNO₃ ile 210°C'de saflaştırmada 30 dk sürenin yeterli olduğu ve sürenin 60 dakikaya çıkmasının verimde değişikliğe neden olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.4: Nitrik asit ile mikrodalga sisteminde gerçekleştirilen saflaştırma deney koşulları ve sonuçları

HNO ₃ Derişimi (M)	Numune ağırlığı (mg)	Çözelti hacimi (ml)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Metal İçeriği (%)	Saflaştırma verimi (%)
0,5	600	300	30	210	5.074	93.16
0,5	600	300	60	210	4.981	93.29
1	600	300	30	210	3.173	95.72
1	600	300	60	210	2.679	96.39
1,5	600	300	15	210	2.74	96.31
1,5	600	300	30	120	4.113	94.46
1,5	600	300	30	150	4.439	94.02
1,5	600	300	30	210	1.186	98.40
1,5	600	300	60	210	0.916	98.77

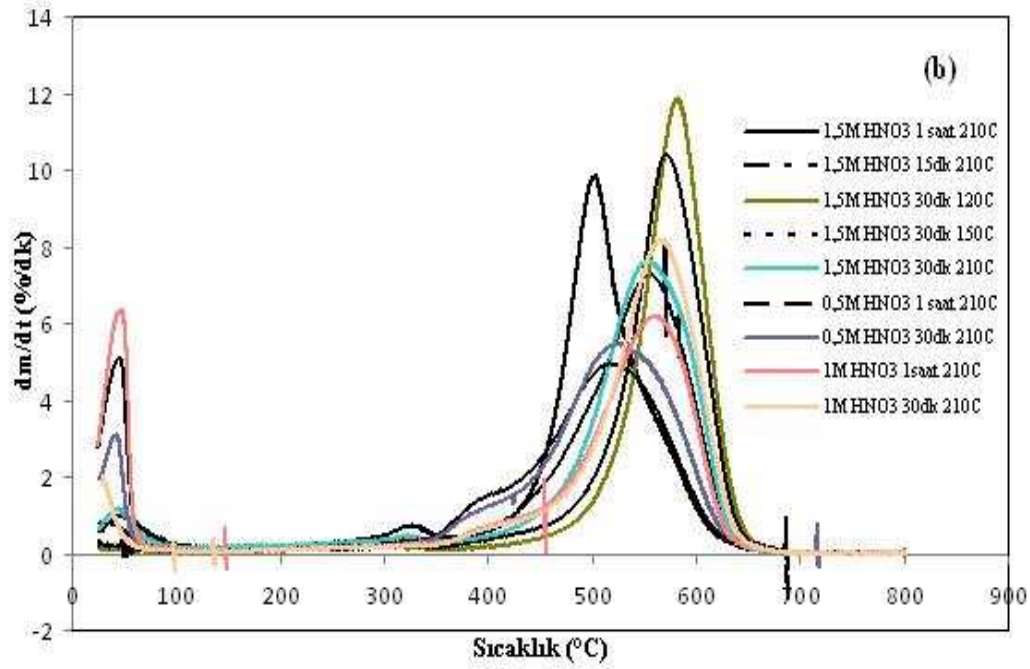
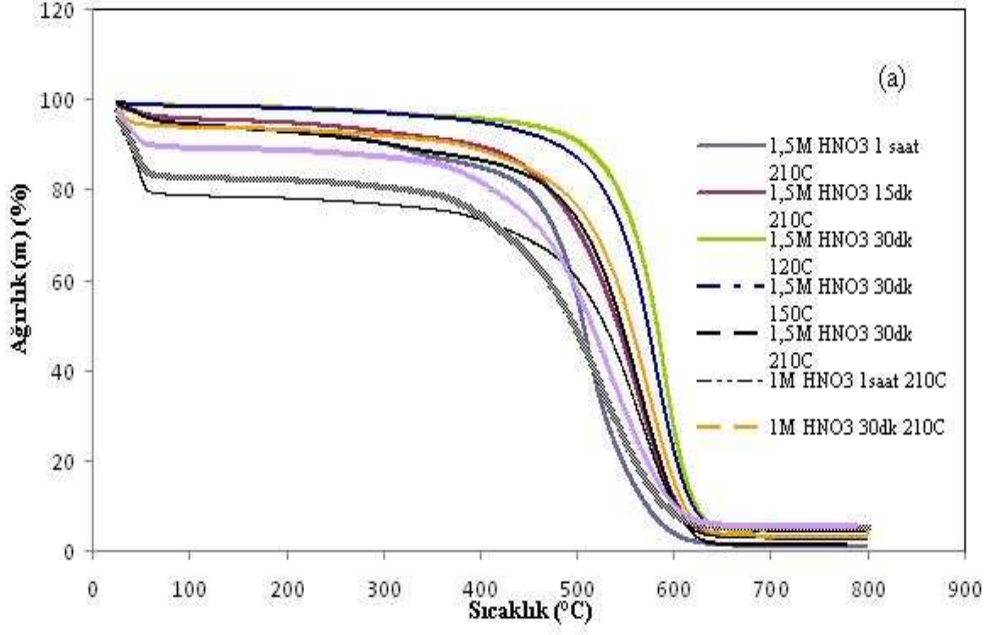
1 M HNO₃ ile 210°C'de 30 ve 60 dk sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 30 dk saflaştırma sonrası elde edilen verim %95.72 iken, 60 dk saflaştırma sonrası verim %96.39 olarak

belirlenmiştir. 1 M HNO₃ ile yapılan deneylerde 30 dk yapılan saflaştırmanın 60 dk yapılan deney verimine yakın olduğu tespit edilmiş ve 30 dk'lık sürenin uygun olduğu belirlenmiştir. Mikrodalga sistemi kullanılmadan gerçekleştirilen saflaştırma sonuçları ile karşılaştırıldığında, saflaştırma süresi oldukça kısadır. Bunun sebebi, HNO₃ gibi inorganik asitlerin mikrodalga enerjisini hızlıca absorplayip kısa sürede tüp yapısına zarar vermeden metali etkili bir şekilde çözerek yapıdan uzaklaştırmasıdır.

1.5 M HNO₃ 210°C'de 30 ve 60 dk sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 30 dk saflaştırma sonrası elde edilen verim %98.40 iken, 60 dk saflaştırma sonrası verim %98.77 olarak belirlenmiştir. 15 dk süre için de saflaştırma işlemleri yapılmış ve verim %96.31 olarak bulunmuştur. 1.5 M HNO₃ ile 210°C'de saflaştırmada 30 dk sürenin yeterli olduğu sürenin 60 dakikaya çıkmasının verimde değişikliğe neden olmadığı tespit edilmiştir.

0,5, 1 ve 1.5 M HNO₃ ile 210°C'de gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde 30 dk sürenin yeterli olduğu ve en yüksek verimin 1.5 M HNO₃ ile sağlandığı belirlenmiştir. Saflaştırma sıcaklığının verime etkisini belirlemek amacıyla 1.5 M HNO₃ ile 30 dk sürede 120, 150 ve 210 °C'de gerçekleştirilen deneylerin sonuçları incelendiğinde, 120°C için verim % 94.46, 150°C için % 94.02 ve 210 °C için ise % 98.40 olarak belirlenmiş ve en uygun saflaştırma sıcaklığının 210°C olduğu tespit edilmiştir. Chen ve çalışma arkadaşlarının [182] 210°C'de 30, 60 ve 90 dk 5 M HNO₃ ile yaptıkları çalışma sonuçları incelendiğinde 90 dk sonunda metal içeriğinin %1'in altına düştüğü belirlenmiştir. 30 dk sonunda %1.34 ve 60 dk sonunda %0.49 metal içeriği olduğu görülmüştür.

HNO₃ ile mikrodalga sisteminde gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, verimi belirlemek amacıyla gerçekleştirilen TGA analizi sonuçları da incelenmiş ve tüm numunelerin TGA ve DTG eğrileri Şekil 6.6 'da verilmiştir.

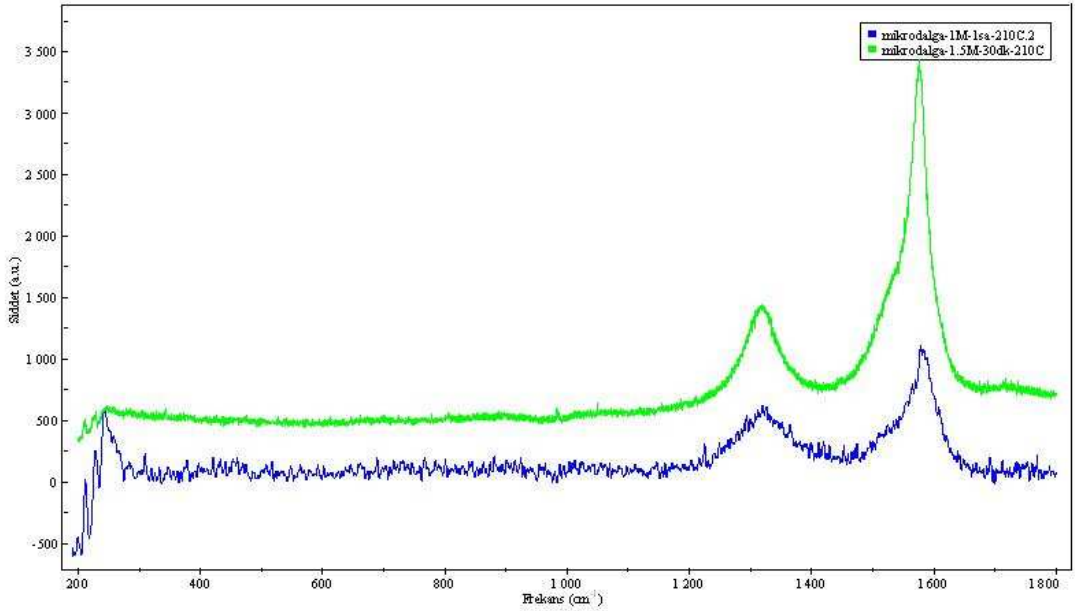


Şekil 6.7: HNO₃ ile mikrodalga sisteminde saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri

Mikrodalga sisteminde saflaştırılan TDNT'lerin DTG eğrileri incelendiğinde, saflaştırma sıcaklıklarına bağlı olarak numunelerin oksidasyon (yanma) hızlarının ve oksidasyonun gerçekleştiği maksimum pik sıcaklıklarının değiştikleri açıkça görülmektedir. 210°C'de işlem gören numunelerin oksidasyon hızının düşük ve oksidasyonun gerçekleştiği maksimum pik sıcaklıklarının 505-565°C aralığında

olduğu belirlenmiştir. 120°C ve 150°C’de işlem gören numunelerin ise oksidasyon hızlarının ve maksimum pik sıcaklıkların daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, yüksek sıcaklıkta işlem gören TDNT yapılarının zarar görmüş olabileceğini göstermektedir. Ko ve çalışma arkadaşlarının da [183] yüksek sıcaklıklarda benzer sonuçlar bulduğu tespit edilmiştir.

Uygun saflaştırma koşullarında elde edilen numunelerin raman spektrumları Şekil 6.7’de verilmiştir. Mikrodalga sisteminde saflaştırılan numunelerin raman spektrumları incelendiğinde, D bandında gözlenen pik, TDNT yapısında oluşan hatalar nedeniyle gözlenmektedir. I_D/I_G oranları incelendiğinde ise, 1M HNO₃ ile 60 dk sürede gerçekleştirilen işlemde oran 0.56 iken 1,5 M HNO₃ ile 30 dk için 0.42 olarak bulunmuştur. Derişimin artmasına bağlı olarak oluşan fonksiyonel gruplar D bandının şiddetini artırmıştır ancak aynı zamanda metal giderimi de artmıştır.



Şekil 6.8: HNO₃ ile mikrodalga sisteminde saflaştırılan numunelerin raman spektrumları

✓ Sülfürik Asit (H₂SO₄) ile Saflaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

800°C’de üretilen tek duvarlı karbon nanotüplere, farklı H₂SO₄ derişimi (3 M ve 6 M), sıcaklık (75 ve 120°C) ve sürelerde (6, 8 ve 15 saat) saflaştırma işlemleri uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 6.5’de verilmiştir.

Çizelge 6.5: Sülfürik asit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları

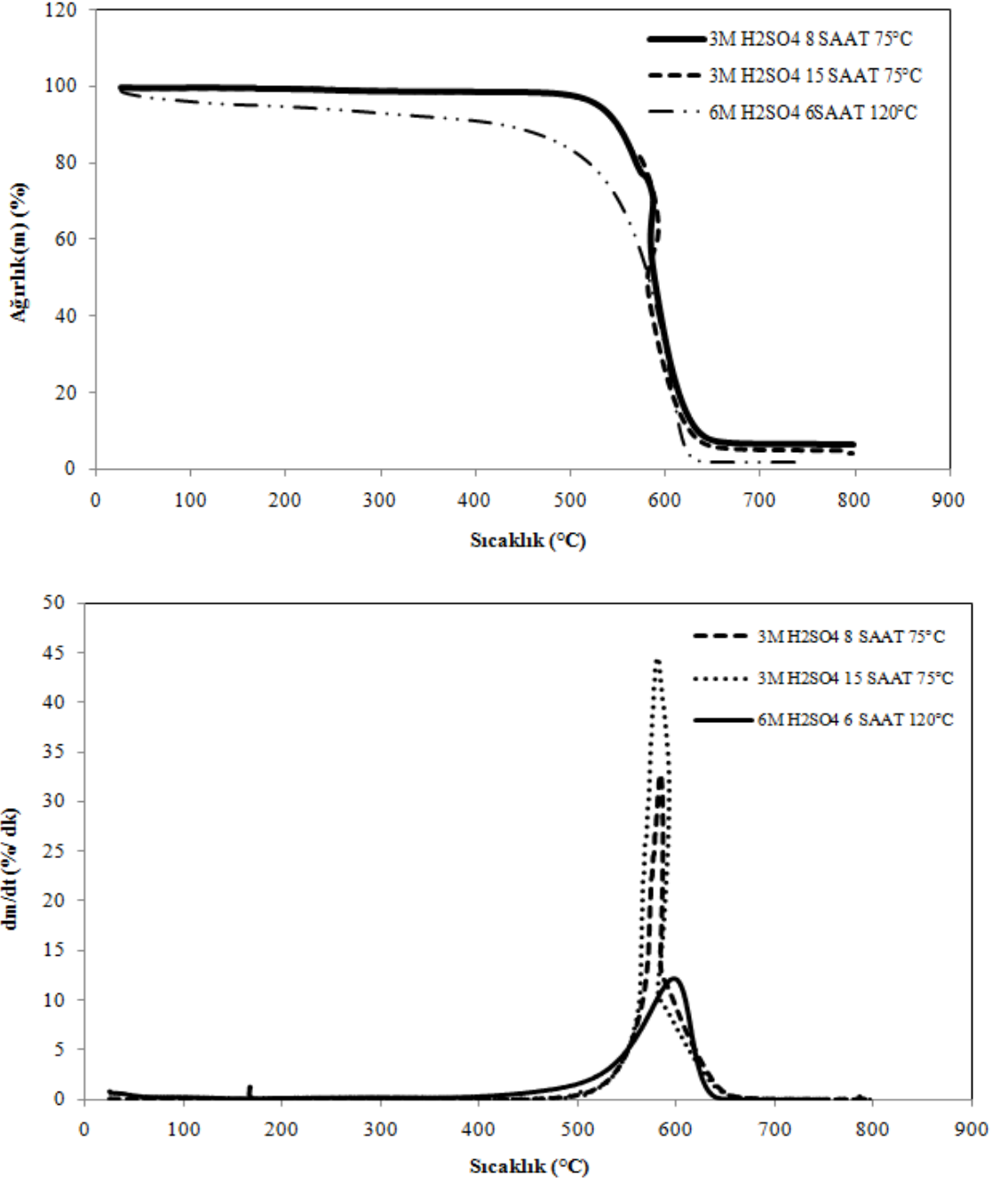
H ₂ SO ₄ Derişim (M)	Numune ağırlığı (mg)	Çözelti hacimi (ml)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Metal İçeriği (%)	Saflaştırma verimi (%)
3M	600	200	8	75	6.497	91.24
3M	600	200	15	75	4.123	94.44
6M	600	200	6	12	1.707	97.70

3 M H₂SO₄ ile 75°C’de 8 ve 15 saat sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 8 saat saflaştırma sonrası elde edilen verimin %91.24 olduğu ve sürenin artması ile %94.44’e ulaştığı görülmektedir.

6 M H₂SO₄ ile 120°C’de (H₂SO₄ çözeltisinin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıkta) 6 saat süre ile gerçekleştirilen saflaştırma deneylerinden elde edilen sonuç incelendiğinde, 6 saat saflaştırma sonrası elde edilen verimin %97,70 olduğu görülmektedir.

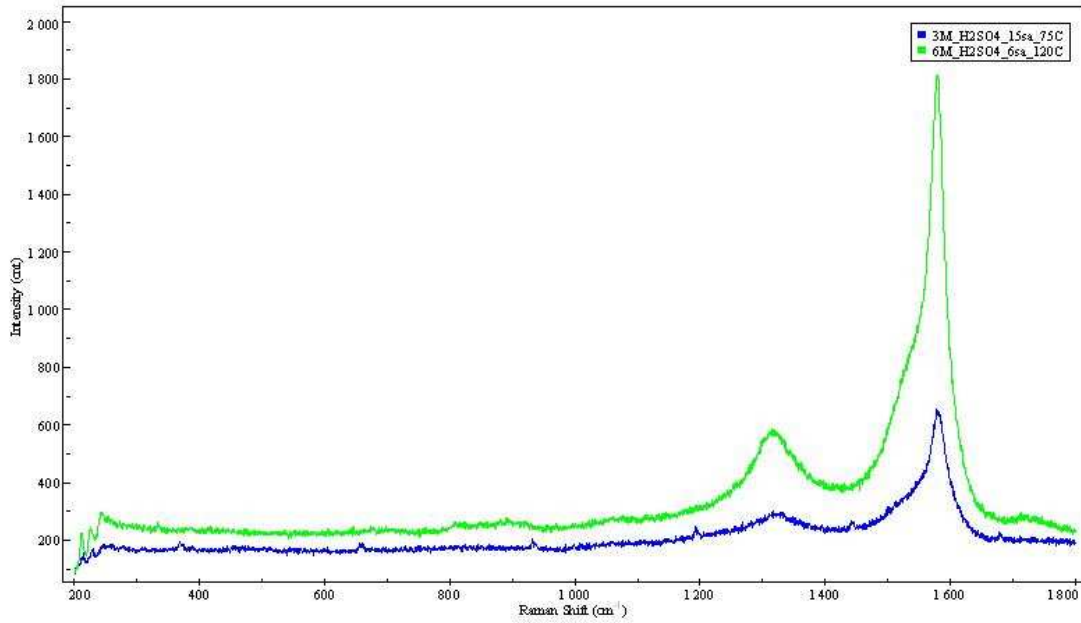
3 M H₂SO₄ ile 75°C’de 8 ve 15 saat sürelerde gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde süre arttıkça verimde artış olduğu gözlenmekle birlikte, 6 M H₂SO₄ ile 120°C’de 6 saat süre ile gerçekleştirilen işlem sonucu elde edilen verimin artan derişim ve sıcaklığa bağlı olarak daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun da sebebi, kullanılan çözeltinin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklarda saflaştırma işleminin yapılması, metalin çözünürlüğünü artırdığından daha yüksek verimlere daha kısa sürelerde ulaşılmasını sağlamaktadır.

H₂SO₄ ile gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, verimi belirlemek amacıyla gerçekleştirilen TGA analizi sonuçları da incelenmiş ve tüm numunelerin TGA ve DTG eğrileri Şeki 6.8 ’de verilmiştir. Şekil 6.8 incelendiğinde; kullanılan H₂SO₄ derişimine ve saflaştırma süresine bağlı olarak oksidasyon (yanma) hızlarının ve oksidasyonun gerçekleştiği maksimum pik sıcaklıklarının değıştikleri açıkça görülmektedir. 3 M H₂SO₄ ile 8 ve 15 saatte gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri sonucu elde edilen numunelerin oksidasyon hızlarının yüksek olduğu belirlenmiş ve maksimum pik sıcaklıkları sırasıyla 584.1 ve 581.5°C olarak bulunmuştur. 6 M H₂SO₄ ile 6 saatte gerçekleştirilen saflaştırma işlemi sonucu elde edilen numunenin ise oksidasyon hızının daha düşük olduğu tespit edilmiş ve maksimum pik sıcaklığı da 598.1°C olarak bulunmuştur.



Şekil 6.9: H₂SO₄ ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri

Uygun saflaştırma koşullarında elde edilen numunelerin raman spektrumları Şekil 6.9'da verilmiştir. Sülfürik asit ile saflaştırılan numunelerin raman spektrumları incelendiğinde; nitrik asitle yapılan işlemde olduğu gibi amorf karbon yapılarının oksitlenmesinden kaynaklanan fonksiyonel gruplar, 6 M H₂SO₄ ile 120°C'de ve 6saat sürede saflaştırılan numunenin D bandındaki pik şiddetinden açıkça görülmektedir. 3 M H₂SO₄ ile 75°C'de 15 saat işlem gören numunenin D bandındaki pik şiddeti H₂SO₄ derişimine bağlı olarak daha düşüktür.



Şekil 6.10: H₂SO₄ ile saflaştırılan numunelerin raman spektrumları

✓ **Hidroklorik Asit (HCl) ile Saflaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

800°C’de üretilen tek duvarlı karbon nanotüplere, farklı HCl derişimi (3 M ve 6 M), sıcaklık (75 ve 120°C) ve sürelerde (3, 8 ve 15 saat) saflaştırma işlemleri uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 6.6’da verilmiştir.

Çizelge 6.6: Hidroklorik asit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları

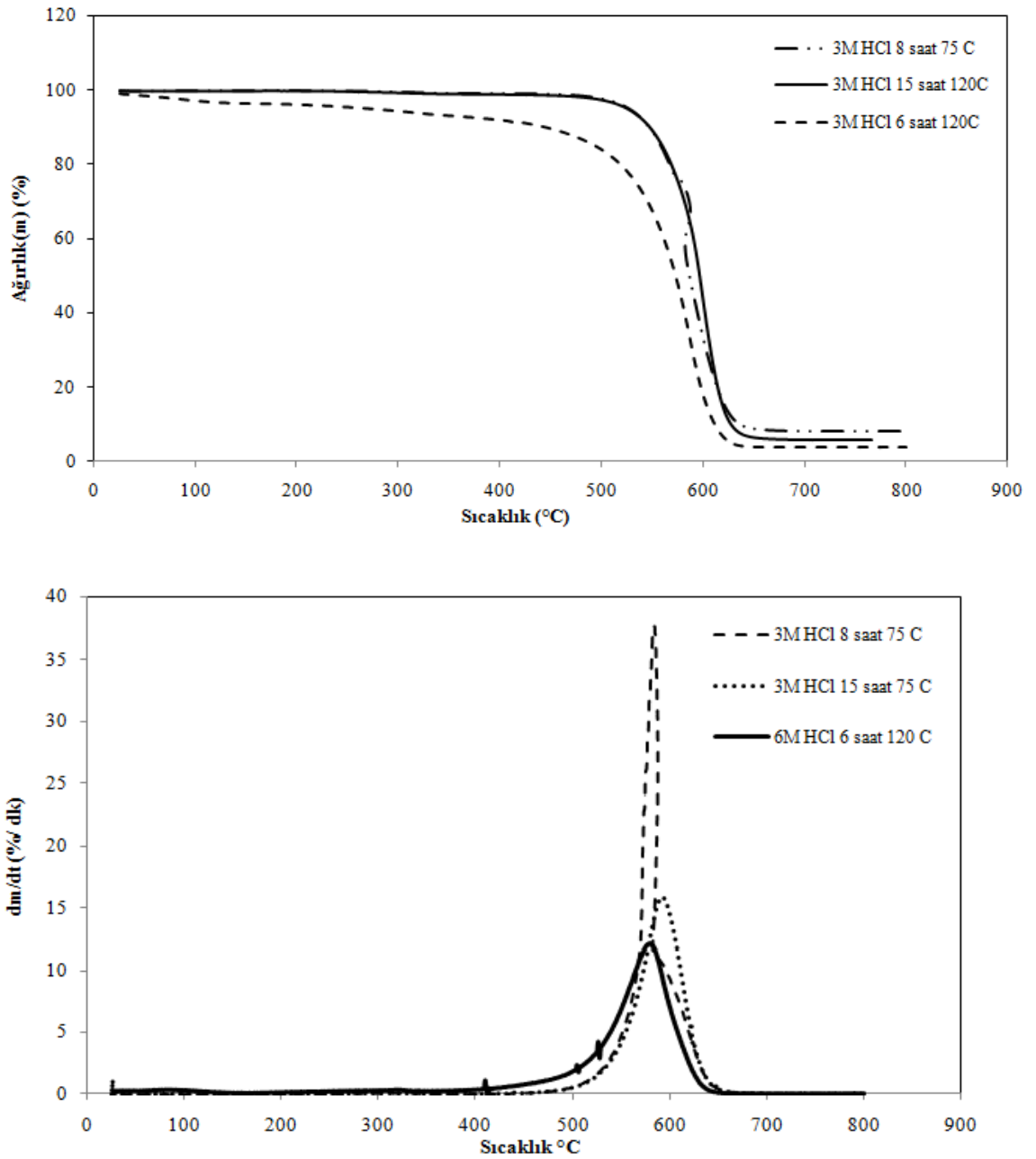
HCl Derişimi (M)	Numune ağırlığı(mg)	Çözelti hacmi (ml)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Metal İçeriği (%)	Saflaştırma verimi (%)
3	600	200	8	75	8.211	88.93
3	600	200	15	75	5.668	92.36
6	600	200	6	120	3.798	94.88

3 M HCl ile 75°C’de 8 ve 15 saat sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 8 saat saflaştırma sonrası elde edilen verimin %88.93 olduğu ve sürenin artması ile %92.36’ya ulaştığı görülmektedir.

6 M HCl ile 120°C’de (HCl çözeltisinin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıkta) 6 saat süre ile gerçekleştirilen saflaştırma deneylerinden elde edilen sonuç incelendiğinde, 6 saat saflaştırma sonrası elde edilen verimin %94.88 olduğu görülmektedir.

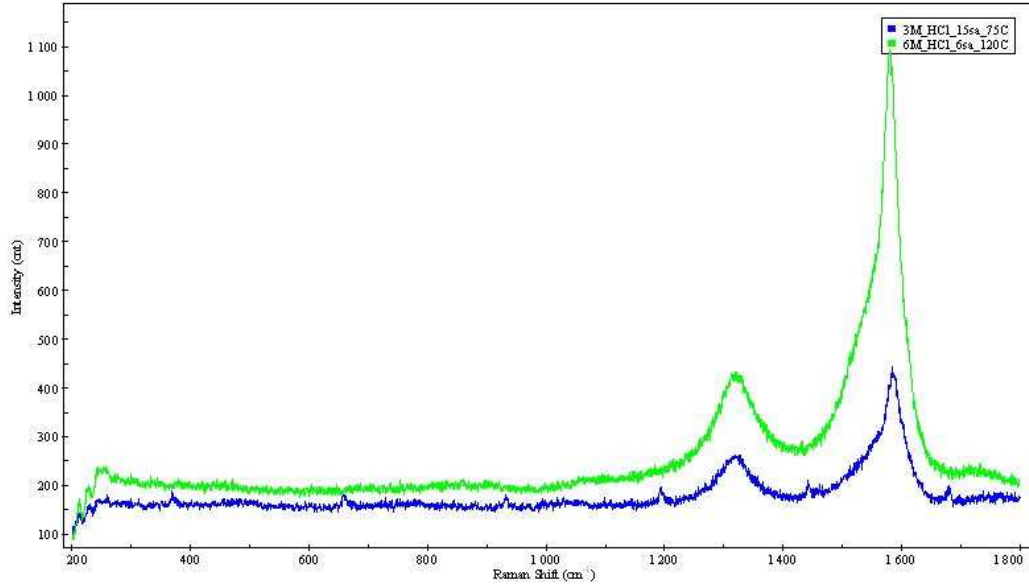
3 M ile 8 ve 15 saat 75°C’de yapılan çalışmalar incelendiğinde süre arttıkça verimde artış olduğu gözlenmekle birlikte, 6 M HCl ile 120°C’de ve 6 saat de gerçekleştirilen saflaştırma sonucu elde edilen verimin artan derişim ve sıcaklığa bağılı olarak daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

HCl ile gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, verimi belirlemek amacıyla gerçekleştirilen TGA analizi sonuçları da incelenmiş ve tüm numunelerin TGA ve DTG eğrileri Şekil 6.10 ’da verilmiştir.



Şekil 6.11: HCl ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri

HCl ile saflaştırılan TDNT'lerin TG eğrileri incelendiğinde metal içeriği en düşük olan numunenin 6 M 6 saat 120°C'de saflaştırılan numune olduğu görülmektedir. DTG eğrisi incelendiğinde derişime bağı olarak parçalanma hızının aynı numunede daha düşük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.12: HCl ile saflaştırılan numunelerin raman spektrumları

HCl ile saflaştırılan numunelerin Şekil 6.11'de verilen raman spektrumları incelendiğinde 6 M 6 saat 120°C'de işlem gören numunenin derişime bağı olarak şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir. D bandının pik şiddetinin düşük olmamasından HCl ile yapılan saflaştırmalarda amorf karbon yapılarının tam olarak giderilemediğini göstermektedir.

✓ **Nitrik Asit:Sülfürik Asit (HNO₃:H₂SO₄) ile Saflaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

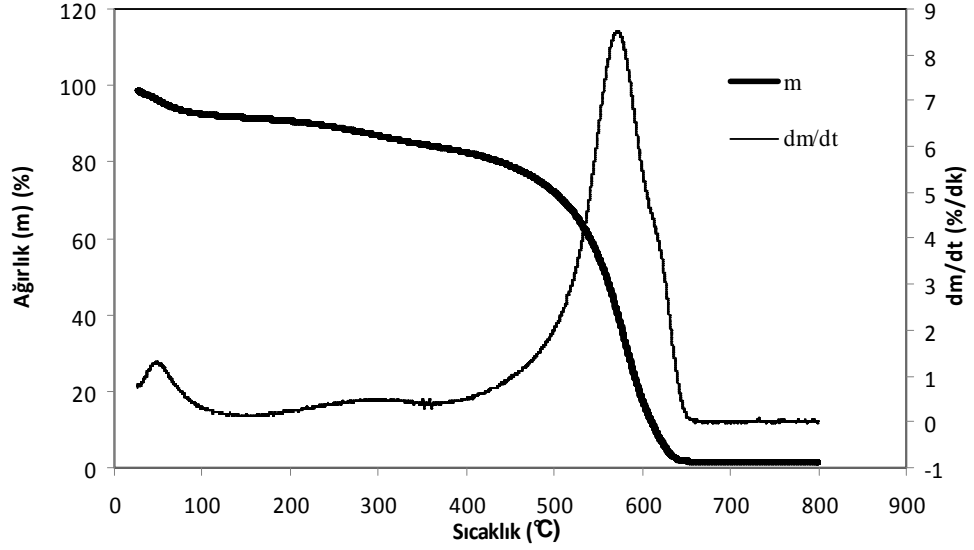
800°C'de üretilen tek duvarlı karbon nanotüplere, 6 M HNO₃:H₂SO₄ ile 120°C'de 6 saat'lik saflaştırma işlemi uygulanmış ve sonuç Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7: Nitrik asit:Sülfürik asit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları

H ₂ SO ₄ :HN O ₃ Derişim (M)	Numune ağırlığı (mg)	Çözelti hacimi (ml)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Metal İçeriği (%)	Saflaştırma verimi (%)
6M:6M	600	200	6	120	1.551	97.91

6 M HNO₃:H₂SO₄ ile 120°C'de 6 saat süre ile gerçekleştirilen saflaştırma deney sonucu incelendiğinde, elde edilen verimin (%97.91) oldukça yüksek olduğu ve TDNT yapısında bulunan katalizörün hemen hepsinin uzaklaştığı görülmektedir.

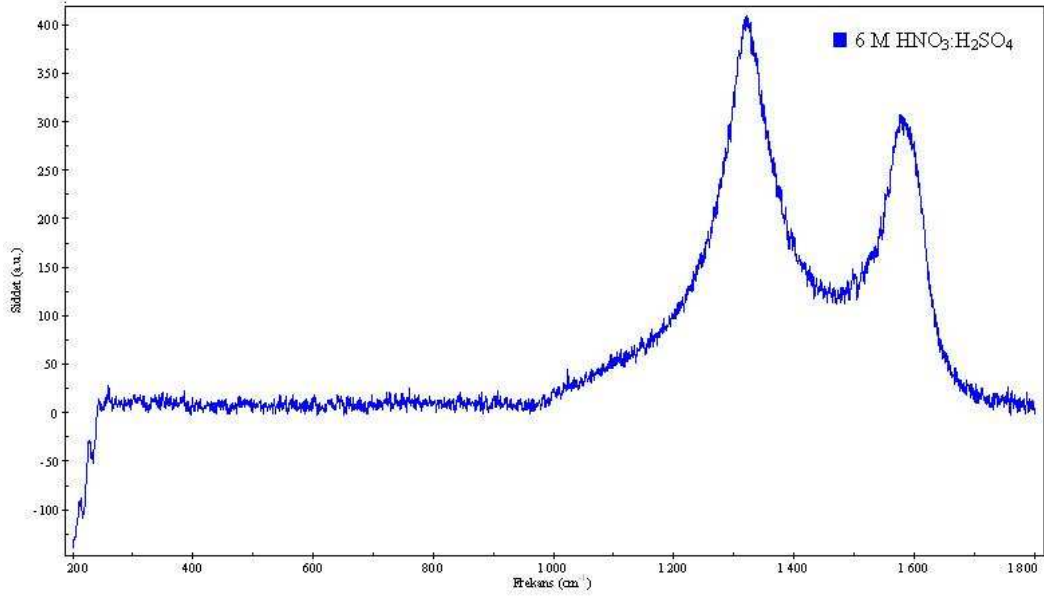
HNO₃:H₂SO₄ ile gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, verimi belirlemek amacıyla gerçekleştirilen TGA analizi sonuçları da incelenmiş ve tüm numunelerin TGA ve DTG eğrileri Şekil 6.12 'de verilmiştir.



Şekil 6.13: HNO₃:H₂SO₄ ile saflaştırılan numunenin (a) TGA eğrisi (b) DTG eğrisi

6 M HNO₃:H₂SO₄ ile 120°C'de 6 saat süre ile gerçekleştirilen saflaştırma sonucu elde edilen numunenin TGA analizine göre oksidasyon hızının 8.50 %/dk olduğu belirlenmiş ve maksimum pik sıcaklığı ise 571.1°C olarak bulunmuştur.

Nitrik asit ve sülfürik asit karışımı ile saflaştırılan numunenin raman spektrumu Şekil 6.13'de verilmiştir. Şekil 6.13 incelendiğinde, G bandındaki pik şiddetinin D bandındaki pik şiddetinden daha düşük olması TDNT yapısının büyük ölçüde zarar gördüğünü göstermektedir. Nanotüplerin kristal yapısını temsil eden G bandı ve gözlenen pikin şiddeti, TDNT'lerin amorf karbon yapıları ile birlikte oksitlenmiş olabileceğini göstermektedir.



Şekil 6.14: HNO₃:H₂SO₄ ile saflaştırılan numunenin raman spektrumu

6.2.1.2. Amorf Karbon Giderimi

✓ Hidrojen Peroksit (H₂O₂) ile Saflaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

800°C’de üretilen tek duvarlı karbon nanotüplere, %30’luk H₂O₂ ile 60°C’de ultrasonik karıştırma ve 75°C’de 8saat manyetik karıştırma ile saflaştırma işlemi uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 6.8’de verilmiştir.

Çizelge 6.8: Hidrojen peroksit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları

H ₂ O ₂ Derişim (M)	Numune ağırlığı (mg)	Çözelti hacimi (ml)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Metal İçeriği (%)	Saflaştırma verimi (%)
%30’luk konsantre	100	80	8	75	52.68	29
%30’luk konsantre(ultrasonik karıştırma)	100	50	1,5	60	46.38	37.49

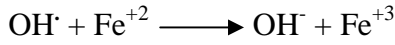
%30’luk H₂O₂ ile 60 °C’de 1,5 saat süre ile gerçekleştirilen ultrasonik karıştırma sonucu %37.49, 75°C’de 8 saat saflaştırma sonrası ise %29 verim elde edilmiştir. H₂O₂ ile karbonlu yapılar uzaklaştırılırken metalik safsızlığında bir miktar giderildiği gözlenmiştir.

H₂O₂ ile yapılan işlem sırasında TDNT’nin içerdiği Fe metali H₂O₂’in H₂O ve O₂’ye dönüşmesinde rol oynar ve oluşan O₂ karbonlu safsızlıkları oksitleyerek uzaklaştırırken demiri demir oksite dönüştürür.

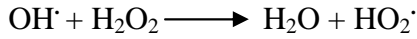
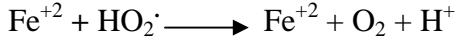
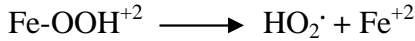
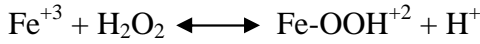
H₂O₂ ile yapılan deneylerde ileri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton prosesi gerçekleşmektedir [184]. Fenton prosesi, asidik koşullarda Fe⁺² iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır.



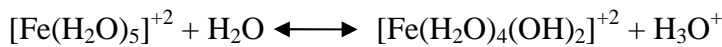
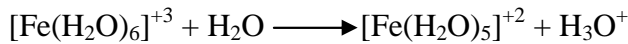
Demir iyonu, H₂O₂'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



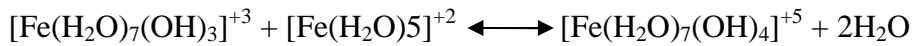
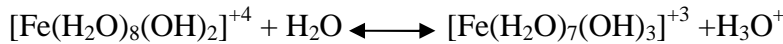
Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe⁺³ iyonunun H₂O₂ ile reaksiyonu Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır.



Demir iyonları, hidrojen peroksitle ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona girerler.

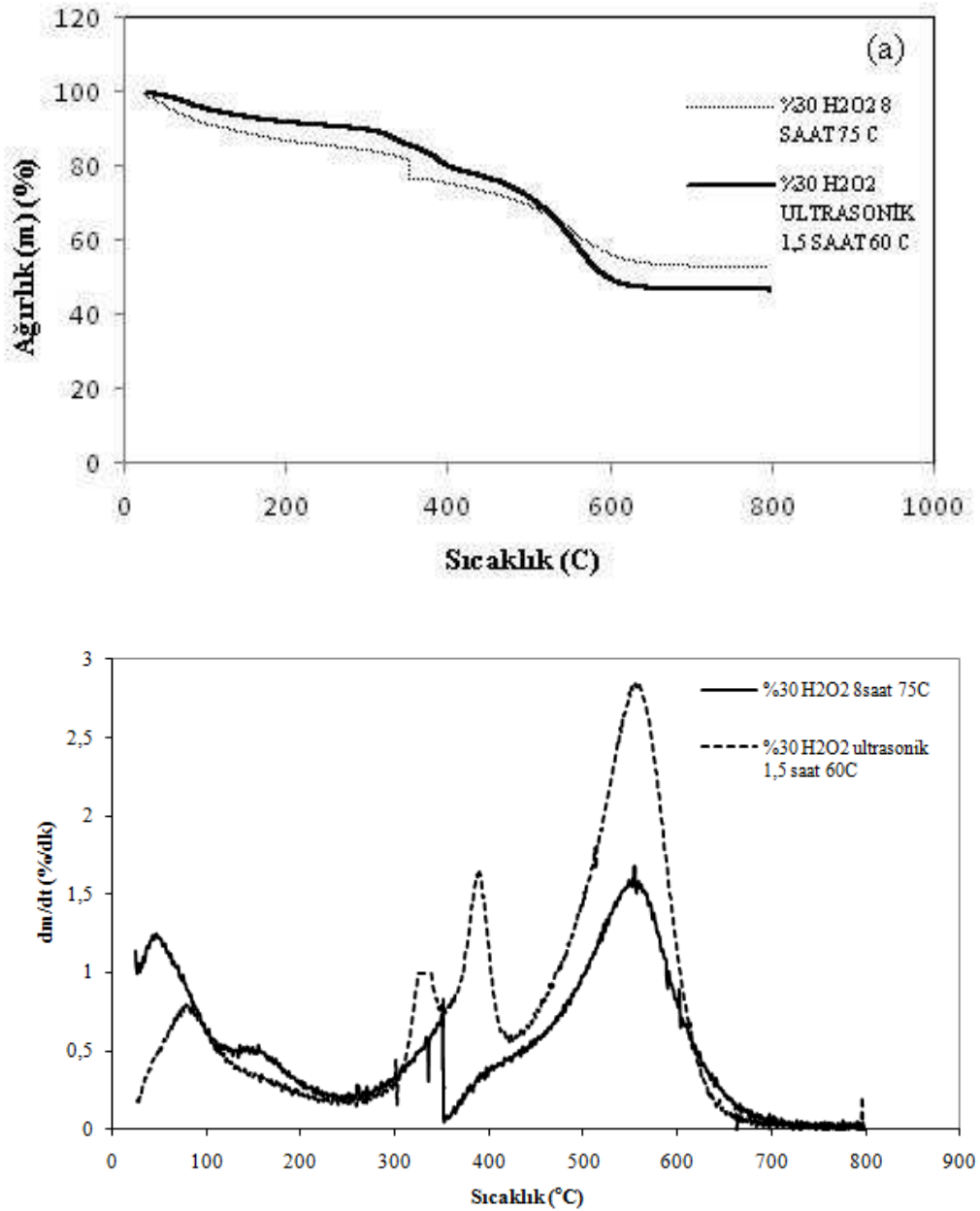


pH 3 ve 7 arasında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.



H₂O₂ ile gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, verimi ve Fenton prosesi sonucu oluşan demir komplekslerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen TGA analizi

sonuçları da incelenmiş ve tüm numunelerin TGA ve DTG eğrileri Şekil 6.14'de verilmiştir.

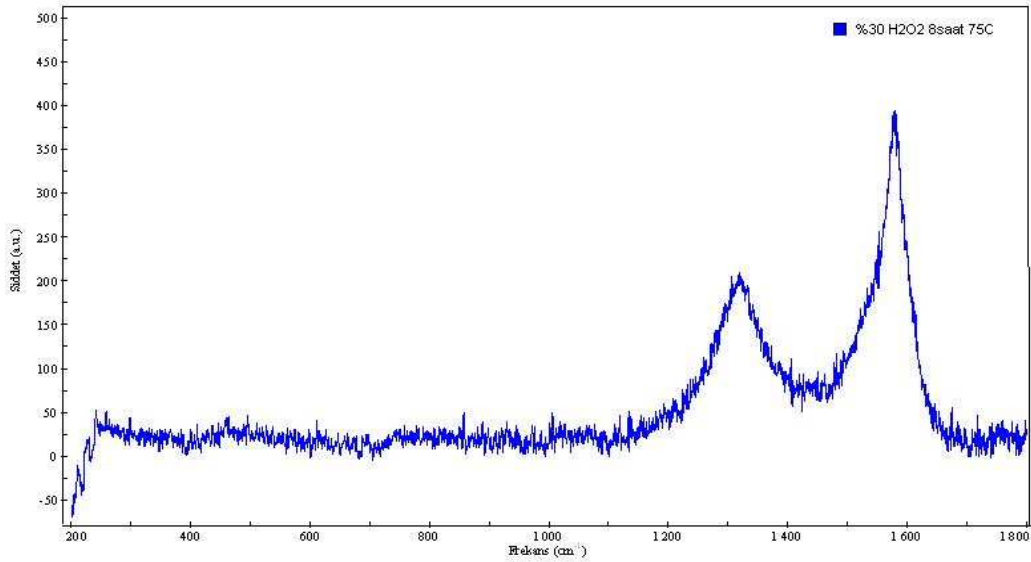


Şekil 6.15: H₂O₂ ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri

H₂O₂ ile saflaştırmada amorf karbonu oksitleyecek olan O₂'nin oluşmasını sağlayan Fe katalizörünün etkisini artırmada saflaştırma sıcaklığı önemli rol oynamaktadır. 60 ve 75°C sıcaklıkta H₂O₂ ile işlem görmüş numunelerin DTG eğrileri incelendiğinde, 75°C'de işlem görmüş numunenin oksidasyon hızının daha düşük olduğu, maksimum pik sıcaklığının ise daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Ultrasonik karıştırma ile saflaştırma yapılan numunenin DTG eğrisi incelendiğinde 3 farklı pik gözlenmektedir. 325°C’de gözlenen pik Fenton reaksiyonları sonucunda oluşan demir komplekslerinin parçalanma sıcaklığıdır [185]. 380°C’de gözlenen pik TDNT’lerin saflaştırılması sırasında oluşan fonksiyonel gruplara aittir. 550°C’de gözlenen pik ise TDNT’lerin maksimum ağırlık kaybını göstermektedir.

H₂O₂ ile saflaştırılan TDNT’lerin raman spektrumları Şekil 6.15’de verilmiştir. Şekil 6.15 incelendiğinde, D bandında gözlenen pik amorf karbonun varlığının göstergesidir. Yapılan saflaştırma işleminde sürenin yetersiz geldiği açıkça görülmektedir. Feng ve çalışma arkadaşlarının [183] yaptığı çalışma incelendiğinde en iyi sonucun 7 günlük sürede alındığı gözlenmiştir.



Şekil 6.16: H₂O₂ ile saflaştırılan numunenin raman spektrumu

H₂O₂ ile saflaştırılan TDNT’lerin Şekil 6.15’de verilen raman spektrumları incelendiğinde D bandında gözlenen pik amorf karbonun varlığının göstergesidir. Yapılan saflaştırma işleminde sürenin yetersiz geldiği açıkça görülmektedir. Feng ve çalışma arkadaşlarının [184] yaptığı çalışma incelendiğinde en iyi sonucun 7 günlük sürede alındığı gözlenmiştir.

✓ Potasyum Permanganat (KMnO₄) ile Saflaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

800°C’de üretilen tek duvarlı karbon nanotüplere 526,8 g KMnO₄ + 0,5 M H₂SO₄ ile 1 saat yapılan işlemde sonra, MnO₂’i uzaklaştırmak için 2, 3, 6 ve 9 M HCl ile

yıkama yapılmıştır. Ancak yapılan deneyler sonucunda TDNT'lerin de tamamen çözünmesi ve yıkama sonrası KMnO_4 ile birlikte uzaklaşması nedeniyle verim hesaplanamamıştır. Bu konuda çeşitli KMnO_4 miktarları ile çalışmalar yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

6.2.1.3. Metal ve Amorf Karbon Giderimi

✓ Hidrojen Peroksit: Hidroklorik Asit ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$) Karışımı ile Saflaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

800°C'de üretilen tek duvarlı karbon nanotüplere, %30 H_2O_2 : 3M HCl ile çeşitli sıcaklık (60 ve 75°C) ve sürelerde (4 ve 8 saat) saflaştırma işlemleri uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 6.9'da verilmiştir.

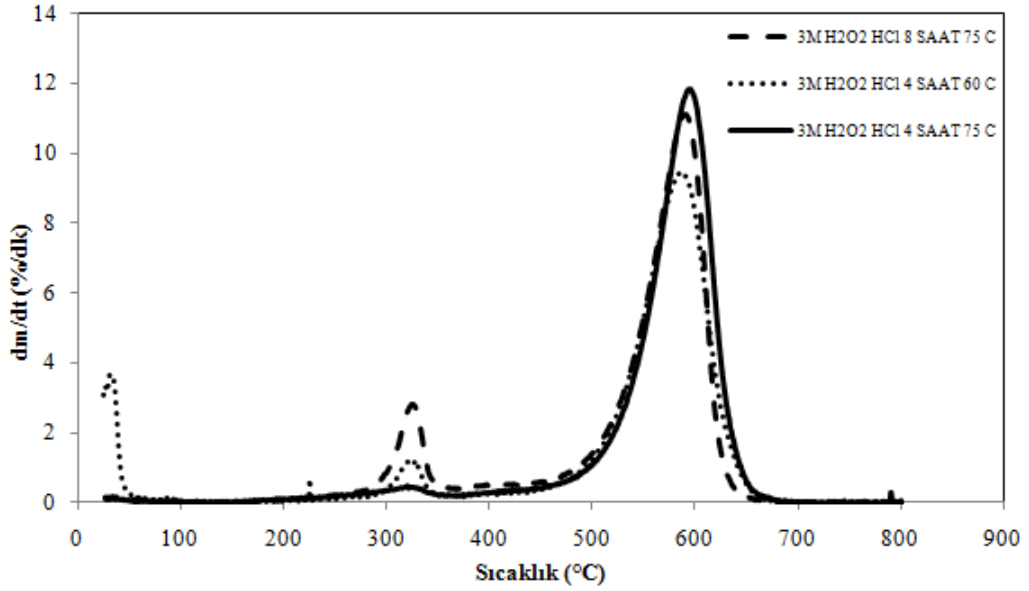
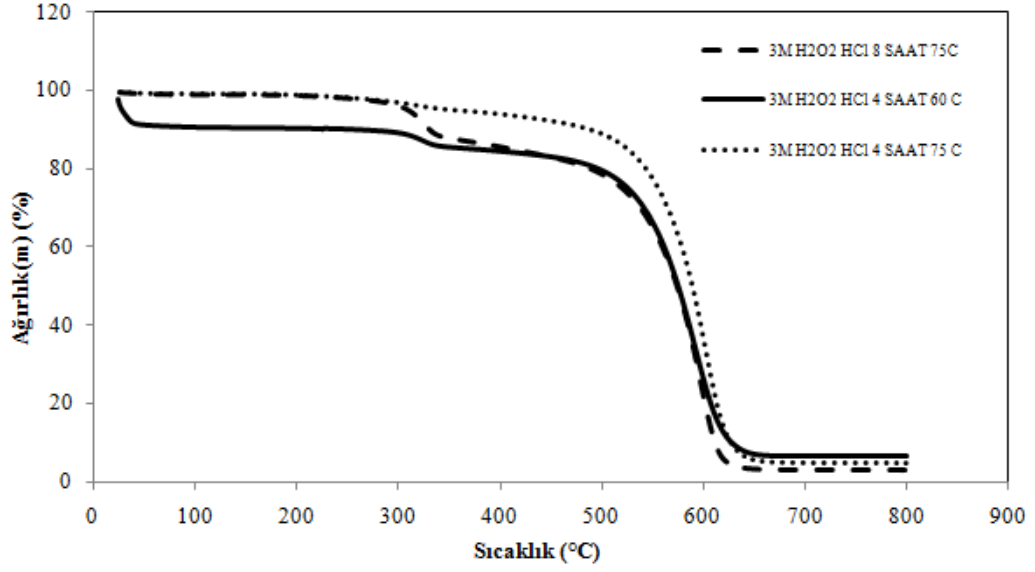
Çizelge 6.9: Hidrojen peroksit: Hidroklorik asit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları

$\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ Derişim (M)	Numune ağırlığı (mg)	Çözelti hacimi (ml)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Metal İçeriği (%)	Saflaştırma verimi (%)
Konsantre:3M	100	(1:1)80	4	60	6.309	91.5
Konsantre:3M	100	(1:1)80	4	75	4.618	93.77
Konsantre:3M	100	(1:1)80	8	75	2.943	96.03

%30 H_2O_2 : 3 M HCl ile 60 ve 75°C'de 4 ve 8 saat sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 4 saat saflaştırma sonrası 60°C' elde edilen verim % 91.5, 75°C'de 4 ve 8 saat sürelerde elde edilen saflaştırma verimleri ise sırasıyla % 93.77 ve % 96.03 olarak tespit edilmiştir.

4 saat sürede gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri incelendiğinde, sıcaklıktaki artışa bağlı olarak verimde de artış gözlenmiştir. 75°C'de 4 ve 8 saatlik sürelerde gerçekleştirilen işlemlerde sürenin etkisi incelendiğinde ise sürenin artması ile verimde de artış gözlenmiştir. En uygun saflaştırma koşulunun ise, 75°C ve 8 saat süre olduğu tespit edilmiştir.

$\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ ile gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, verimi belirlemek amacıyla gerçekleştirilen TGA analizi sonuçları da incelenmiş ve numunelerin TGA ve DTG eğrileri Şekil 6.16 'da verilmiştir.



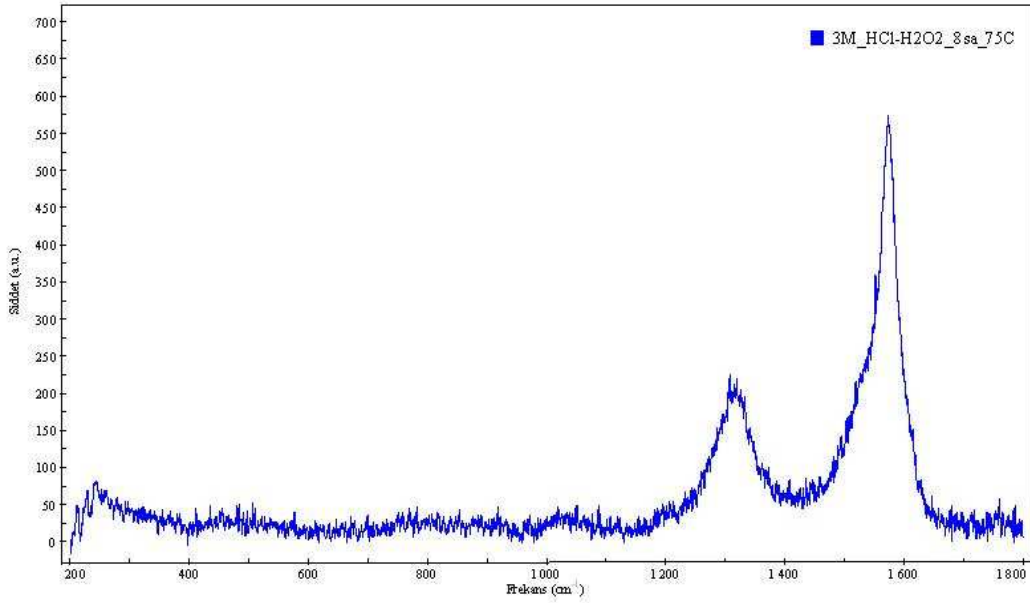
Şekil 6.17: H₂O₂:HCl ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri

H₂O₂:HCl ile saflaştırılan numunelerin DTG eğrileri incelendiğinde iki farklı pik gözlenmektedir. 325°C’de gözlenen pikler Fenton prosesi sırasında oluşan demir komplekslerinin parçalanma sıcaklığını göstermektedir. 575-590°C’deki pikler ise bu sıcaklıkta TDNT’lerin maksimum ağırlık kaybına ulaştığını, artan süre ve sıcaklığa bağlı olarak maksimum ağırlık kaybının daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğini göstermektedir.

Metal ve amorf karbon safsızlıklarının birlikte uzaklaştırıldığı H₂O₂:HCl karışımı ile gerçekleştirilen saflaştırma yöntemi, demirin katalitik etkisi ile daha düşük

sıcaklıklarda (60°C, 75°C) gerçekleşebildiği için uygulamalarda kullanımı uygun bir yöntemdir.

H₂O₂:HCl karışımı ile saflaştırılan TDNT'lerin raman spektrumları Şekil 6.17'de verilmiştir. Şekil 6.17 incelendiğinde, oksidasyon sonucu oluşan karboksil grupları nedeniyle D bandında gözlenen pik şiddeti yüksektir.



Şekil 6.18: H₂O₂:HCl ile saflaştırılan numunenin raman spektrumu

✓ **Hidrojen Peroksit: Sülfürik Asit (H₂O₂:H₂SO₄) Karışımı ile Saflaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

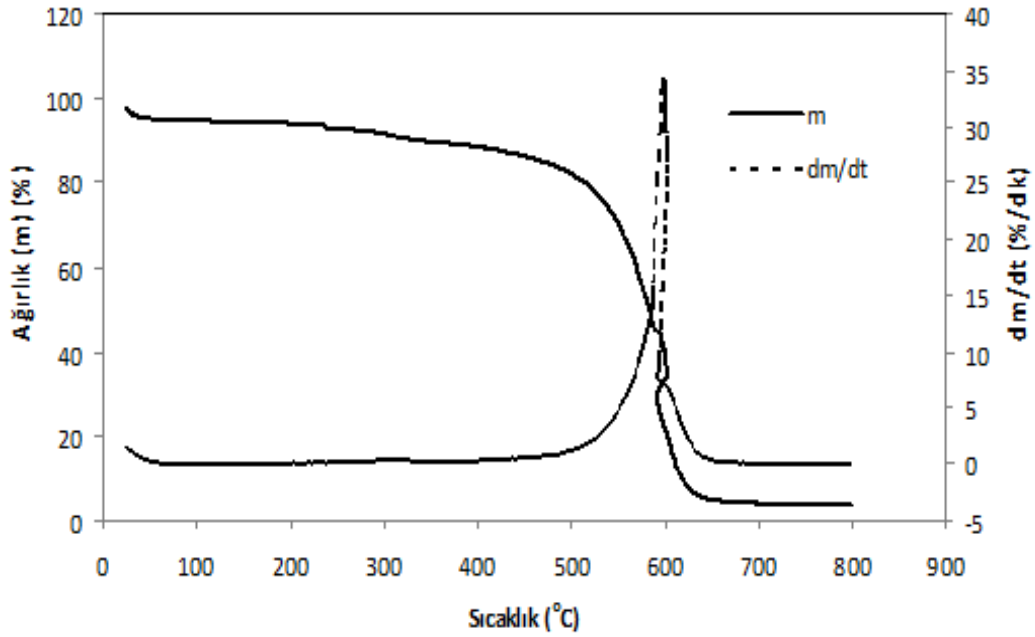
800°C'de üretilen tek duvarlı karbon nanotüplere,%30 H₂O₂: 3M H₂SO₄ ile 75°C'de 8 saat saflaştırma işlemleri uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 6.10'da verilmiştir.

Çizelge 6.10: Hidrojen peroksit: Sülfürik asit ile saflaştırma deney koşulları ve sonuçları

H ₂ O ₂ :H ₂ SO ₄ Derişim (M)	Numune ağırlığı (mg)	Çözelti hacimi (ml)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Metal İçeriği (%)	Saflaştırma verimi (%)
konsantre:3M	100	(1:1)80	8	75	3.955	94.67

%30 H₂O₂: 3 M H₂SO₄ ile 75°C'de 8 saat saflaştırma işlemleri sonucunda %94.67 verime ulaşılmıştır. Aynı saflaştırma koşulu için, ancak H₂SO₄ yerine HCl'nin kullanılması durumunda verimin daha yüksek olduğu (96.03) tespit edilmiştir.

$H_2O_2:H_2SO_4$ ile gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, verimi belirlemek amacıyla gerçekleştirilen TGA analizi sonucu da incelenmiş ve numunenin TGA ve DTG eğrileri Şeki 6.18 'de verilmiştir. $75^\circ C$ sıcaklıkta $H_2O_2:H_2SO_4$ ile işlem görmüş numunenin TGA analizine göre, oksidasyon hızı $34.34\%/dk$ ve maksimum pik sıcaklığı $598.3^\circ C$ olarak bulunmuştur. Aynı saflaştırma koşullarında H_2SO_4 yerine HCl kullanılması durumunda, oksidasyon hızının ve maksimum pik sıcaklığının daha düşük ($11.11\%/dk$ ve $589,3^\circ C$) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.19: $H_2O_2:H_2SO_4$ ile saflaştırılan numunelerin (a) TGA eğrileri (b) DTG eğrileri

6.2.2. Gaz Faz Oksidasyonu Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Gaz faz oksidasyon yönteminde hava ortamında ısıl işlem uygulanarak karbon nanotüp yapısında bulunan amorf karbon safsızlıkları giderilebilmektedir. Bu amaçla uygulanan saflaştırma işlemleri, TGA cihazında, 350 , 375 ve $400^\circ C$ sıcaklıklarda ve farklı sürelerde (20 , 30 , 40 , 60 , 120 , 180 , 240 ve 300 dk) gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem için ısıtma hızı $5^\circ C\%/dk$ olarak seçilmiştir. Ayrıca, ısıl işlem uygulaması boru fırında da gerçekleştirilmiş ve sıcaklık $350^\circ C$, süre ise 420 ve 840 dk olarak seçilmiştir.

- ✓ 350°C’de ve farklı sürelerde TGA cihazında gerçekleştirilen saflaştırma deney sonuçları Çizelge 6.11’de verilmiştir.

Çizelge 6.11: 350°C’de ve farklı sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma işlemi sonuçları

Süre (dk)	Ağırlık (%)
20	98.01
30	97.85
40	97.69
60	97.39
120	96.67
180	96.18
240	95.78
300	95.55
360	94.87
420	94.87
480	94.66
540	94.38
600	94.11

- ✓ 350°C’de 420 ve 840 dk sürelerde boru fırında gerçekleştirilen saflaştırma deney sonuçları Çizelge 6.12’de verilmiştir.

Çizelge 6.12: 350°C’de boru fırında gerçekleştirilen saflaştırma işlemi sonuçları

Süre (dk)	Ağırlık (%)
420	97.27
840	95.40

Çizelge 6.11 ve 6.12 incelendiğinde TDNT’lerin amorf karbon içeriğinin oldukça düşük olduğu, TGA ve boru fırında 350°C’de yapılan ısı işlemlerde ağırlık kaybının zamana bağlı olarak devam ettiği gözlenmiştir. Ancak, her iki sistemdeki saflaştırma sonuçları karşılaştırıldığında TDNT’lerin yaklaşık %5 amorf karbon içeriğine sahip olduğu söylenebilir. TGA sisteminde %5 amorf karbon giderimi için uygulanması gereken süre 360 dk iken, boru fırında bu süre 840 dk’dır. Bunun nedeni, boru fırında gaz-katı temas süresinin integral şartlar nedeniyle daha uzun olmasıdır.

- ✓ 375 ve 400°C’de 20, 30, 40, 60, 120, 180, 240 ve 300 dk gerçekleştirilen deney sonuçları Çizelge 6.13 ve 6.14’de verilmiştir.

Çizelge 6.13: 375°C’de ve farklı sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma işlemi sonuçları

Süre (dk)	Ağırlık (%)
20	97.80
30	97.29
40	96.84
60	96.07
120	94.34
180	93.01
240	93.21
300	90.97

Çizelge 6.14: 400°C’de ve farklı sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma işlemi sonuçları

Süre (dk)	Ağırlık (%)
20	95.51
30	95.76
40	95.10
60	93.70
120	91.05
180	89.06
240	87.40
300	86.04

Çizelge 6.13 ve 6.14 incelendiğinde, 375 ve 400°C’de gerçekleştirilen saflaştırmalarda da süredeki artışa bağlı olarak ağırlıktaki azalma devam etmektedir. Ancak bu azalma, 350°C’de hem TGA hem de boru fırında gerçekleştirilen saflaştırma deney sonuçları ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. 350°C’de 300 dk sonunda ağırlıktaki azalma (amorfl karbon giderimi) yaklaşık %5 iken, 375°C’de %9 ve 400°C’de %14 olarak bulunmuştur. 375 ve 400°C sıcaklıklarda ağırlıktaki azalmanın yüksek olmasının nedeni, amorf karbon safsızlıklarının giderimi ile birlikte TDNT’lerin de okside olmasıdır. Bu nedenle amorf karbon safsızlığının giderilmesinde ısıl işlem sıcaklığı olarak 375 ve 400°C’nin uygun olmadığı tespit edilmiştir.

6.3. GENEL SONUÇLAR

Nanoteknolojiler için önemli yapıtaşlarından biri olan karbon nanotüplerin, KBB yöntemiyle üretildiği, sıvı ve gaz faz olmak üzere kimyasal oksidasyon yöntemleri ile saflaştırıldığı ve saflaştırma parametrelerinin verime etkilerinin incelendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- 1) KBB yöntemine göre; hidrokarbon gazı olarak asetilen, katalizör olarak $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MgO}$ kullanılarak 800°C 'de üretilen yapıların karbon nanotüp olduğu TEM ve Raman spektroskopisi cihazları ile yapılan karakterizasyon sonucu tespit edilmiştir.
- 2) 800°C 'de üretilen KNT'nin Raman spektrumları incelendiğinde, genellikle TDNT'ye özgü ve özellikle RBM bandında oluşan spektrum üretilen numunede gözlemlenmiş ve KNT'nin TDNT olduğu tespit edilmiştir.
- 3) Raman spektrumlarında gözlenen RBM pikinin bir diğer özelliği ise TDNT çap değerlerinin hesaplanmasını sağlamasıdır. Üretilen TDNT çapı 1.178 nm olarak bulunmuştur.
- 4) TDNT'lerin I_D/I_G oranının küçük olduğu ve amorf karbon ve hataların az olduğu tespit edilmiştir.
- 5) Termogravimetrik analiz (TG) cihazında elde edilen verilere göre üretilen KNT'nin metal içeriğinin oldukça yüksek (%74.9) olduğu ve maksimum ağırlık kaybının (DTG_{max}) ise yaklaşık 600°C 'de gerçekleştiği tespit edilmiştir.
- 6) KNT'lere sıvı ve gaz faz oksidasyon olmak üzere kimyasal oksidasyon yöntemi uygulanmıştır. Sıvı faz oksidasyonu ile yapılan çalışmalarda; kimyasal malzeme olarak hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3), sülfürik asit (H_2SO_4), hidrojen peroksit (H_2O_2), ve potasyum permanganat (KMnO_4) kullanılmış, gaz faz oksidasyonu ise kuru hava kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
- 7) 3 M HNO_3 ile 75°C 'de 8 ve 15 saat sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, 8 saat saflaştırma sonrası elde edilen verim (%96.54) oldukça yüksek olmakla birlikte sürenin artması ile TDNT yapısında bulunan katalizörün hemen hepsinin uzaklaştığı ve verimin %98.13'e ulaştığı tespit edilmiştir.

8) 3 M HNO₃ ile 120°C'de (HNO₃ çözeltilisinin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıkta) 3 ve 6 saat sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, 6 saat saflaştırma sonrası elde edilen verimin (%98.29) 3 saate (%95.19) göre çok değişmediği belirlenmiştir. Saflaştırma işlemlerinde, kullanılan çözeltilinin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak, metalin çözünürlüğünü artırdığından yüksek verimlere oldukça kısa sürelerde ulaşılmasını sağlamaktadır ve bu nedenle de verimi etkileyen en önemli parametredir.

9) 6 M HNO₃ ile 120°C'de 3, 4, 6 ve 9 saat sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, verim sırasıyla %97.27, %97.87, %98.29 ve %98.53 olarak belirlenmiştir.

10) 3 M ve 6 M HNO₃ ile 3 ve 6 saat sürelerle 120°C'de gerçekleştirilen saflaştırma işlemi sonrası elde edilen verim değerleri karşılaştırıldığında, HNO₃ derişimi ile sürenin verime etkisinin sıcaklık kadar belirgin olmadığı tespit edilmiştir.

11) 9 M HNO₃ ile 6 saat sürede saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve verim % 99.38 olarak belirlenmiştir.

12) HNO₃ çözeltilisinin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıkta (120°C) gerçekleştirilen saflaştırma işleminde değişkenlerin ayrı ayrı ve ortak etkileri 2² faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve korelasyon katsayısı 0.99, ortalama hatası % 1.06 olan eşitlik ($y = 92.55 + 0.613 \cdot C + 0.257 \cdot t + 0.014 \cdot C \cdot t$ (%)) türetilmiştir.

13) 3 M HNO₃ ile 3, 6, 8 ve 15 saatte gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri sonucu elde edilen numunelerin TGA analizine göre oksidasyon hızlarının yüksek olduğu belirlenmiş ve maksimum pik sıcaklıkları sırasıyla 576.1, 545.1, 563.2 ve 581.9 °C olarak bulunmuştur.

14) 6 M HNO₃ ile 3, 4, 6 ve 9 saatte gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri sonucu elde edilen numunelerin ise oksidasyon hızlarının daha düşük olduğu tespit edilmiş ve maksimum pik sıcaklıkları da sırasıyla 538.2, 528.8, 503.5 ve 527.5°C olarak bulunmuştur.

15) HNO₃ ile saflaştırma işlemlerine göre HNO₃ çözeltilisinin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıkta (120°C) ve 6 saat sürede saflaştırmanın en uygun koşul olduğu tespit edilmiştir. HNO₃ çözeltilisinin kaynama noktasından daha düşük

sıcaklıkta ise 75°C ve 15 saat sürede saflaştırmanın en uygun koşul olduğu belirlenmiştir.

16) 0.5, 1 ve 1.5 M HNO₃ ile 210°C'de mikrodalga sisteminde gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde 30 dk sürenin yeterli olduğu ve en yüksek verimin 1.5 M HNO₃ ile sağlandığı belirlenmiştir.

17) 120, 150 ve 210°C'de mikrodalga sisteminde gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, 120°C için verim %94.46, 150 °C için %94.02 ve 210°C için ise % 98.40 olarak belirlenmiş ve en uygun saflaştırma sıcaklığının 210°C olduğu tespit edilmiştir.

18) HNO₃ ile mikrodalga sisteminde gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri sonucu elde edilen numunelerin TGA analizine göre 210°C'de işlem gören numunelerin oksidasyonun hızının düşük ve oksidasyonun gerçekleştiği maksimum pik sıcaklıklarının 505-565°C aralığında olduğu belirlenmiştir. 120°C ve 150°C'de işlem gören numunelerin ise oksidasyon hızlarının ve maksimum pik sıcaklıklarına daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

19) 3 M H₂SO₄ ile 75°C'de 8 saat saflaştırma sonrası elde edilen verimin %91.24 olduğu ve sürenin 15 saate yükseltilmesi ile % 94,44'e ulaştığı tespit edilmiştir.

20) 6 M H₂SO₄ ile 120°C'de 6 saat saflaştırma sonrası elde edilen verimin % 97.70 olduğu belirlenmiştir.

21) 3 M H₂SO₄ ile 8 ve 15 saatte gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri sonucu elde edilen numunelerin TGA analizine göre oksidasyon hızlarının yüksek olduğu belirlenmiş ve maksimum pik sıcaklıkları sırasıyla 584.1 ve 581.5°C olarak bulunmuştur.

22) 6 M H₂SO₄ ile 6 saatte gerçekleştirilen saflaştırma işlemi sonucu elde edilen numunenin ise oksidasyon hızının daha düşük olduğu tespit edilmiş ve maksimum pik sıcaklığı da 598.1°C olarak bulunmuştur.

23) 3 M HCl ile 75°C'de 8 saat saflaştırma sonrası elde edilen verimin %88.93 olduğu ve sürenin 15 saate yükseltilmesi ile %92.36'ya ulaştığı tespit edilmiştir.

24) 6 M HCl ile 120°C'de 6 saat saflaştırma sonrası elde edilen verimin %94.88 olduğu belirlenmiştir.

- 25) 6 M HNO₃:H₂SO₄ ile 120°C'de 6 saat süre ile gerçekleştirilen saflaştırma sonucu verimin (%97.91) oldukça yüksek olduğu ve TDNT yapısında bulunan katalizörün hemen hepsinin uzaklaştığı tespit edilmiştir.
- 26) 6 M HNO₃:H₂SO₄ ile 120°C'de 6 saat süre ile gerçekleştirilen saflaştırma sonucu elde edilen numunenin TGA analizine göre oksidasyon hızınının 8,50 %/dk olduğu belirlenmiş ve maksimum pik sıcaklığı ise 571.1 °C olarak bulunmuştur.
- 27) %30'luk H₂O₂ ile 60°C'de 1,5 saat süre ile gerçekleştirilen ultrasonik karıştırma sonucu saflaştırma verimi % 37.49, 75°C'de ve 8 saat sürede ise %29 olarak bulunmuştur.
- 28) 60 ve 75°C sıcaklıkta H₂O₂ ile işlem görmüş numunelerin TGA analizine göre, 75°C'de işlem görmüş numunenin oksidasyon hızınının daha düşük olduğu, maksimum pik sıcaklığının ise daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- 29) %30 H₂O₂: 3 M HCl ile 60 ve 75°C'de 4 ve 8 saat sürelerde gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinde, 60°C' de 4 saat sürede elde edilen verim %91.5, 75°C'de 4 ve 8 saat sürelerde ise sırasıyla % 93.77 ve %96.03 olarak tespit edilmiştir.
- 30) Metal ve amorf karbon safsızlıklarının birlikte uzaklaştırıldığı H₂O₂:HCl karışımı ile gerçekleştirilen saflaştırma yöntemi, demirin katalitik etkisi ile daha düşük sıcaklıklarda (60°C, 75°C) gerçekleşebildiği için uygulamalarda kullanımı uygun bir yöntemdir.
- 31) %30 H₂O₂: 3M H₂SO₄ ile 75°C'de ve 8 saat sürede gerçekleştirilen saflaştırma sonucunda verim % 94.67 olarak bulunmuştur.
- 32) 350, 375 ve 400°C sıcaklıklarda ve farklı sürelerde (20, 30, 40, 60, 120, 180, 240, 300 dk ve 7, 10 ve 14 sa) gerçekleştirilen gaz faz oksidasyon işlemlerinde, TDNT'lerin de okside olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Saito, R. ve diğ.** (1998) Physical Properties Of Carbon Nanotubes, ImperialCollege Press, London.
- [2] **Andrews R.** (2001) Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.; 26(3): 145-249
- [3] **Bhushan B.** (2004) Springer Handbook of Nanotechnology, Springer, Newyork, 1222 pp.
- [4] **Dresselhaus M.S. ve diğ.** (1996) Science of Fullerenes and Nanotubes, Academic Press, Boston, 965 pp.
- [5] **Iijima S.** (1991) Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, Vol.354, pp.6348-6356.
- [6] **Oral A,** Taramalı Uç Mikroskobu: Atomlarda Magnetik Girdaplara Görüntüleme, Bilim Teknik, 2005
- [7] **Saito R. ve diğ.** (2003) Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Pres.
- [8] **Baskaran D. ve diğ.** (2005) Polymer 46, 5050.
- [9] **Kuznetsova A. ve diğ.** (2001) Oxygen containing functioanal groups on single wall carbon nanotubes, Journal of the American Chemical Society 123, 10699-10704
- [10] **Yurovskaya M.A.** (1996) The Methods of Preparation of Fullerene C60 Organic Derivatives, Soros Educational Journals 6, 26-30.
- [11] **Dresselhaus M.S. ve diğ.** (2004) Unusual Properties And Structure of Carbon Nanotubes, Annu. Rev. Mater. Res. 34:247-78
- [12] **Ajayan P.M. ve diğ.** (1999) Carbon nanotubes: From macromolecules to nanotechnology, PNAS December 7, vol. 96 no. 25 14199-14200
- [13] **Charlier J.C. ve diğ.** (2007) Electronic and transport properties of nanotubes, Reviews Of Modern Physics, Volume 79, April-June
- [14] **Maultzsch J.** (2004) Vibrational properties of carbon nanotubes and graphite, Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften, Technischen Universität Berlin, Germany, Doctor of Philosophy Thesis
- [15] **Terrones M.** (2003) Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes, Annu. Rev. Mater. Res. 33:419-501

- [16] **William D. ve diğ.** (2003) *Materials Science and Engineering*, ISBN 0-471-13576-31, 6th, ed.
- [17] **Colomer J.F. ve diğ.** (2002) Electron diffraction and microscopy of single-wall carbon nanotube bundles produced by different methods, *Eur. Phys. J. B* 27, 111-118.
- [18] **Eklund P.C. ve diğ.** (2002) LargeScale Production of SingleWalled Carbon Nanotubes Using Ultrafast Pulses from a Free Electron Laser, *Nano Lett.*, Vol. 2, No: 6
- [19] **Qin L.C. ve diğ.** (2000) The smallest carbon nanotube, *Nature*, Vol 408, 2 November.
- [20] **Kim T.H. ve diğ.** (2002) *Rapid Commun.*, 23, No.3,29
- [21] **Chen P. ve diğ.** (2000) Carbon Nanotubes: A Future Material of Life, *Life*, 49: 105-108, IUBMB
- [22] **Sun X. ve diğ.** (1996) Stacking characteristics of graphene shells in carbon nanotubes, *Physical Review B*, Volume 54, Number 18, 1 November.
- [23] **Kuchibhatla S.V. ve diğ.** (2007) One dimensional nanostructured materials, *Progress in Materials Science* 52 699-913
- [24] **Kiselev N.A. ve Zakharov D.N.** (2001), *Electron Microscopy of Carbon Nanotubes*, *Crystallography Reports*, Vol. 46, No. 4, pp. 577-585.
- [25] **MikiYoshida M. ve diğ.** (2004) Atomic Resolution of MultiWalled Carbon Nanotubes, *Microsc Microanal* 10 (Suppl 2).
- [26] **Chae H.G. ve Kumar S.** (2006) Rigid-Rod Polymeric Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 791-802.
- [27] **Sinnot S.B. ve Andrews R.** (2001) Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*; 26(3): 145-249
- [28] **Salvetat, J.P. ve diğ.** (1999) Mechanical properties of carbon nanotubes, *Applied Physics A Material Science&Processing*, Springer-Verlag NewYork.
- [29] **Popov V.N.** (2004) Carbon nanotubes: properties and application, *Materials Science and Engineering*, R 43 61-102.
- [30] **Mamalis A.G. ve diğ.** (2004) Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes, *Precision Engineering*, 28 16–30
- [31] **Vodenitcharova T. ve Zhang L.C.** (2003) Effective wall thickness of a single-walled carbon nanotube, *Physical Review B* 68, 165401
- [32] **Liew K.M. ve diğ.** (2005) Buckling properties of carbon nanotube bundles, *Applied Physics Letters* 87, 041901.
- [33] **Hone, J.** (2004) Carbon nanotubes: Thermal properties. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, DOI: 10.1081/E-ENN 120009128. Columbia University, NewYork..
- [34] **Berber S. ve diğ.** (2000) Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physics Rev. Letter*, 84, 4613-4616.

- [35] **Hone J. ve diğ.** (1999) *Synthetic metals*, 103, 2498.
- [36] **Cao A. ve diğ.** (2001) X ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 344,13- 17.
- [37] **Kim P. ve diğ.** (2001) Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physics Rev. Letter.* 872I, art. No. 215502.
- [38] **Li J. ve diğ.** (2007) Chemical Anisotropies of Carbon Nanotubes and Fullerenes Caused by the Curvature Directivity, *Chem. Eur. J.*, 13, 6430-6436.
- [39] **Hayashi T ve diğ.** (2007) Mechanical Properties of Carbon Nanomaterials, *ChemPhysChem*, 8, 999-1004
- [40] **Banerjee S. ve diğ.** (2005) Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Adv. Mater.*, 17, No. 1.
- [41] **M. Regi** (2007) Synthesis, characterization and application of carbon nanotubes: the case of aerospace engineering, *Carbon Nanotubes and Nanocomposites*, 6,103
- [42] **Yasin T.** (1998) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1935, 10, 306.
- [43] **Daenen M. ve diğ.** (2003) *The Wondrous World of Carbon Nanotubes: A Review of Current Carbon Nanotube Technologies*, Eindhoven University of Technology, 93 pp.
- [44] **Corrias M. ve diğ.** (2003) “Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process”, *Chemical Engineering Science*, Vol 58, 4475-5582
- [45] **S. Iijima**, (1991) *Nature*, 354, 56.
- [46] **C.H. Kiang, W.A. Goddard, R. Beyers, and D.S. Bethune**, (1995) *Carbon*, 33, 903.
- [47] **Takikama, H., Kusano, O., Sakakibara, T.** (1999) “Graphite cathode spot produces carbon nanotubes in arc discharge”, *Appl. Phys.* **32** 2433–2437
- [48] **Zeng, H., Zhu, L., Hao, G., Sheng R.** (1998) ‘Synthesis of various forms of carbon nanotubes by ac arc discharge’, *Carbon* **36** 259–261
- [49] **Takikama, H., Ikeda, M., Hirahara, K., Hibi, Y., Tao, Y., Ruiz jr., P. A., Sakakibara, T., Itoh, S., Iijima S.** (2002) ‘Fabrication of single walled carbon nanotubes and nanohorns by means of a torch arc in open air’, *Physica B* **323** 277–279
- [50] **Bae, J. C., Yoon, Y. J., Lee, S., Baik, H. K.** (2002) ‘Field emission of carbon nanotubes deposited by electrophoresis’, *Physica B* **323** 168–170
- [51] **Zhen-Hua, L., Miao, W., Xin-Qing, W., Hai-Bin, Z., Huan-Ming, L., Ando Y.** (2002) ‘Synthesis of large single walled carbon nanotubes by arc discharge’, *Chin. Phys. Lett.* **19** 91–93
- [52] **Tang, D. S., Xie, S. S., Chang, B. H., Sun, L. F., Liu, Z. Q., Zou, X. P., Li, Y. B., Ci, L. J., Liu, W., Zhou, W. Y., Wang, G.** (2002) ‘Effect of acetylene in buffer gas on the microstructures of carbon nanotubes in arc discharge’, *Nanotechnology* **13** L1–L4

- [53] **Takikama, H., Tao, Y., Miyano, R., Sakakibara, T., Ando, Y., Zhao, X., Hirahara, K., Iijima, S.** (2001) 'Carbon nanotubes on electrodes in short-time heteroelectrode arc', *Mater. Sci. Eng. C* **16** 11–16
- [54] **Dong-Sheng, T., Wei-Ya, Z., Li-Jie, C., Xiao-Qin, Y., Hua-Jun, Y., Zhen-Ping, Z., Ying-Xin, L., Dong-Fang, L., Wei L.** (2002) 'Morphologies and microstructures of carbon nanotubes prepared by self-sustained arc discharging', *Chin. Phys.* **11**(5) 496–501
- [55] **Lange, H., Sioda, M., Huczko, A., Zhu, Y. Q., Kroto, H. W., Walton, D. R. M.** (2003) 'Nanocarbon production by arc discharge in water', *Carbon* **41** 1617–1623
- [56] **Zhang, H., Xue, X., Wang, D., He, Y., Peng S.** (1999) 'The effect of different kinds of inert gases and their pressures on the preparation of carbon nanotubes by carbon arc method', *Mater. Chem. Phys.* **58** 1–5
- [57] **Li, Y., Xie, S., Zhou, W., Tang, D., Liu, Z., Zou, X., Wang, G.** (2001) 'Small diameter carbon nanotubes synthesized in an arc discharge', *Carbon* **39** 1421–1446
- [58] **Lee, S. J., Baik, H. K., Yoo, J., Han, J. H.** (2002) 'Large scale synthesis of carbon nanotubes by plasma rotating arc discharge technique', *Diamond Related Mater.* **11** 914–917
- [59] **Huang, H., Kajiura, H., Murakami, Y., Ata, M.** (2003) 'Metal sulphide catalyzed growth of carbon nanofibers and nanotubes', *Carbon* **41** 579–625
- [60] **Takikama, H., Kusano, O., Sakakibara, T.** (1999) 'Graphite cathode spot produces carbon nanotubes in arc discharge', *Appl. Phys.* **32** 2433–2437
- [61] **Guo, T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., and Smalley R.E.,** (1995) *Chem. Phys. Lett.* 243, 49.
- [62] **Maser, W. K., Munoz, E., Benito, A. M., Martinez, M. T., de la Fuente, G. F., Maniette, Y., Anglaret, E., Sauvajol, J. L.** (1998) 'Production of high density single walled nanotube material by a simple laser ablation method', *Chem. Phys. Lett.* **292** 587–593
- [63] **Yudasaka, M., Yamada, R., Sensui, N., Wilkins, T., Ichihashi, T., Iijima, S.** (1999) 'Mechanism of the effect of nico, Ni and Co catalysts on the yeld of single wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd:Yag laser ablation', *J. Phys. Chem. B* **103** 6224–6229
- [64] **Yudasaka, M., Sensui, N., Takizawa, M., Bandow, S., Ichihashi, T., Iijima, S.** (1999) 'Formation of single wall carbon nanotubes catalyzed by Ni separation from Y in laser ablation or in arc discharge using a C target containing a NiY catalyst', *Chem. Phys. Lett.* **312** 155–160
- [65] **Zhang, M., Yudasaka, M., Iijima, S.** (2001) 'Single wall carbon nanotubes: a high yield of tubes through laser ablation of a crude-tube target', *Chem. Phys. Lett.* **336** 196–200

- [66] **Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E.** (1995) ‘Catalytic growth of single walled nanotubes by laser ablation’, *Chem. Phys. Lett.* **243** 49–54
- [67] **Zhang, H., Ding, Y., Wu, C., Chen, Y., Zhu, Y., He, Y., Zhong, S.** (2003) ‘The effect of laser power on the formation of carbon nanotubes prepared in CO₂ continuous wave laser ablation at room temperature’, *Physica B* **325** 224–229
- [68] **Burakov, V. S., Bokhonov, A. F., Nerdel’ko, M. I., Savastenko, N. A., Tarasenko, N. V.** Optical Emission Characteristics of Carbon Plasma Produced by Single and Double Pulse Laser Ablation, Institute of Molecular and Atomic Physics National Academy of Science of Belarus
- [69] **Yudasaka, M., Komatsu, T., Ichihashi, T., Iijima, S.** (1997) ‘Single wall carbon nanotube formation by laser ablation using double -targets of carbon and metal’, *Chem. Phys. Lett.* **278** 102–106
- [70] **Arepalli, S., Nikolaev, P., Holmes, W., Scott, C. D.** (1999) ‘Diagnostic of laser-produced plume under carbon nanotube growth conditions’, *Appl. Phys. A* **69** 1–9
- [71] **Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P., Smalley, R. E.** (2001) ‘Growth mechanisms for single wall carbon nanotubes in a laser ablation process’, *Appl. Phys. A* **72** 573–580
- [72] **Ren Z. F. ve diğ.** (1998) *Provencio Science*, 282, 1105.
- [73] **Ando Y. ve diğ.** (2004) *Growing carbon nanotubes, Materials Today*, October, pp.22-29
- [74] **Kingston C.T. ve Simard B.** (2003) *Fabrication of Carbon Nanotubes, Analytical Letters*, Vol. 36, No. 15, pp. 3119-3145.
- [75] **Marsh H., Reinoso (Ed) F. R.,** (2000) *Science of Carbon Materials, Publicaciones Universidad de Alicante, İspanya*
- [76] **Li Y. L., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Geng J., Johnson B., Windle A. H.** (2004) *Chem. Phys. Lett.* 384, , 98.
- [77] **Nerushev O. A., Morjan R. E., Ostrovskii D. I., Sveningsson M., Jonsson M., Rohmund F., Campbell E. E. B.** (2002) *Physica B* 323, , 51
- [78] **See C.H., Haris A.T.**(2007), *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 997-1012
- [79] **Wang Y., Wei F., Luo G., Yu H., Gu G.** (2002), *Chem. Phys. Lett.* 364, 568
- [80] **Qian W., Wei F., Wang Z., Liu T., Yu H., Luo G., Xiang L.**(2003), *AICHe J.* 49, 619.
- [81] **Liu B. C., Gao L. Z., Liang Q., Tang S. H., Qu M. Z., Yu Z. L.** (2001), *Catal. Lett.* 71, 225
- [82] **Mauron P., Emmenegger C., Sudan P., Wenger P., Rentsch S., Zuttel A.** (2003) *Diamond Relat. Mater.* 12, , 780.
- [83] **Lee C.J. ve diğ.** (2002) *Chemical Physics Letters*, 359, (1,2).

- [84] **Zhang D. ve Chuan L.** (2003) *Carbon Nanotubes*, May 12.
- [85] **Marchetti, M., Frezza, F., Regi, M., Mazza, F., Carnà, E.** ‘Development and characterization of nanostructured frequency selective surfaces (FSS)’, *Proceeding 46th IACAS – Israel Annual Conference on Aerospace Structures*, 1–2 March 2006
- [86] **Li J.** (2005) *Carbon Nanotubes: Chemical and Physical Sensors*, 9, 213 pp
- [87] **Daenen M., de Fouw R.D., Hamers B., Janssen P.G.A., Schouteden K., and Veld M.A.J.**, 2003, *The Wondrous World of Carbon Nanotubes. A Review of Current Carbon Nanotube Technologies*. Eindhoven University of Technology, p. 93.
- [88] http://www.bnl.gov/bnlweb/pubaf/pr/PR_display.asp?prID=05-78
- [89] **Poirier E., Chanhine R., Be´nard P., Cossement D., Lafi L., Me´lancon E., Bose T.K., De´silets S.** (2004), *Appl. Phys. A* 78, 961.
- [90] **Pradhan B.K., . Harutyunyan A.R, Stojkovic D., Grossman J.C., Zhang P., Cole Crespi M.W., V., Goto H., Fujiwara J., Eklund P.C.** (2002) *J. Mater. Res.* 17, ,2209.
- [91] **Cenger Y.**(2006)*Nanoteknoloji ve Karbon Nano Yapılar*, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bitirme Tezi,
- [92] **Mat M.D.** (2002) *Hidrojen Depolama Teknolojileri*, 1. Ulusal Hidrojen Enerji Konferansı, Ankara,.
- [93] **Bae D., Bok J., Choi Y.C., Choi Y.G., Frauenheim T., Kim N., Lee S., Lee Y., Nahm K., Park K., Park Y., Yu S.** (2000) *Synthetic Metals* 113, 209-216.
- [94] **Zeches R.** (2002) “Carbon Nanofibers as a Hydrogen Storage Medium for Fuel Cell Applications in the Transportation Sector”,
- [95] **R. Zacharia, K. Y. Kim, A.K.M. F. Kibria, K. S. Nahm;** *Chemical Physics Letters* 412,(2005) 369–375
- [96] **Daenen M., de Fouw R.D., Hamers B., Janssen P.G.A., Schouteden K., Veld M.A.J.**(2003) ‘The Wondrous World of Carbon Nanotubes- A Review of Current Carbon Nanotube Technologies’, Eindhoven University of Technology,
- [97] **Banerjee S., Murad S., Puri I. K.** (2006), *Proceedings of the IEEE* 94, 1806
- [98] **Cabria I., Lo´pez M. J., Alonso J. A.** (2006), *Comput. Mater. Sci.* 35, 238–242.
- [99] **Blackman J. M.** (2005), *High Pressure Hydrogen Storage on Carbon Materials for Mobile Applications*, University of Nottingham Doktora Tezi,
- [100] **Li J., Furuta T., Goto H., Ohashi T., Fujiwara Y. ve Yip S.** (2003), *J. Chem. Phys.* 119, 2376–2385
- [101] **Yoo E., Gao L., Komatsu T., Yagai N., Arai K., Yamazaki T., Matsuishi K., Matsumoto T., Nakamura J.** (2004) *J. Phys. Chem. B* 108, , 18903

- [102] **Mu S. C., Tang H. L., Qian S. H., Pan M. and Yuan R. Z.** (2006), *Carbon* 44, 762
- [103] **Mu S. C., Tang H.L., Qian S.H.** (2004), *Trans Nonferrous Met Soc China* 14, 996–9
- [104] **Anson A., Lafuente E., Urriolabeitia E., Navarro R., Benito A. M., Maser W. K., Martinez M. T.** (2006), *J. Phys. Chem. B* 110, 6643
- [105] **Hirscher M., Becher M., Haluska M., Weglikowska U. D., Quintel A., Duesberg G.S., Choi Y.M., Downes P., Hulman M., Roth S., Stepanek I., Bernier P.** (2001) *Appl. Phys. A* 72, , 129–132
- [106] **Sankaran M., Viswanathan B.** (2007), *Carbon* 45, 1628–1635
- [107] **Sankaran M., Viswanathan B., Srinivasamurthy S.** (2006), *Bulletin of the Catalysis Society of India* 5, 56-60
- [108] **Dresslhaus, M. S., Dresslhaus, G.,** (2001) *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure Properties and Application*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York,
- [109] **Guozhong, C.** (2004) *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press
- [110] **Mao Z. Sinnott ve S.B.,** (2000) *J. Phys. Chem. B*, 104, 4618
- [111] **Mao Z. ve Sinnott S.B.,** (2001) *J. Phys. Chem. B*, 105, 6916
- [112] **Mao Z. ve Sinnott S.B.,** (2002) *Phys. Rev. Lett.*, 89, 278301
- [113] **Sun L. ve Crooks R.M.,** (2000) *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12340
- [114] **Miller S.A. ve arkadaşları,** (2001) *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12335
- [115] **Skoulidas A.I. ve arkadaşları,** (2002) *Phys. Rev. Lett.*, 89, 185901
- [116] **Chang HP., Bard AJ.** (1991) Scanning tunneling microscopy studies of carbon oxygen reactions on highly oriented pyrolytic-graphite. *J Am Chem Soc*;113(15):5588–96.
- [117] **Colbert DT, Zhang J, McClure SM, Nikolaev P, Chen Z, Hafner JH, et al.** (1994), Growth and sintering of fullerene nanotubes. *Science*;266(5188):1218–22.
- [118] **Ajayan PM, Ebbesen TW, Ichihashi T, Iijima S, Tanigaki K, Hiura H.** (1993), Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*;362(6420):522–5.
- [119] **Ebbesen TW, Ajayan PM, Hiura H, Tanigaki K.** (1994), Purification of nanotubes. *Nature*;367(6463):519–9.
- [120] **Park YS, Choi YC, Kim KS, Chung DC, Bae DJ, An KH, et al.** (2001) High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing, *Carbon*; 39(5):655–61.
- [121] **Chen YJ, Green MLH, Griffin JL, Hammer J, Lago RM, Tsang SC.** (1996), Purification and opening of carbon nanotubes via bromination. *Adv Mater*;8(12):1012–5.

- [122] **Hou PX, Bai S, Yang QH, Liu C, Cheng HM.** (2002), Multi-step purification of carbon nanotubes, *Carbon*;40(1):81–5.
- [123] **Ikazaki F, Ohshima S, Uchida K, Kuriki Y, Hayakawa H, Yumura M, et al.** (1994), Chemical purification of carbon nanotubes by use of graphite-intercalation compounds, *Carbon*;32(8):1539–42.
- [124] **Harutyunyan AR, Pradhan BK, Chang JP, Chen GG, Eklund PC.** (2002), Purification of single-wall carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles. *J Phys Chem B*;106(34):8671–5.
- [125] **Zimmerman JL, Bradley RK, Huffman CB, Hauge RH, Margrave JL.** (2000), Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes. *Chem Mater*;12(5):1361–6.
- [126] **Chiang IW, Brinson BE, Smalley RE, Margrave JL, Hauge RH.** (2001), Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes. *J Phys Chem B*;105(6):1157–61.
- [127] **Chiang IW, Brinson BE, Huang AY, Willis PA, Bronikowski MJ, Margrave JL, et al.** (2001), 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.
- [128] **Sen R, Rickard SM, Itkis ME, Haddon RC.** (2003), Controlled purification of single-walled carbon nanotube films by use of selective oxidation and near-IR spectroscopy. *Chem Mater*;15(22):4273–9.
- [129] **Xu YQ, Peng HQ, Hauge RH, Smalley RE.** (2005), Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett*;5(1):163–8.
- [130] **Jeong T, Kim WY, Haha YB.** (2001), A new purification method of single-wall carbon nanotubes using H₂S and O₂ mixture gas. *Chem Phys Lett*; 344(1–2):18–22.
- [131] **Tobias G, Shao LD, Salzmann CG, Huh Y, Green MLH.** (2006), Purification and opening of carbon nanotubes using steam. *J Phys Chem B*;110(45):22318–22.
- [132] **Dujardin E, Ebbesen TW, Krishnan A, Treacy MMJ.** (1998), Purification of single-shell nanotubes. *Adv Mater*;10(8):611–3.
- [133] **Rinzler AG, Liu J, Dai H, Nikolaev P, Huffman CB, Rodriguez-Macias F, et al.** (1998), Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. *Appl Phys A*;67(1):29–37.
- [134] **Hu H, Zhao B, Itkis ME, Haddon RC.** (2003), Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B*;107(50):13838–42.
- [135] **Wang YH, Shan HW, Hauge RH, Pasquali M, Smalley RE.** (2007), A highly selective, one-pot purification method for singlewalled carbon nanotubes. *J Phys Chem B*;111(6):1249–52.

- [136] **Colomer JF, Piedigrosso P, Fonseca A, Nagy JB.** (1999), Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis. *Synthetic Met*;103(1–3):2482–3.
- [137] **Zhang J, Zou HL, Qing Q, Yang YL, Li QW, Liu ZF, et al.** (2003), Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B*;107(16):3712–8.
- [138] **Fang HT, Liu CG, Liu C, Li F, Liu M, Cheng HM.** (2004), Purification of single-wall carbon nanotubes by electrochemical oxidation. *Chem Mater*;16(26):5744–50.
- [139] **Ye XR, Chen LH, Wang C, Aubuchon JF, Chen IC, Gapin AI, et al.** (2006) Electrochemical modification of vertically aligned carbon nanotube arrays. *J Phys Chem B*;110(26):12938–42.
- [140] **Bonard JM, Stora T, Salvetat JP, Maier F, Stockli T, Duschl C, et al.** (1997), Purification and size-selection of carbon nanotubes. *Adv Mater*;9(10):827–31.
- [141] **Bandow S, Rao AM, Williams KA, Thess A, Smalley RE, Eklund PC.** (1997), Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration. *J Phys Chem B*;101(44):8839–42
- [142] **Coleman JN, Dalton AB, Curran S, Rubio A, Davey AP, Drury A, et al.** (2000), Phase separation of carbon nanotubes and turbostratic graphite using a functional organic polymer. *Adv Mater*;12(3):213–6.
- [143] **Murphy R, Coleman JN, Cadek M, McCarthy B, Bent M, Drury A, et al.** (2002), High-yield, nondestructive purification and quantification method for multiwalled carbon nanotubes. *J Phys Chem B*;106(12):3087–91.
- [144] **Jeynes JCG, Mendoza E, Chow DCS, Watts PC, McFadden J, Silva SRP.** (2006), Generation of chemically unmodified pure singlewalled carbon nanotubes by solubilizing with RNA and treatment with ribonuclease A. *Adv Mater*;18(12):1598–602.
- [145] **Sanchez-Pomales G, Santiago-Rodriguez L, Rivera-Velez NE, Cabrera CR.** (2007), Characterization of the DNA-assisted purification of single-walled carbon nanotubes. *Phys Status Solidi A*;204(6):1791–6.
- [146] **Klumpp C, Kostarelos K, Prato M, Bianco A.** (2006), Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics. *BBA-Biomembranes*;1758(3):404–12.
- [147] **Lambert JM, Ajayan PM, Bernier P, Planeix JM.** (1994), Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes. *Chem Phys Lett*;226(3–4):364–71.
- [148] **Andrews R, Jacques D, Qian D, Dickey EC.** (2001), Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures. *Carbon*;39(11):1681–7.
- [149] **Huang W, Wang Y, Luo GH, Wei F.** (2003), 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. *Carbon*;41(13):2585–90.

- [150] **Wang Y, Wu J, Wei F. A** (2003), treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio. *Carbon*;41(15):2939–48.
- [151] **Kim YA, Muramatsu H, Hayashi T, Endo M, Terrones M, Dresselhaus MS.** (2004), Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment. *Chem Phys Lett*;398(1–3):87–92.
- [152] **Yudasaka M, Kataura H, Ichihashi T.** (2001), Diameter enlargement of HiPco single-wall carbon nanotubes by heat treatment. *Nano Lett*;1(9):487–9.
- [153] **Yudasaka M, Ichihashi T, Kasuya D, Kataura H, Iijima S.** (2003), Structure changes of single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns caused by heat treatment. *Carbon*;41(6):1273–80.
- [154] **Koshio A, Yudasaka M, Iijima S.** (2007), Disappearance of inner tubes and generation of double-wall carbon nanotubes from highly dense multiwall carbon nanotubes by heat treatment. *J Phys Chem C*;111(1):10–2.
- [155] **Hou PX, Bai S, Yang QH, Liu C, Cheng HM.** (2002), Multi-step purification of carbon nanotubes. *Carbon*;40(1):81–5.
- [156] **Tohji K, Takahashi H, Shinoda Y, Shimizu N, Jeyadevan B, Matsuoka I, et al.** (1997), Purification procedure for single-walled nanotubes. *J Phys Chem B*;101(11):1974–8.
- [157] **Tohji K, Goto T, Takahashi H, Shinoda Y, Shimizu N, Jeyadevan B, et al.** (1996), Purifying single-walled nanotubes. *Nature*;383(6602):679–9.
- [158] **Sato Y, Ogawa T, Motomiya K, Shinoda K, Jeyadevan B, Tohji K, et al.** (2001), Purification of MWCNTs combining wet grinding, hydrothermal treatment, and oxidation. *J Phys Chem B*;105(17):3387–92.
- [159] **Hou PX, Liu C, Tong Y, Xu ST, Liu M, Cheng HM.** (2001), Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc discharge method. *J Mater Res*;16(9):2526–9.
- [160] **Li F, Cheng HM, Xing YT, Tan PH, Su G.** (2000), Purification of singlewalled carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of hydrocarbons. *Carbon*;38(14):2041–5.
- [161] **Montoro LA, Rosolen JM.** (2006), A multi-step treatment to effective purification of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*;44(15):3293–301.
- [162] **Chattopadhyay D, Galeska I, Papadimitrakopoulos F.** (2002), Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes. *Carbon*; 40(7):985–8.
- [163] **Wang Y, Gao L, Sun J, Liu YQ, Zheng S, Kajiura H.** (2006), An integrated route for purification, cutting and dispersion of single-walled carbon nanotubes. *Chem Phys Lett*;432(1–3):205–8.

- [164] **Liu YQ, Gao L, Sun J, Zheng S, Jiang LQ, Wang Y.** (2007), A multi-step strategy for cutting and purification of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*;45(10):1972–8.
- [165] **Bandow S, Asaka S, Zhao X, Ando Y.** (1998), Purification and magnetic properties of carbon nanotubes. *Appl Phys A*; 67(1):23–7.
- [166] **Kim Y, Luzzi DE.** (2005), Purification of pulsed laser synthesized single wall carbon nanotubes by magnetic filtration. *J Phys Chem B*; 109(35):16636–43.
- [167] **Saito Y.** (1995), Nanoparticles and filled nanocapsules. *Carbon*;33(7):979–88.
- [168] **Takahashi H, Goto T, Akiyama K, Jeyadevan B, Tohji K, Matsuoka I.** (1996), A novel extraction method for fullerenes over C- 90 in large quantities using hydrothermal treatment. *Mater Sci Eng A*; 217:42–5.
- [169] **Hou PX, Bai S, Yang QH, Liu C, Cheng HM.** (2002), Multi-step purification of carbon nanotubes. *Carbon*; 40(1):81–5.
- [170] **Zhang H, Sun CH, Li F, Li HX, Cheng HM.** (2006), Purification of multiwalled carbon nanotubes by annealing and extraction based on the difference in van der waals potential. *J Phys Chem B*;110(19):9477–81.
- [171] **Karr, C. Jr.,** (1978), Analytical methods for coal and coal products, Vol.2, Academic press, London.
- [172] **W.E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D.E. Resasco,** (2001), *Carbon* 39, 547
- [173] **Yu L. T. ve diğ.** (1965), *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 260, 5026.
- [174] **Ando Y. ve diğ.** (2004), Growing carbon nanotubes, *Materials Today*, October, pp.22-29
- [175] **Yudasaka M. ve diğ.** (1997), Behavior of Ni in Carbon Nanotube Nucleation, *Applied Physics Letters*, Vol.70(14) pp.1817-1818.
- [176] **Zhang D. ve Chuan L.** (2003), *Carbon Nanotubes* , May 12.
- [177] **Kuznetsova A. ve diğ.** (2001), Oxygen containing functional groups on single wall carbon nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* 123,10699-10704
- [178] **Zhao X. ve diğ.** (2002), Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* 361 69-174.
- [179] **Martinez M T, Callejas M A, Benito A M, Cochet M, Seeger T, Anson A, Schreiber J, Gordon C, Marhic C, Chauvet O and Maser W K,** (2003) Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments, *Nanotechnology* 14 691
- [180] **Li Y., Zhang X., Luo J., Huang W., Cheng J., Luo Z., Li T., Liu F., Xu G., Ke X., Li L. and Geise J H.,** (2004), Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments, *Nanotechnology* 15 (2004) 1645–1649

- [181] **Chen C.M., Chen M., Peng Y.W., Lin C.H., Chang L.W., Chen C.F.,** (2005), Microwave digestion and acidic treatment procedures for the purification of multi-walled carbon nanotubes, *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 798– 803
- [182] **Ko C.J., Lee C.Y., Ko F.H., Chen H.L., Chu T.C.,** (2004), Highly efficient microwave-assisted purification of multiwalled carbon nanotubes, *Microelectronic Engineering* 73–74 (2004) 570–577
- [183] **Feng Y., Zhang H., Hou Y., Patrick McNicholas T., Yuan D., Yang S., Ding L., Feng W., and Liu J.,** (2008), Room Temperature Purification of Few-Walled Carbon Nanotubes with High Yield, *ACS Nano*, 2 (8), 1634-1638
- [184] **Gürtekin E., Şekerdag N.,** (2008), Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Proses, *Journal of Engineering Sciences* 3 (2008) 229-236
- [185] **Liao Q., Sun J., Gao L.,** (2009), Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 345 (2009) 95–100

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Neslihan YUCA

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 16.02.1986

Lisans Üniversitesi: Çukurova Üniversitesi



Bildiri Listesi:

- Yuca N., Seçkin C., Örs A., Karatepe N.,2009: Karbon Nanotüp Üretimi Ve Hidrojen Depolamada Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. IV. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi, 15-16 Ekim, 2009 Kocaeli, Türkiye.
- Yuca N., Karatepe N., 2009: Purification Techniques for Carbon Nanotubes. International Conference on Nanomaterials and Nanosystems, 10-13 Ağustos, 2009 İstanbul, Türkiye.
- Yuca N., Karatepe N., Hydrogen Adsorption On Carbon Nanotubes Purified By Different Methods. International Conference on Hydrogen Production (ICH2P-2010), 16-18 Haziran, 2010 İstanbul, Türkiye.
- Karatepe N., Yuca N., Şenkal B.F., Hydrogen Storage In Carbon Based Nano Structures. 5th International Ege Energy Symposium and Exhibition (IEESE-5), 27-30 Haziran, 2010 Denizli, Türkiye.

