

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON NANOTÜPLERİN POLİMERLER İLE
FONKSİYONLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ayşenur ÖRS**

Anabilim Dalı : Enerji Bilim ve Teknoloji

Programı : Enerji Bilim ve Teknoloji

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON NANOTÜPLERİN POLİMERLER İLE
FONKSİYONLAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ayşenur ÖRS
(301061029)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Haziran 2009

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Yrd.Doç. Dr. Sevilay HACİYAKUPOĞLU(İTÜ)
Doç.Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL (İTÜ)

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Tezimin konusunu belirleyip bana yol gösteren, bilgilerinden ve deneyimlerinden her aşamada faydalandığım, değerli hocam Sayın Doç.Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ'a, çalışmalarım sırasında bilgileriyle bana yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen Sayın Prof.Dr. Filiz ŞENKAL'a çok teşekkür ederim.

FT-IR analizlerinde bana yardımcı olan her zaman desteğini hissettiğim Sayın Işık YAVUZ'a; TEM analizlerini gerçekleştirmemde yardımını esirgemeyen GYTE'den Sayın Doç.Dr. Ali ATA ve Ömer Faruk DENİZ'e, RAMAN karakterizasyonu için imkan sağlayan Sayın Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkürlerimi sunarım.

İyi bir öğrenim görmem için imkanlar sağlayan, bana her zaman güvenen ve destek olan babam Halit ÖRS'e, annem Ülkü ÖRS'e ve kardeşim Öznur ÖRS'e, bu zor süreçte her zaman yanımda bulunan ve desteğini esirgemeyen Volkan ÜNSAL'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Haziran 2009

Ayşenur ÖRS
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iv
KISALTMALAR.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
SEMBOL LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xvi
1.GİRİŞ.....	1
2.KARBON NANOTÜPLER.....	3
2.1 Karbon Yapıları.....	3
2.2 Karbon Nanotüpler.....	5
2.2.1 Karbon nanotüplerin kristal yapısı.....	5
2.2.2 Karbon nanotüp türleri.....	8
2.2.2.1 Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDNT).....	8
2.2.2.2 Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDNT).....	9
2.2.3 Karbon Nanotüplerin özellikleri.....	10
2.2.3.1 Karbonnanotüplerin mekanik özellikleri.....	10
2.2.3.2 Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri.....	12
2.2.3.3 Karbon nanotüplerin ısıl özellikleri.....	14
2.2.3.4 Karbon nanotüplerin kimyasal özellikleri ve kolloidal davranışı.....	16
2.2.4 Karbon Nanotüplerin üretim yöntemleri.....	16
2.2.4.1 Ark boşalım (Arc discharge)	18
2.2.4.2 Lazer aşındırma (Laser ablation).....	20
2.2.4.3 Kimyasal buhar birikimi (CVD)	21
2.2.4.4 Buhar faz üretimi.....	23
2.2.5 Karbon Nanotüplerin saflaştırılması	24
2.2.5.1 Oksidasyon ile saflaştırma.....	24
2.2.5.2 Asitle saflaştırma.....	24
2.2.5.3 Isıl işlem ile saflaştırma.....	25
2.2.5.4 Ultrasonik yöntem ile saflaştırma.....	25
2.2.5.5 Manyetik saflaştırma.....	25
2.2.5.6 Mikro Filtrasyon ile saflaştırma.....	26
2.2.5.7 Kesme ile saflaştırma.....	26
2.2.5.8 Fonksiyonlaştırma ile saflaştırma.....	26
2.2.5.9 Kromotografi ile saflaştırma.....	27
2.2.6 Karbon nanotüplerin uygulama alanları.....	27
3. KARBON NANOTÜPLERİN FONKSİYONLAŞTIRILMASI.....	29
3.1 Karbon Nanotüplerin Fonksiyonlaştırılması.....	29
3.1.1 Ekzohedral fonksiyonlaştırma.....	30

3.1.2 Hata fonksiyonlaştırılması.....	35
3.1.3 Kovalent yanduvur fonksiyonlaştırılması	36
3.1.4 Kovalent olmayan ekzohedral fonksiyonlaştırma.....	37
3.1.5 Kovalent olmayan endohedral fonksiyonlaştırma.....	37
3.2 Fonksiyonlaştırma Konusunda Yapılan Çalışmalar.....	38
4. KARBON NANOTÜP POLİMER KOMPOZİTLER.....	41
4.1 Polimerler.....	41
4.1.1 Polianilin (Pani).....	41
4.2 Kompozitler.....	43
4.2.1 Karbon nanotüp-polimer kompozitler.....	44
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
5.1 Karbon Nanotüp Üretimi.....	49
5.1.1 Karbon nanotüp saflaştırılması.....	50
5.1.2 Karbon nanotüp karakterizasyonu.....	50
5.1.2.1 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	50
5.1.2.2 Raman spektroskopisi.....	51
5.1.2.3 Termogavimetric analiz (TGA).....	51
5.2 Karbon Nanotüp-Polianilin Kompozitleri.....	52
5.2.1 ÇDKNT-polianilin polimer kompozit.....	52
5.2.2 Karbon nanotüp polianilin-H ₃ BO ₃ kompozitleri üretimi.....	52
5.2.2.1 Polianilin-H ₃ BO ₃ polimer üretimi.....	52
5.2.2.2 KNT/ polianilin-H ₃ BO ₃ polimer kompozitleri üretimi.....	53
5.2.3 Karbon nanotüp polianilin-BF ₃ kompozitleri üretimi.....	53
5.2.3.1 Polianilin-bor triflorür (BF ₃)tuzu üretimi.....	53
5.2.3.2 Polianilin-BF ₃ polimer üretimi.....	54
5.2.3.3 KNT/ polianilin-BF ₃ polimer kompozitleri üretimi.....	54
5.2.4 KNT-Polianilin Kompozitlerinin Karakterizasyonu.....	54
5.2.4.1 Taramalı diferansiyel kalorimetre (DSC).....	55
5.2.4.2 Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR).....	55
5.2.4.3 Termogravimetric analiz (TGA).....	55
5.2.4.4 Elektriksel iletkenlik ölçümü.....	55
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	57
6.1 Karbon Nanotüp Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	57
6.1.1 TEM sonuçlarının değerlendirilmesi.....	57
6.1.2 Raman spektrumlarının değerlendirilmesi.....	59
6.1.3 TGA sonuçlarının değerlendirilmesi	63
6.2 Karbon nanotüp-polianilin polimer kompozit sonuçlarının değerlendirilmesi.....	66
6.2.1 KNT/ polianilin-H ₃ BO ₃ polimer kompozitleri.....	66
6.2.2 KNT/ polianilin-BF ₃ polimer kompozitleri.....	71
6.2.3 FT-IR sonuçlarının değerlendirilmesi.....	73
7. GENEL SONUÇLAR.....	77
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ.....	89

KISALTMALAR

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
APS	: Amonyum Persulfat
CVD	: Karbon Buhar Birikimi
ÇDNT	: Çok Duvarlı Nanotüp
DMF	: Dimetilformamid
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	: Derivatif Termogavimetri
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotometre
HRTEM	: Yüksek Çözünürlü Geçirimli Elektron Mikroskobu
KNT	: Karbon Nanotüp
LED	: Işık Yayan Diyod
ODA	: Oktadesilamin
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PmPV	: Poli(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene)
PSS	: Polisitrensülfonat
TDNT	: Tek Duvarlı Nanotüp
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogavimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

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 6.1 : Karbon nanotüp tanımlayıcı piklerin oluşma frekans değerleri.....	60
Çizelge 6.2 : KNT'lerin hesaplanmış çap değerleri.....	63
Çizelge 6.3 : Polianilin ve kompozit numunelerin T_i , T_p ve T_g değerleri.....	68
Çizelge 6.4 : Polianilin ve kompozit numunelerin T_i , T_p ve T_g değerleri.....	70
Çizelge 6.5 : ÇDNT ve TDNT-polianilin- H_3BO_3 kompozitlerin elektriksel özellikleri.....	70
Çizelge 6.6 : Polianilin ve kompozit numunelerin T_i , T_p ve T_g değerleri.....	72
Çizelge 6.7 : ÇDNT polianilin- BF_3 kompozitlerin elektriksel özellikleri.....	73

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Karbon yapıları	4
Şekil 2.2 : İki boyutlu grafin 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 özellikler.....	7
Şekil 2.4 : Karbon Nanotüp Yapıları.....	7
Şekil 2.5 : Tek duvarlı karbon nanotüpler.....	9
Şekil 2.6 : Çok duvarlı karbon nanotüp.....	10
Şekil 2.7 : Ark Boşalım düzeneği.....	19
Şekil 2.8 : Lazer Buharlaştırma.....	21
Şekil 2.9 : (a)Sabit yataklı CVD uygulaması, (b)Akışkan yataklı CVD uygulaması.....	23
Şekil 2.10 : Buhar faz üretim tekniği.....	23
Şekil 3.1 : Nanotüpün yan duvarlarında oluşan Stone-Wales hataları.....	30
Şekil 3.2 : TDNT'lerin kimyasal yan duvar fonksiyonlaştırmasına bir örnek.....	31
Şekil 3.3 : Oksidasyonu takiben karboksil grupların esterleme ve amidleme yoluyla kimyasal modifikasyonu.....	32
Şekil 3.4 : Çözücüsüz fonksiyonlaştırmaya örnek.....	32
Şekil 3.5 : Fullerenlere uygulanan Bingel reaksiyonunun şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.6 : TDNT fonksiyonlaşma olasılıklarının şematik gösterimi.....	34
Şekil 3.7 : TDNT'lerde oluşan tipik hatalar.....	35
Şekil 3.8 : Alkil azidoformiat ile TDKNT'lerin yan duvar fonksiyonlaştırılması.....	37
Şekil 4.1 : Leucoemeraldin'in dört oksidasyon basamağı.....	42
Şekil 5.1 : TEM cihazı.....	51
Şekil 5.2 : TG sistemi.....	52
Şekil 5.3 : Polianilin-H ₃ BO ₃ kimyasal yapısı.....	53
Şekil 5.4 : BF ₃ eklenmiş polianilin reaksiyon mekanizması.....	54
Şekil 6.1 : ÇDNT TEM görüntüleri.....	58
Şekil 6.2 : TDNT TEM görüntüleri.....	59
Şekil 6.3 : 500-800 °C sıcaklık aralığında üretilen KNT'lerin Raman Spektrumları.....	61
Şekil 6.4 : 500 ve 800 °C sıcaklıklarda üretilen KNT'lerin Raman Spektrumları.....	62
Şekil 6.5 : KNT numunelerinin TG eğrileri.....	65
Şekil 6.6 : KNT numunelerinin DTG eğrileri.....	65
Şekil 6.7 : ÇDNT-polianilin-H ₃ BO ₃ kompozitlerin TG eğrileri.....	67
Şekil 6.8 : ÇDNT-polianilin-H ₃ BO ₃ kompozitlerin DTG eğrileri.....	67
Şekil 6.9 : TDNT-polianilin-H ₃ BO ₃ kompozitlerin TG eğrileri.....	69
Şekil 6.10 : TDNT-polianilin-H ₃ BO ₃ kompozitlerin TG eğrileri.....	69
Şekil 6.11 : ÇDNT-polianilin-BF ₃ kompozitlerin TG eğrileri.....	71
Şekil 6.12 : ÇDNT-polianilin-BF ₃ kompozitlerin DTG eğrileri.....	71
Şekil 6.13 : ÇDNT Polianilin-H ₃ BO ₃ kompozitlerinin FTIR grafikleri.....	74
Şekil 6.14 : TDNT Polianilin-H ₃ BO ₃ kompozitlerinin FTIR grafikleri.....	75
Şekil 6.15 : ÇDNT Polianilin- BF ₃ kompozitlerinin FTIR grafikleri.....	75

SEMBOL LİSTESİ

\vec{C}_h	: Kiral Vektör
\vec{T}	: Öteleme Vektörü
\vec{R}	: Simetri Vektörü
ψ	: Dönme Açısı
τ	: Öteleme
\vec{a}_1, \vec{a}_2	: Gerçel Birim Vektörleri
d_t	: Karbon Nanotüpün Çapı
L	: Kiral Vektörün Çevresi
N	: Bir Boyutlu Nanotüpün Birim Hücre Başına Altıgen Sayısı
Q	: Birim Alan Basına Birim Zamanda Isı Değişimi
K	: Isısal İletkenlik Katsayısı
dT/dx	: Malzeme Boyunca Sıcaklığın Gradyeni
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_i	: Ağırlık Kaybının Gerçekleştiği İlk Sıcaklık
T_p	: Maksimum Pik Sıcaklığı
S_{ccm}	: Standart cm^3/dk (1 atm)

KARBON NANOTÜPLERİN POLİMERLER İLE FONKSİYONLAŞTIRILMASI

ÖZET

Karbon nanotüpler (KNT) farklı özellikleri nedeniyle nanoteknolojinin en heyecan uyandıran ve en fazla gelecek vaad eden keşfi olarak görülmektedir. C-C kovalent bağlanmaları ve kesintisiz hegzagonal ağ yapıları nedeniyle bilinen en güçlü ve en esnek malzemelerdir. Ayrıca şekillerine ve yapılarına bağlı olarak elektronik özellikleri metalik ya da yarı iletken olabilir. Sahip oldukları bu özellikler nedeniyle elektronik endüstrisinde, çok amaçlı sensörlerin üretiminde, veri depolama aygıtlarında, kondensatörlerde, yassı panel ekranlarda, hidrojen depolamada vb. birçok uygulamada kullanılabilirler.

Çalışmamızda karbon nanotüpler; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MgO}$ katalizörü ile asetilen gazı kullanılarak kimyasal buhar birikimi yöntemine göre $500\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında üretilmişlerdir. Üretim sırasında oluşan safsızlıkların giderilmesi amacıyla, KNT'ler ağırlıkça % 10 HCl çözeltisi ile $75\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 15 saat süre ile muamele edilmişlerdir.

KNT'lerin polimerlerle birlikte nanokompozit bir yapıya dönüştürülmesi ile daha gelişmiş mekanik, elektriksel, termal ve optik özelliklere sahip ürünler elde edilir ve çok daha geniş bir alanda kullanımları söz konusu olur. Bu amaçla tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda; 500 ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de üretilen KNT'ler borik asit ve bor triflorür içeren polianilin ile kompozit yapılara dönüştürülmüştür. Üretilen nanokompozitlerin termal ve elektriksel özellikleri belirlenmiştir.

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu TEM, Raman Spektroskopisi, TGA ve FTIR cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak incelenmiştir.

FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES BY USING POLYMERS

SUMMARY

Carbon nanotubes (CNT), because of having various features, to be seen that the most sensational and promising discovery of nanotechnology. Due to C-C covalent bindings and hexagonal network structure, it is known that the most strong and elastic materials. Additionally, depending on their forms and structures, electronic properties of CNTs can be metallic or semi conducting. Because of having these features, in electronic industry they can be used production of multi-purpose sensors, data storage devices, capacitors, flat panel screens, storage of hydrogen and many other applications.

In this study, carbon nanotubes were synthesized by chemical vapor deposition using acetylene gas and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MgO}$ catalyst between 500-800 °C temperature ranges. To remove impurities which came off during the production process, CNTs were treated with 10 %wt HCl solution at 75 °C for 15 hours.

Converted CNTs to nanocomposite structure by using polymers, it is obtained that more advanced mechanic, electronic, thermal and optical properties and used in broad ranges. In this presentation of thesis, in experimental studies, produced CNTs at 500 and 800 °C were converted to composites by using polyaniline which including boric acid and boron trifluoride. Obtained nanocomposites's thermal and electrical properties were determined.

The acquired samples were characterized via TEM, Raman Spectroscopy, TGA and FTIR and obtained results were compared to examine with each other.

1. GİRİŞ

Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır ve herhangi bir birimin milyarda biri anlamını taşır. Genellikle metre ile birlikte kullanılır. Nanometre, bir metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil eder. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılır. Bir başka deyişle, bir nanometre içine yan yana ancak 2-3 atom dizilebilir; yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturur.

Nano-teknoloji, çok genel tanımıyla istisnai şekilde küçük (yaklaşık atom boyutlarında) yapıların ticari bir amaca hizmet edebilecek şekilde düzenlenmesidir. Nanoteknoloji nanoölçeklerde malzeme tasarlayıp üretmeyi, bu malzemelerden yeni yöntemlerle aygıt üretmeyi amaçlamaktadır. Maddeler üzerinde 100 nanometre ölçeğinden küçük boyutlarda gerçekleştirilen işleme, ölçüm, modelleme ve düzenleme gibi çalışmalar nano-teknoloji çalışmaları olarak nitelendirilir. Nano-teknoloji hızlı bir şekilde 21.yüzyılın endüstriyel devrimi olarak biçimlendirilmektedir.

Karbon nanotüplerin bilimsel macerası 1985' te 60 ya da daha fazla karbon atomunun birleştirilmesiyle oluşan futbol topu şeklindeki moleküllerin (fulleren) keşfiyle başlamıştır. Bu keşiften sonra birçok laboratuvar sıcak karbon buharını yoğunlaştırarak futbol topu şeklindeki molekülleri elde etmeye çalışmış; bu elde etme işleminden küçük değişikliklerle çeşitli şekil ve boyutlarda küreye benzer yapılar elde edilmiştir. İlk tüp şeklindeki molekülleri, 1991'de elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima, fullerenlerin ark boşalımı sentezi sırasında katotta biriken malzemeyi incelerken gözlemlemiştir. Keşiflerinden sonra olağanüstü özelliklerinin fark edilmesi ile yoğun biçimde araştırılmaya başlanmış ve ilerleyen zamanla bu ilgi, söz konusu malzemenin özellikle nanobilim olmak üzere birçok farklı sahada bir "fenomene" e dönüşmesine yol açmıştır. Hem uygulamalı hem de kuramsal birçok çalışmada karbon nanotüpler, nanoteknoloji için bir "model sistem" olmuştur. 1993' de tek katmanlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük

bir aşama olmuştur. 1996'da Rice Üniversitesi Araştırma Grubunun tek katmanlı nanotüp grupları oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmıştır. Arzu edilen nanotüpler 1200 °C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir.

Karbon nanotüpler, geometrilerine bağlı olarak metal ve yarıiletken bir davranış gösterirler. Elektriksel iletkenlikleri bakırdan daha iyidir. Grafit ve karbon fiberlerine benzer olarak KNT' ler sağlam ve yüksek elastikiyet modülüne sahiptirler. Katkılamaya gerek olmadan sadece KNT nin geometrik parametrelerinin değiştirilmesi yoluyla elektronik özelliklerinin değiştirilebilir olması, KNT lere elektronik uygulamalarda önemli bir yer verir. Ayrıca, kimyasal sensörler, elektrik alan salımı malzemeleri (FED), nanoboyutlu parçacıklar için yüksek duyarlılıklı teraziler, nanocımbız, meteoroloji, biyomedikal ve kimyasal incelemelerde, nanosondalar, pillerde, süperkapasitörler ve hidrojen depolamayı da içeren pek çok potansiyel uygulama alanına sahiptirler. Ancak KNT'lerin polimerlerle birlikte nanokompozit bir yapıya dönüştürülmesi ile daha gelişmiş mekanik, elektriksel, termal ve optik özelliklere sahip ürünler elde edilir ve çok daha geniş bir alanda kullanımları söz konusu olur.

Ülkemizde karbon nano malzeme üretimi ve kullanımı konusunda bilgi birikimi olmasına rağmen çok büyük bir altyapı açığı bulunmaktadır. Bu konuyla ilgili olarak malzeme üretimi ve geliştirilmesi, hidrojen depolama konusunda ve diğer alanlarda kullanılması, konuyla ilgili yetişmiş insan gücünün artırılması gibi temel problemlerin bir an önce çözülmesi, dünya bilim ve teknolojisiyle yarışabilmenin vazgeçilmez bir unsurudur. Bu çalışmanın kapsamını karbon nanotüplerin üretimi ve polimerlerle fonksiyonlaştırılarak nanotüp malzemenin geliştirilmesi oluşturmaktadır. Bu amaçla CVD yöntemiyle KNT'ler üretilmiş, saflaştırılmış, polianilin-borik asit ile polianilin-bor triflorür polimerleri kullanılarak kompozit malzemeler üretilmiş ve üretilen bu malzemelerin özellikleri incelenmiştir.

2. KARBON NANOTÜPLER

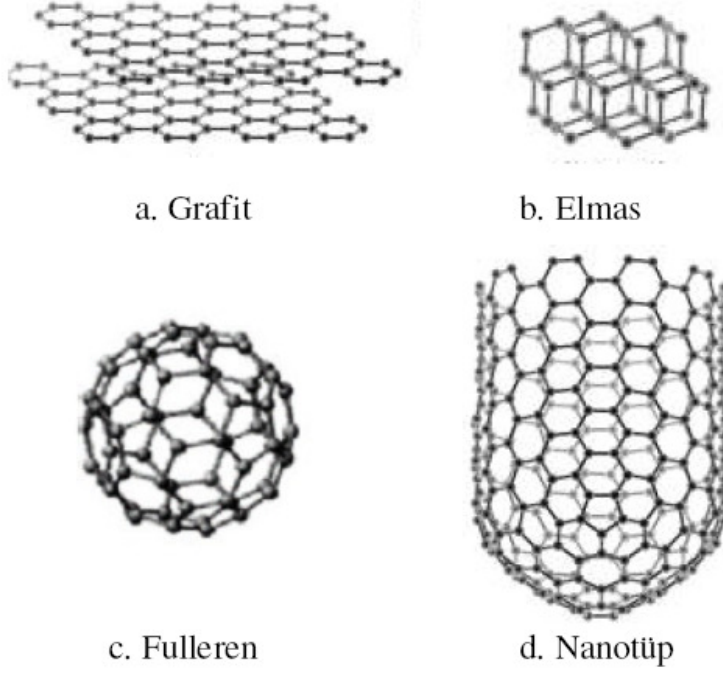
2.1 Karbon Yapıları

Canlıların temel 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 [114].

Çizelge 2.1 : Karbon izomerlerine ait fiziksel özellikler [130].

Boyut	0B	1B	2B	3B
İzomer	Fulleren	Nanotüp	Grafit	Elmas
Bağ Şekli	sp^2	$sp^2(sp^1)$	sp^2	sp^3
Yoğunluk(g/cm^3)	1.72	1.2-2.0	2.26	3.515
Bağ Uzunluğu($Å^0$)	1.40(C=C)	1.44(C=C)	1.42(C=C)	1.54(C-C)
Elektronik Özellikleri	Yarı iletken $E_g=1.9$ eV	Metal veya yarı iletken	Yarı metal(metalimsi)	Yalıtkan $E_g=5.47$ eV

Karbona ait grafit, elmas, fulleren ve nanotüp yapıları Şekil 2.1 'de verilmiştir.



Şekil 2.1 : Karbon yapıları [8].

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

Grafitte, plakalar halindeki karbon atomları birbirleri ile sp^2 şeklinde bağlıdır. Grafit doğal olarak bulunabildiği gibi laboratuarda da üretilebilir. Elmas ise, atomları birbirleri ile sp^3 şeklinde bağlanmış en iyi bilinen kristal yapısıdır. Doğal olarak bulunabildiği gibi laboratuvar şartlarında da üretilebilir. Sert bir yapıya sahip olduklarından dolayı yaygın olarak kullanılırlar. Karbon nanofiberler belli bir yönde yerleştirilmiş grafit parçalardan oluşmuştur. Yüksek mekanik dayanım özellikleri gösteren bir karbon türüdür. Camı 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 [20,40].

2.2 Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler ilk defa 1991 yılında Lijima [67] 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 yapılarında atomlar birbirleri ile sp^2 şeklinde (grafit plakada olduğu gibi) bağlanır, atomlar sadece altıgen geometri oluşturur ve her atomun sadece üç komşusu 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 [102,116]. 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}_h kiral vektörünü tanımlar. \vec{C}_h 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.

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

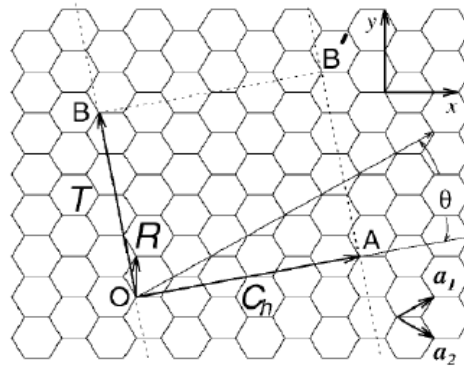
Öteleme vektörü \vec{T} , bir boyutlu birim hücrede tanımlanır ve nanotüp eksenine paralel olan kiral vektörün (C_h) normalidir. Öteleme vektörü T, iki boyutlu grafen tabakanın ilk örgü noktasına karşı gelir ve Şekil 2.2'deki \vec{OB} vektörüdür.

\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 eksenini etrafında ψ açılığ dönmenin birleşimini kapsar ve bir kiral nanotüpün temel uzay grup simetri işlemini gösterir.

Yapısına göre 3 tip karbon nanotüp vardır: “zig-zag”, “koltuk” ve 2 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 [20,40,114]. Farklı tipteki karbon nanotüpler farklı n ve m değerlerine sahiptir (Çizelge 2,2) [20,40,114].

Çizelge 2.2 : TDNT Türleri [15, 82,136,140].

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



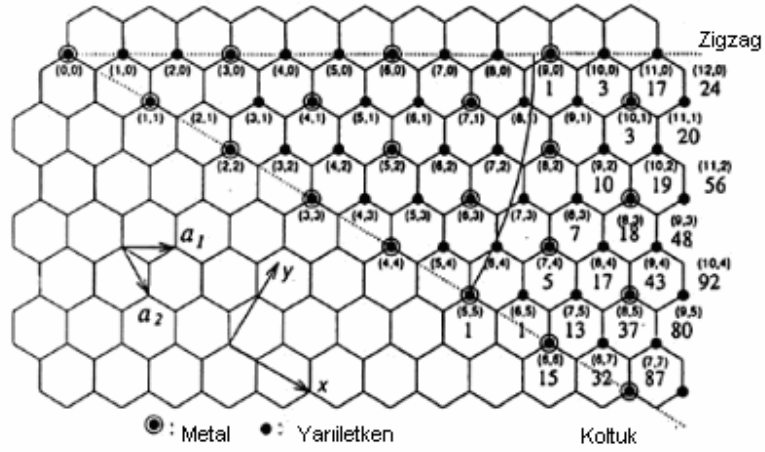
Şekil 2.2 : İki boyutlu grafit yapısı üzerinde kiral vektör, birim hücre vektörü ve katlanarak nanotüpün birim hücrelerini oluşturan grafit parçası [41].

Genel olarak karbon nanotüplerin koltuk, zigzag ve kiral yapıları içeren tam sayı çiftleri (n,m) ile belirlenmiş olası vektörleri Şekil 2.3’de verilmiştir. Etrafı çemberlenmiş noktalar metalik yapıyı, küçük noktalar ise yarı iletken yapıyı

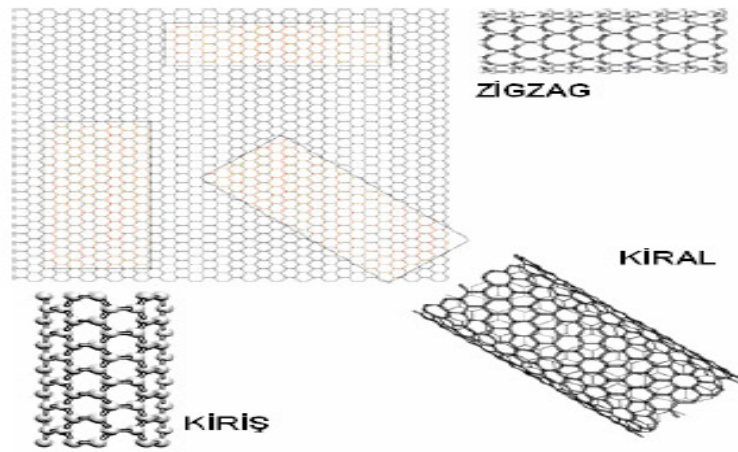
göstermektedir. Nanotüpün metalik olmasını belirleyen kiral vektördeki ilişki eşitlik (2.2) ile açıklanmıştır.

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

Eğer p sıfır ise; nanotüp metalik; eğer p bir tam sayı ise, pseudo metalik ve diğerleri için ise yarı iletkenidir. 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.



Şekil 2.3 : Karbon nanotüplerin genel yapısı ve iletkenlik özellikleri [40].



Şekil 2.4 : Karbon Nanotüp Yapıları [3].

Çizelge 2.3’de karbon nanotüplerin karakteristik parametreleri listelenmiştir. 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.

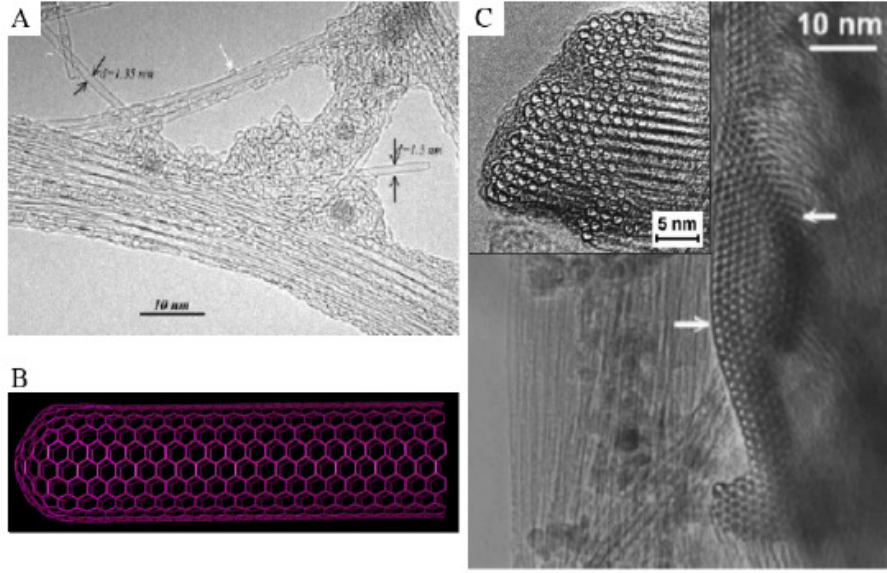
Çizelge 2.3 : Çeşitli karbon nanotüpleri karakterize etme parametreleri [29,41].

C_h	D	d_R	$d_t(A^0)$	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	$\sqrt{3} na/\pi$	$\sqrt{3} n$	(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 (TDNT)

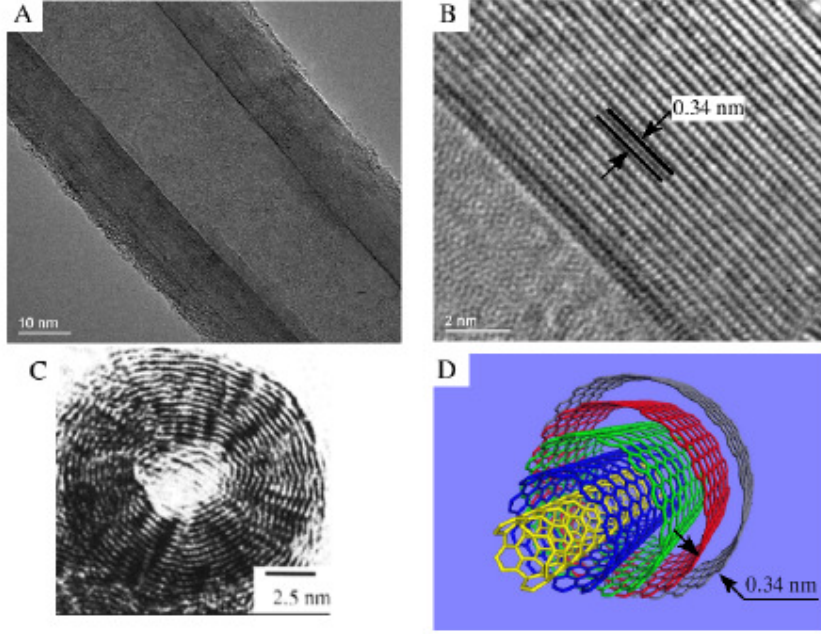
Tek duvarlı karbon nanotüpler her iki ucu kapatılmış grafit tüpleri şeklindedir ve 1-2 nm aralığında değişen [3,94], Gauss dağılımı gösteren çap değerlerine sahiptir [94]. Ancak, zeolit gözenekleri içerisinde sentezlenmeleri ile 0.4 nm kadar küçük çaplı TDNT’ler de üretilebilmiştir [122,125]. TDNT’ler çoğu kez altıgen-paketlenmiş kristalli demetler halinde bulunurlar [41,94]. Bu demetler birbirlerine van der Waals kuvvetleri ile tutunurlar [8] ve 100-500 TDNT içerebilirler (Şekil 2.5). 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 [32,45,122].

2.2.2.2 Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDNT)

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). ÇDNT'lerin iç çapları 0.4 nm'ye kadar inebilmekle beraber 5 nm civarındadır [94,107]. Dış çapları ise yaklaşık 15 nm mertebesindedir [41]. Kuramsal hesaplamalarla ÇDNT'lerde duvarlar arası mesafenin 0.339 nm olacağı tespit edilmiştir [75]. XRD ve TEM analizlerinde ise grafen duvarların birbirlerine olan uzaklıkları 0.34-0.39 nm aralığında ölçülmüştür [8,31,75,121]. Bu değerler "turbostratik sınırın (0.344 nm)" [121] ve grafitteki levhalararası uzaklığın (0.335 nm) [31,122] üstünde bulunduğundan ÇDNT'lerde komşu grafen duvarların, birbirleri ile kristalografik açıdan ilişkili olmadığı söylenebilir [75,121]. Ayrıca hesaplamalar ÇDNT'lerde komşu duvarlararası etkileşimlerin az olduğuna ve dolayısı ile duvarların birbirlerinden bağımsız dönme ve öteleme hareketleri yapabileceğine işaret etmektedir [80,121].



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 [78,97].

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 baş bölgesi her zaman küresel olamamaktadır.

2.2.3 Karbon nanotüplerin özellikleri

2.2.3.1 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri

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. Görüldüğü gibi nanotüplerin mekanik özellikleri dayanıklılığı ile bilinen çelikten çok daha yüksektir. Hatta kurşungeçirmez malzeme imalatında yaygınca kullanılan Kevlar® liflerinin mekanik özellikler bile KNT ile kıyaslanamayacak derecede düşüktür.

Çizelge 2.4 : KNT'lerin mekanik özellikleri ve bilinen bazı malzemelerle karşılaştırılması [8,28,119].

Malzeme	Young Modülü (TPa)	Çekme Mukavemeti (GPa)	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	-	-
ÇDNT	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 bağlılık 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). 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 [117].

Çizelge 2.5 : Bazı malzemelerin elastik modülleri [104].

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(SWKNT)-1250(MWKNT)

2.2.3.2 Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri

Tek bir grafit levhası yarı metaldir. Bu sahip olduğu elektriksel özellikleri nedeniyle yarıiletken 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 inceltirilmiş tek katmanlı grafit düzlem tarafından sınırlanmıştır. 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 açılara bağlı olarak yarıiletken olduğunu göstermiştir. Buna göre, nanotüpün elektronik davranışı şöylece belirlenir, herhangi bir (n,m) TDNT için [41,93]:

- $n = m$ 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 [78].

1994'de Langer ve Ç.A. [124], 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 iletkenlerdir. Bir KNT demeti $1 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$ yoğunluğunda akım taşıyabilirken bakır tellerde bu değer $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ seviyesine iner [93]. TDNT'lerde $20 \mu\text{A}$ civarında doygunluğa ulaşan bir elektronik akım ölçülmüş ise de düşük kusurlu ÇDNT'lerde 1 mA 'e kadar çıkılabilmektedir [80]. KNT'lerin üstün iletkenlik (superconductivity) gösterebileceği deneysel olarak ilk kez Kasumov ve Ç.A. tarafından 1999'da gösterilmiştir [89]. 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. [89], KNT'lerin elektronik özelliklerinin harici manyetik alanlar vasıtasıyla denetlenebileceğini belirlemişlerdir.

2.2.3.3 Karbon nanotüplerin ısısal özellikleri

Karbon nanotüpler, yalnızca elektronik ve mekanik özellikleriyle değil, ısısal özellikleriyle de büyük ilgi çekmektedirler. Küçük boyutlarından dolayı, kuvantum etkileri önemlidir ve düşük sıcaklık özgül ısı ve ısısal iletkenlik, fonon yapısının tek boyutlu kuvantumlamasının kanıtıdır. Bir karbon nanotüpte, fonon sayısını saptamak için düşük sıcaklık özgül ısı ve yığın içinde tüplerin komşuları arası etkileşimi hesaba katılır. Nanotüplerin ısısal özellikleri hem kuramsal hem de deneysel olarak incelenmiştir. Kuramsal tahminlere göre, oda sıcaklığında ısısal iletkenlikleri grafit ve elmasından büyüktür. Ölçümler oda sıcaklığında ısısal iletkenliğin TDNT'lerde 200 W/mK 'in üstünde, ÇDNT'lerde ise 300 W/mK 'in üstünde olduğunu göstermiştir [65].

Metalik TDNT, Fermi düzeyi yakınındaki durumların akım yoğunluğu ile tek boyutlu metaldir. Düşük sıcaklıklarda, sıcaklıkta doğrusal olan elektronik ısı taşımasına sahip olacaktır. ÇDNT'lerde radyal ısısal iletkenliğin grafitin ısısal iletkenliğinden de düşük olacağı tahmin edilmektedir. Grafitin ısısal 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 ısısal genleşmesi, karbon tellerden temel olarak farklı ve grafit kadar iyi olacaktır. Kusursuz karbon nanotüpler için izotropik genleşme katsayısı

avantajlı olabilir. Nanotüpler için çok düşük ısısal genleşme katsayısı tahmin edilmektedir.

Elmas ve grafitin yüksek ısısal iletkenliklerinden dolayı, nanotüplerin de yüksek ısısal 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 [19].

Isısal iletkenlik, malzemenin yüksek sıcaklık bölgesinden, düşük sıcaklık bölgesine ısı taşıma yeteneğidir. Bu nicelik, en iyi şekilde

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (2.3)$$

ile gösterilebilir. Burada;

q: birim alan başına birim zamanda ısı değişimi,

k: ısısal iletkenlik katsayısı,

$\frac{dT}{dx}$: 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 için ısısal iletkenliğinin oda sıcaklığında 1800-6000 W/mK olduğunu, elektriksel iletkenlikteki değişimleri kullanarak nümerik olarak hesaplamışlardır [64]. Che ve arkadaşları bu değeri 2980 W/mK olarak açıklamışlardır [26]. Berber ve arkadaşları da moleküler dinamik benzetimlerinden, ısısal iletkenliğe bağlı sıcaklık değerlerini bulmuşlardır. Oda sıcaklığında ısısal iletkenliği 6600 W/mK olarak hesaplamışlardır [74]. 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 [74].

2.2.3.4 Karbon nanotüplerin kimyasal özellikleri ve kolloidal davranışı

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 yönlmesi 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 yönlenebilir. 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 [88]. KNT ve fulleren gibi kapalı kafes yapılı karbon malzemelerdeki eğrisellik etkisi "doğrultusal eğrisellik- K_D " kavramı ile tanımlanabilir [88]. K_D 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:

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

Burada θ_i "eğik (oblique)" açı; 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 [61]. 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 [14].

2.2.4 Karbon nanotüplerin üretim yöntemleri

Karbon nanotüpler çeşitli yöntemlerle üretilebilmektedir ve 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 C₂ yapısı oluşur. Bu yarı kararlı karbür parçacığından hızla çubuğa benzer bir yapı oluşurken grafit özelliğinde duvarlar yavaşça meydana çıkar. Bu mekanizma elektron mikroskobu görüntüleri ile açığa çıkarılmıştır [131]. Farklı üretim tekniklerinde kullanılmakta olan farklı atmosferik şartlara göre küçük değişiklikler olmasına rağmen genel olarak üretilen karbon nanotüp yapısının oluşum şekli benzerdir [37].

Nanotüpler genel olarak dört farklı yöntem ile üretilmektedir. Bu tekniklerden üçü genel olarak bütün literatürlerde verilmektedir. Dördüncü teknik olan buhar faz teşekkülü ise kısmen bahsedilmektedir.

1-Ark Boşalım

2-Lazer Buharlaştırma

3-Kimyasal Buhar Birikimi (CVD)

4-Buhar Faz Üretim

KNT üretimini araştırmak amacıyla birçok araştırma grubu sayısız sentez yöntemi önermiştir. Geleneksel olmayan bu özgün üretim yöntemlerinden bazıları aşağıda verilmiştir:

- Ark meşalelerinde üretim [76]
- Alevde sentez [8]
- Grafit elektrotların erimiş LiCl, NaCl veya KCl tuzları içerisinde elektrolitik dönüşümü [8,72,76]
- Bilyalı öğütme [76]
- Yüksek basınç ve sıcaklıktaki saf su içerisinde amorf karbondan sentez [8]
- Grafit yüzeylerine iyon bombardımanı [8]
- Co/Ni ve metalik potasyum varlığında heksaklorobenzenin doğrudan indirgenmesi [8]
- Karbonlu polimerlerin yüksek sıcaklık ve basınçta ısıl işlemi [8,72]
- Katı hal yer değiştirme (metathesis) tepkimeleri [11]
- Refrakter metakararlı karbonlu bileşiklerin düşük sıcaklıklarda pirolizi [72]

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.

Çizelge 2.6 : KNT üretim tekniklerinin ve verimlerinin karşılaştırılması [35].

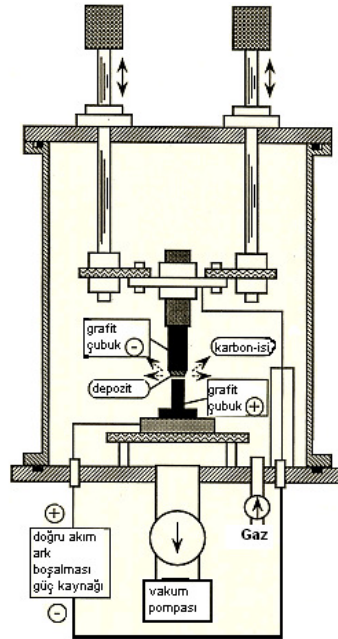
Method	Ark Boşalım	Lazer Aşındırma	CVD
Verim	%30-%90	%20-%100	%70 üzeri
Tek Duvarlı Nanotüpler	0.6-1.4 nm çapındaki kısa tüplerde	0.6-4 nm değişen çaptaki uzun tüplerde	1-2 nm tek çaplı ve 5 mikron uzunluktaki tüplerde
Çok Duvarlı Nanotüpler	İç çapı 1-3 nm, dış çapı ise 10 nm olan kısa tüplerdir.	Çapları 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

2.2.4.1 Ark boşalım (Arc discharge)

Ark buharlaşma metodu KNT üretiminde keşfedilen ilk tekniktir. Bu yöntem, laboratuvar imkanlarında kolayca yapılabilecek ve en geniş kullanım alanı bulan yöntem olmasına rağmen, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında daha az saflıkta yapılar oluşur ve nanotüplerden Fe, Ni, Co gibi katalitik metallerin ayrılmasını gerektirir. Bu yöntemde, C60 üretim yönteminden farklı olarak inert gaz (helyum, argon vb) ortamında grafit elektrotları yüksek arklama (örneğin 20V, 50-100 A) sırasında temas halde değil birbirine değmeyecek kadar yakın (yaklaşık 1 mm) tutulur. Görüntüleme bölümü için cam kubbe yerine paslanmaz çelik vakum odası seçimi daha iyi sonuçlar vermektedir. Oda hem difüzyon pompalı bir vakum hattına,

hem de bir helyum kaynağına bağlı olmalıdır. Katalizör olarak metal tanecikleri (ağırlıkça % 1) eklenebilir. 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 nanoparçacıklar oluşur. Genelde gerilimi sabitlenmiş bir DC güç kaynağı kullanılır. Akım; çubukların çapına, aralarındaki uzaklığa, gaz basıncına göre değişir, ancak genellikle 50-100 A civarındadır. Gerilim, basınç sabitlenince verilmelidir. Yüksek verimde nanotüplerin oluşumu plazma akımının düzenliliğine ve karbon elektrodundaki birikimin sıcaklığına bağlıdır [43].

Argon ve helyum gazı ortamında üretilen tek duvarlı karbon nanotüplerin çapların değiştiği gözlenmiştir. Ortamı oluşturan argon-helyum gazlarının termal iletkenlik ve difüzyon katsayıları, gazların bağlı derişimlerinden etkilenmekte; ısı transferi, kütle difüzyonu, sıcaklık ve ortamdaki karbon-metal parçacıklarının yoğunlukları ile nanotüplerin çapları belirlenebilmektedir [43]. Bu yöntemde eğer anot metal katalizörleri (Fe, Co, Ni vb) ile katkılandırılırsa 1.2-2.4 nm çapında tek duvarlı karbon nanotüpler elde edilir. Eğer her iki elektrot da grafit ise ürünün ÇDNT olması beklenir. Ancak, amorf karbon ve grafit tabakaları gibi yan ürünler de gözlenir.



Şekil 2.7 : Ark boşalım düzeneği.

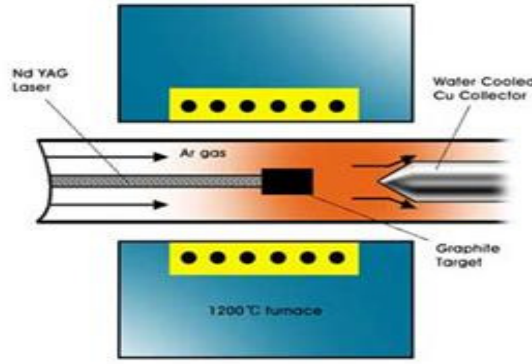
2.2.4.2 Lazer aşındırma (Laser ablation)

Lazer yöntemi ile KNT'lerin üretildiği ilk çalışmalar, metalofulleren sentezi üzerine gerçekleştiren araştırmalardır. Fırın sıcaklığı 1200 °C iken, kusur bulundurmeyen kapalı uçlu nanotüpler oluşur. Eğer fırın sıcaklığı 900 °C 'ye inerse kusurlar artar ve 200 °C 'nin altında nanotüp oluşmaz [72]. Guo ve Ç.A. aynı yöntemi grafit hedefi geçiş metal katalizörleri ile katkılayarak TDNT üretimine uyarlamışlardır. Standart lazer yönteminde tepkime 1200 °C 'ye ısıtılmış bir fırında, genelde 100-250 sccm'lik argon olmak üzere bir inert gaz akışında ve sabit 500 Torr basınçta gerçekleştirilir. Burada 5 cm çapında bir kuvars borunun bir ucuna gaz girişleri ile Brewster penceresi, diğer ucuna ise soğutmalı kolektör ile pompalama portu takılır [72,76]. Grafit hedef metal katalizör katkılı olup en uygun katalizör bileşiminin eşit orandaki %0.5-1.0 Co-Ni karışımı olduğu ispatlanmıştır. Bununla birlikte %0.6 Co ve % 0.2 Pt karışımı da uygundur. Asıl kuvars borunun içerisine, lazer ışını ile oluşan plazmayı hapsederek daha iyi bir sıcaklık gradyeni oluşturan ikinci bir boru konabilir. Sıradan bir lazer yönteminde, üç tür ürün elde edilir [76]:

1. Esas ürün, su-soğutmalı kollektör ve ona yakın kuvars boru çeperlerinde oluşan kauçuğa benzer kalın keçevari yapı; yüksek oranda TDNT içerir.
2. İkinci malzeme, hedef ve kuvars boru çeperleri arasında uzanan, yine yüksek oranda TDNT içeren fakat az miktarda bulunan ağsı üründür.
3. Sıralananlara ilave olarak kuvars boru tabanında gevşek yapılı çökeltiiler mevcuttur.

Lazer yöntemindeki en önemli ilerleme ise, Thess ve Ç.A. tarafından daha etkin bir buharlaştırma sağlayabilmek için önerilen [72], birincisinden belli bir faz kayması ile daha geç ateşlenen ikinci bir lazer kullanımınıdır [35,72]. İki lazer kullanımı daha düzgün bir buharlaşma sağlayarak ölçek büyütme yardımcı olur. Ayrıca ateşleme sürelerini ayarlayarak ikinci lazerin, birinci lazer tarafından yüzeyden kaldırılmış malzemeyi parçalaması, böylece de içindeki amorf karbon oranının azaltılması mümkündür [35,72]. Sıralanan modifikasyonlarla %60-90 oranında TDNT içeren bir ürün elde edilebilmektedir. Üretim hızları 50 mg/gün ile 1 g/gün arasında değişir [76]. Lazer yönteminde gözlenen safsızlıklar, ark yönteminde olduğu gibi, amorf ve grafitik tanecikler ile karbon kaplı katalizör tanecikleridir.

Lazer yöntemi ile üretilen TDNT'lerin çap dağılımı geniş bir aralık içerir ve 5-20 nm çaplı halat-vari kristaller (demetler) halindedirler. Bu demetlerin boyu yüzlerce µm ve içerdikleri TDNT sayısı 100-500 olabilir. Lazer yöntemi ile sentezlenen TDNT'lerin bir diğer özelliği ise amorf karbon tabakası ile kaplı olmaması ve çok temiz olmasıdır [72]. Kullanılan metal katalizöre göre nanotüp verimi çarpıcı biçimde değişebilir. Örneğin, Ni/Co katalizör ikilisi, tek metal katalizör kullanımına göre 10-100 kat yüksek verim sağlar. Yine Co/Pt ve Ni/Pt katalizörleri yüksek TDNT verimi sağlarken Pt tek başına yeterli etkinlik gösteremez [72]. Co/Ni ikili katalizörü ile en yüksek TDNT veriminin sağlandığı ve 1.38 ± 0.2 nm gibi dikkat çekici tekdüze bir çap dağılımının olduğu ortaya konmuştur. Grafit hedefe %1.2 Rh ve Pd eklentisi ile ortalama çapı 0.85 nm, metalik özellikli TDNT numunesi elde edilmiştir. Co/Ni karışımına eşit oranda FeS eklenince 6 nm kadar geniş çaplarda TDNT elde edilmiştir [76].



Şekil 2.8 : Lazer buharlaştırma.

2.2.4.3 Kimyasal buhar birikimi (CVD)

CVD yöntemi karbon fiberlerin üretilmesinde kullanılan yöntemlerden biridir. Karbon nanotüpler için kimyasal buhar depolama (CVD) 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 [109].

Ark boşalım ve lazer aşındırma yöntemleri ilkesel açıdan kesikli olup üretim kapasiteleri sınırlıdır. Denetimli sentez ve sürekli işletim açısından kimyasal buhar birikimi (CVD) yönteminin kullanılması tercih edilir. Ayrıca diğer yöntemlere göre daha basit ve düşük maliyetlidir [7]. CVD prosesinin temeli, karbonca zengin

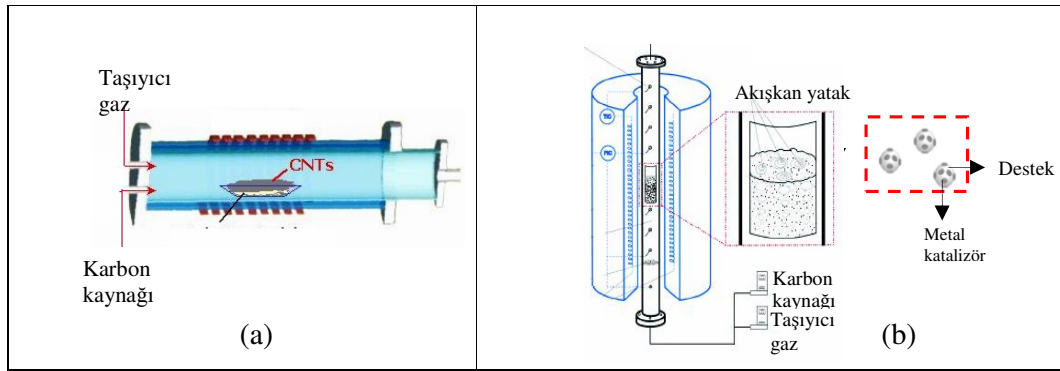
gazların yüksek sıcaklıklarda metal katalizörleri varlığında pirolizi ve açığa çıkan parçalanma ürünlerinin KNT'ye dönüştürülmesidir [7,76]. En çok kullanılan gaz kaynakları metan, etan, karbon monoksit ve asetilendir. Enerji kaynağı reaksiyona girecek karbon atomlarını oluşturmak amacı ile kullanılır. İki aşamadan oluşan bu yöntemde, öncelikle katalizör yüzeyi hazırlanır. Gaz fazındaki karbon Ni, Fe veya Co gibi bir katalizörle kaplanmış ve ısıtılmış olan substrata (destek malzeme) doğru hareket eder. İkinci aşamada nanotüpler kimyasal olarak (genellikle amonyak ile) veya ısıl tavlama ile aşındırılmış yüzeyde kümeler oluşturularak elde edilir. Karbon nanotüplerin mükemmel dizilişi CVD yöntemi ile nano boyutta kontrol edilebilir. Karbon nanotüplerin sentezi 650-900 °C sıcaklık aralığında ve daha yavaş gerçekleşir [110,111,134,135]. Besleme gazı yüksek kararlılığından dolayı düşük sıcaklıklarda bozunmamasına rağmen katalizör yüzeyinde bozunur ve nano-katalizör tanecikleri üzerinde toplanarak farklı özellikte nanotüpleri oluşturur.

CVD sentezi:

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

gerçekleştirilebilir [76]. Katı-katalitik üretimde, bir destek malzeme üzerine yüklenen katalizörler, fırın içerisindeki borusal 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. CVD 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 [76]. 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 [76]. CVD prosesinde

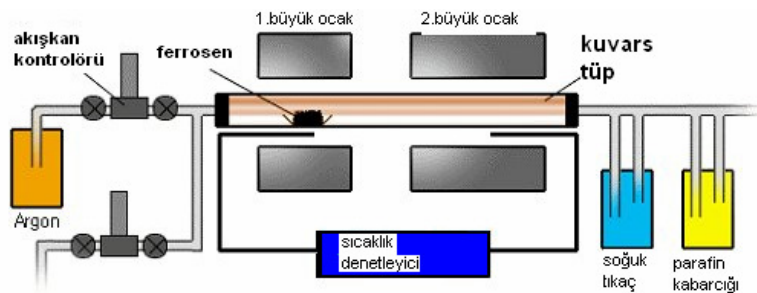
en yaygın kullanıma sahip karbon kaynağı asetildir, ancak metan, etilen, propilen, alkol, kamfor ve naftalin gibi bazı aromatik bileşikler de kullanılmaktadır [7,76]. CVD yöntemini ilgi çekici kılan etmen, katalizör tanecik çapının ürün özelliklerine doğrudan etkilemesidir. Örneğin katalizör boyutu birkaç nm mertebesinde iken TDNT; birkaç 10 nm iken ise ÇDNT sentezlenmektedir [7]. Daha da önemlisi, katalizör çapı tekil nanotüp ölçeğine (birkaç ya da birkaç 10 nm) indirildiğinde nanotüp çapının katalizör boyutu ile orantılı hale gelmesidir [76]. Bu nedenle katalizör tanecik boyutu üzerinden nanotüplerin çaplarını seçimli ve denetimli biçimde üretmek mümkündür [7]. Tepkime sıcaklığı da ürün niteliklerini denetlemek için kullanılabilir ve sıcaklık 600-900°C aralığında iken ÇDNT'ler, 900-1200°C bölgesinde ise TDNT'ler sentezlenmektedir [7].



Şekil 2.9 : (a) Sabit yataklı CVD uygulaması (b) Akışkan yataklı CVD uygulaması.

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 [86]. Seri imalat için iyi bir yöntemdir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 : Buhar faz üretim tekniği.

2.2.5 Karbon nanotüplerin saflaştırılması

Büyük ölçekli karbon nanotüp üretim uygulamalarında en büyük problem saflaştırma'dır. Üretilen karbon nanotüpler birçok safsızlık içermektedir. Bu safsızlıklar; grafit tabakaları, amorf karbon, metal katalizörleri ile daha küçük fullerenlerdir ve TDNT'lerin özelliklerini olumsuz bir şekilde etkilemektedir. TDNT'lerin mümkün olduğu kadar homojen olması istenmektedir. Bu amaçla; temel olarak, kullanılan saflaştırma teknikleri; oksidasyon, asit arıtımı, ısıl işlem, mikro filtrasyon, kromatografi, ferromagnetik ayırma, sertleştirme ve ultrasonik teknikler olarak sıralanabilir [52].

2.2.5.1 Oksidasyon ile saflaştırma

Tek duvarlı nanotüplerin karbon kaynaklı safsızlıklardan ayrılmasında en etkili yollardan biri, oksidasyon ile saflaştırma'dır. Bu süreçte yalnızca safsızlıklar oksitlenmemekte, bunun yanında TDNT'ler de oksitlenmektedir. Ancak, bu işlemin nanotüplere verdiği zarar, safsızlıklara verdiğiğinden daha azdır. Bu safsızlıklar genelde metal katalizöre bağlı olup, oksidasyon katalizöre de etki etmektedir. Bu işlemin etkisi ve verimi metal içeriğine, oksitlenme zamanına, ortama, oksitlenme sıcaklığına oldukça bağlıdır. Örneğin, sıcaklık 600°C'nin üstüne çıktığında TDNT'ler de oksitlenmektedir. İyi bir oksitlenme işlemi için sıcaklık ve zaman iyi kontrol edilmelidir.

Çözünebilir oksidasyon ajanı-örneğin H_2O_2 veya H_2SO_4 gibi- kullanılarak nemli ortamda oksidasyon ile sadece safsızlıklar ve kusurlar okside edilmekte ve metalin yüzeyi temizlenmektedir. Genel olarak, metal katalizörler bu süreç içinde bozunmadan kalırlar, fakat ne zaman ki nemli ortamda oksijen kullanılırsa metalin dış yüzeyi oksitlenir. Daha sonra yüzeyin yoğunluğu artar ve karbon tabakasını saran yüzey kırılır. Sadece safsızlıklar değil, aynı zaman da metal kısmi olarak oksitlenir.

Oksidatif tekniklerde farklı olan diğer bir yöntem ise, mikrodalga ısıtmadır. Mikro dalgalar metali ısıtır ve katalitik olarak metale bağlı olan karbonu da oksitler.

2.2.5.2 Asitle saflaştırma

Bu yöntem, genellikle metal katalizörü kaldırmak için kullanılır. Bunun için öncelikle, metal yüzeye oksitlenme uygulanmalıdır. Daha sonra bu yüzey, asite maruz bırakılmalı ve çözünmesi sağlanmalıdır. Böylece metal safsızlıklar yok olur ve

geriye yalnızca karbon nanotüpler kalır. Nitrik asit (HNO_3) kullanılarak gerçekleştirilen saflaştırmada, asit sadece metal katalizör üzerine etki yapmaktadır. Tek duvarlı nanotüp ve diğer karbon tanecikleri üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Eğer saflaştırmada hidroklorik asit (HCl) kullanılırsa, asitin tek duvarlı nanotüp ve diğer karbon partikülleri üzerinde az da olsa etkisi olmaktadır[52].

2.2.5.3 Isıl işlem ile saflaştırma

600-1600°C arasında uygulanan ısı işlem sonunda nanotüpler yeniden düzenlenmekte ve kusurlar kaybolmaktadır. Yüksek sıcaklık ayrıca grafitik karbon ve kısa fullerenlerin de yok olmasına yol açmaktadır. Yüksek sıcaklıkta (1600°C) vakum uygulandığında metal eriyecektir ve böylece metal, yüzeyden kaldırılmış olacaktır [122].

2.2.5.4 Ultrasonik yöntem ile saflaştırma

Bu teknikte, tanecikler ultrasonik titreşimler ile ayrıştırılmaktadır. Değişik nano taneciklerin bir araya toplanması titreşimi zorlaştırmaktadır ve daha dağınık hale gelmektedir. Taneciklerin ayrılması çözücülere ve ajanlara bağlıdır.

Çözücüler, sistemdeki dağınık tüplerin kararlılığını etkilemektedir. Etkisiz çözücülerde; tek duvarlı nanotüpler eğer metallere bağlı ise daha kararlıdır. Fakat alkol gibi bazı çözücülerde ise dağınık tanecikler daha kararlıdır.

Asit kullanıldığı zaman, tek duvarlı nanotüplerin saflığı asite maruz kalma süresine bağlıdır. Nanotüpler asitlere kısa bir süre maruz kalırsa sadece metaller çözünürken, uzun maruz kalma sürelerinde ise nanotüpler de kimyasal kesim olacaktır [66].

2.2.5.5 Manyetik saflaştırma

Bu yöntemde ferromanyetik (katalizör) tanecikler mekanik olarak grafit tabakalardan ayrılırlar. Tek duvarlı nanotüp suspansiyonları; ferromanyetik tanecikleri ayırmak için ultrasonik bir banyo içinde inorganik nano taneciklerle (genel olarak ZrO_2 veya CaCO_3) karıştırılmakta ve tanecikler sürekli manyetik kutuplarla temasta tutulmaktadır. Daha sonra ise kimyasal arıtma ile yüksek saflıkta tek duvarlı nanotüpler elde edilmektedir [52].

2.2.5.6 Mikro filtrasyon ile saflaştırma

Mikro filtrasyon boyut ve tanecik ayırımı temeline dayanır. Tek duvarlı nanotüpler ve az miktar karbon nanotanecikler filtrede tutulmaktadır. Diğer nano tanecikler (metal katalizörler, karbon nano tanecikler ve fullerenler) filtreden geçmektedir.

Tek duvarlı nanotüplerden fullerenleri ayırmanın bir yolu da CS₂ çözültisi kullanmaktır. İlk önce TDNT'ler CS₂ çözültisiyle ıslatılır. CS₂, filtrede çözünmez. CS₂ içinde çözülmüş fullerenler de filtreden geçer.

Özel bir filtrasyon türü de çapraz akış filtrasyonudur. Bu tip filtrasyonda; membran oyuk filtredir. Membran çözültiye geçirgendir [13].

2.2.5.7 Kesme ile saflaştırma

Tek duvarlı nanotüplerin kesilmesi, kimyasal, mekanik veya her ikisinin karışımı olarak yerine getirilebilmektedir.

Kimyasal olarak kesme, tüplerin kısmi olarak örneğin florla fonksiyonize edilmesiyle gerçekleşir. Florlanmış karbon CF₄ ve COF₂ formunda piroliz ile yan duvarlarına eklenir ve nanotüplerin kesilmesiyle devam eder.

Mekanik olarak nanotüpün kesilmesine küresel öğütme neden olmaktadır. Burada bağlar, nano tanecikler ve nanotüpler arasındaki yüksek sürtünme nedeniyle kırılmaktadır.

Nanotüplerin kesilmesine mekanik ve kimyasal işlemlerin dışında, asitle muamelede kullanılan ultrasonik titreşim de neden olmaktadır. Çünkü ultrasonik titreşim nanotüplere katalizör yüzeyini terk etmek için yeterli enerjiyi vermektedir [137].

2.2.5.8 Fonksiyonlaştırma ile saflaştırma

Bu yöntem; bazı fonksiyonel grupları tüplere bağlayarak tek duvarlı nanotüpleri safsızlıklardan daha çok çözünür hale getirme esasına dayanmaktadır. Metal gibi çözünmeyen safsızlıkları filtre ile ayırmak kolaydır.

Saflaştırılmış tek duvarlı nanotüplerin düzeltilmesi için, fonksiyonel gruplar ısı işlemi ile uzaklaştırılmaktadır [51].

2.2.5.9 Kromotografi ile saflaştırma

Bu teknik genel olarak, az miktardaki tek duvarlı nanotüpleri küçük uzunluk ve çaplara dağıtmak için kullanılır. Karbon nanotüpler gözenekli geçirgen bir malzeme ile bir kolon üzerinde hareket ettirilir. Kullanılan kolonlar; Jel Nüfuz Etme Kromotografisi ve Yüksek Performans Sıvı Kromotografisi-Boyut Çıkarma Kromotografisi kolonlarıdır. Tek duvarlı nanotüplerin hareket ettikleri gözeneklerin sayısı, boyutlarına bağlıdır. Gözenek boyutu, boyut dağılımını kontrol etmektedir [122].

2.2.6 Karbon nanotüplerin uygulama alanları

Daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü ve daha ucuz cihazlar geliştirme isteği birçok iş kolunda gözlenen eğilimlerdir. Bu eğilim birçok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Daha az malzeme, daha az enerji, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak uygulamada kendini göstermektedir.

Son on yılda nanoparçacıklar, nanokatmanlı yapılar, elektrik – optik – mekanik nanocihazlar ve nano yapıları biyolojik malzemeler olmak üzere nanoteknolojinin 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 [137]. 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. Araştırmalarda karbon nanotüplerin geniş uygulama alanları tespit edilmiştir. Bunlar, nanoelektronik, sensörler, alan salınımı, ekranlar, hidrojen depolama, batarya, polimer matris kalıpları, gövde zırhı, kuvvetlendirici malzeme, nanoölçekli reaktörler v.b. uygulamalardır [106]. Katkılamaya gerek olmadan sadece KNT nin geometrik parametrelerinin değiştirilmesi yoluyla elektronik özelliklerinin değiştirilebilir olması, KNT lere elektronik uygulamalarda önemli bir yer verir.

Nanoprob ve sensör üretimi amaçlı olarak esneklikleri ve iletkenliklerinden dolayı özellikle çok duvarlı karbon nanotüpler tarayıcı probalar içeren STM ve AFM de kullanılabilir. Nanotüplerin uçlarında yapılacak kimyasal eklemelerle kimya ve biyolojide geniş bir kullanım potansiyeline sahip olacağı düşünülmektedir [16,37].

Karbon nanotüpler kompozit malzeme üretiminde ve yapısal uygulamalarda mukavemetlerinin yüksek olmasından dolayı kullanılabilirler. Tek duvarlı karbon nanotüplerin 1 TPa teorik Young modülü değeri dikkate alındığında yüksek dayanım, düşük ağırlık ve yüksek kompozit performansı özellikleri nedeniyle istenen yerlerde kullanım alanı bulması muhtemeldir. Kompozit malzeme üretiminde monomer boyutunda olan nanotüp ile polimer matriks yüzeyi arasında iyi bir etkileşim sağlanabilirse dayanıklılık artırılabilir [4].

Karbon nanotüplerin en çok ilgi çeken özelliği enerji depolama amaçlı hidrojen adsorpsiyonu olmuştur. Nanotüplerin enerji depolamada kullanılmasını düşündüren temel avantajları boyutlarının küçük olması, düzgün yüzey topolojisi ve mükemmel yüzey özellikleridir. Özellikle hidrojen depolama konusunda karbon nanotüplerin kapiler etkilerin yardımı ile iç boşluklarında sıvı veya gaz halde hidrojeni depolayabileceği düşünülmüştür [4]. Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (USA, DOE) tarafından hidrojenin ekonomik olarak taşıtlarda kullanılabilmesi için ağırlıkça % 6.5 depolama kapasitesi hedefine ulaşmak için karbon nanotüplerinin hidrojen depolama kapasiteleri hem deneysel hem de simülasyon çalışmaları ile araştırılmaktadır [130] . Depolama kapasitesini artırmaya yönelik deneysel pek çok çalışma yapılmaktadır [38,53,130].

3. KARBON NANOTÜPLERİN FONKSİYONLAŞTIRILMASI

3.1 Karbon Nanotüplerin Fonksiyonlaştırılması

Karbon nanotüpler, kendilerine has üstün özellikleri nedeniyle farklı uygulamalarda aranan malzemelerdir. Nanotüplerin, bazı grafit özellikleri değiştirilerek, farklı ortamlar içinde çözünebilir hale getirilerek veya farklı fonksiyonel gruplar bağlayarak ya da inorganik yapılarla modifiye edilerek gelecekteki kullanım alanları da genişletilmektedir.

Karbon nanotüplerin fonksiyonlaştırma yöntemleri iki grup halinde toplanabilir [62]:

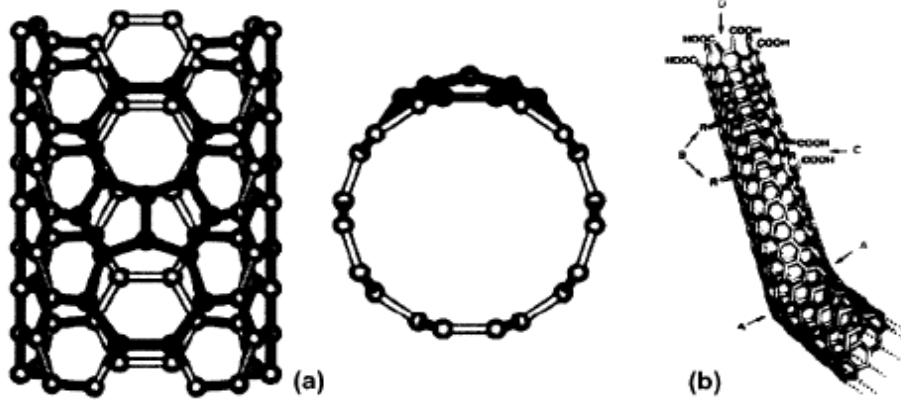
1. Ekzohedral fonksiyonlaştırma, nanotüpün dış duvarlarına bileşiklerin veya farklı grupların bağlanmasıdır. Oluşum mekanizmasına göre 3 alt grupta sınıflandırılabilir [62];
 - i) Hatalarda veya nanotüp sonlarında fonksiyonel grupların bağlanmasıyla oluşan kovalent fonksiyonlaştırma [14,62]
 - ii) “Yan duvar fonksiyonlaştırma” yoluyla kovalent fonksiyonlaştırma [14,62]
 - iii) Kovalent olmayan ekzohedral fonksiyonlaştırma, örneğin polimerler ile nanotüpün sarmalanması [62].
2. Endohedral fonksiyonlaştırma, farklı nano tanecikler ile doldurularak fonksiyonlaştırma işlemidir ve aşağıdaki yöntemler kullanılarak gerçekleştirilir;
 - i) Kendiliğinden olan içeri sızma olgusundan yararlanılarak taşıyıcı sıvının buharlaşmasını müteakip koloidal süspansiyon ile doldurulma,
 - ii) Belirli termal veya kimyasal koşullarda reaksiyona giren bazı bileşikler ile doldurulmuş nanotüpler, nanotanecikler üretilir. Bu nanotanecikler daha sonra nanotüpler içinde hapsedilir [62].

3.1.1 Ekzohedral fonksiyonlaştırma

Nanotüpün dış duvarlarının kimyasal olarak fonksiyonlaştırılmasının veya ekzohedral fonksiyonlaştırmanın amacı, nanotüpleri farklı ortamlarda çözünebilir hale getirmektir. Örneğin kompozit yapımında ve sensörlerde kullanmak için metal veya farklı grupların bağlanması bu fonksiyonlaştırmaya ihtiyaç duyulur. Karbon nanotüplerin kovalent bağlanma yoluyla kimyasal olarak fonksiyonlaştırılmasının iki önemli uygulaması vardır [54].

İlki, “uç ve hata-yan duvar” yoluyla fonksiyonlaştırmadır. Nanotüpler keşfedildiğinde, Iijima karbon nanotüpleri grafit levhaların nanosilindirler şeklinde yuvarlanmasıyla oluşan harika yapılar olarak tanımlanmıştır. Gerçekte, grafit levhaların yuvarlanmasıyla oluşan harika nanotüpler yoktur. Bazı nanotüpler bükük veya hatalara sahiptirler. Örneğin Şekil 3.1-a’da gösterilen Stone-Wales hatası , 5 ve 7 halkadan oluşan hata olarak tanımlanır.

Bu kıvrımlar veya köşeler mekanik olarak gergindirler, böylelikle kimyasal modifikasyonlar için potansiyel bölge oluştururlar. Şekil 3.1-b’de görüldüğü gibi fonksiyonel gruplar, çoğunlukla karboksilik olanları, karbon nanotüplerin uç bölgelerinde bulunurlar [62].



Şekil 3.1 : Nanotüpün yan duvarlarında oluşan Stone-Wales (7-5-5-7) hataları [62].

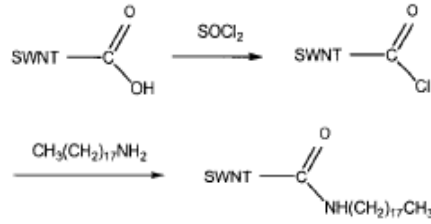
Kovalent bağlanmanın ikinci uygulaması “yan duvar fonksiyonlaştırma” yoluyla modifikasyondur. Nanotüplerin oksitleyici ortamda muamele edilmesi sonucunda, örneğin nitrik ve sülfürik asit kullanıldığında, oksijen içeren gruplar tüp sonlarına ve uçlarına yerleşir. Karbon nanotüplere bu gruplar kimyasal olarak bağlanır ve

genellikle $-\text{COOH}$ gruplarıdır [54,58,82]. Bu gruplar nanotüplerin bir sonraki fonksiyonlaştırma işlemi için başlangıç noktası oluşturur [59,60,79,108].

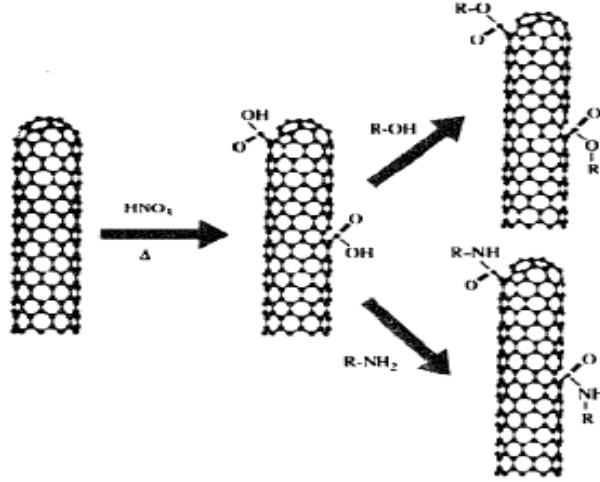
KNT'lerin kimyasal olarak fonksiyonlaştırılmasındaki kullanılan diğer yöntemler;

1) Florizasyon: Çok duvarlı nanotüplerin florizasyonu, fonksiyonlaştırma verimini artırır. Karboksil grupların bağlandığı yöntemlerde, karboksil fonksiyonel grupların flor ile yer değiştirmesi yoluyla nanotüplerin daha sonraki modifikasyon işlemleri için uygun ortam oluşturur.

2) Amidasyon: KNT'lerin amidasyonu, oktadesilamin (ODA) kullanılarak karboksil ile fonksiyonlaştırılmış nanotüplere uygulanmaktadır. Amidasyonla da bu işlem yapılabilmektedir. Öncelikle karboksil grubu ($-\text{COOH}$) içinde bulunan hidroksil grubu ($-\text{OH}$), SOCl_2 ilavesiyle oktadesilamin'in uzun zincirine eklenmesi sonucu klorun yerini alır. Reaksiyonlar Şekil 3.2 ve 3.3'te gösterilmektedir [62].



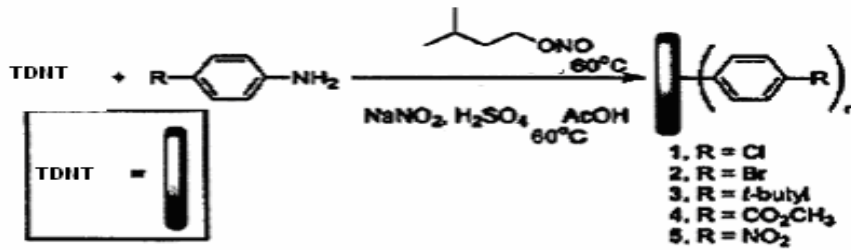
Şekil 3.2 : TDNT'lerin kimyasal yan duvar fonksiyonlaştırmasına bir örnek [30].



Şekil 3.3 : Oksidasyonu takiben karboksil grupların esterleme ve amidleme yoluyla kimyasal modifikasyonu [12].

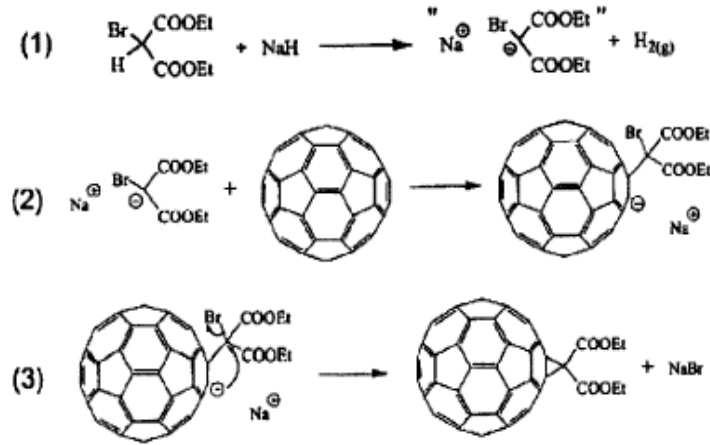
3) Kovalent olmayan ekzohedral fonksiyonlaştırma: Karbon nanotüplerin fonksiyonlaştırılmasındaki en popüler yöntemlerden biridir. Polimerlerde, peptitlerde, veya yüzey aktif maddelerde nanotüplerin sarmalanması örnek olarak gösterilebilir. Bu tip fonksiyonlaştırma işleminde nanotüplerin fonksiyonlaştırılmasında kararlı üretim sağlanmasa da avantajlı yanı nanotüplerin elektronik yapılarında herhangi bir bozulma söz konusu olmamasıdır.

4) Çözücüsüz fonksiyonlaştırma: KNT fonksiyonlaştırılmasında gerekli olan çözücü kullanılmadan kaçınmak için, KNT'lerin çözücü gerektirmeyen fonksiyonlaştırmalarını geliştirmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Farklı kimyasal gruplarla kovalent olarak bağlanmış nanotüpler üretmek için çeşitli anilin ve isoamil nitrat veya sodyum nitrat ile nanotüpler karıştırılmıştır [42]. Şekil 3.4'de bu gruplar gösterilmektedir.



Şekil 3.4 : Çözücüsüz fonksiyonlaştırmaya örnek.

Diğer bir yaklaşımda ise KNT'lerin fonksiyonlaştırılması için nanotüplerin Bingel modifikasyonu araştırılmaktadır. Bingel modifikasyonu [2+1] siklo ekleme reaksiyonudur. İlk olarak Bingel tarafından 1993 yılında fullerenlere uygulanmıştır [14]. Düzlemsel grafitte benzemeksizin, fullerendeki bağlar fazla yük altında bulunmaktadır. Çünkü fullerendeki benzen halkaları bükülmüş şekildedir. Fullerendeki bükülme enerjisi δH_f 10.16 kcal/mol iken grafitin bükülme enerjisi sıfırdır. Bu sıfır olmayan bükülme enerjisi Bingel reaksiyonunu gerçekleştirir ve fullerenler için nükleofilik siklo eklemeyi olanaklı kılar. Fulleren kimyası incelendiğinde Bingel reaksiyonu sıklıkla gerçekleşir. Şekil 3.5'de bu mekanizmanın şematik gösterimi verilmiştir [25,54,136].



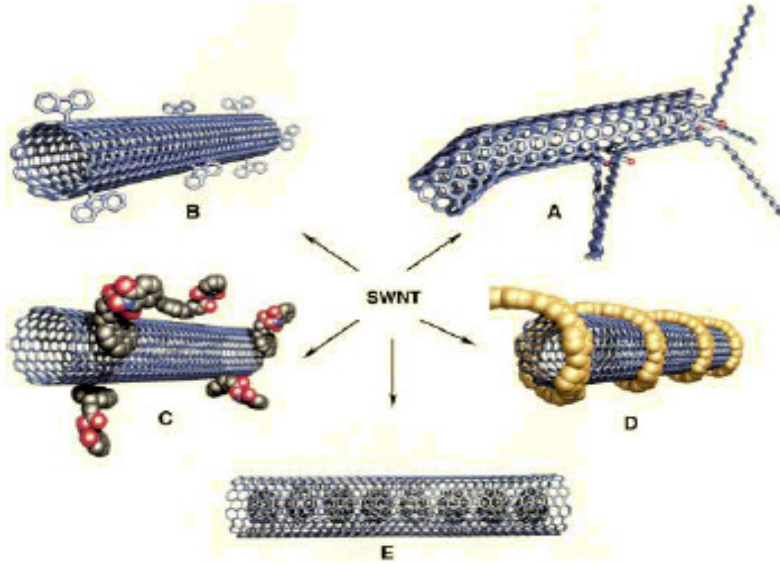
Şekil 3.5 : Fullerenlere uygulanan Bingel reaksiyonunun şematik gösterimi [22].

Karbon nanotüplerin fonksiyonlaştırılması çözünürlük, iletkenlik, manyetik gibi özelliklerinin değişmesine neden olur. Bu sayede nanotüplerin farklı amaçlar için uygulamaları olanaklı hale gelmektedir. Genellikle tüm manipülasyonlar KNT'lerin dış duvarlarına uygulanmaktadır. Özellikle nanopartiküller ile fonksiyonlaştırılmış KNT'ler, yapı nanocihazlarında, tıbbi sensörlerde veya nano-optik-elektroniklerde kullanılmaktadır.

Hidrojen depolama kapasitelerinin artırılması amacıyla, KNT üzerinde çeşitli yapısal değişiklikler yapılarak ideal şartlar altında depolama kapasitesinin artırılması hedeflenmektedir. Yapısal değişiklikler olarak literatürde gerçekleştirilen uygulamalar: yapıya geçiş ve/veya alkali metal eklemek, çeşitli polimerler

kullanılarak fonksiyonlaştırmak ve yapı içerisinde hata (defect) oluşturmaktır. KNT'lerin fonksiyonlaştırılması ile KNT özelliklerinde planlanan değişikliklerin sağlanması, nanoteknoloji uygulamalarda önemli gelişmeler sağlayacaktır. Fonksiyonlaştırma işlemi ile nanotüplerin çözünürlüklerinin artması saf maddelerden farklıdır. Bu durum hem karakterizasyonun etkin yapılmasına hemde sonraki kimyasal reaktiviteye olanak sağlar. Bugünkü türetme veya fonksiyonlaştırma yöntemleri hata ve kovalent yan duvar fonksiyonlaştırması, kovalent olmayan ekzo ve endo gibi fonksiyonlaştırmaları içerir. Böylece, örneğin nanotüplerin dizisi yanduvuar molekülleri, sarılı polimerler veya misafir molekül içermi ile hazırlanabilir.

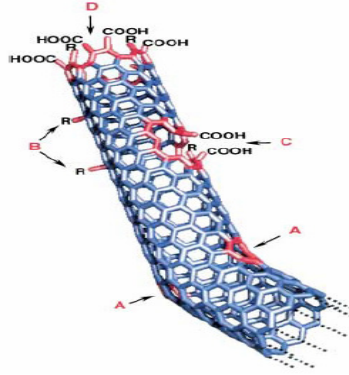
Kimyasal fonksiyonlaştırma özellikle çekici bir hedefdir, çünkü çözünürlüğü ve işlenebilirliği arttırabilir ve KNT'lerin benzersiz özelliklerini diğer tip maddelerle birleştirebilmesine izin verebilir. Günümüzde uygulanan fonksiyonlaştırma yöntemleri, hata ve kovalent olmayan ekzo ve endo fonksiyonlaştırmaları gibi, kovalent yan duvar fonksiyonlaştırmalarını içerir. Şekil 3.6'da TDNT fonksiyonlaşma olasılıklarının şematik gösterimi verilmiştir [42].



Şekil 3.6 : TDNT fonksiyonlaşma olasılıklarının şematik gösterimi. A) hata grup fonksiyonlaştırılması, B) kovalent yanduvuar fonksiyonlaştırılması, C) kovalent olmayan ekzohedral fonksiyonlaştırma, D) kovalent olmayan endohedral fonksiyonlaştırma E) endohedral fonksiyonlaştırma.

3.1.2 Hata fonksiyonlaştırılması

Açık uçlu tüpler genellikle saf metalin içinde bulunan kataliz tanecikleri tarafından kapatılırlar. Bu tanecikler oksidasyon işlemi sayesinde giderilir. Örneğin HNO_3 kullanılırsa genellikle karboksil grupları tüp duvarlara bağlanır (Şekil 3.7). Bu karboksil grupları tüp yapısının kırılıp açılmasıyla açıklanabilir. Hata oluşumları tüplerin kovalent kimyası için önemlidir. Çünkü bir sonraki fonksiyonlaştırma işlemi için bağlanma grubunu oluşturmaktadırlar.



Şekil 3.7 : TDNT’lerde oluşan tipik hatalar: A) Stone-Wales hatası, B) sp^3 hibritleşme hatası, C) C çerçevesinde $-\text{COOH}$ grupları şeklinde oluşan hatalar, D) $-\text{COOH}$ gruplarıyla biten açık uçlu TDNT hataları.

TDNT’lerin saflaştırılması, amorf karbonun ve metal taneciklerin genellikle oksidasyon işlemiyle yapıdan uzaklaştırılmasını içerir. İşlenmemiş KNT’leri saflaştırmak için kullanılan ortak yöntem oksidasyondur. Çoğu kez oksijen içeren fonksiyonlaştırma, yan duvarlarda ve tüp sonlarında başlıca karbonil ve karboksilik grupları gibi örneğin fenoller, kininler ve laktanlar olarak tanımlanır. Her işlenmemiş saf tüp iki boşluk içerir.

Uçlar, beş-halkalı yapılarla ve yüksek eğrisellikli geometrisi ile fullerenlere benzer ve daha yüksek reaktivite gösterir [12,14,101]. Gövde duvarları ise daha inerttir [12]. Bununla birlikte pratikte nanotüp duvarları ciddi oranlarda kristal hata barındırabilir. Sıradan bir numunede, KNT’deki karbon atomlarının %1-3’ü hatalı yerlerdedir [12]. Gövde duvarlarındaki hatalar, Stone-Wales yapıları, sp^3 hibritleşmeleri ve örgü yapısında boşluklar biçiminde olabilir. Bu tür hatalar kimyasal olarak bilinçli olarak da oluşturulabilir [14]. TDNT’lerin birçok uygulamasında kimyasal modifikasyon gereklidir. Bunlar açık uçlu tüplerin üstünde hata bölgeleri gibi karboksilik asit gruplarıyla ayrılarak, oksidasyon ile giderilir. Böylece oksidasyondan sonra bu ”son

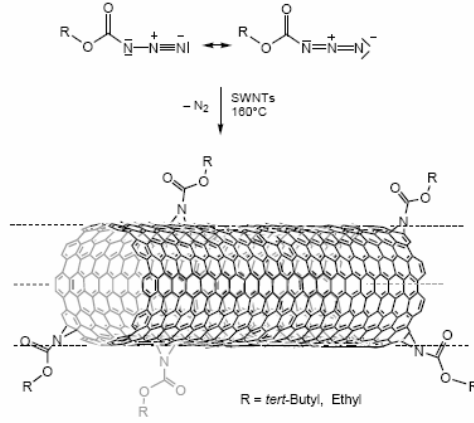
duvarlar” bir sonraki modifikasyon ve/veya yüzey bağlantıları için uygundur. Sert koşullarda TDNT’lerin kendileri atakta bulunurlar ve böylece çok kısa tüp uzunluğunun oluşumuna neden olurlar. Küçük nanotüpler, yaklaşık 26500 benzen halkası çevresinde 65000 karbon atomu içerirler. Bu özellikler yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin özellikleriyle benzerdir. Bu da, hataların açık uçlardaki gibi tüplerin yan duvarlarında bulunduğunu gösterir. Yapılan analizlere göre, tüp içindeki karbon atomlarının yaklaşık %5’i hatalarda yer alır. Reaktif gruplar da bu hatalı yapılarda bulunur.

3.1.3 Kovalent yanduvar fonksiyonlaştırılması

Kovalent bağ oluşumu ile yan duvarların fonksiyonlaştırılması yüksek reaktif ürünler olan arinler, karbinler, nitrenler veya halojenlerin kullanılmasıyla başarılı olabilir. Fonksiyonlaştırma kovalent ya da kovalent-olmayan yollarla gerçekleştirilebilir. Kovalent fonksiyonlaştırma, kovalent olmayan yaklaşımlara göre TDNT özellikleri ve yapısının ayarlanmasında müthiş bir esneklik sağlar [14]. TDNT’ler çok yüksek oranlarda fonksiyonlaştırılabilse de yan duvarlarda gerçekleşen kovalent bağlanma elektronik yapıyı bozar. Bu tür kovalent bağlanmalarla TDNT’lerin burkulma dayanımının %15’e kadar düşeceği tahmin edilmektedir.

İndirgen aril diazonyum tuzları yüksek reaktif aril radikalleri verirler ve böylece karbon yüzeyine kovalent olarak bağlanırlar. Bu tuzlar sadece KNT yüzeylerine değil aynı zamanda aromatik halkalara da kovalent olarak bağlanırlar. Kullanılan polimerler; 4-nitro-benzil diazonium tetrafluoborate, aromatik diazonium tuzları(aromatik halkada nitro, karboksilat ve floro grupları’dır.

TDNT’lerin yan duvar fonksiyonlaştırmaları, organik gruplar (reaktif türler olan nitren, karbin ve radikaller gibi) ile mümkündür. Örneğin azidoformiat’ın temel reaksiyonu azot (N₂) çıkarımına ve aziridino-TDKNT’lere dayanır (Şekil 3.8). Bu yöntem çözünürlüğü arttırmada kullanılır. Ancak metalik ve elektriksel özelliklerin azalmasına sebep olur.



Şekil 3.8 : Alkil azidoformiat ile TDKNT'lerin yan duvar fonksiyonlaştırılması [14].

3.1.4 Kovalent olmayan ekzohedral fonksiyonlaştırma

Kovalent olmayan fonksiyonlaştırmanın en önemli üstünlüklerinden birisi TDNT'nin elektronik yapısına zarar vermemesidir. Kovalent-olmayan fonksiyonlaştırmaya örnek olarak TDNT'leri çizgisel polimerlerle sararak suda çözünür hale getirme verilebilir. Polimerlerle sarmanın yanında, özel biyolojik moleküllerin TDNT yüzeylerine adsorplanması sağlanarak da fonksiyonlaştırma yapılmıştır.

Yüzey aktif maddeleri ile toplanan veya polimerler ile sarmalanan kovalent olmayan TDNT'lerin fonksiyonlaştırma sentezleri için uygun bir yöntem olduğu belirtilmektedir. Çok moleküllü kompleks TDNT'lerin oluşumunda polimerler kullanılır. Böylece, polimerlerin varlığında saflaştırılmış tüplerin süspansiyonu CHCl_3 gibi organik çözeltilerde polimerlerin tüpün etrafını sarmasına yol açar. Bu çok moleküllü bileşiklerin özellikleri kendi bileşenlerinden belirgin biçimde farklıdır. Örneğin SWCN/PmPV kompleksi saf polimerlerden sekiz kat daha fazla iletkenlik göstermektedir ve PSS kararlı çözelti oluşturmaktadır [62].

3.1.5 Kovalent olmayan endohedral fonksiyonlaştırma

TDNT'lerin iç oyukları misafir moleküllerin depolanması için uygundur. Bu fonksiyonlaştırma yönteminde metal ve metal tuzları kullanılmaktadır. Polinükleer aromatik bileşikler, yüzey aktif maddeleri, polimerler ve biyomoleküller adsorpsiyonla π - π etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri ile tüp yüzeyi modifiye edilebilir. Kovalent olmayan fonksiyonlaştırma özellikle kovalent fonksiyonlaştırmaya göre daha çekicidir. TDNT'lerin iç oyukları misafir

moleküllerinin depolanabilmesi için boşluk oluşturur. Günümüzde metal ve metal tuzlarının endohedral kimyasını ve mekanizmasını anlamaya yönelik araştırmalar yapılmaktadır.

3.2 Fonksiyonlaştırma Konusunda Yapılan Çalışmalar

Literatürde, karbon nanotüplerin fonksiyonlaştırması ile ilgili oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Wong ve Ç.A., kovalent yan duvar fonksiyonlaştırması konusunda çalışmışlar ve nanotüplerin uçlarında oluşan kovalent modifikasyonları, sadece karboksilik gruplarla seçici olan amid bağlarını da kapsayan karbodi imid kimyasını kullanarak incelemişlerdir [14]. Mickelson ve arkadaşları da benzer konuda çalışmışlar, flor elementi ile TDNT'lere yanduvur fonksiyonlaştırmasını uygulamışlardır [96].

Riggs ve Ç.A. ise hata fonksiyonlaştırması konusunda çalışmışlar ve nanotüpleri hidroklorik asit çözeltisi ile muamele ederek, karboksilik asit gruplarının nanotüp yüzeyine kaplanmasını gözlemlemişlerdir [112]. Chen ve Ç.A. da hata fonksiyonlaştırması yöntemini kullanarak, çözünebilir TDNT ile diklorokarbonları nanotüp duvarlarında fonksiyonlaştırma işlemini gerçekleştirmişlerdir [30,58]. Niyogi ve arkadaşları da saflaştırma işleminde oktadesilamin kullanarak tek duvarlı nanotüpleri kovalent fonksiyonlaştırmış ve kısaltılmış TDNT'ler elde etmişlerdir [59]. Chen ve Hamon ise bu fonksiyonlaştırmayı karboksilik asit grupları ile sağlamışlardır [30,101].

Bahr ve Ç.A., arildiazonyum tuzlarını elektro-kimyasal indirgeme yoluyla, küçük çaplı nanotüplere modifiye ederek fonksiyonlaştırma işlemini gerçekleştirmişlerdir [11]. Mitchell ve Ç.A. da diazonyum tuzları ile TDNT'lerin fonksiyonlaştırılmasını sağlamışlardır [23].

Star ve Ç.A., metadisubstituted konumundaki fenilen halkalarının üzerinde sentetik olarak ulaşılabilir C-5'lerde çeşitli polimerler ile fonksiyonlaştırılma işlemi gerçekleştirmişler, sentezini ve karakterizasyonunu yapmışlardır [120].

Boul ve Ç.A. ise Grignard sentezi veya alkil lityum başlatıcısı kullanarak reaksiyon sonucu oluşan alkil magnezyum bromlar ile nanotüplerin yan duvar florizasyonunu gerçekleştirmişlerdir [23].

Fu ve Ç.A. lipofilik ve hidrofilik dendra yoluyla fonksiyonlaştırılmış, TDNT ve ÇDNT'leri çözünebilir ürünler haline getirmişlerdir [47]. Sun ve Ç.A. aynı maddeleri kullanarak tüp sonlarında uzun alkil zincirlerinin oluşumunu gözlemlemişlerdir [96].

Sun ve Ç.A. ise hidroksil ve amin yapısı içeren polistiren ile TDNT ve ÇDNT'lerin fonksiyonlaştırmasını gerçekleştirmişlerdir. Böylece bir sonraki polistiren-nanokompozit filmlerinin üretiminde bu yapıları kolaylıkla kullanmışlardır [96].

Lin ve arkadaşları ÇDNT'leri aminopolimerler ile fonksiyonlaştırmışlardır [62]. Baskarana ve arkadaşları "yüzeyden aşılama" sentezini kullanarak TDNT ve ÇDNT'lerden polimer yapısını geliştirmişlerdir [15]. Wilson ve arkadaşları anilin kullanarak çözünebilir nanaotüpler elde etmişlerdir [128].

Pavia ve Ç.A.ise polivinilalkol kullanarak nanotüpleri fonksiyonlaştırmışlardır [103].

4. KARBON NANOTÜP- POLİMER KOMPOZİTLER

4.1 Polimerler

Çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli veya dallanmış yapıda yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir [17]. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbiri ile kimyasal bağlarla bağlanan ve polimer zincirinde tekrarlanan küçük moleküllere monomer denir. Zincirlerinde tek tip monomer içeren polimerlere “homopolimer” denir. Homopolimerler doğrusal olabildiği gibi dallanmış da olabilmekte veya üç boyutlu bir ağ yapısı göstermektedir. İki veya daha çok monomer birimlerinin bağlanmasıyla elde edilen polimerlere “kopolimer” denir. Kopolimer, yapısındaki monomerlerin çeşitlerinin ve miktarlarının değiştirilmesi ile hemen hemen sınırsız sayıda farklı polimerler elde etme olanağını sağlamaktadır. Dallanmış yapı gösteren kopolimerlere “yüzey kopolimer” denilmektedir.

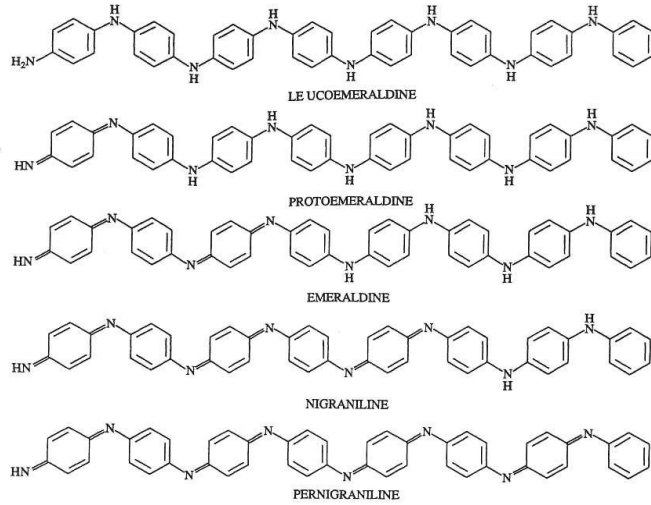
KNT’lerin polimerler ile kovalent reaksiyonları önemlidir. Çünkü uzun polimer zincirleri sayesinde tüpler, düşük derecede fonksiyonlaştırılmış olsalar bile bu sayede farklı çözücüler içinde çözünebilir hale gelirler. Nanotüplerin yüzeylerine kovalent olarak polimerlerin bağlanması iki farklı yöntemle gerçekleşmektedir. İlki “yüzeye aşılama” yöntemidir. “Yüzeye aşılama” yöntemleri kendinden sınırlıdır. Çünkü aşılama zincirler ilave zincirlerin yüzeye yaklaşmasını engeller. Diğer bir yöntem ise “yüzeyden aşılama” yöntemidir. “Yüzeyden aşılama” yönteminde yüzeyde tek tabaka halinde dizilmiş başlatıcılar kullanılmak suretiyle zincirlerin yüzeyden dışarıya doğru büyümeleri sağlanmaktadır. Bu şekilde elde edilen polimerlerde ise oldukça yüksek zincir yoğunluklarına ulaşmak mümkündür [68].

4.1.1 Polianilin (Pani)

Gösterdiği iletkenlik sebebiyle son yıllarda büyük bir ilgi toplayan polianilin, aslında yüz yetmiş yıldır bilinmektedir. 1834 yılında Runge tarafından sentezlenen bileşiği anlamaya yönelik ilk çalışmayı Fritzche [46] yapmış ve “anilin siyahı” olarak

isimlendirmiştir. Bu çalışma, anilinin kumaş boyamada uygulanmasına yönelik deneme ile Nietski [100] tarafından devam ettirilmiştir.

Geçen yıllar boyunca, birçok araştırmacı anilinin kimyasal ve elektrokimyasal ürünlerini incelemiştir. Lightfoot [90], Letheby [87], Yasin [131], Willstatter ve Dorogi [127], Coquillon [34], Green ve Woodhead [57], Hofnan [63], Datta Sen [118], Gilchrist [52], Buchener [24], Joffe ve Petrikina [68], Lantz ve Gascon [84,85], Goldschmidt [55,56] ve diğerlerinin yaptıkları çalışmalar karışık olduğundan anlaşılmayan birçok nokta vardı. Jozefowicz [33,39,71,133] tarafından yapılan çalışmalar Pani'nin ne olduğunu tam anlamıyla açıklayan ilk ciddi çalışmalardan biri olmuştur. 1980'lerde Bard ve arkadaşları [27], MacDiarmid ve arkadaşları [91,92] ve Genies ve arkadaşları [41,48,50,81,123] elektronik iletken polimerlerin yapısını aydınlatmaya yönelik çok kapsamlı çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar daha sonraki çalışmalara referans olmuş ve Pani hakkında yapılan yayınlar yüzlerle ifade edilebilecek rakamlara ulaşmıştır. Bu ilginin tek nedeni iletken polimerlerin geniş bir uygulama alanına sahip olması değil, aynı zamanda anilinin ucuz olması, sentez kolaylığı ve oldukça kararlı bir malzeme olmasıdır.



Şekil 4.1 : Leucoemeraldin'in dört oksidasyon basamağı [57].

Yukarıdaki şekilde isimlendirmeler bugün hala geçerli olmakla birlikte, başlarına “-poli” eki konularak kullanılmaktadır. Yukarıdaki türler içinde en çok emeraldin hakkında araştırma yapılmıştır. Polianilin ismi, yukarıdaki şekilde verilen türlerden sadece birini yada birkaçını ifade eden yapılar için kullanılmaktadır.

4.2 Kompozitler

Kompozit malzemeler iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni tür malzemelerdir. Kolay biçim verilebilmesi, metallere oranla düşük yoğunlukta olması, üstün yüzey kalitesi ve korozyona karşı dayanımı plastiğin yükselmesindeki en önemli etkenlerdir. Birçok özelliğe sahip malzemeler geliştirmek amacıyla polimer esaslı kompozit malzemeler geliştirilmiştir.

Son yirmi beş yılda elektriksel iletkenliğe sahip polimerlere karşı ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bu malzemeler çok önceleri değişik yöntemlerle elde edilmiş fakat iletkenliklerinin farkına varılamadığı için önemsenmemiştir. Bilim ve teknoloji alanında hızlı gelişmelere bağlı olarak yeni malzeme arayışları, iletken polimerlerle ilgili çalışmaların en etkili yürütücü kuvveti olmuştur. Metaller ve yarı iletkenlerde doğal olarak var olmayan bazı malzeme özellikleri, iletken polimerlerle kazanılmaya çalışılmaktadır. Bu nedenlerle iletken polimerler genellikle sentetik metal veya organometal olarak da isimlendirilmektedir.

Kompozitler, özellikle polimer kompozitler yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar. Ayrıca kompozit malzemeler dayanıklılık ve sertlik yönünden metallerle yarışabilecek olmalarına rağmen çok daha hafiftirler [126]. Nonokompozitlerin özelliklerini şöyle sıralayabiliriz;

- Metaller ve dolgu kompozitlerden daha parlaktırlar.
- Daha düşük maliyetle elde edilirler.
- Taşımada büyük yakıt ve enerji kazanımı sağlarlar.
- Yüksek gerilme modülü ve boyut stabilitesi gibi mekanik özellikler gösterirler.
- Nanokompozit yapısında bulunan su ve hidrokarbonlar, gaz geçirgenliği azaltırlar.
- Termal stabiliteyi arttırırlar ve ısıl bozulma sıcaklığını yükseltirler.
- Yanma dayanımları daha fazladır.
- Kimyasal etkenlere dayanıklılıkları yüksektir.
- Elektrik iletkenlikleri daha yüksektir.

- Konvansiyonel dolgulu polimerlerle kıyaslandığında optik geçirgenlik özellikleri daha iyidir [92].

4.2.1 Karbon nanotüp-polimer kompozitler

Karbon nanotüp esaslı sistemlerin önemi kısa zamanda anlaşılmiş ve birçok bilim insanı bu konuya yönelmiştir. Özelliklerinin fark edilmesi ile sanayi ve akademi dünyasından sayısız araştırmacı, KNT'leri kompozitlerde kullanmak üzere çalışmalar yapmıştır [44]. Başlangıçta nanokompozitlerde, polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için karbon siyahı, silika, kil ve karbon nanolif gibi malzemeler kullanılmıştır. İlk KNT takviyeli polimer nanokompozit ise Ajayan ve Ç.A. tarafından 1999 yılında üretilmiştir.

Karbon nanotüplerin sıra dışı özellikleri vardır. KNT'lerin mekanik, elektriksel ve ısıl özelliklerinin çok iyi olması, onları geleneksel takviye malzemelerinin yerine ya da onlara yardımcı olarak çok işlevli nanokompozitlerin tasarımı için mükemmel bir aday yapmıştır [5,99]. Fiziksel, elektronik, manyetik, elektriksel ve mekanik özelliklerinin deneysel olarak saptanması ve teorik olarak hesaplanması için büyük çaba harcanmıştır. Örneğin, yakın zamanda iyi elektriksel iletim özellikleri (balistik kondüktans) belirlenmiştir. Özellikle, silindirin farklı sarmal yapısına bağlı olarak, bir dizi elektronik davranış (metalik, yarıiletken, ve yarı metalik) birçok çok duvarlı nanotüplerde dört-sonda ölçümleriyle gözlenmişken, bu durum tek duvarlı nanotüplerde de gözlemlenmiş ve kuantum telleri olarak kullanılabilmeyi sağlamıştır. Umut vaat eden fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı, karbon nanotüplerin ticari olarak kullanılan en çok uygulama alanları, metaller, seramik ve polimer yapılar için dolgu malzemeleri olarak sıralanabilir. Özellikle karbon nanotüpler faydalı karakteristik özellikler gösterebilirler. Örneğin,

- Polimer tabanlı kompozit malzemelerin yapısal özelliklerinin geliştirilmesi için güçlendirilmesi,
- Yüksek sıcaklık kullanımı için polimer geliştirici,
- Elektrostatik deşarj sağlamak ve elektromanyetik radyo frekansı etkisi koruması için yalıtkan polimer yapılarda iletken dolgu malzemesi olarak,
- Elektronik uygulamaları için aktif malzeme üretiminde, eşlenmiş luminesans polimerlerin geliştirilmesinde gibi farklı şekillerde kullanılmaktadırlar.

Karbon nanotüplerin polimer yapılarda güçlendirici sistem olarak kullanılması sürekli ve kısa fiberleri (cam, karbon) de içeren geleneksel güçlendirmeye göre birçok avantaj sağlamaktadır. Sürekli-fiber güçlendirmesinde, geliştirilen kompozit malzeme ters yönden ziyade, fiberlere paralel yönde veya tabaka düzleminde daha iyi mekanik özellik göstermektedir. Dahası, geleneksel polimer işleme cihazları uzun ve sürekli polimerleri işleyemediğinden, kullanımları belirli şekiller ve sınırlı üretim kapasitesiyle sınırlı kalmaktadır. Öte yandan, fiberin eninin boyuna oranının kısa-fiberli kompozitlerin yapısal özelliklerini etkileyen kritik bir özellik olduğu belirtilmiştir [44]. En boy oranı arttıkça kompozitin sağlamlığı ve mukavemeti de artmaktadır. Karbon nanotüpler, muadilleri olan makroskopik yapılara göre yüksek en boy oranlarını (yaklaşık 1000), küçük ebatlarını, ve büyük mukavemet ve sağlamlıklarını birleştirerek fiziksel kısıtlamaların üstesinden gelebilirler. Dahası, işlem görme esnasında karbon fiberler gibi kırılmamaları (yüksek gerilmelere dayanma kabiliyetlerinden dolayı) nedeniyle, kompozit malzeme üretim süreçlerinde büyük miktarda avantaj sağlamaktadırlar [44]. Karbon nanotüplerin polimerlere katılması sadece mekanik özelliklerini geliştirmekle kalmaz, ayrıca üretilen kompozitin termal sabitliğini ve elektriksel iletimini geliştirir. Özellikle, termal dayanımına bağlı olarak, karbon nanotüpler kompozitin performansını geliştirebilir, böylece yüksek sıcaklık uygulamaları yapılabilir. Dahası, karbon nanotüplerin yalıtıcı polimer sistemlere dağıtılması elektriksel iletimde büyük oranda artış sağlamaktadır, böylece havacılık (uçaklarda dikey sabitleyiciler), otomotiv (dış parçaların antistatik kaplanması) ve tüketici ürünleri (bilgisayar kasaları) gibi diğer uygulama alanlarında kullanılabilirler [83]. Bu sebeple, karbon nanotüplerin sahip olduğu yüksek en boy oranı ve küçük ebatları, onları karbon siyahı gibi bilinen iletken dolgu malzemelerine göre geçerli alternatif durumu oluşturmaktadır. Aslında, iletken dolgu, yalıtkan bir bileşende iletken bir yol yaratmakta gerekli olsa da, yapının mekanik özelliklerinde olası düşmeye neden olabileceğinden ve işleme kolaylığını etkileyen akmazlıkta artışa neden olabileceğinden, içerikteki miktarı az tutulmalıdır.

En son olarak, karbon nanotüplerin ve polimer malzemelerin birleştirilmesinin ışık-yayan diyotlar gibi elektronik cihazların geliştirilmesinde ve tasarımında da umut vaat eden bir potansiyeli vardır. (LEDs) [36,129] ve fotovoltaik cihazlarda daha iyi performans göstermekte ve daha verimli olmaktadır[1]. Geçtiğimiz yıllarda birçok

araştırmacı karbon nanotüplerden ve polimer yapılarından, termoset veya termoplastik olan kompozit filmler üretmişlerdir. Genellikle çok duvarlı nanotüpler kullanılmıştır. Karbon nanotüplerin kompozit uygulamalarında etkin kullanımı, nanotüplerin yapı içinde düzgün bir şekilde dağıtılmasına, yönlendirilmesine ve polimer yapıyla arayüz bağlanmasına güçlü bir şekilde bağlıdır. Örneğin, nanotüp-matris ara yüzü uygun tasarlanırsa mukavemet ve enerji sönümlenme yeteneği iyileştirilebilir. Bir dolgu malzemesinin takviye etkisi, matrisle olan toplam etkileşim yüzeyini artırdığından boyutu küçüldükçe takviye etkisi belirgin biçimde artar. Örneğin, 10 nm çaplı bir KNT'nin sağladığı ara yüz alanı, 10 µm çaplı bir lifin sağlayacağı alanın neredeyse 1000 katıdır. Etkileşimin bu kadar yoğun olması sebebi ile elde edilecek kompozitlerin beklenenden daha dayanıklı ve güçlü olması beklenir. Aslında homojen dağılıma ulaşılmasının kompozit malzemenin fiber-matris gerilme iletimi kabiliyetini etkileyen nihai özellikleri üzerinde belirgin bir etkisi vardır ve sonuç olarak kompozit ara yüzeyinin etkinliğini ve kalitesini de etkilemektedir. KNT'leri kompozit malzemeler için ideal yapan bir diğer etmen, ebat, kovalent bağlanma ve mekanik davranış açısından polimer zincirlerine çok benzemeleri ve dolayısı ile polimer içerisine katılanmaya müsait olmalarıdır. Bu bakımdan bilinen karbon ve cam liflerinden de farklılaşırlar [5]. Yüksek uzunluk/çap oranları sayesinde, nanotüpler çok küçük miktarlarda bile kullanıldıklarında birbirleri ile bağlantılı bir şebeke oluşturarak matris malzemeyi iletken hale geçirirler [5]. Ayrıca, KNT katkılı kompozitler elektromanyetik kalkanlama, mikrodalga sönümlenme, yapılardaki gerilme dağılımlarının gerçek-zamanlı izlenmesi ve yapıların etkin denetimi için kullanılabilir [5]. Elektriksel/ısı iletkenlik özelliklerinin iyileştirilmesi için de uygulanabilirler [61].

KNT esaslı kompozit malzemeler beklenen "mucizevi" özelliklerine rağmen bazı aşılması gereken ciddi sorunlarla da yüzyüzedir. Günümüzde nanotüplerin boyları ancak "kısa lif" tabir edilen takviyelendiricilerle benzer mertebededir. Dolayısı ile yakın gelecekte, KNT'lerin ancak matrisin özelliklerini modifiye edici olarak kullanılabilmesi düşünölmektedir [5,57]. Ancak, KNT nanokompozitlerin hazırlanması oldukça zordur. Bu alandaki aşılması gereken en büyük zorluk, KNT'ler aralarındaki güçlü van der Waals etkileşimleri ve lif-vari geometrileri sebebi ile demetlenmeye ve topaklanmaya eğilimli olduklarından [99] nanotüpleri matris ortamında başarılı biçimde dispers edebilmektir. Bu amaçla bazı yöntemler

geliştirilmeye başlanmıştır [5]. Bu konudaki bir diğer temel sorun nanotüp-matris bağlanmasının zayıf olmasıdır ki bu sorun karbon lifleri konusunda da ilk zamanlar yaşanmıştır [5]. Ancak aşılamazsa, zayıf bağlanmanın yaşandığı kompozitlerde takviyelendirici, özellikleri iyileştirmek yerine daha da bozabilmektedir [61]. KNT'lerin arayüz özelliklerini geliştirmek için yüzeyleri kimyasal olarak modifiye edilebilir. Bu amaçla çeşitli yöntemler denenmiştir. Eğer yüzeye kimyasal gruplar kovalent bağlanırsa nanotübün özelliklerini bozar. Burada, mekanik ve ısı özelliklerindeki bozulma önemsiz seviyede ise de kovalent bağlanmanın elektriksel özelliklere etkisi oldukça önemlidir [99]. Bununla birlikte kimyasal bağlı işlevsel gruplar yerine aromatik grupların yüzeye adsorplanması ya da polimerlerle sarma gibi kovalent olmayan yöntemler uygulanabilir. Ancak, arayüz bağlanmasının zayıf olması katılık ve mukavemet açısından zararlı olsa da uygun tasarlandığında yüksek mekanik enerji sönmeme yetisi oluşturabilir. Burada önemli olan dispersiyonun iyi olmasıdır [5].

Literatürde KNT nanokompozit ile ilgili yapılan çalışmalarda tüm zorluklara karşın daha şimdiden çok önemli sonuçlara ulaşılabilmektedir. Xu vd. epoksi reçineye sadece kütlece %0.1 ÇDNT katkısı ile Young modülünün %20 arttığını belirlemişlerdir. Ancak bu özel bir durum olup çoğu kez benzer başarılı mekanik iyileştirmeler için daha fazla oranda KNT kullanmak gerekmektedir. Jurczyk ve arkadaşları karbon nanotüplerin dolgu malzemesi olarak kullanıldığı iletken polimerli nanokompozitler sayesinde sahip olduğu özellikleri geliştirmişlerdir. Bu sayede nano kompozitlerin gözenek yapısının geliştiğini ve bağlanma bölgelerinin sayısı arttığını, böylece de hidrojen depolama kapasitesi arttığını belirtmişlerdir [73].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Karbon Nanotüp Üretimi

Akışkan yataklı CVD yöntemine göre KNT üretimi yapılacak sistem İTÜ Enerji Enstitüsü Malzeme Üretim 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. İnert 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 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda demir okside (Fe_2O_3) dönüşmekte ve böylece $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ yapısı son halini almaktadır.

Karbon nanotüp üretim deneyleri $500\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında bir boru fırın içine yerleştirilmiş kuvars reaktörde gerçekleştirilmiştir. Çalışılmak istenen sıcaklıklara 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 deneyler

gerçekleştirilmiştir. Daha sonra asetilen gaz akışı kesilmiş ve numune 200°C'ye argon gazı ortamında soğutulmuştur.

5.1.1 Karbon nanotüp saflaştırılması

Elde edilen KNT numunelerinin saflaştırma işleminde her 1 g ürün için 100 mL %10'luk HCl çözeltisi kullanılmıştır. Numune 15 saat 75°C'de manyetik karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Temizleme işleminden sonra numune filtre edilmiş ve pH 5.5 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra 105 °C'deki etüvde 12 saat süreyle kurutulmuştur.

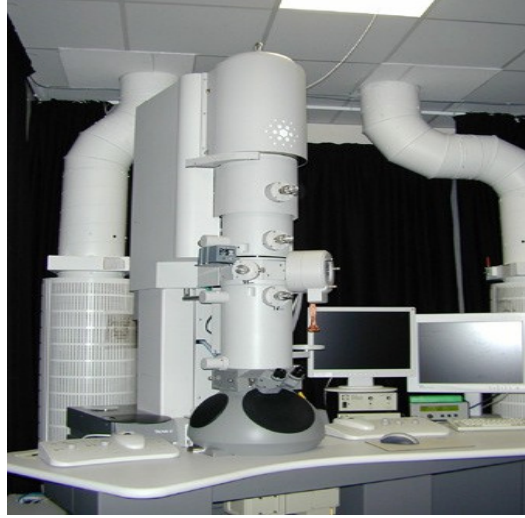
5.1.2 Karbon nanotüp karakterizasyonu

CVD yöntemiyle üretilen karbon nanotüplerin, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), Raman spektroskopisi ve termogravimetrik analiz (TGA) cihazları ile karakterizasyonu yapılmıştır.

5.1.2.1 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Deneysel çalışmalarda kullanılan geçirimli elektron mikroskobu, FEI firmasının 200kV'lık Tecnai-G2 F-20 serisidir. Cihazın çözünürlük aralığı 0.14-0.18 nm arasında değişmektedir. Maksimum ışın akımı 100 nA'dan büyüktür. 1nm probunda 0.5nA veya daha fazla miktarda akım bulunmaktadır. Düşük enerji dağılımına sahiptir(~0.7 eV). Kullanılan cihaz Şekil 5.1'de görülmektedir.

TEM görüntüsü alabilmek için numune, %50 etanol ve %50 saf su içeren çözelti ile ultrasonik karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. İyi bir dağılım (homojen) oluşturulduktan sonra bakır gridler üzerine çözülden damlatılmış ve 45°C'deki etüvde kurutulmuştur.



Şekil 5.1 : TEM cihazı.

5.1.2.2 Raman spektroskopisi

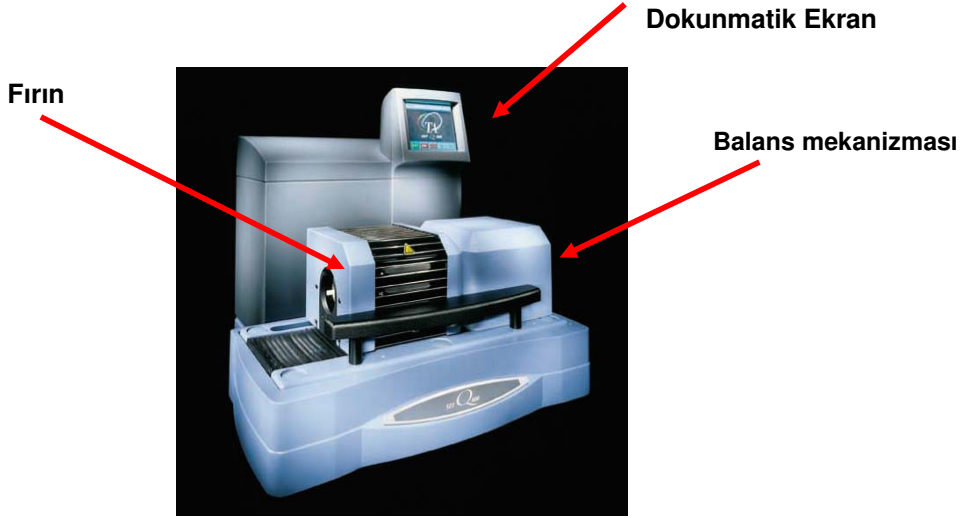
Numunelerin Raman spektroskopisindeki analizleri, Horiba Jobin marka YVON HR 800UV model cihazda gerçekleştirilmiştir. 632.88nm He-Ne lazer ışını kullanılmıştır. Numunelerin oda sıcaklığında ve ön hazırlama işlemine tabi tutulmaksızın Raman spektrumları elde edilmiştir.

5.1.2.3 Termogavimetrik analiz (TGA)

Deneyisel çalışmalarda kullanılan termogravimetri (TG) analiz cihazı, TA firmasının Q600 SDT modelidir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1500°C'dir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısılıçift Pt-Rh alaşımıdır. Cihazda aynı anda iki numune ile çalışmak mümkündür.

TG cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde çalışabilecek şekilde tasarlanmıştır. Kullanılabilecek en yüksek gaz hızı 50mL/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 TG cihazında gerçekleştirilen deneyler hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. 5°C ısıtma hızı ile 900°C ye kadar çıkılmış ve numunelerin kütle kayıpları tespit edilmiştir.



Şekil 5.2 : TG sistemi.

5.2. Karbon Nanotüp-Polianilin Kompozitleri

Karbon nanotüp-polimer kompozitleri; polianilin, polianilin- borik asit (H_3BO_3) ve polianilin-bor triflorür (BF_3) polimerleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 ÇDKNT-polianilin polimer kompozit

500°C’de elde edilen ÇDNT ile polianilin kompozit üretimi, yerinde (insitu) polimerizasyon ile gerçekleştirilmiştir. Toplam ağırlık 0.3 g olacak şekilde %8 (ağırlıkça) ÇDNT içeren kompozit üretilmiştir.

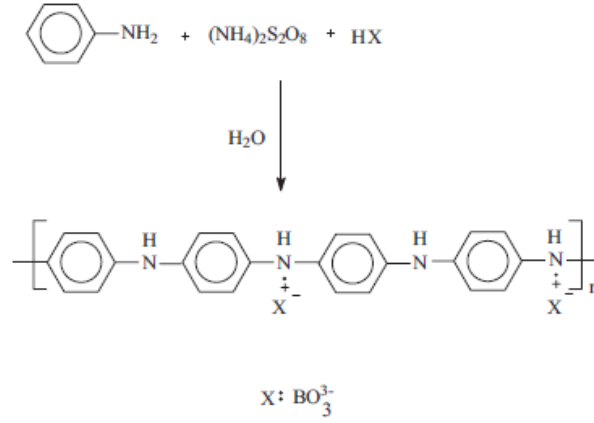
10 mL suda 0.73 g APS çözülerek bir çözelti hazırlanmış ve 0.276 g anilin ve 0.024 gr ÇDNT içeren karışıma yavaş yavaş ilave edilmiştir. 24 saat süreyle karıştırma işlemine tabi tutulduktan sonra karışım filtre edilmiştir. Filtrat fazla su ile yıkandıktan sonra son adım olarak aseton ile de yıkanmış ve oda sıcaklığında vakum altında ağırlığı sabit kalıncaya kadar kurutulmuştur.

5.2.2 Karbon nanotüp polianilin- H_3BO_3 kompozitleri üretimi

5.2.2.1 Polianilin- H_3BO_3 polimer üretimi

Karbon nanotüp polianilin- H_3BO_3 polimer kompozit üretimi için, önce polianilin- H_3BO_3 polimeri hazırlanmıştır. Bu amaçla, 100 mL suya 2 mL anilin ve 2 g borik asit eklenmiştir. Elde edilen çözeltiliye, 100 mL su + 5g APS bulunan çözeltiliden 15-20 dk ara ile 0°C sıcaklıkta damla damla eklenmiştir. Karışım 24 saat oda

sıcaklığında bekletilerek kurutulmuştur. Daha sonra filtre edildip fazla su ile yıkandı. Son olarak aseton ile yıkandı. Oda sıcaklığında vakum altında sabit ağırlığa gelene kadar kurutuldu. Polianilin-borik asit kimyasal yapısı Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3 : Polianilin- H_3BO_3 kimyasal yapısı.

5.2.2.2 KNT/ polianilin- H_3BO_3 polimer kompozitleri üretimi

Kompozit üretimi için; toplam ağırlık 0.2 g olacak şekilde 500 °C’de elde edilen ÇDNT ve 800 °C’de üretilen TDNT’lerden ağırlıkça %1-%5-%8-%10 ve %20 olan numuneler tartılarak tüplere konulmuş ve 1 mL dimetil formamid (DMF) çözültisi eklenmiştir. Aynı şekilde geri kalan ağırlık oranlarınca Polianilin- H_3BO_3 polimerleri tüplere konulmuş ve 2 mL DMF çözültisi eklenmiştir (polimer DMF’i emdiği için fazla miktar eklenmiştir). Çözeltiler karıştırılmış, ultrasonik banyoda da yarım saat karıştırmaya devam edilmiştir. Elde edilen karışım (kompozit) oda sıcaklığında kurutulmuştur.

5.2.3. Karbon nanotüp polianilin- BF_3 kompozitleri üretimi

5.2.3.1 Polianilin-bor triflorür (BF_3) tuzu üretimi

Karbon nanotüp polianilin- BF_3 polimer kompozit üretimi için, önce polianilin- BF_3 tuzu hazırlanmıştır. 1 g anilin 10 mL dietil eter çözültisi ile karıştırılmış ve 0 °C’de dietil eter çözültisinde 2.7 mL (eter içinde ağırlıkça %50) bulunan BF_3 çözültisinden damla damla eklenmiştir. 0 °C’de 24 saat süreyle karıştırma yapılmıştır. Çöken anilinyum tuzu filtre edilmiş ve çözünen fraksiyonları uzaklaştırmak için fazla dietil eter çözültisi ile yıkanmıştır. Daha sonra filtrat vakum altında 24 saat kurumaya

bırakılmıştır. Bor triflorür eklenmiş polianilin reaksiyon mekanizması Şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.4 : BF₃ eklenmiş polianilin reaksiyon mekanizması.

5.2.3.2 Polianilin-BF₃ polimer üretimi

Hazırlanan polianilin-BF₃ tuzundan, polianilin-BF₃ polimerinin üretilmesi için 100 mL suda 2 g anilin-BF₃ tuzu çözülmüştür. Elde edilen çözeltiliye, 0 °C sıcaklıkta, 50 ml su içerisinde yaklaşık 3 g APS bulunan çözeltiden 15-20 dk ara ile damla damla ilave edilmiştir. Karışım 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiş, süzölmüş ve fazla su ile yıkanmıştır. Son olarak aseton ile de yıkanmıştır. Oda sıcaklığında vakum altında ağırlığı sabit kalıncaya kadar kurutulmuştur.

5.2.3.3 KNT/ polianilin-BF₃ polimer kompozitleri üretimi

Kompozit üretimi için; toplam ağırlık 0.2 g olacak şekilde 500 °C’de elde edilen ÇDNT ve 800 °C’de üretilen TDNT’lerden ağırlıkça %1-%5-%8-%10 ve %20 olan numuneler tartılarak tüplere konulmuş ve 1 mL dimetil formamid (DMF) çözeltisi eklenmiştir. Aynı şekilde geri kalan ağırlık oranlarınca Polianilin-BF₃ polimerleri tüplere konulmuş ve 2 mL DMF çözeltisi eklenmiştir. Çözeltiler karıştırılmış, ultrasonik banyoda da yarım saat karıştırmaya devam edilmiştir. Elde edilen karışım (kompozit) oda sıcaklığında kurutulmuştur.

5.2.4 KNT- polianilin kompozitlerinin karakterizasyonu

Üretilen nanokompozitlerin; taramalı diferansiyel kalorimetre (DSC), Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR) ve TGA, cihazları ile karakterizasyonu yapılmış ve ayrıca elektriksel özellikleri incelemek için elektriksel iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

5.2.4.1 Taramalı diferansiyel kalorimetre (DSC)

Termal özelliklerin incelenmesinde kullanılan Taramalı Diferansiyel Kalorimetre (DSC) cihazı, TA firmasının Q600 SDT modelidir. Kullanılan cihazın özellikleri Bölüm 5.1.2.3’de verilmiştir.

Camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) belirlenmesi için yaklaşık 5 mg karbon nanotüp-polimer kompozit numuneleri kullanılmıştır. Azot atmosferinde, 3 °C /dak. ısıtma hızı ile 20 °C ‘den 270 °C ‘ye kadar numune ısıtılmış ve 270 °C’de 10 dk tutulmuştur.

5.2.4.2 Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR)

Hazırlanan kompozit numunelerin içerdiği fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR çekimleri 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında Perkin Elmer marka spektrum One model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm işlemi öncesi numunelere herhangi bir işlem uygulanmamıştır. 650-4000 cm^{-1} aralığında belirlenen adsorbans değerleri ve literatürde bunlara karşılık gelen gruplar tespit edilmiştir.

5.2.4.3 Termogravimetrik analiz (TGA)

Hazırlanan kompozitlerin termal özelliklerini belirlemek için kullanılan termogravimetrik analiz cihazının özellikleri Bölüm 5.1.2.3’de verilmiştir. Deneyler hava atmosferinde ~5 mg karbon nanotüp-polimer kompozit numuneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 10°C ısıtma hızı ile 800°C ye kadar çıkılmış ve numunelerin kütle kayıpları tespit edilmiştir.

5.2.4.4 Elektriksel iletkenlik ölçümü

Hazırlanan kompozitlerin elektriksel iletkenlik ölçümleri Keithley 6517A elektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 20 °C sıcaklıkta, numunelere 1 V elektrik akımı uygulanarak ölçümler yapılmıştır. Numune kalınlıkları dijital mikrometre ile ölçülmüştür.

6.SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

6.1. Karbon Nanotüp Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Fe(NO₃).MgO katalizörü ile asetilen gazı kullanılarak, kimyasal buhar birikimi yöntemine göre karbon nanotüpler 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800 °C sıcaklıklarda üretilmişlerdir. Üretim sırasında oluşan safsızlıkların giderilmesi amacıyla, ağırlıkça % 10 HCl derişimine sahip HCl çözeltisi ile KNT'ler 75 °C'de ve 15 saat süre ile muamele edilmişlerdir. Hem üretim, hem de saflaştırma süreçlerinde meydana gelen değişimler, TEM, Raman Spektroskopisi, ve TG analiz sonuçları karşılaştırmak suretiyle incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler, mevcut katalizör ve asetilen gazı kullanılarak belirli özelliklere sahip ürün geliştirilmesi istendiğinde, hangi parametreler değiştirilerek sonuca varılabileceği konusunda bir yön gösterecektir.

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 [113]. 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.

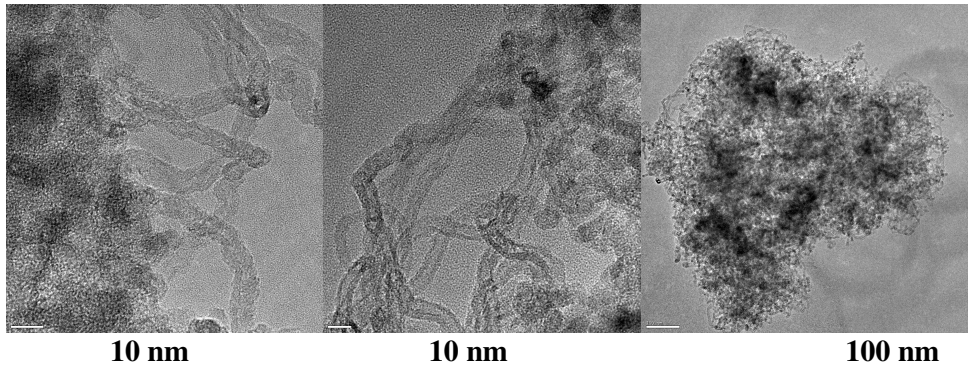
Geçirimli elektron mikroskobunda, başlıca üç bölüm bulunur.

- 1)Elektron demetini üreten ve örneğe odaklayan bölüm
- 2)Görüntüyü oluşturan bölüm
- 3)Görüntü izleme bölümü

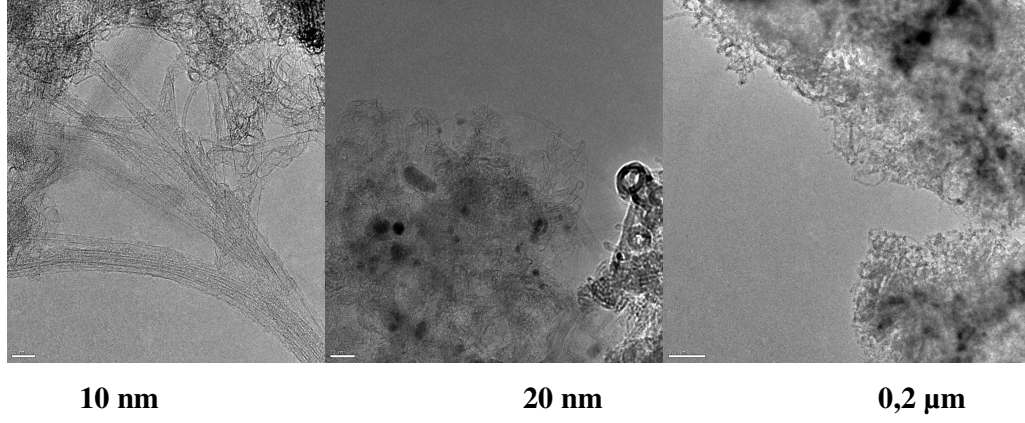
Elektron demetini oluşturan bölüm elektron tabancası olarak adlandırılır. Elektronlar içinden akım geçirilerek ıslatılmış tungsten telden yapılmış bir katottan salınır.

Katoda 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 mercek 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 [77,113]. Özetle, bu tarz cihazlar ile mikroyapı ve kristal yapı analizi mümkündür ve numunenin kesit görüntüsü elde edilir [77].

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 [113]. Bu nedenle, 500 ve 800 °C 'de üretilen ve ÇDNT ile TDNT olduğu düşünülen numunelerin TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1'de 500 °C'de üretilen, Şekil 6.2'de ise 800 °C'de üretilen karbon nanotüplerin TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.1 : ÇDNT TEM görüntüleri.



Şekil 6.2 : TDNT TEM görüntüleri.

Şekil 6.1 ve 6.2 incelendiğinde, kimyasal buhar birikimi yöntemiyle üretilen yapıların KNT olduğu açıkça anlaşılmaktadır. Şekil 6.1’de görüntülenmiş olan KNT’lerin çapının yaklaşık 10 nm ve daha koyu bir görünümde olduğu saptanmıştır. Şekil 6.2’de görüntülenen KNT’lerin ise çaplarının yaklaşık 1.5-5 nm aralığında ve çok saydam bir görünümde olduğu belirlenmiştir. Her iki görüntüde bulunan karartıların safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen bu bulgulara göre, Şekil 6.1’de görüntülenen KNT’lerin ÇDNT olduğu Şekil 6.2’de görüntülenenin ise TDNT olduğu sonucuna varılmıştır.

6.1.2. Raman spektrumlarının değerlendirilmesi

Raman spektroskopisinde 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 bantlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir [41]. Bu nedenle, KNT’lerin yapısının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir.

Raman spektroskopisinde beklenen en şiddetli bantlar, G-band(G-Grafit), D-band (D-disorder), G’-band (D-band’in ikinci sıra yansıması) ve RBM (Radial Breathing

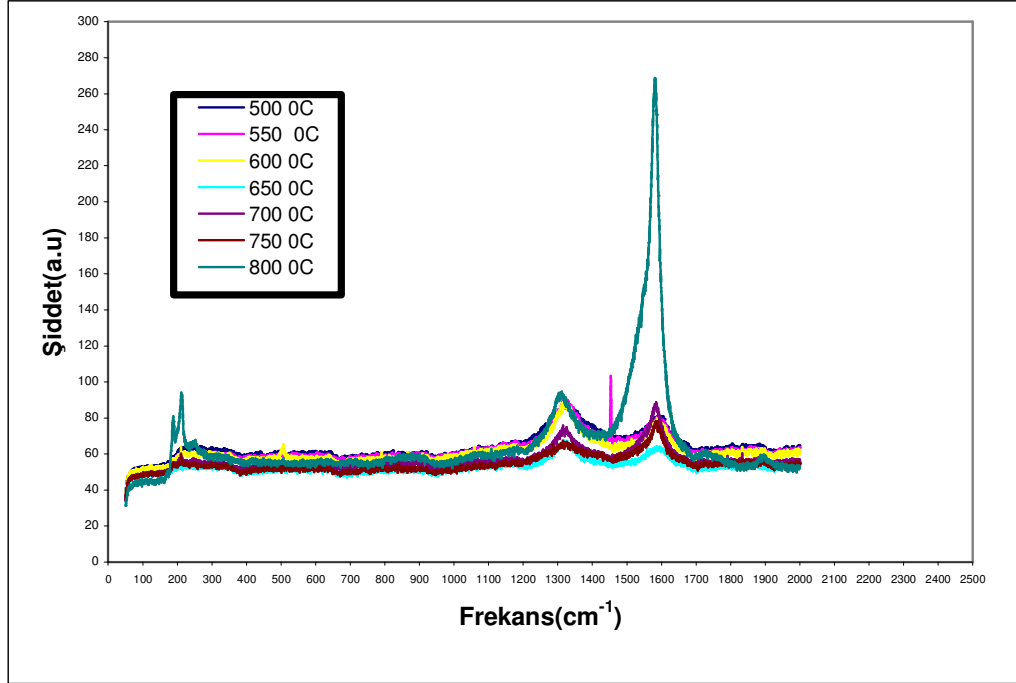
Mode) olarak tanımlanabilir. Bu bandların frekans değerleri Çizelge 6.1’de görülmektedir. Bu değerler rijit olmayıp, kullanılan ışığın dalga boyuna göre hafif oynamalar gösterse de [72,138] aşağıda verilen frekans değerine yakındır.

Çizelge 6.1 : Karbon nanotüp tanımlayıcı piklerin oluşma frekans değerleri [72,138].

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

G-band’ın şiddetliliği, yapının sp² hibritleşmesine sahip olduğunu gösterirken, D-band, yapıdaki kusurların (pentagonal ve heptagonal halkalar, karbon nanotüpün açık uçları, yapıdaki kırılmalar ve hatalar, sp³ 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 sp² hibritleşmesine sahip yapılarda görülmemektedir. Bu nedenle belirleyicidir ama ÇDNT’lerin spektroskopisinde genellikle rastlanmaz [41,72,138]. 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 [10].

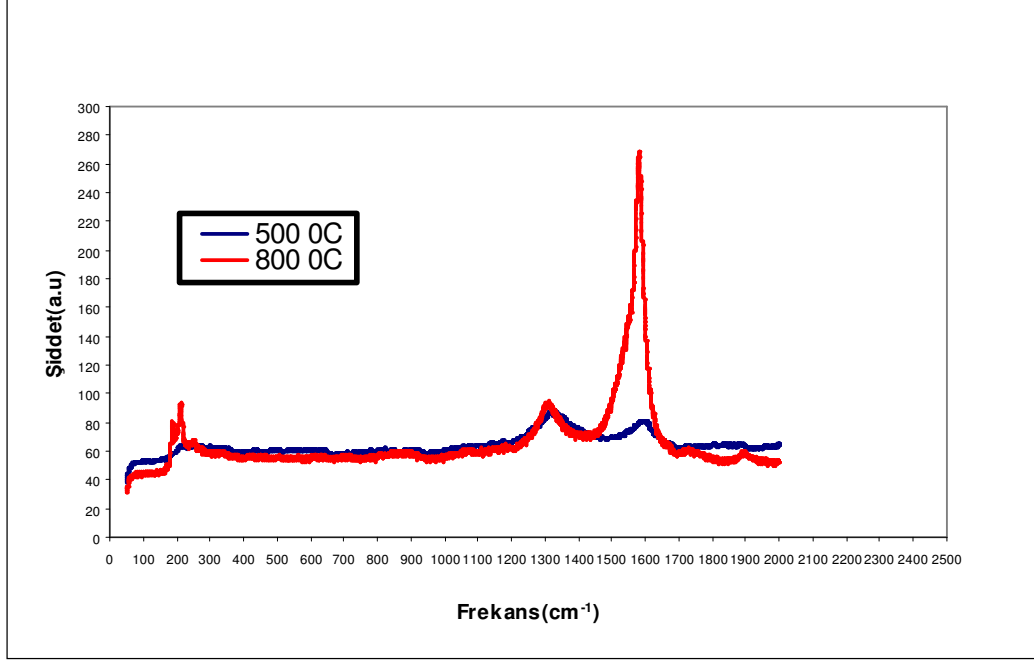
Tez çalışmamızda 500-800°C sıcaklık aralığında üretilen karbon nanotüplerin Raman spektrumları, 633 nm dalga boylu He-Ne ışını kullanılan Raman spektroskopisinde elde edilmiş ve Şekil 6.3’de verilmiştir. Raman spektrumları incelendiğinde genellikle TDNT’ye özgü ve özellikle RBM bandında oluşan spektrum hemen hemen tüm numunelerde gözlemlenmiştir. ÇDNT’lerde gözlenen bu spektrumun nedeni en içteki tüp çapının 2 nm’nin altında olmasından kaynaklandığı literatürde yapılan çalışmalarda belirtilmektedir [36]. Nanotüp çapı >2 nm ise, RBM spektrumunu gözlemlenmek zorlaşır.



Şekil 6.3 : 500-800 °C sıcaklık aralığında üretilen KNT'lerin Raman Spektrumları.

Raman spektroskopisindeki diğer bir önemli husus, TDNT ve ÇDNT'lerin G-band ve D-band görünümlerindeki farklılıktır. TDNT'lerde G-bandında gözlenen pikin şiddeti D-bandında gözlenen pikin şiddetinden daha yüksektir [70].

Şekil 6.3 incelendiğinde 500-650 °C sıcaklıklarda üretilen KNT'lerin G-bandında gözlenen pik şiddetlerinin D-bandında gözlenen pik şiddetinden daha düşük olduğu bu nedenle bu sıcaklık aralığında üretilen KNT'lerin ÇDNT olduğu bu bulgularla da kanıtlanmıştır. Şekil 6.4'de bu bulgu net bir şekilde gözlemlenmektedir.



Şekil 6.4 : 500 °C ve 800 °C sıcaklıklarda üretilen KNT'lerin Raman Spektrumları.

500 ve 800 °C 'de üretilen KNT'lerin RBM bandında gözlenen piklerin şiddetlerinde ve görünümünde farklılıklar olduğu belirlenmiştir. 800 °C'de üretilen numuneye ait RBM pik şiddeti daha yüksek ve dar görümlü iken, 500 °C'de üretilen numuneye ait pikin daha geniş ve yayvan görümlü olduğu ve pik şiddetinin de daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, 500 °C'de üretilen numuneye ait RBM pikinin, 800 °C 'de üretilen numune pikine göre yukarı doğru kayma yaptığı gözlemlenmiştir. Literatürde bu kaymanın yaklaşık %5 olduğu belirtilmektedir [10].

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

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

Yukarıdaki formülde, $A = 223 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$, $B = 10 \text{ cm}^{-1}$, $\text{dia}(\text{nm}) = \text{TDNT çapı değerlerini ifade eder}$ [70]. Üretilen KNT'lerin, bu hesaplama yöntemine göre belirlenmiş Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2 : KNT'lerin hesaplanmış çap değerleri.

Numune Sıcaklık Değerleri	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
Çap(nm)	0.926	0.932	1.178	1.178	1.178	1.178	1.178
I_D/I_G	1.091034	1,11783	1,116015	1,057732	0,855435	0,861401	0,351869

Çizelge 6.2 incelendiğinde 600 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda üretilen nanotüplerin tüp çaplarının aynı olduğu görülmektedir. Karbon nanotüplerin çapları, sıcaklık ve kullanılan katalizöre bağlıdır. KNT üretiminin gerçekleştirildiği tüm deneylerde aynı katalizör kullanılmıştır. Bu nedenle 600 °C ve üzeri sıcaklıklarda üretilen ve TDNT olduğu belirlenen tüplerin çapları aynıdır. Çizelge 6.2'de 500-600 °C sıcaklık aralığında üretilen ve ÇDNT olduğu belirlenen tüplerin çap değerleri de verilmiştir. Burada belirlenen çaplar ÇDNT'lerdeki en içteki tüpün çapıdır ve yaklaşık 0.93 nm'dir. ÇDNT'lerde RBM pikinin gözlenmesine neden olmuştur.

Raman spektroskopisinde D ve G bandlarında gözlenen piklerin şiddetlerinin birbirine oranı (I_D/I_G) nanotüp kalitesini ifade eder. Bu oran ne kadar büyüksse nanotüplerin amorf karbon içeriği ve hata oluşumu o kadar fazladır [115]. Çizelge 6.2 incelendiğinde ÇDNT'lerin I_D/I_G oranı TDNT'lere göre daha büyük olduğu ve amorf karbon ve hataların daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

6.1.3. TGA sonuçlarının değerlendirilmesi

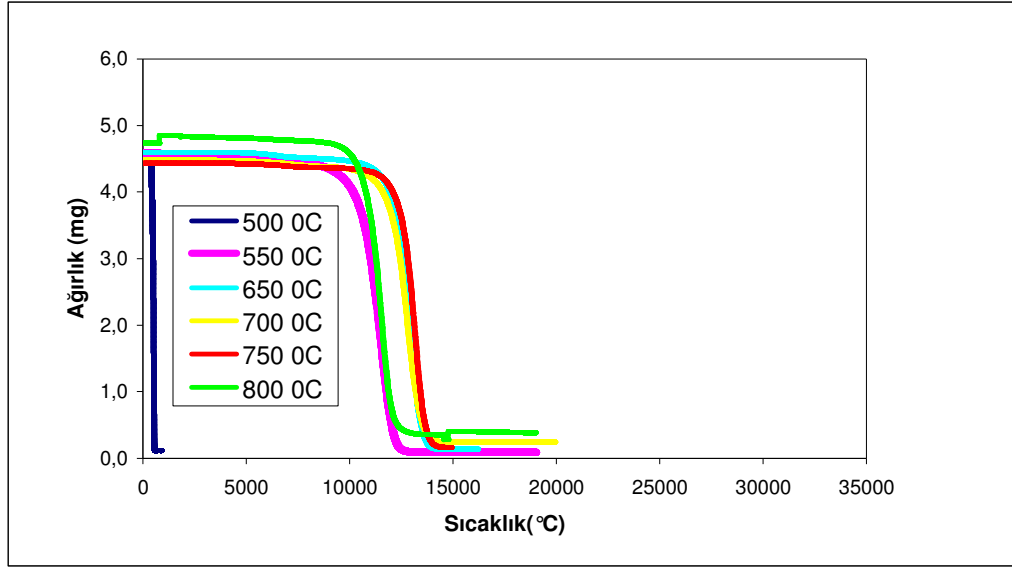
Daha önce literatürde yapılan çalışmalar ve teorik çalışmalar incelendiğinde, karbon nanotüp yapısında bulunan diğer karbonlu yapılar ve metal kirliliklerin yanma sıcaklığının; TGA cihazında kullanılan gazların bileşimine ve miktarlarına, KNT çapına (çap küçüldükçe karbon nanotüp yanma yada gazlaşma 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[11,113]. 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 yada gazlaşma sıcaklığını yükseltmektedir [115].

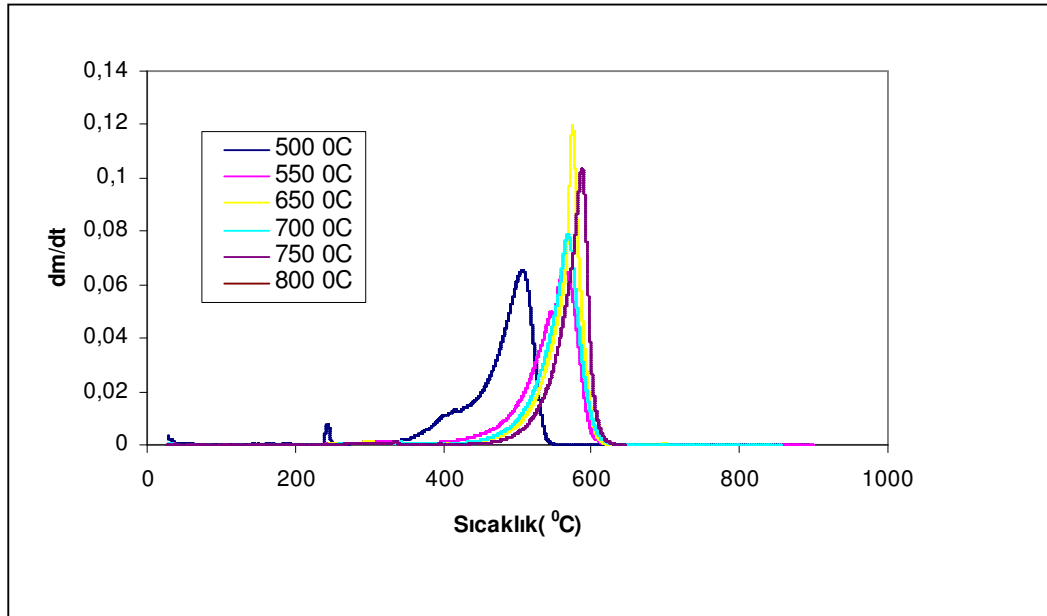
Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, TG analizlerin genellikle, hava yada içinde az miktarda oksijen bulunduran inert gaz ortamında, 5-30 °C/dak ısıtma hızları ile 800-1000 °C sıcaklıklara çıkılarak gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda geriye kalan, yapı içerisindeki metal miktarıdır. Yüksek ısıtma hızı, numune içinde termal homojeniteyi bozup, ürünün hızlı ve düzensiz yanmasına neden olacağından düşük ısıtma hızlarında analizi gerçekleştirmek önemlidir [115]. Katalizörün yanmaya etkisinden dolayı bazı çalışmalarda TGA değerleri sadece yapıda biriken karbon miktarının hesaplanmasında kullanılırken [6,9], çoğu çalışmada ise önceki çalışmaların verilerinden faydalanılarak farklı yapıların yanma sıcaklıklarına etkisi incelenmiş ve numuneler karakterize edilmeye çalışılmıştır. Ancak, TGA sonuçları tek başına karakterizasyon için yeterli olmamakta, diğer metotlarla ile desteklenmek zorundadır.

Yukarıda belirtilen bulgular doğrultusunda, 500-800 °C sıcaklık aralığında üretilen KNT'lerin hava ortamında TG analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.5'de verilmiştir. Şekil 6.5 incelendiğinde; üretilen bütün KNT'lerin metal içeriğinin oldukça düşük olduğu ve ÇDNT ile TDNT'lerin yanma hızlarının birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca numunelerin derivative termogravimetrik analizi (DTG) gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.6'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde ÇDNT'lerin maksimum ağırlık kayıplarının daha düşük sıcaklıklarda ($DTG_{max.}$) gerçekleştiği tespit edilmiştir. Özellikle 500°C'de üretilen KNT'nin DTG eğrisi incelendiğinde diğer nanotüpler gibi tek bir pik değil, iki pikten oluştuğu gözlenmiştir. Bu farklı pikin sebebi yapıda amorf karbonun bulunması ve düşük sıcaklıkta yanmasıdır. Bu nedenle de termal kararlılığı daha

düşüktür. Benzer durum literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda da gözlenmiş ve amorf karbon yapıların 400 °C' nin altındaki sıcaklıklarda yandığı belirtilmiştir [115].



Şekil 6.5 : KNT numunelerinin TG eğrileri.



Şekil 6.6 : KNT numunelerinin DTG eğrileri.

6.2 Karbon Nanotüp-Polianilin Polimer Kompozit Sonuçlarının

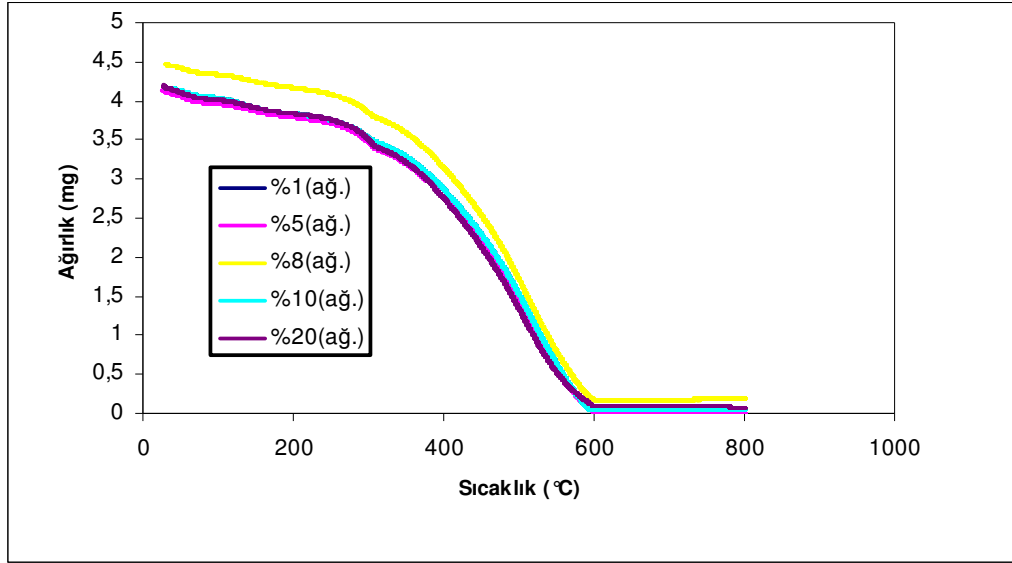
Değerlendirilmesi

KNT'ler, C-C kovalent bağlanmaları ve kesintisiz hegzagonal ağ yapıları nedeniyle bilinen en güçlü ve en esnek malzemelerdendir. Ayrıca şekillerine ve yapılarına bağlı olarak elektronik özellikleri metalik ya da yarı iletken olabilir. Sahip oldukları bu özellikler nedeniyle de elektronik endüstrisinde, çok amaçlı sensörlerin üretiminde, veri depolama aygıtlarında, kondensatörlerde, yassı panel ekranlarda, hidrojen depolama vb. birçok uygulamada kullanılabilirler. Ancak KNT'lerin polimerlerle birlikte nanokompozit bir yapıya dönüştürülmesi ile daha gelişmiş mekanik, elektriksel, termal ve optik özelliklere sahip ürünler elde edilir ve çok daha geniş bir alanda kullanımları söz konusu olur. Bu amaçla çeşitli polimerler kullanılarak kompozitler elde edilmektedir. Yaygın olarak kullanılan polimer çeşitleri; polianilin, polyamid, PmPV[poly(mphenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene)], PMMA (polimetil metakrilat) vb. polimerlerdir.

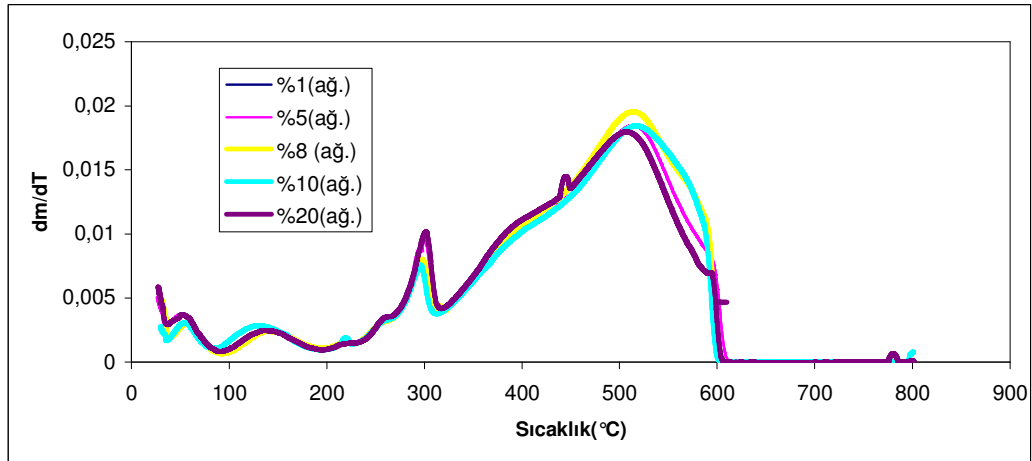
Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda; 500 ve 800°C'de üretilen KNT'ler borik asit ve bor triflorür içeren polianilin ile kompozit yapılara dönüştürülmüştür. Üretilen nanokompozitlerin termal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

6.2.1 KNT/ polianilin-H₃BO₃ polimer kompozitleri

ÇDNT (500°C'de üretilen) -polianilin-H₃BO₃ kompozitlerin TGA analizi sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 6.7'de, DTG eğrileri ise Şekil 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.7 : ÇDNT-polianilin-H₃BO₃ kompozitlerin TG eğrileri.



Şekil 6.8 : ÇDNT-polianilin-H₃BO₃ kompozitlerin DTG eğrileri.

Şekil 6.7 incelendiğinde, ağırlık değişimlerinin gerçekleştiği üç temel bölge görülmektedir. Birinci bölgede kompozit numunenin içermiş olduğu nem buharlaşmakta, ikinci bölgede kompozit yapıdaki safsızlıklar uzaklaşmakta, üçüncü bölgede ise polianilin-borik asitli yapı bozunurken, ÇDNT'ler okside olmakta yani yanmaktadır. Bu bölgeler Şekil 6.8'deki DTG eğrilerinde daha iyi görülmektedir. Kompozit numunelerin TG ve DTG eğrilerinden yararlanılarak, üçüncü bölgede ağırlık kaybının gerçekleştiği ilk sıcaklıklar (T_i) ile bu bölgede en fazla ağırlık kaybının olduğu andaki sıcaklıklar (T_p:max. pik sıcaklığı) belirlenmiş ve Çizelge 6.3'de verilmiştir. Çizelge 6.3'deki verilere göre, polianilin ile kompozit malzemeler karşılaştırıldığında, farklı oranlarda (%) ilave edilen nanotüpler ile elde edilmiş

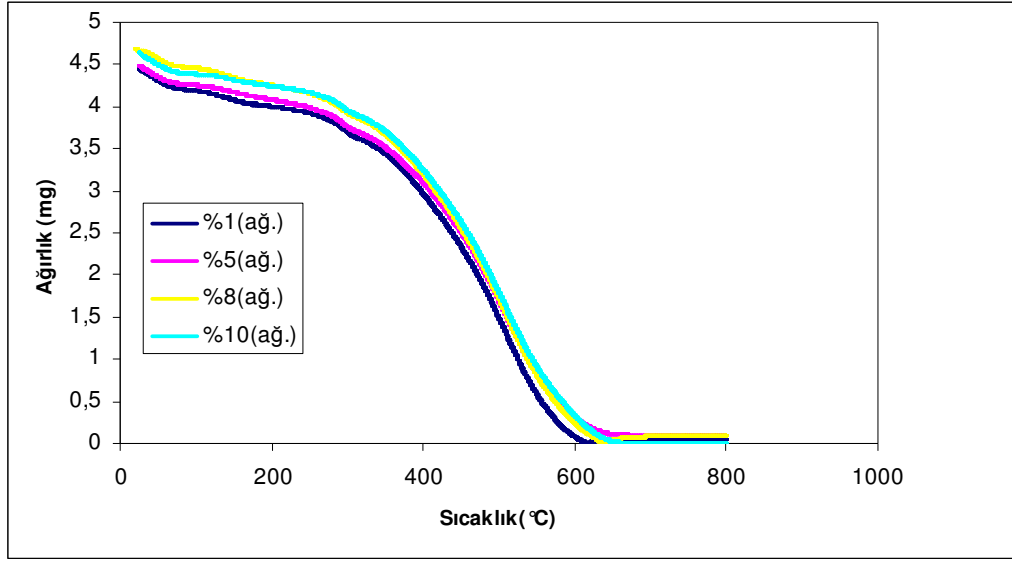
kompozit malzemelerin T_i ve T_p değerlerinin daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Ancak T_i ve T_p değerlerindeki artış ilave edilen KNT miktarına bağlıdır. T_i değerleri %1 ve 5 karbon nanotüp içeren kompozit numunelerde artarken, % 8 ve 10 KNT içeren kompozitlerde düşmüş, % 20 KNT içeren kompozit de ise tekrar artmıştır. T_p değerleri ise, % 1, 5, 8 ve 10 KNT içeren kompozitlerde az da olsa artarken % 20 KNT içeren kompozit numunede düşmüştür. Ancak, kompozit numunelerin T_i ve T_p değerleri polianilin ile karşılaştırıldığında, oldukça fazla bir artış söz konusudur. Bu sıcaklıklardaki artış, elde edilen kompozit numunelerin termal kararlılığının göstergesidir.

Kompozit numunelerin DSC cihazı ile camlı geçiş sıcaklıkları da (T_g) belirlenmiş ve elde edilen veriler Çizelge 6.3 de verilmiştir. Kompozit numunelerin camlı geçiş sıcaklıkları ilave edilen KNT oranına bağlı olmakla birlikte tüm kompozitlerin camlı geçiş sıcaklıkları polianilinden daha yüksektir. KNT oranına bağlı olarak camlı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde; % 1, % 5, % 8 ve % 10 KNT içeren kompozit numunelerin camlı geçiş sıcaklıkları artarken, % 20 KNT içeren kompozit numunede camlı geçiş sıcaklığı düşmüştür. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir [105]. % 10 dan daha fazla ÇDNT içeren kompozitlerde camlı geçiş sıcaklıklarının düşmesinin nedeni, yüksek oranda ilave edilen ÇDNT'lerin aglomere olması sonucu polianilin zincirlerinin bloke olmasıdır [105].

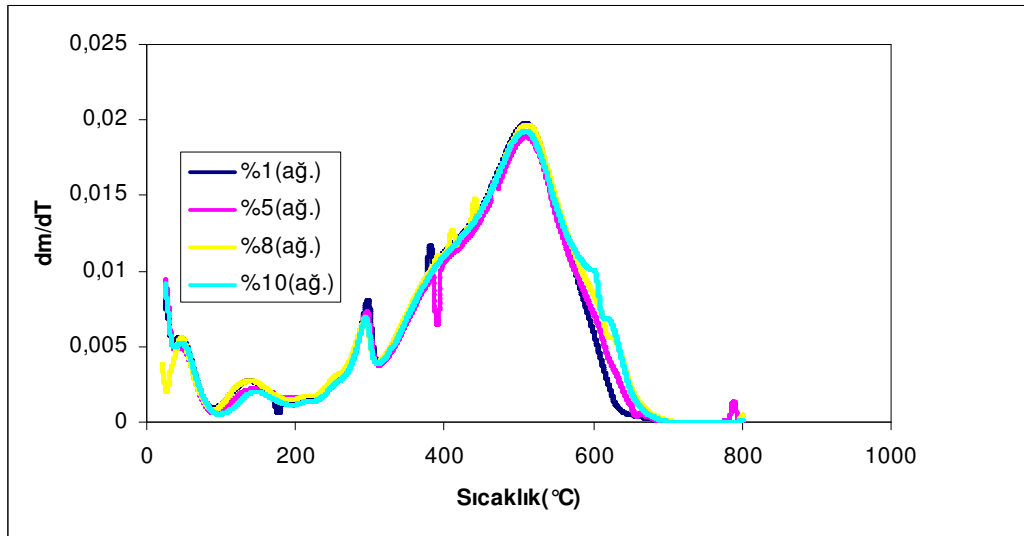
Çizelge 6.3 : Polianilin ve kompozit numunelerin T_i , T_p ve T_g değerleri.

ÇDNT (Ağ. %)	T_i (°C)	T_p (°C)	T_g (°C)
0	284	425	151,5
1	316	513	171,5
5	317	514	171,68
8	322	515	171,89
10	313	518	172,78
20	317	507	170,88

TDNT (800°C'de üretilen) -polianilin- H_3BO_3 kompozitlerin TGA analizi sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 6.9'da, DTG eğrileri ise Şekil 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.9 : TDNT-polianilin-H₃BO₃ kompozitlerin TG eğrileri.



Şekil 6.10 : TDNT-polianilin-H₃BO₃ kompozitlerin TG eğrileri.

Şekil 6.9 ve 6.10 incelendiğinde; ÇDNT-polianilin-H₃BO₃ kompozitlerinde de gözlenen ağırlık değişimlerinin gerçekleştiği üç temel bölge görülmektedir ve benzer davranış söz konusudur. Kompozit numunelerin TG ve DTG eğrilerinden belirlenmiş T_i, T_p sıcaklıkları ile DSC analizi sonucu tespit edilmiş camsı geçiş sıcaklıkları Çizelge 6.4’de verilmiştir.

Çizelge 6.4 : Polianilin ve kompozit numunelerin Ti, Tp ve Tg değerleri.

TDNT (Ağ. %)	Ti (°C)	Tp (°C)	Tg (°C)
0	284	425	151,5
1	312	510	170,63
5	313	511	175,38
8	309	514	171,59
10	312	512	172,50
20	-	-	-

Çizelge 6.4 incelendiğinde, ilave edilen TDNT oranına bağlı olarak Ti, Tp ve Tg değerlerindeki değişim ÇDNT-polianilin- H₃BO₃ kompozitlerinde gözlenen davranıma benzerdir ve kompozit numunelerin Ti ve Tp değerleri polianilin ile karşılaştırıldığında, bir artış söz konusudur. Bu sıcaklıklardaki artış, elde edilen kompozit numunelerin termal kararlılığının göstergesidir.

ÇDNT ve TDNT-polianilin- H₃BO₃ kompozitlerin elektriksel özellikleri de incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 6.5’de verilmiştir.

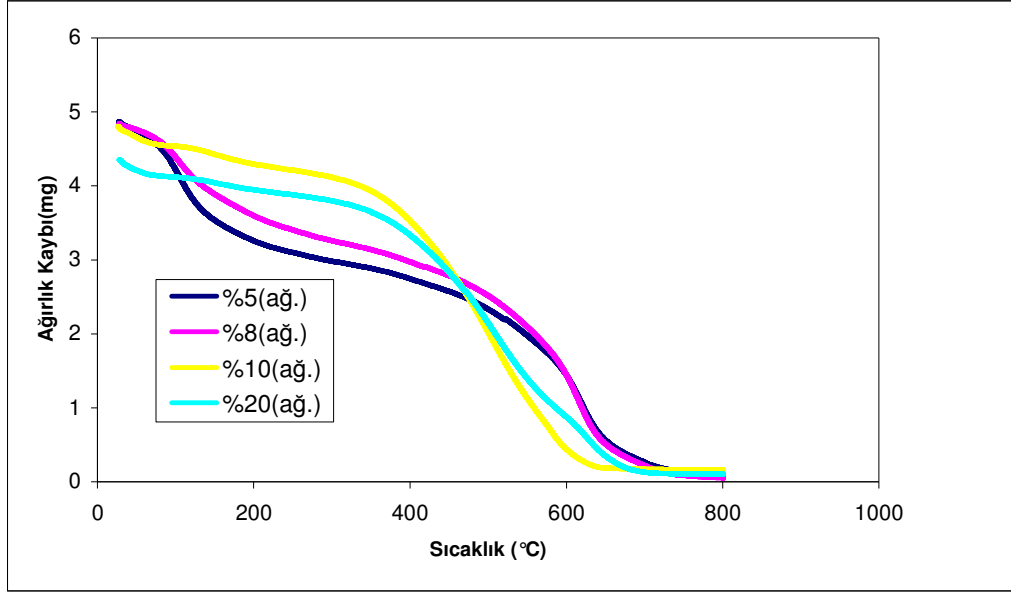
Çizelge 6.5 : ÇDNT ve TDNT-polianilin- H₃BO₃ kompozitlerin elektriksel özellikleri.

ÇDNT-polianilin- H ₃ BO ₃		TDNT-polianilin- H ₃ BO ₃	
ÇDNT (Ağ. %)	Elektrik iletkenliği (S/cm)	TDNT (Ağ. %)	Elektrik iletkenliği (S/cm)
1	4.21x10 ⁻⁴	1	1.08x10 ⁻⁴
5	1.29x10 ⁻³	5	5.99x10 ⁻⁴
8	2.72x10 ⁻³	8	1.70x10 ⁻³
10	4.26x10 ⁻³	10	6.90x10 ⁻³
20	1.38x10 ⁻²	20	-

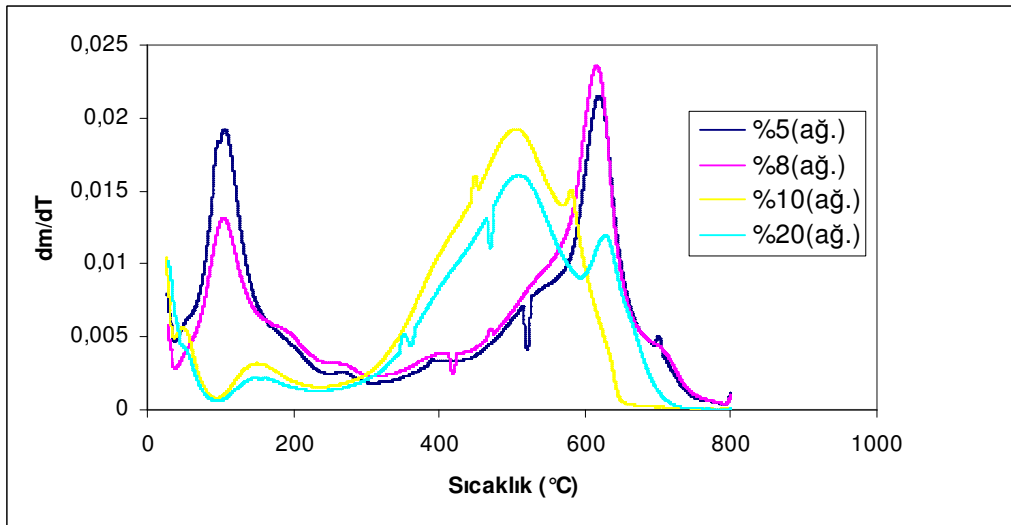
Çizelge 6.5 incelendiğinde; kompozit numunelerin ilave edilen ÇDNT ve TDNT miktarı arttıkça elektriksel iletkenliklerinin de arttığı açıkça görülmektedir.

6.2.2 KNT/ polianilin-BF₃ polimer kompozitleri

ÇDNT (500°C’de üretilen) -polianilin-BF₃ kompozitlerin TGA analizi sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 6.11’de, DTG eğrileri ise Şekil 6.12’de verilmiştir.



Şekil 6.11 : ÇDNT-polianilin-BF₃ kompozitlerin TG eğrileri.



Şekil 6.12 : ÇDNT-polianilin-BF₃ kompozitlerin DTG eğrileri.

Şekil 6.11 incelendiğinde, ağırlık değişimlerinin gerçekleştiği iki temel bölge görülmektedir. Birinci bölgede kompozit numunenin içermiş olduğu nem buharlaşmakta, ikinci bölgede ise polianilin-BF₃ yapı bozunurken, ÇDNT'ler okside olmakta yani yanmaktadır. Bu bölgeler Şekil 6.12'deki DTG eğrilerinde daha iyi görülmektedir. Kompozit numunelerin TG ve DTG eğrilerinden yararlanılarak, ikinci bölgede ağırlık kaybının gerçekleştiği ilk sıcaklıklar (Ti) ile bu bölgede en fazla ağırlık kaybının olduğu andaki sıcaklıklar (Tp: max. pik sıcaklığı) belirlenmiş ve Çizelge 6.6'da verilmiştir. Çizelge 6.6'daki verilere göre, polianilin ile kompozit

malzemeler karşılaştırıldığında, farklı oranlarda (%) ilave edilen nanotüpler ile elde edilmiş kompozit malzemelerin T_i ve T_p değerlerinin daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Ancak T_i ve T_p değerlerindeki artış ilave edilen KNT miktarına bağlıdır. T_i değerleri %5 ve 8 karbon nanotüp içeren kompozit numunelerde artarken, % 8 ve 10 KNT içeren kompozitlerde oldukça keskin bir şekilde düşmüştür. T_p değerleri ise, % 5 ve 8 KNT içeren kompozitlerde artarken % 10 ve 20 KNT içeren kompozit numunelerde düşmüştür. Kompozit numunelerin T_i ve T_p değerleri polianilin ile karşılaştırıldığında, özellikle %5 ve 8 KNT içeren kompozitler de çok keskin bir artış olduğu, ancak %10 ve 20 KNT içeren kompozitlerin T_i ve T_p değerlerinde çok değişme olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre; kompozit numunelerin termal kararlılığı göz önünde bulundurulduğunda, kompozit üretiminde % 10 ve 20 ÇDNT ilavesinin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Kompozit numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Çizelge 6.6'da görülmektedir. İlave edilen KNT oranı arttıkça kompozit numunelerin camsı geçiş sıcaklıklarında artış pek değişmemekte fakat %5'lik orandaki ilave ile bir hayli yükseldiği gözlenmektedir.

Çizelge 6.6 : Polianilin ve kompozit numunelerin T_i , T_p ve T_g değerleri.

ÇDNT (Ağ. %)	T_i (°C)	T_p (°C)	T_g (°C)
0	284	425	151,5
1	-	-	-
5	557	621	173,50
8	578	618	173,79
10	303	510	173,21
20	312	513	173,02

ÇDNT-polianilin-BF₃ kompozitlerin elektriksel özellikleri de incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 6.7'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde; kompozit numunelerin ilave edilen ÇDNT miktarı arttıkça elektriksel iletkenliklerinin de arttığı açıkça görülmektedir.

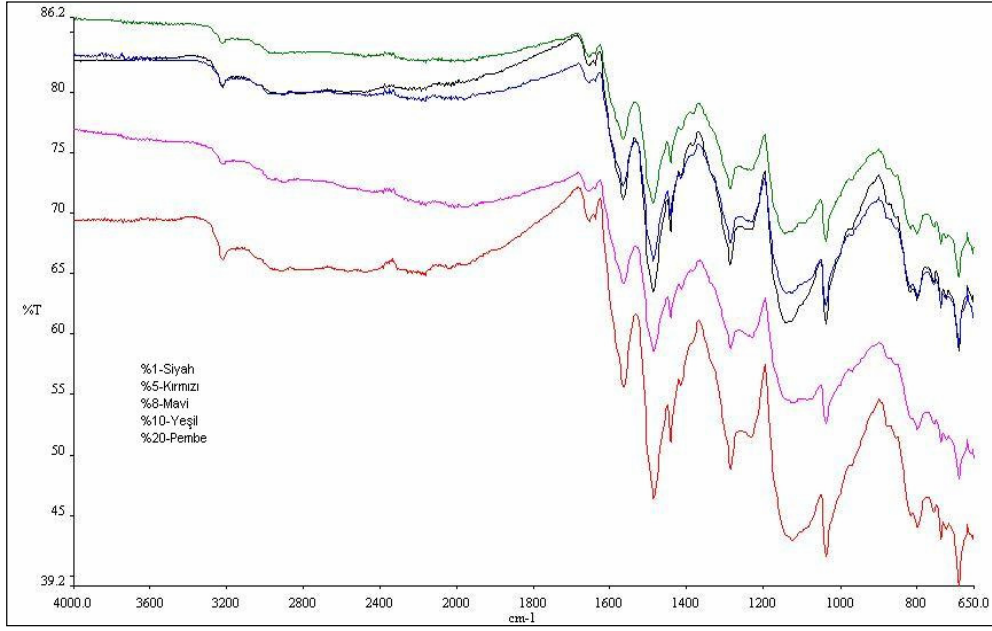
Çizelge 6.7 : ÇDNT polianilin-BF₃ kompozitlerin elektriksel özellikleri.

ÇDNT-polianilin- BF ₃ kompozitleri	
ÇDNT (Ağ. %)	Elektrik iletkenliği (S/cm)
0	--
8	3.43×10^{-3}
10	1.54×10^{-3}
20	1.78×10^{-2}

6.2.3 FT-IR sonuçlarının değerlendirilmesi

Infrared spektroskopik yöntem, kömür, karbon siyahı, aktif karbon ve nanotüpler gibi malzemelerin kimyasal yapısının belirlenmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu nedenle, bizim çalışmamızda da saflaştırma süresince, karbon nanotüp numunelerinin yüzeyinde oluşan bazı fonksiyonel grupların belirlenmesi ve polianilin ile bu polimere bağlanmış farklı fonksiyonel gruplarla oluşturulan nanokompozitlerin yapı tayinini belirlemek amacıyla söz konusu yöntem kullanılmıştır.

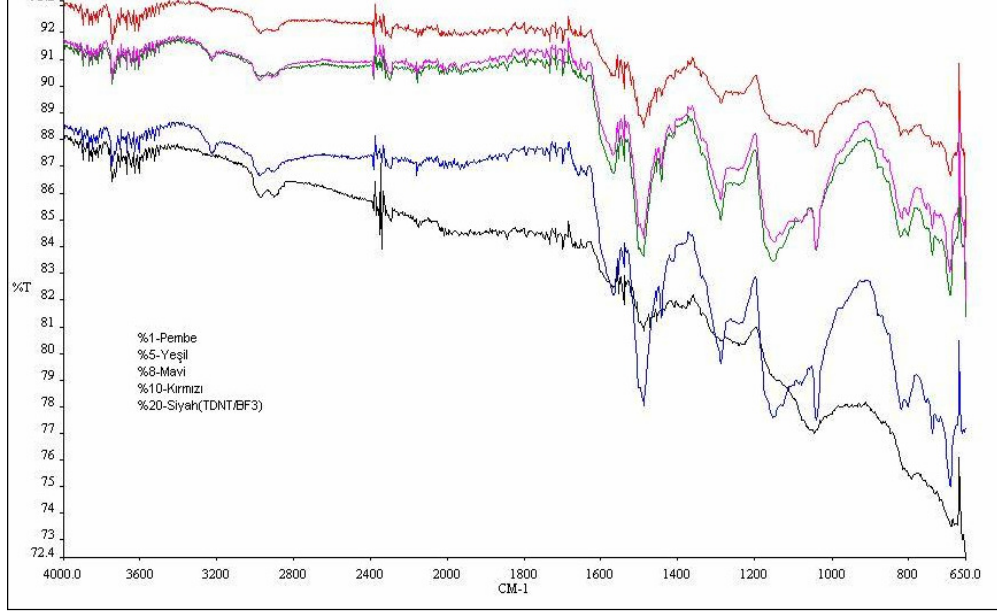
Karbon nanotüp ve polianilin polimeri ile fonksiyonlaştırılmış nanokompozitleri üretmek amacıyla belirli aşamalardan ve süreçlerden geçirilen numunelerin, bu aşama ve süreçlerde meydana gelen yapısal değişimlerini belirlemek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve kalitatif olarak fonksiyonel gruplardaki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 6.13'de 500 °C'de üretilen çok duvarlı karbon nanotüplerin, farklı ağırlık yüzdeleriyle oluşturulan polianilin-H₃BO₃ kompozitlerinin FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 6.13 : ÇDNT Polianilin- H_3BO_3 kompozitlerinin FTIR spektrumları.

Şekil 6.13 incelendiğinde polianilin emeraldin tuz form piki olan C=C gerilme pikleri 1562 cm^{-1} ve 1489 cm^{-1} bant aralığında, polianilin benzenoid ve kinoid yapılarından kaynaklanan ve C-N, C=N gruplarına karşılık gelen 1290 cm^{-1} ve 1140 cm^{-1} 'deki titreşim pikleri gözlemlenmektedir. C-H gerilme piki ise 1132 cm^{-1} bandında tespit edilmiştir. Farklı ağırlık yüzdeleri ile oluşturulan polianilin- H_3BO_3 kompozitlerinin tümünde bu pikler gözlemlenmiştir; ancak herbir numune için gözlemlenen bant aralığında yer alan piklerin şiddetlerinde kaymalar meydana gelmiştir. Bu kaymalara kompozitlere farklı oranlarda eklenen KNT oranları sebep olmaktadır.

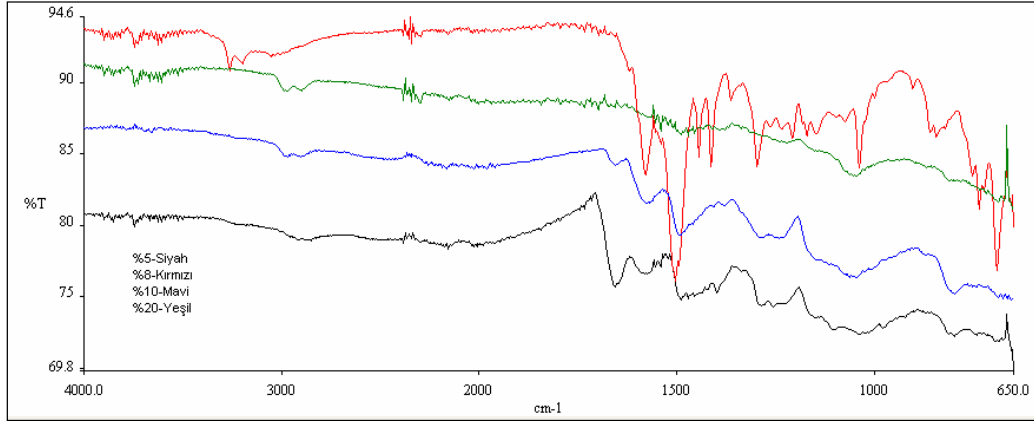
Şekil 6.14'de ise $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de üretilen tek duvarlı karbon nanotüplerin, farklı ağırlık yüzdeleriyle oluşturulan polianilin- H_3BO_3 kompozitlerinin FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 6.14 : TDNT Polianilin- H_3BO_3 kompozitlerinin FTIR spektrumları.

Şekil 6.14 incelendiğinde, çok duvarlı karbon nanotüp polianilin- H_3BO_3 kompozitlerinde görülen tüm FTIR spektrumları tek duvarlı karbon nanotüp polianilin- H_3BO_3 kompozitlerinde de gözlemlenmiştir.

Şekil 6.15’de 500 °C’de üretilen çok duvarlı karbon nanotüplerin, farklı ağırlık yüzdeleriyle oluşturulan polianilin- BF_3 kompozitlerinin FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 6.15 : ÇDNT Polianilin- BF_3 kompozitlerinin FTIR spektrumları.

Şekil 6.15 incelendiğinde polianilinin emeraldin tuz form piki olan C=C gerilme pikleri 1562 cm^{-1} ve 1489 cm^{-1} bant aralığında, benzenoid halkaları olan C-N gerilme piki 1290 cm^{-1} bandında, N-Q-N şeklinde ifade edilen kinoid halkaları 1140 cm^{-1} ve

C-H gerilme pik değeri 1132 cm^{-1} bandında gözlemlenmiştir; ancak KNT polianilin- BF_3 veya KNT polianilin- H_3BO_3 kompozitlerinde H_3BO_3 veya BF_3 'den kaynaklanan farklılıklar tespit edilememiştir.

7. GENEL SONUÇLAR

Nanoteknolojiler için önemli yapıtaşlarından biri olan karbon nanotüplerin, CVD yöntemiyle üretildiği, saflaştırıldığı, polianilin-borik asit ile polianilin-bor triflorür polimerleri kullanılarak kompozit malzemeler üretildiği ve üretilen bu malzemelerin özelliklerinin incelendiği çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- 1) CVD yöntemine göre; hidrokarbon gazı olarak asetilen, katalizör olarak $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ MgO kullanılarak üretilen yapıların karbon nanotüp olduğu TEM ve Raman spektroskopisi cihazları ile yapılan karakterizasyon sonucu tespit edilmiştir.
- 2) Sıcaklığa bağlı olarak KNT oluşumu değişmektedir. 500-600 °C sıcaklık aralığında çok duvarlı nanotüplerin, daha yüksek sıcaklıklarda ise tek duvarlı nanotüplerin oluştuğu belirlenmiştir.
- 3) 500 ve 800 °C 'de üretilen KNT'lerin Raman spektrumları incelendiğinde, RBM bandında gözlenen piklerin şiddetlerinde ve görünümünde farklılıklar olduğu belirlenmiştir. 800 °C'de üretilen numuneye ait RBM pik şiddeti daha yüksek ve dar görünümlü iken, 500 °C'de üretilen numuneye ait pikin daha geniş ve yayvan görünümlü olduğu ve pik şiddetinin de daha düşük olduğu tespit edilmiştir.
- 4) Raman spektrumlarında gözlenen RBM pikinin bir diğer özelliği ise TDNT çap değerlerinin hesaplanmasını sağlamasıdır. 650 °C ve üzeri sıcaklıklarda üretilen TDNT çapları 1.178 nm olarak bulunmuştur.
- 5) ÇDNT'lerin I_D/I_G oranının TDNT'lere göre daha büyük olduğu ve bu nedenle amorf karbon ve hataların ÇDNT'lerde daha fazla olduğu belirlenmiştir.
- 6) Termogravimetrik analiz (TG) cihazında elde edilen verilere göre üretilen bütün KNT'lerin metal içeriğinin oldukça düşük olduğu ve ÇDNT ile TDNT'lerin yanma hızlarının birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir.
- 7) 500°C'de üretilen KNT'nin DTG eğrisi incelendiğinde diğer nanotüpler gibi tek bir pik değil, iki pikten oluştuğu gözlenmiştir. Bu farklı pikin sebebi yapıda amorf karbonun bulunması ve düşük sıcaklıkta yanmasıdır. Bu nedenle de termal kararlılığının daha düşük olduğu saptanmıştır.

- 8) KNT/ Polianilin- H_3BO_3 ve KNT/ Polianilin- BF_3 polimer kompozitlerin üretimi sırasında ilave edilen KNT miktarının kompozitlerin termal ve elektriksel özelliklerini etkilediği belirlenmiştir.
- 9) KNT/ Polianilin- H_3BO_3 polimer kompozitlerin TG eğrilerine göre ağırlık değişimlerinin gerçekleştiği üç temel bölge görülmektedir. Birinci bölgede kompozit numunenin içermiş olduğu nem buharlaşmakta, ikinci bölgede kompozit yapıdaki safsızlıklar uzaklaşmakta, üçüncü bölgede ise polianilin-borik asitli yapı bozunurken, ÇDNT'ler okside olmakta yani yanmaktadır.
- 10) KNT/ Polianilin- BF_3 polimer kompozitlerin TG eğrilerine göre ağırlık değişimlerinin gerçekleştiği üç temel bölge görülmektedir. Birinci bölgede kompozit numunenin içermiş olduğu nem buharlaşmakta, ikinci bölgede ise polianilin- BF_3 yapı bozunurken, ÇDNT'ler okside olmakta yani yanmaktadır.
- 11) Kompozit numunelerin TG ve DTG eğrilerinden yararlanılarak belirlenen T_i (ağırlık kaybının gerçekleştiği ilk sıcaklık), T_p (max. pik sıcaklığı) değerlerinin ilave edilen nanotüp miktarına bağlı olarak değiştiği, ancak polianiline göre bu değerlerin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- 12) Kompozit numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ilave edilen KNT oranına bağlı olmakla birlikte tüm kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları polianilinden daha yüksektir. T_i , T_p ve T_g sıcaklıklarındaki artış, elde edilen kompozit numunelerin termal kararlılığının göstergesidir.
- 13) Kompozit numunelerin termal kararlılığı göz önünde bulundurulduğunda, özellikle KNT/ Polianilin- BF_3 polimer kompozit üretiminde % 10 ve 20 ÇDNT ilavesinin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.
- 14) Kompozit numunelerin ilave edilen ÇDNT miktarı arttıkça elektriksel iletkenliklerinin de arttığı tespit edilmiştir.
- 15) KNT/ Polianilin- H_3BO_3 ve KNT/ Polianilin- BF_3 kompozitlerinin FTIR spektrumlarına göre; polianilinin emeraldin tuz form piki olan C=C gerilme pikleri 1562 cm^{-1} ve 1489 cm^{-1} bant aralığında, polianilin benzenoid ve kinoid yapılarından kaynaklanan ve C-N, C=N gruplarına karşılık gelen 1290 cm^{-1} ve 1140 cm^{-1} 'deki titreşim pikleri gözlemlenmektedir. C-H gerilme piki ise 1132 cm^{-1} bandında tespit edilmiştir. Farklı ağırlık yüzdeleri ile oluşturulan polianilin- H_3BO_3 kompozitlerinin tümünde bu pikler gözlemlenmiştir; ancak her bir numune için gözlemlenen bant

aralığında yer alan piklerin şiddetlerinde kaymalar meydana gelmiştir. Bu kaymalara kompozitlere farklı oranlarda eklenen KNT oranları sebep olmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Ago H. ve diğ.** (1999) Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices, *Adv. Mater.*, 11, 1281.
- [2] **Ajayan P.M. ve Ebbesen T.W.** (1997) Nanometre-size tubes of carbon, *Rep. Prog. Phys.* 60 1025-1062.
- [3] **Ajayan P.M. ve diğ.** (1999) Carbon nanotubes: From macromolecules to nanotechnology, *PNAS* December 7, vol. 96 no. 25 14199-14200
- [4] **Ajayan P. M. ve Zhou, O. Z.** (2001) Carbon Nanotubes, *Applied Physics*, Vol.80, pp.391-425
- [5] **Ajayan P.M. ve Tour J.M.** (2007) Nanotube composites, Vol 447, 28 June 2007, *Science*, 1066- 1068.
- [6] **Alvarez W.E. ve diğ.** (2001) *Carbon* 39, 547.
- [7] **Ando Y. ve diğ.** (2004) Growing carbon nanotubes, *Materials Today*, October, pp.22-29
- [8] **Andrews R.** (2001) Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*; 26(3): 145-249
- [9] **Arepalli S. ve diğ.** (2004) *Carbon* 42, 1783
- [10] **Athalin H. ve Lefrant S.** (2005) A correlated method for quantifying mixed and dispersed carbon nanotubes: analysis of the Raman band intensities and evidence of wavenumber shift, *J. Raman Spectrosc.* 36: 400-408
- [11] **Bahr J. L.** (2001) *J. Amer. Chem. Soc.* 123, 6536.
- [12] **Balasubramanian K. ve Burghard, M.** (2005) Chemically functionalized carbon nanotubes, *Small* 1, 180-192.
- [13] **Bandow S. ve diğ.** (1997) Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration, *Journal of Physical Chemistry B* 101(44), 8839-8842.
- [14] **Banerjee S. ve diğ.** (2005) Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Adv. Mater.*, 17, No. 1.
- [15] **Baskaran D. ve diğ.** (2005) *Polymer* 46, 5050.
- [16] **Baughman R. ve Heer, W.A.** (2002) Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications, *Science*, Vol.297, (5582), pp.787-792.
- [17] **Baysal B.** (1981) *Polimer Kimyası Cilt 1, İTÜ Yayınları*
- [18] **Belluci S.** (2005) Carbon nanotubes: physics and applications. *Phys. Stat. Sol. (c)*; 2(1): 34-47.
- [19] **Berber S. ve diğ.** (2000) Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physics Rev. Letter*, 84, 4613-4616.

- [20] **Bhushan B.** (2004) Springer Handbook of Nanotechnology, Springer, Newyork, 1222 pp.
- [21] **Bingel C.** (1993) Cyclopropylation of Fullerenes, *Chemische Berichte-Recueil* 126, 1957-1959.
- [22] **Bolskar R.D. ve Alford M.J.** (2003) United States Patent No: 20030065206
- [23] **Boul P.J. ve diğ.** (1999) *Chemical Physics Letters* 310, 367.
- [24] **Buchener H. T.** (1907) *Ber.*, 40, 3412.
- [25] **Camps X. ve Hirsch A.** (1997) Efficient cyclopropanation of C-60 starting from malonates, *Journal of the Chemical Society* 1, 1595-1596.
- [26] **Cao A. ve diğ.** (2001) X ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 344,13- 17.
- [27] **Carlin C. M. ve diğ.** (1985) *J. Electrochem. Soc.*, 132, 353.
- [28] **Chae H.G. ve Kumar S.** (2006) Rigid-Rod Polymeric Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 791-802.
- [29] **Charlier J.C. ve diğ.** (2007) Electronic and transport properties of nanotubes, *Reviews Of Modern Physics*, Volume 79, April-June
- [30] **Chen, J. ve diğ.** (1998) Solution properties of single walled carbon nanotubes, *Science* 282, 95-98.
- [31] **Chen P. ve diğ.** (2000) Carbon Nanotubes: A Future Material of Life, *Life*, 49: 105-108, IUBMB
- [32] **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.
- [33] **Combarel M. F. ve diğ.** (1966) *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 262, 459.
- [34] **Coquillon J. J.** (1875) *Compt. Rend.*, 81, 408.
- [35] **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.
- [36] **Curran S. ve diğ.** (1998) A composite from poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-pnenylenevinylene) and carbon nanotubes: a novel material for molecular optoelectronics, *Adv. Mater.*, 10, 1091-1093.
- [37] **Daenen M. ve diğ.** (2003) The Wondrous World of Carbon Nanotubes:A Review of Current Carbon Nanotube Technologies, Eindhoven University of Technology, 93 pp.
- [38] **Darkrim F.L. ve diğ.** (2002) Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.27, pp.193-202.
- [39] **Doriomedoff M. ve diğ.** (1971) *J. Chim. Phys.*, 68, 1055.
- [40] **Dresselhaus M.S. ve diğ.** (1996) Science of Fullerenes and Nanotubes, *Academic Press*, Boston, 965 pp.

- [41] **Dresselhaus M.S. ve diğ.** (2004) Unusual Properties And Structure of Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34:247-78
- [42] **Dyke C.A. ve Tour, J.M.** (2003) Solvent Free functionalization of carbon nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* 125, 1156-1157.
- [43] **Ebbesen T.W. ve Ajayan, P.M.** (1992) Large-scale Synthesis of Carbon Nanotubes, *Nature*, Vol.358, pp.220–222.
- [44] **Ebbesen W.T.** (1994) Carbon nanotubes, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 24, 235–264.
- [45] **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
- [46] **Fritzsche J. ve Prakt J.** (1940) *Chemical Physics Letters*, 20, 453.
- [47] **Fu K. Ve diğ.** (2001) *Journal of American Chemical Society*, Vol.1 No. 8, 439
- [48] **Geniès E. M. ve diğ.** (1985) *Mo. Cryst., Liq. Cryst.*, 121, 181.
- [49] **Geniès E. M. ve C. Tsintavis** (1985) *J. Electronal. Chem.*, 195, 109. 41
- [50] **Geniès E. M. ve Lapkowski M.** (1988) *Synth. Met.*, 24, 61.
- [51] **Georgakilas ve diğ.** (2002) Purification of HiPCO carbon nanotubes via organic functionalization, *Journal of the American Chemical Society* 124(48), 14318-14319.
- [52] **Gilchrist L.** (1904) *J. Phys. Chem.*, 8, 539.
- [53] **Goddard W.A. ve diğ.** (2003) *Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology*, CRC Press, USA, 824 pp.
- [54] **Gogotsi Y. ve diğ.** (2006) *Carbon Nanomaterials*, Taylor and Francis Group
- [55] **Goldschmidt S.** (1920) *Ber.*, 53, 28.
- [56] **Goldschmidt S.** (1922) *Ber.*, 55, 3220.
- [57] **Green A. G. ve Woodhead A. E.** (1910) *J. Chem. Soc.*, 97, 2388. (99 ile 121 aynı)
- [58] **Hamon M.A. ve diğ.** (2002) Esterfuncioanalized soluble single walled carbon nanotubes, *Applied Physics a Materials Science* 74, 333-338.
- [59] **Hamon M.A.** (2005) Dissolution of single walled carbon nanotubes, *Advanced Materials* 11, 834.
- [60] **Hamwi A. ve diğ.** (1997) Fluorination of carbon nanotubes, *Carbon* 35, 723-728.
- [61] **Hayashi T ve diğ.** (2007) Mechanical Properties of Carbon Nanomaterials, *ChemPhysChem*, 8, 999-1004
- [62] **Hirsch A.** (2002) Functionalization of single walled carbon nanotubes, *Angewandte Chemie-Internatioanl Edition* 41(11), 1853-1859.
- [63] **Hofnan K. A.** (1912) *Ber.*, 45, 3329.
- [64] **Hone J. ve diğ.** (1999) *Synthetic metals*, 103, 2498.

- [65] **Hone, J.** (2004) Carbon nanotubes: Thermal properties. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, DOI: 10.1081/E-ENN 120009128. Columbia University, New York..
- [66] **Huang H. ve diğ.** (2001) Ultrasonic reflux system for one-step purification of carbon nanostructures. (Sony Corporation, Japan. 2001-JP10713(0245812), 35-20020613. WO. 7-12.
- [67] **Iijima S.** (1991) Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, Vol.354, pp.6348-6356.
- [68] **Iyer K.S. ve diğ.** (2003) Polystyrene layers grafted to macromolecular anchoring layer, *Macromolecules*, 36, 17, 6519-6526.
- [69] **Joffe I. S. ve Petrikina R. M.** (1930) *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 62, 1101
- [70] **Jorio A. ve diğ.** (2003) Characterizing carbon nanotube sample with resonance Raman scattering, *New Journal of Physics* 5 139.1-139.17
- [71] **Josefowicz M. ve diğ.** (1969) *J. Polym. Sci. C*, 22, 1187.
- [72] **Journet C. ve Bernier P.** (1998) Production of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A* 67, 19.
- [73] **Jurczyk M.U. ve diğ.** (2007) *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 1010 – 1015.
- [74] **Kim P. ve diğ.** (2001) Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physics Rev. Letter.* 872I, art. No. 215502.
- [75] **Kim T.H. ve diğ.** (2002) *Rapid Commun.*, 23, No.3,29
- [76] **Kingston C.T. ve Simard B.** (2003) Fabrication of Carbon Nanotubes, *Analytical Letters*, Vol. 36, No. 15, pp. 3119-3145.
- [77] **Kinoshita K.** (1988) *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, Ch. 3.
- [78] **Kiselev N.A. ve Zakharov D.N.** (2001), *Electron Microscopy of Carbon Nanotubes*, *Crystallography Reports*, Vol. 46, No. 4, pp. 577-585.
- [79] **Klumpp C. ve diğ.** (2006) Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery therapeutics, *Biochimica Et Biophysica Acta-Biomembranes* 1758, 404-412.
- [80] **Kuchibhatla S.V. ve diğ.** (2007) One dimensional nanostructured materials, *Progress in Materials Science* 52 699-913
- [81] **Kuzmany H. ve diğ.** (1985) *Springer Series in Solid State Sciences*, 63, 223.
- [82] **Kuznetsova A. ve diğ.** (2001) Oxygen containing functional groups on single wall carbon nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* 123, 10699-10704
- [83] **Lahr B. ve Sandler J.** (2000) Carbon nanotubes, high strength reinforcing compounds for composites, *Kunststoffe Plast.*, 90(1), 94–96.
- [84] **Lantz R. ve Gascon J.** (1960) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 55
- [85] **Lantz R. ve Gascon J.** (1961) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 727
- [86] **Lee C.J. ve diğ.** (2002) *Chemical Physics Letters*, 359, (1,2).

- [87] **Letheby H.** (1935) J. Am. Chem. Soc. Jpn., 10, 306.
- [88] **Li J. ve diğ.** (2007) Chemical Anisotropies of Carbon Nanotubes and Fullerenes Caused by the Curvature Directivity, Chem. Eur. J., 13, 6430-6436.
- [89] **Liew K.M. ve diğ.** (2005) Buckling properties of carbon nanotube bundles, Applied Physics Letters 87, 041901.
- [90] **Lightfoot** (1863) Br. Patent, 151.
- [91] **MacDiarmid A. G. Ve diğ.** (1985) Springer Series in Solid State Sciences, 63, 218.
- [92] **MacDiarmid A. G ve diğ.** (1985) Mol. Cryst., Liq. Cryst., 121, 173.
- [93] **Mamalis A.G. ve diğ.** (2004) Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes, Precision Engineering, 28 16–30
- [94] **Maultzsch J.** (2004) Vibrational properties of carbon nanotubes and graphite, Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften, Technischen Universität Berlin, Germany, Doctor of Philosophy Thesis
- [95] **Mauron P.** (2003) Growth Mechanism and Structure of Carbon Nanotubes, Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät, Universität Freiburg, Switzerland, Doctor of Philosophy Thesis.
- [96] **Mickelson E.T ve diğ.** (1999) J. Phys. Chem. B 103, 4318.
- [97] **MikiYoshida M. ve diğ.** (2004) Atomic Resolution of MultiWalled Carbon Nanotubes, Microsc Microanal 10 (Suppl 2).
- [98] **Mitchell C.A. ve diğ.** (2002) Macromolecules 35, 8825.
- [99] **Moniruzzaman M. ve Winey K.I.** (2006) Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, Macromolecules 39, 5194-5205
- [100] **Nietski R.** (1878) Ber., 11, 1093
- [101] **Niyogi S. ve diğ.** (2002) Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes, Acc. Chem. Res., 35, 1105-1113.
- [102] **Oral A,** Taramalı Uç Mikroskobu: Atomlarda Magnetik Girdaplara Görüntüleme, *Bilim Teknik*, 2005
- [103] **Paiva M.C. ve diğ.** (2004), Carbon 42, 2849 .
- [104] **Popov V.N.** (2004) Carbon nanotubes: properties and application, Materials Science and Engineering, R 43 61-102.
- [105] **Qi Y. ve diğ.** (2008) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 94 1, 137–141.
- [106] **Qian D. ve diğ.** (2002) Appl Mech Rev 55, 495-533.
- [107] **Qin L.C. ve diğ.** (2000) The smallest carbon nanotube, Nature, Vol 408, 2 November.
- [108] **Ramanathan T. Ve diğ.** (2005) Amino-Functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological system, Chemistry of Materials 17, 1290-1295.
- [109] **Ren Z. F. ve diğ.** (1998) Provençio Science, 282, 1105.

- [110] **Ren Z. F. ve diğ.** (1998) Synthesis of Large Arrays of Well-aligned Carbon Nanotubes on Glass, *Science*, Vol.282, (5391), pp.1105-1107.
- [111] **Ren Z. F. ve diğ.** (1999) Growth of a Single Free- Standing Multiwall Carbon Nanotube on Each Nano-Nickel Dot., *Applied Physics Letters*, Vol.75,(8), pp.1086-1088.
- [112] **Riggs J.E ve diğ.** (2000) *Journal of American Chemical Society*,122, 5879
- [113] **Rinzler A. G. Ve diğ.** (1998) *Appl. Phys. A* 67, 29.
- [114] **Saito, R. ve diğ.** (1998) *Physical Properties Of Carbon Nanotubes*, *Imperial College Press*, London.
- [115] **Saito R. ve diğ.** (2002) Dispersive Raman spectra observed in graphite and single wall carbon nanotubes, *Physica B* 32 100-106
- [116] **Saito R. ve diğ.** (2003) *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, *Imperial College Pres.*
- [117] **Salvetat, J.P. ve diğ.** (1999) *Mechanical properties of carbon nanotubes*, *Applied Physics A Material Science&Processing*, Springer-Verlag NewYork.
- [118] **Sen D.** (1917) *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 747.
- [119] **Sinnot S.B. ve Andrews R.** (2001) *Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications*. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*; 26(3): 145-249
- [120] **Star A. ve diğ.** (2003) *Macromolecules* 36, 553.
- [121] **Sun X. ve diğ.** (1996) Stacking characteristics of graphene shells in carbon nanotubes, *Physical Review B*, Volume 54, Number 18, 1 November.
- [122] **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
- [123] **Travers J. P. ve diğ.** (1985) *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 121, 195.
- [124] **Vodenitcharova T. ve Zhang L.C.** (2003) Effective wall thickness of a single-walled carbon nanotube, *Physical Review B* 68, 165401
- [125] **William D. ve diğ.** (2003) *Materials Science and Engineering*, ISBN 0-471-13576-31, 6th, ed.
- [126] **Willstatter R. ve Dorogi S.** (1909) *Ber.*, 42, 4118.
- [127] **Wilson ve Madden P. A.** (2001) *Journal of American Chemical Society* 123, 2101.
- [128] **Woo H.S. ve diğ.** (2000) Hole blocking in carbon nanotube-polymer composite organic light emitting diodes based on poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-pnenylenevinylene), *Appl. Phys. Lett.*, 77, 1393–1395.
- [130] **Yang R.T.** (2003) *Adsorbents:Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc. USA, 410 pp.
- [131] **Yasin T.** (1998) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1935, 10, 306.
- [132] **Yasuda, A.ve diğ.** (2002) Formation Mechanism of Carbon-Nanocapsules and -Nanoparticles Based on the In-Situ Observation, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.106 (6), pp.1247 1251.

- [133] **Yu L. T. ve diğ.** (1965) C. R. Acad. Sci., Ser. C, 260, 5026.
- [134] **Yudasaka M. ve diğ.** (1995) Specific Conditions for Ni Catalyzed Carbon Nanotube growth by Chemical Vapor Deposition, Applied Physics Letters, Vol. 67(17), pp.2477-2479.
- [135] **Yudasaka M. ve diğ.** (1997) Behavior of Ni in Carbon Nanotube Nucleation, Applied Physics Letters, Vol.70(14) pp.1817-1818.
- [136] **Yurovskaya M.A.** (1996) The Methods of Preparation of Fullerene C60 Organic Derivatives, Soros Educational Journals 6, 26-30.
- [137] **Zhang D. ve Chuan L.** (2003) Carbon Nanotubes , May 12.
- [138] **Zhao X. ve diğ.** (2002) Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes, Chemical Physics Letters 361 69-174.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ayşenur ÖRS

Doğum Yeri ve Tarihi: 17/08/1984

Adres: Cennet Mah. Osmangazi Sok. Bifa Apt. No:7/9 Küçükçekmece İSTANBUL

Lisans : Kimya Mühendisliği