T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞUNDAN KARBON NANOTÜP ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

BURÇİN KÖSE GEDİK

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN
2016

Tezin Başlığı: Kayısı Çekirdeği Kabuğundan Karbon Nanotüp Eldesi ve Karakterizasyonu

Tezi Hazırlayan: Burçin KÖSE GEDİK

Sınav Tarihi: 29 Haziran 2016

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı:	**Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL** İnönü Üniversitesi	.....
Eş Danışman:	**Doç. Dr. Canan AKMİL BAŞAR** İnönü Üniversitesi	.....
	Pof. Dr. Dursun PEHLİVAN Fırat Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Ömer ŞAHİN Siirt Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Selim ERDOĞAN İnönü Üniversitesi	.....
	Doç.Dr. Çiğdem SARICI ÖZDEMİR İnönü Üniversitesi	.....

Prof. Dr. Alaattin ESEN
Enstitü Müdürü

Kızlarım

Burcum ve Dilayım'a…

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘Kayısı Çekirdeği Kabuğundan Karbon Nanotüp Eldesi ve Karakterizasyonu’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir; bunu onurumla doğrularım.

Burçin KÖSE GEDİK

ÖZET

Doktora Tezi

KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞUNDAN KARBON NANOTÜP ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Burçin KÖSE GEDİK

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

130+xvi sayfa

2016

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL
Eş-Danışman: Doç. Dr. Canan AKMİL BAŞAR

Bu tez çalışmasında yenilenebilir bir biyokütle olan kayısı çekirdeği kabuğundan 21. yüzyıl materyali olan karbon nano tüpün en etkin yöntem olan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile sentezi incelenmiştir.

Çalışmada; karbon nano tüp büyümesine biriktirme materyallerinin, taşıyıcı gaz akış hızının, reaksiyon sıcaklığının ve süresinin etkisi, farklı tip reaktörlerde, araştırılmıştır.

Elde edilen karbon ürünün yapısal/morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile görüntülenmiştir. Grafitik özellikler XRD analizi ile değerlendirilmiştir. Brunauer-Emmett-Teller temelli N_2 adsorpsiyon çalışmaları ile bazı karbon nano tüplerin yüzey alanı ve gözenek hacimleri belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda kayısı çekirdeği kabuğundan karbon nano tüp elde etmek için en uygun koşulların; toluen destekli CVD yöntemi ile 2,5 cm iç çapında ve içerisine kuvars çubuk yerleştirilmiş borusal reaktörde, 400-900˚C reaksiyon sıcaklığında, 100 mL/dak argon gaz akışında ve 48 saatte gerçekleştirilen reaksiyon koşulları olduğu belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Karbon nano tüp, kimyasal buhar biriktirme, kayısı çekirdeği kabuğu.

ABSTRACT

Ph.D.Thesis

THE GROWTH AND CHARACTERIZATION OF CARBON NANOTUBE FROM APRICOT STONE

Burçin KÖSE GEDİK

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Deparment of Chemical Engineering

130+xvi pages

2016

Supervisor: Asst. Prof. Yunus ÖNAL
Co-Supervisor: Assoc. Prof. Canan AKMİL BAŞAR

This thesis study has aimed at the investigation of the synthesis of carbon nano tube, which is the material of the 21st century, from a sustainable biomass of apricot stone with the most promising method of chemical vapor deposition (CVD).

In this study the effects of the depositon material, carrier gas flow rate, reaction temperature and time were investigated in different type of reactor to growth of carbon nano tube.

The structural/morphological features of the carbon product have been illustrated by scanning electron microscopy (SEM). The graphitic character has been evaluated by means of XRD analyses. Brunauer-Emmett-Teller-based N_2 gas adsorption studies were performed to determine the surface area and pore volume of the carbon nanotubes.

Detailed investigations on the growth conditions indicate that toluen assistant CVD method which is carried out in 2,5 cm ID tubular reactor with quartz road inside; 400-900˚C reaction temperature, 100 mL/min argon gas flow, 48 hour reaction time are the best conditions for achieving high-quality carbon nanotubes from apricot stone.

KEYWORDS: Carbon nano tube, chemical vapor deposition, apricot stone.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocalarım Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL ve Doç. Dr. Canan AKMİL BAŞAR'a;

SEM analizlerimi titizlikle gerçekleştiren İBTAM personeli Dr. Murat ÖZABACI'ya;

XRD analizlerimi gerçekleştiren ve sonuçları grafiklere geçirmemde yardımcı olan İBTAM personeli Dr. Emine ALTIN'a;

DTA-TGA analizlerimi gerçekleştiren değerli hocam Prof. Ahmet GÜLTEK'e;

SEM-EDS ve XRD analizlerimi gerçekleştiren MTA personeli Ufuk KİBAR'a

Tezimin deneysel aşamasını gerçekleştirebilmem için çalıştığım kurum olan MTA Orta Anadolu IV. Bölge Müdürlüğü'nden izin almam konusunda her zaman anlayışlı olan Sayın Dr. Bayram TÜRYILMAZ'a ve iş yerimde yokluğumu hissettirmeyen ve beni destekleyen sevgili arkadaşım Kimya Mühendisi Berna KAYA POLAT'a;

Ayrıca benden desteklerini esirgemeyen ve büyük bir sabırla doktora çalışmamı bitireceğim günü bekleyen değerli aileme, eşime ve hayat kaynağım kızlarıma teşekkür ederim.

Bu tez çalışması İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2012-16 proje numarası ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i

ABSTRACT ii

TEŞEKKÜR iii

İÇİNDEKİLER iv

ŞEKİLLER DİZİNİ vii

ÇİZELGELER DİZİNİ xv

SİMGELER VE KISALTMALAR xvi

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER 3

2.1. Nanoteknoloji 3

2.1.1. Nanoteknolojinin Gelişme Süreci 4

2.2. Biyokütle 5

2.3. Karbon Materyaller 6

2.4. Karbon Nano Tüp (KNT) 9

2.5. Karbon Nano Materyallerin Üretim Yöntemleri 10

2.5.1. Elektrik Ark Yöntemi 10

2.5.2. Lazerle Buharlaştırma Yöntemi 13

2.5.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi 14

2.5.3.1. CVD Yönteminin İncelenmesi 16

2.6. KNT Büyüme Mekanizması 20

2.7. Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme (CCVD) Yöntemi ile Karbon Nanotüp Eldesinde Kullanılan Katalizörler 22

2.7.1. Sol-jel yöntemi 23

2.7.2. Başlatıcıların birlikte indirgenmesi yöntemi 23

2.7.3. Impregnasyon 23

2.7.4. İyon değişimi yöntemi 23
2.7.5. Ters misel yöntemi 23
2.7.6. Karbonil komplekslerin termal bozunması 24
2.7.7. Metal organik kimyasal buhar biriktirme 24
2.8. KNT Üretimi İçin Yeni Karbon Kaynakları 24
2.9. KNTlerin Uygulama Alanları 26
2.10. KNTlerin Karakterizasyon Yöntemleri 28
2.10.1. Elektron Mikroskopisi 28
2.10.1.1 Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) 29
2.10.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) 29
2.10.2. X-Işını Kırınım Analizleri (XRD) 30
2.11. Literatür Araştırması 30
3. MATERYAL VE YÖNTEM 37
3.1. MATERYAL 37
3.2. YÖNTEM 41
3.2.1. Kobalt Yüklenmiş Zeolit Katalizör Kullanılan CVD Yöntemi 42
3.2.2. Toluen Destekli CVD Yöntemi 44
3.2.2.1. İç çapı 5 cm olan reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlar 44
3.2.2.2. Gooch krozesi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar 45
3.2.2.3. İç çapı 2.5 cm olan reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlar 46
3.2.2.4. Biriktirme ortamı olarak kuvars çubuk kullanılan reaksiyonlar 47
3.2.2.5. Taşıyıcı gaz olarak %4 C2H4 içeren C2H4/N2 gaz karışımının kullanıldığı reaksiyonlar 49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 50
4.1. Kobalt Yüklenmiş Zeolit Katalizör Kullanılan Reaksiyonlar 50
4.2. Toluen Destekli Reaksiyonlar 60

4.2.1. İç Çapı 5 cm Olan Reaktörde Gerçekleştirilen Reaksiyonlar 60
4.2.2. Gooch Krozesi ile Gerçekleştirilen Reaksiyonlar 71
4.2.3. İç çapı 2.5 cm Olan Reaktörde Gerçekleştirilen Reaksiyonlar 72
4.2.3.1. Gaz akış hızı etkisi 72
4.2.3.2. Karbon kaynağının bozunma sıcaklığının etkisi 76
4.2.3.3. Kobalt asetat kullanımının etkisi 77
4.2.3.4. Toluen kullanımının etkisi 77
4.2.3.5. Ferrosen Kullanımının Etkisi 83
4.2.3.6. Reaksiyon süresinin etkisi 83
4.2.4. Biriktirme Ortamı Olarak Kuvars Çubuk Kullanılan Reaksiyonlar 86
4.2.4.1. Toluen Kullanımının Etkisi 86
4.2.4.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi 88
4.2.5. Taşıyıcı Gaz Olarak %4 C2H4 İçeren C2H4/N2 Gaz Karışımının Kullanıldığı Reaksiyonlar 104
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 117
6. KAYNAKLAR 119
7. EK- REAKSİYONLARDA KULLANILAN VE ELDE EDİLEN MALZEME MİKTARLARI 128
ÖZGEÇMİŞ 130

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. C_{60}: Buckminsterfulleren 1
Şekil 2.1. Selülozun Yapısı 5
Şekil 2.2. Elmasın yapısı [8] 7
Şekil 2.3. Grafitin yapısı 8
Şekil 2.4. Amorf karbonun yapısı 8
Şekil 2.5. a) Grafen, b) Tek Duvarlı KNT (SWCNT) c) Çok Duvarlı KNT (MWCNT) (Kreupl vd. 2004) 9
Şekil 2.6. Elektrik ark yönteminin şematik gösterimi [17] 11
Şekil 2.7. Elektrik ark yöntemiyle elde edilen TDNT numunelerinin TEM görüntüsü a)Iijima ve Ichihashi, b) Bethune vd. c) Journet vd. 12
Şekil 2.8. Lazer ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi 13
Şekil 2.9. CVD yönteminin en basit şekliyle şematik gösterimi 14
Şekil 2.10. CVD reaksiyonu sırasında gerçekleşen olaylar dizisi 17
Şekil 2.11. Sınır tabakası koşulları 17
Şekil 2.12. Farklı konumlarda hız grafiğinin gösterildiği borusal reaktördeki hız değişimi ve sınır tabakaları 18
Şekil 2.13. Farklı konumlardaki sıcaklık değerlerinin grafiğinin gösterildiği borusal reaktördeki sıcaklık sınır tabakası ve sıcaklık değişimi 18
Şekil 2.14. Borusal reaktörde reaktant konsantrasyonu değişimi 19
Şekil 2.15. CVD reaksiyonunda hız sınırlayıcı basamaklar (a) yüzey tepkimesi kontrolü, (b) difüzyon kontrol 20
Şekil 2.16. KNT için genel olarak kabul edilen büyüme mekanizması a) Uçtan büyüme modeli b) tabandan büyüme modeli 22
Şekil 2.17. Karbon ağaçların görüntüsü 31
Şekil 2.18. 500^0C, 100 mbar, H_2/CH_4=10/70, reaksiyon süresi 30 dakika koşullarında oluşan KNT 32
Şekil 2.19. Farklı oranlarda ferrosen/kamfur içeren karışımlardan elde edilen karbon ağaçların SEM görüntüleri (a) 0.1/10, (b) 0.5/10, (c) 1/10 ve (d) 2/10.. 34
Şekil 3.1. Karbon kaynağı olarak kullanılan kayısı çekirdeği kabuğu 37
Şekil 3.2. Karbon kaynağı olarak kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü 38
Şekil 3.3. Kayısı çekirdeği kabuğunun TGA-DTA grafiği 38
Şekil 3.4. Ferrosenin yapısı 39
Şekil 3.5. $Co(Ac)_2.4H_2O$'ın bozunmasına ait TG-DTG grafiği. N_2 ortamında ısıtma hızı 10 K/dak. 39
Şekil 3.6. CVD sisteminin fotoğrafı 40
Şekil 3.7. Deneysel düzenek 48
Şekil 4.1. 0.5 g kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizörün SEM görüntüsü ... 50

Şekil 4.2. Karbon kaynağı kullanılmadan gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak 51
Şekil 4.3. a) 0.1 b) 0.3 c) 0.5 g kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemelerin SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: % 0.5 ferrosen içeren 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu karışımı, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak 52
Şekil 4.4. Biriktirme ortamı olarak zeolitin kullanıldığı reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: %0.5 ferrosen içeren 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu karışımı, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak 53
Şekil 4.5. Karbon kaynağı olarak 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak 54
Şekil 4.6. Karbon kaynağı olarak 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu, ferrosen ve saf su karışımı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı: 400- 750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak 54
Şekil 4.7. Karbon kaynağı olarak 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %10 ferrosen içeren karışım kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı: 400- 750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak 55
Şekil 4.8. Karbon kaynağı olarak kayısı posası ve ferrosen içeren karışım kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı: 400- 750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak 55
Şekil 4.9. Argon gaz akış hızının 200 mL/dak olduğu reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %5 ferrosen içeren karışım, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat 56
Şekil 4.10. Reaksiyon sıcaklığının 400-950˚C olduğu reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %5 ferrosen içeren karışım, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak, Reaksiyon süresi: 1 saat 57
Şekil 4.11. Reaksiyon süresinin 10 saat olduğu reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %5 ferrosen içeren karışım Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak 57

Şekil 4.12. Toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %5 ferrosen içeren karışım, Biriktirme ortamı: Co yüklü zeolit katalizör, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 500 mL/ dak 58
Şekil 4.13. Biriktirme ortamı olarak kobalt asetatın doğrudan kullanıldığı reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %5 ferrosen içeren karışım, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak 59
Şekil 4.14. Karbon kaynağı olarak sadece toluenin kullanıldığı CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı:750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak 60
Şekil 4.15. Karbon kaynağı olarak sadece toluenin kullanıldığı CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı:400-750˚C, Reaksiyon süresi: 3 saat, Argon gazı akış hızı: 500 mL/ dak 61
Şekil 4.16. 100 mL/ dak argon gazı akış hızında toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: a)1 saat, b) 2 saat c) 3 saat 62
Şekil 4.17. 500 mL/ dak argon gazı akış hızında toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: a)1 saat, b) 2 saat c) 3 saat 63
Şekil 4.18. Şekil 4.16a ve 4.17a'de elde edilen karbonlu malzemelerin a) adsorpsiyon izotermleri, b) gözenek boyut dağılımları 65
Şekil 4.19. 100 mL/dak ve 500 mL/dak argon gazı akış hızında toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemelerin XRD analizleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Biriktirme ortamı: Kobalt asetat; Sıcaklık 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat..... 66
Şekil 4.20. 1 saat ve 2 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilen toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemelerin XRD analizleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Biriktirme ortamı: Kobalt asetat; Sıcaklık 400-750˚C; Argon gaz akış hızı:100 mL/dak 67
Şekil 4.21. Reaksiyon sıcaklığının 400-850˚C olduğu toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Argon gazı akış hızı: 500 mL/ dak, Reaksiyon süresi: 1 saat..... 68

Şekil 4.22. 400-750°C ve 400-850°C reaksiyon sıcaklıklarında toluen destekli reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemenin XRD analizleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Biriktirme ortamı: Kobalt asetat; Argon gaz akış hızı:500 mL/dak, Reaksiyon süresi 1 saat. 69
Şekil 4.23. Toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin saflaştırılma işleminden önce ve sonraki XRD analizleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Biriktirme ortamı: Kobalt asetat; Argon gaz akış hızı:500 mL/dak, Reaksiyon süresi 1 saat, Sıcaklık 400-750°C 70
Şekil 4.24. Biriktirme ortamı olarak kobalt asetat yüklenmiş Gooch krozesinin kullanıldığı toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak, Reaksiyon süresi: a) 2 saat b) 7 saat 71
Şekil 4.25. Argon gaz akış hızının a)500 mL/dak, b) 100 mL/dak olduğu durumda toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen KNTlerin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 7 saat 73
Şekil 4.26. Şekil 4.25a ve 4.25b'de elde edilen karbonlu malzemelerin a) adsorpsiyon izotermleri, b) gözenek boyut dağılımları 75
Şekil 4.27. Kayısı çekirdeği kabuğunun a) 400˚C b) 550˚C bozunma sıcaklıklarında elde edilen KNTlerin SEM görüntüleri. Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı:750˚C, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak, Reaksiyon süresi: 7 saat 76
Şekil 4.28. a) Toluen destekli b) toluen kullanılmadan gerçekleştirilen CVD reaksiyonları sonucu elde edilen Malzemelerin SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı:550-750˚C, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak, Reaksiyon süresi: 7 saat 78
Şekil 4.29. a) Tolen destekli b) toluen kullanılmadan gerçekleştirilen CVD reaksiyonları sonucu elde edilen Malzemelerin SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı:550-750˚C, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak, Reaksiyon süresi: 24 saat 79
Şekil 4.30. Şekil 4.28a ve 4.28b'de elde edilen karbonlu malzemelerin a) adsorpsiyon izotermleri b) gözenek boyut dağılımları 81
Şekil 4.31. Şekil 4.29a ve 4.29b'de elde edilen karbonlu malzemelerin gözenek boyut dağılımı 82

Şekil 4.32. Karbon kaynağı olarak 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve ferrosen kullanılarak gerçekleştirilen toluen destekli CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon süresi: 7 saat; Reaksiyon sıcaklığı: 550-750ºC; Argon gaz akış hızı:100 mL/dak 83
Şekil 4.33. Kayısı çekirdeği kabuğunun 400˚C'de bozunmasıyla farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen toluen destekli CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon süresi: a) 3 saat b) 7 saat; Reaksiyon sıcaklığı: 750ºC; Argon gaz akış hızı:100 mL/dak 84
Şekil 4.34. Kayısı çekirdeği kabuğunun 550˚C'de bozunmasıyla farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen toluen destekli CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon süresi: a) 3 saat b) 7 saat c) 24 saat; Reaksiyon sıcaklığı: 750ºC; Argon gaz akış hızı:100 mL/dak 85
Şekil 4.35. Kuvars çubuk varlığında (a) Toluen kullanılmadan (b) Toluen destekli CVD reaksiyonu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kuvars botta kobalt asetat; Reaksiyon sıcaklığı: 400- 900˚C, Reaksiyon süresi: 24 saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 87
Şekil 4.36. Kuvars çubuk varlığında karbon kaynağı olarak toluenin kullanıldığı CVD reaksiyonu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Biriktirme ortamı: Kuvars botta kobalt asetat; Reaksiyon sıcaklığı: 400- 900˚C, Reaksiyon süresi: 24 saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 88
Şekil 4.37. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta biriken malzemenin (a) saflaştırılmadan (b) saflaştırıldıktan sonraki SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-750˚C, Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 89
Şekil 4.38. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars çubukta biriken malzemenin SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-750˚C, Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 90
Şekil 4.39. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde (a) kuvars çubukta (b) kuvars botta biriken malzemenin görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-750˚C, Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 90
Şekil 4.40. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta biriken malzemenin (a) saflaştırılmadan (b) saflaştırıldıktan sonraki SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-900˚C, Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 91

Şekil 4.41. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars çubukta biriken malzemenin SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-900˚C, Reaksiyon süresi: 24 saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 92
Şekil 4.42. Şekil 4.37a ve 4.37b'de elde edilen karbonlu malzemelerin a) adsorpsiyon izotermleri b) gözenek boyut dağılımı 94
Şekil 4.43. Şekil 4.40a ve 4.40b'de elde edilen karbonlu malzemelerin a) adsorpsiyon izoterleri b) gözenek boyut dağılımı 95
Şekil 4.44. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-900˚C, Reaksiyon süresi:48 saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 96
Şekil 4.45. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta biriken malzemenin (a) saflaştırılmadan (b) saflaştırıldıktan sonraki SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-1000˚C, Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 97
Şekil 4.46. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-1000˚C, Reaksiyon süresi:48 saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 98
Şekil 4.47. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars çubukta biriken malzemenin SEM-EDX analiz sonucu. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-1000˚C, Reaksiyon süresi:48 saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 99
Şekil 4.48. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta biriken malzemenin (a) saflaştırılmadan (b) saflaştırıldıktan sonraki SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-1100˚C, Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 100
Şekil 4.49. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta farklı sıcaklıklarda biriken malzemenin (a) saflaştırılmadan (b) saflaştırıldıktan sonraki DTA grafikleri Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 101

Şekil 4.50. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta farklı sıcaklıklarda biriken malzemenin (a) saflaştırılmadan (b) saflaştırıldıktan sonraki XRD grafikleri Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 102

Şekil 4.51. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta 900˚C sıcaklıkta ve 48 saatte biriken malzemenin DTA grafiği. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 103
Şekil 4.52. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta 900˚C sıcaklıkta ve 48 saatte biriken malzemenin XRD grafiği. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak 103
Şekil 4.53. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 350 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü; Reaksiyon sıcaklığı:700˚C, Reaksiyon süresi: 4saat. 104
Şekil 4.54. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 350 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin EDS analiz sonucu..... 105
Şekil 4.55. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 400 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı:700˚C, Reaksiyon süresi: 4 saat. 105
Şekil 4.56. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 600 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı:700˚C, Reaksiyon süresi: 4saat. 106
Şekil 4.57. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 600 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin EDS analiz sonucu..... 106
Şekil 4.58. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 350 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin XRD grafiği..... 107
Şekil 4.59. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 400 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin XRD grafiği..... 108
Şekil 4.60. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 600 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin XRD grafiği..... 108
Şekil 4.61. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 700˚C sıcaklıkta kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü; Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Gaz akış hızı:350 mL/dak, Reaksiyon süresi: 4saat. 109

Şekil 4.62. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 800˚C sıcaklıkta kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü; Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Gaz akış hızı:350 mL/dak, Reaksiyon süresi: 4saat. 109
Şekil 4.63. 800°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen KNTlerin EDS analiz sonucu 110
Şekil 4.64. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 900˚C sıcaklıkta kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü; Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Gaz akış hızı:350 mL/dak, Reaksiyon süresi: 4saat. 111
Şekil 4.65. 900°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen KNTlerin EDS analiz sonucu 112
Şekil 4.66. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının ve karbon kaynağı olarak kayısı çekirdeği kabuğunun kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 700˚C sıcaklıkta kuvars botta biriken malzemenin XRD grafiği 113
Şekil 4.67. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının ve karbon kaynağı olarak kayısı çekirdeği kabuğunun kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 800˚C sıcaklıkta kuvars botta biriken malzemenin XRD grafiği 114
Şekil 4.68. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının ve karbon kaynağı olarak kayısı çekirdeği kabuğunun kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 900˚C sıcaklıkta kuvars botta biriken malzemenin XRD grafiği 114
Şekil 4.69. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde biriktirme ortamının miktarının 2 katına çıkarıldığı durumda kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü; Reaksiyon sıcaklığı: 700˚C, Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Gaz akış hızı:350 mL/dak, Reaksiyon süresi: 4saat. 115
Şekil 4.70. 10 g kayısı çekirdeği kabuğu ve 20 g kobalt asetat kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen karbon nano tüplerin EDS analiz sonucu 116

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Kobalt yüklenmiş zeolit katalizör kullanılan CVD yönteminde gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları 43

Çizelge 3.2. İç çapı 5 cm olan reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları ... 45

Çizelge 3.3. İç çapı 5 cm olan reaktörde gooch krozesi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları 45

Çizelge 3.4. İç çapı 2.5 cm olan reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları 46

Çizelge 3.5. İç çapı 2.5 cm olan reaktörde biriktirme ortamı olarak kuvars çubuğun kullanıldığı reaksiyonların koşulları 48

Çizelge 3.6. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı reaksiyonların koşulları 49

Çizelge 4.1. Şekil 4.16a ve 4.17a'de elde edilen karbonlu malzemelerin karakterizasyonu: Yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek hacmi (V_p), ortalama gözenek genişliği (d_p) 64

Çizelge 4.2. Şekil 4.25a ve 4.25b'de elde edilen karbonlu malzemelerin karakterizasyonu: Yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek hacmi (V_p), ortalama gözenek genişliği (d_p) 74

Çizelge 4.3. Şekil 4.26a ve 4.26b'de elde edilen karbonlu malzemelerin karakterizasyonu: Yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek hacmi (V_p), ortalama gözenek genişliği (d_p) 80

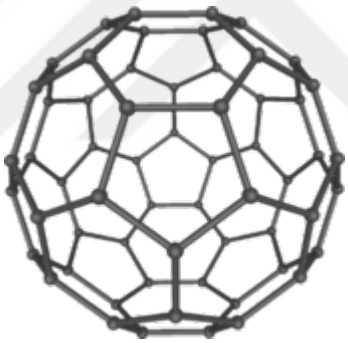
Çizelge 4.4. Şekil 4.26a ve 4.26b'de elde edilen karbonlu malzemelerin karakterizasyonu: Yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek hacmi (V_p), ortalama gözenek genişliği (d_p) 93

SİMGELER VE KISALTMALAR

KNT	Karbon nano tüp
SWCNT	Tek duvarlı karbon nano tüp
TDKNT	Tek duvarlı karbon nano tüp
MWCNT	Çok duvarlı karbon nano tüp
ÇDKNT	Çok duvarlı karbon nano tüp
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
CCVD	Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme
TEM	Geçirimli elektron mikroskopisi
SEM	Taramalı elektrom mikroskopisi
CPS	Birim zamandaki sayım
a.u.	Göreli birim

1. GİRİŞ

Karbonun kendisi ve diğer atomlar ile halka ve zincir yapılarında sonsuz çeşitlikte bağ kurabilmesi modern organik kimyanın temelini oluşturur. Yakın zamanlara kadar tamamen karbondan meydana gelmiş yapılardan sadece ikisi, doğal olarak var olan grafit ve elmas allotropları, kesin olarak biliniyordu. Karbon kimyasında devrim sayılabilecek gelişmeler grafitin lazer ile buharlaştırılmasıyla yaşanmıştır. Harry Kroto ve Richard Smalley 1985 yılında bir araya gelerek grafitin buharlaştırılması üzerine çalışmaya başlamışlardır. Elde ettikleri gaz fazdaki karbon demetlerinin kütle spektroskopisi ile ölçülen dağılımı sonucu C_{60} yapısının baskın olduğunu gördüler. Karbon demetlerinin helyum ortamında tavlanma süresinin maksimum olduğu koşullarda da aynı yapının baskın olması, C_{60} molekülü üzerine dikkatleri çekti. Aslında 60 atom içeren açık bir yapı ile ilgili özel bir durum yoktu. Ancak 60 karbon içeren kapalı yapının, Şekil 1.1' de verilen, benzersiz kararlılığa ve simetriye sahip olduğunun anlaşılmasıyla karbon kimyasında yeni bir çağ başladı.



Şekil 1.1. C_{60}: Buckminsterfulleren

C_{60}'ın keşfi 1985 yılında Nature dergisinde yayınlandı [1]. İlk başlarda gelişmeler yavaştı. Bunun sebebi Kroto ve Smalley'in deneylerinde elde ettikleri C_{60} miktarının az olmasıydı. Elde edilen miktarın arttırılması gerekiyordu. Bu ise Kroto ve Smalley'in kullandığı yöntemden daha basit bir yöntem ile Wolfgang Krätschmer, Donald Huffman ve arkadaşları tarafından, basit bir karbon ark kullanılarak deney tüplerinde karbonun is olarak biriktirilmesiyle başarıldı [2].

Bu çalışmaların en önemli sonucu, karbon nano tüpün (KNT) keşfedilmesi olmuştur. 1991 yılında Japonya'da elektron mikroskopist Sumio Iijima tarafından keşfedilen bu

“moleküler karbon fiberler” her iki ucu altı tane beşgen halkadan oluşan kapaklarla kapalı minik grafit silindirlerinden meydana gelmektedir. Iijima’nın elde ettiği KNT görüntüleri ilk olarak 1991’de bir sempozyumda açıklandı ve ardından Nature dergisinde yayımlandı [3]. Bu çalışmanın yayımlanmasından sonra tüm dünyada fullerenlerle ilgili çalışan bilim insanları çalışmalarını yeniden gözden geçirerek bu yönde geliştirmeye başladı.

Bu tez çalışmasının amacı; tarımsal bir ürün atığı olan kayısı çekirdeği kabuğu kullanarak kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle KNT elde etmektir. Bu çalışma ile lignoselülozik bir yapıda olan kayısı çekirdeği kabuğunun pirolizinden açığa çıkan tüm fraksiyonların CVD yönteminde elde edilen KNTlerin yapısı üzerine etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, malzemelerin, cihazların ve sistemlerin nano ölçekte şeklini ve ebatlarını kontrol ederek tasarımının, karakterizasyonunun, imalatının ve uygulamasının yapılmasına verilen isimdir [4]. Nano ölçek 1 ile 100 nanometrelik uzaklığı kapsayan aralık olarak kabul edilir. Bu ölçek ve tanımlar günümüzde evrensel bir terminolojiyi geliştirmeyi hedefleyen Uluslararası Standartlar Örgütü'nün (ISO) tartışma konuları arasında bulunmaktadır.

Nanoteknoloji, nano ölçek ebatlardaki yapıların ve bileşenlerinin fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri değişen malzeme ve sistemlerle ilgilenir. Nano ölçekte belli bir işlevi olabilecek yapıların malzemelerini ve kendilerini kontrollü bir şekilde üretebilmek, özelliklerini ve işlevlerini belirleyecek nano ebatlarda aygıt yapabilmek, bu aygıtları günlük hayatta kullanılır hale getirmek nanobilim ve nanoteknolojinin hedefidir.

Malzemelerde boyut ile ebat arasında fark vardır; malzemelerin ebatlarının küçülmesi farklı bir olay, boyutlarının azaltılması ise daha farklı bir olaydır. Malzemelerin boyutları bulundurdukları serbest elektronların hareket serbestlikleri ile ilgilidir. Hareket serbestliğinden elektron akımının olabileceği anlaşılır. Eğer serbest elektronlar üç yönde de hareket edebiliyorlarsa o zaman malzeme "3B" (üç boyutlu) yapı olarak adlandırılır, bütün kristal yapılar bu sınıfa girer. Eğer serbest elektronlar sadece iki yönde hareket edebiliyorlarsa o zaman malzeme "2B" (iki boyutlu) yapıya sahip demektir. Hemen hemen bütün katmanlı yapılar bu sınıfa girer. Serbest elektronları tek yönde hareket kabiliyetine sahip olan malzemeler de "1B" (bir boyutlu) yapılar olarak adlandırılır. Nanotel, nanotüp gibi yapılar bu guruba girer. Ayrıca serbest elektronları bulunduğu, ama yapının üç boyutla sınırlı olması sebebiyle hareket kabiliyeti olmayan yapılar vardır; bunlara da "0B" (sıfır boyutlu) yapılar denir. Nanotop, kuantum nokta, topaklar bu sınıftadır.

Nano ebattaki yapıların özelliklerini makroskopik ölçekteki yapıların özelliklerini inceleyen, ölçen yöntemlerle tam olarak belirlemek mümkün değildir. Nano ölçekteki yapıların farklılıkları sadece ebatlarının küçüklüğü ile ilgili değil, ayrıca küçük

ebatlarda farklı fiziksel özelliklerin ortaya çıkması ile de ilişkilidir. Ebatlar küçüldükçe kuantum özellikler daha belirgin hale gelir. Bunun en önemli sonuçlarından birisi, atomların geometrik düzeninin maddenin bazı özelliklerini etkilemesidir. Karbondan yapılmış malzemeler bu konuda çok iyi örneklerdir. Böylelikle malzemelerin nano ölçekteki yapılarını kontrol etmeyi başarmakla birçok özelliği ve dolayısıyla işlevleri kontrol edilebilmektedir [5].

2.1.1. Nanoteknolojinin Gelişme Süreci

Nanoteknolojinin tarihçesine ünlü fizikçi Richard Feynman (1918-1988) ile başlamak uygundur. Richard Feynman kuantum elektrodinamiği sahasında yapmış olduğu çalışmalarla 1965 yılında Fizik Nobel ödülünü almıştır. Bu ünlü fizikçi 1959'da bir konferansta "There is plenty of room at the bottom" (Aşağıda daha çok yer var) başlıklı bir konuşma yapmıştır. Feynman bu konuşmasında eğer atom ve molekül büyüklüklerinde imalat yapılabilirse birçok yeni keşiflerin olabileceğini bunun için de öncelikle nano ölçekte özel ölçme ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi gerektiğini belirtmiştir. Feynman'ın bu meşhur konuşması nanobilim ve nanoteknolojinin başlangıcı kabul edilmektedir.

Feynman 1959'da yaptığı konuşmasında özetle şunları öngörmüştür:

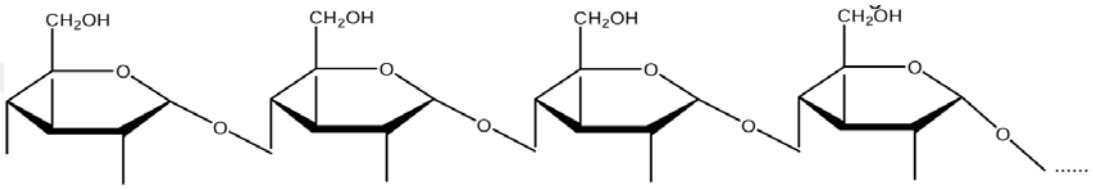
- 24 ciltlik Brittanica Ansiklopedisini bir toplu iğne başına neden yazamayalım?
- Küçük ölçekte bilgi
- Daha iyi elektron mikroskobu
- Bilgisayarları minyatürleştirme
- Buharlaştırma yolu ile minyatürleştirme
- Yüzlerce minik el
- Atomları yeniden organize etme
- Küçük bir dünyada atomlar

Feynman'ın öngördüğü düşünceler 1980'lere kadar gerçekleşmemiştir. 1980'li yılların başlarında nano yapıların bazı fiziksel büyüklüklerini ölçmek ve nano ölçekte malzeme üretmek amacıyla kullanılabilecek bazı yöntemler ve aygıtlar geliştirilmiştir. Böylece Feynman'ın bahsettiği ilk adım atılmış oldu. Daha sonra gerçekleşen en

önemli gelişmelerden biri 1985'te karbon nanotopların ve hemen ardından 1991'de karbon nano tüplerin keşfidir. Yakın tarihli önemli bir gelişme ise 2001'de nanolazer gerçekleştirilmesidir [5].

2.2. Biyokütle

Bitkisel biyokütle esas olarak selüloz, hemiselüloz, lignin; daha az miktarlarda terpen, tanen, yağ asidi, yağ ve reçine gibi ekstraktifler, nem ve mineral maddelerden oluşur. Selüloz; D-glukopiranoz birimlerinin β-(1,4)-glikoziodik bağlanmalarından oluşan düz zincir yapısında, doğada en yaygın olarak bulunan organik bileşiktir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Selülozun Yapısı

Farklı biyokütlelerdeki selüloz, kimyasal olarak birbirinden ayırt edilemez. Ancak biyokütlenin çeşidine bağlı olarak 500 ile 10000 arasında değişebilen polimerizasyon derecelerine sahiptirler. Kristal yapısındaki düz zincirler arasındaki kuvvetli hidrojen bağlarından dolayı selüloz, bilinen kimyasal reaktiflerle bozunmaya veya hidrolize karşı oldukça dayanıklıdır. Hemiselüloz ve lignin ise selülozun aksine heterojen bileşime sahiptir ve bulunduğu biyokütlenin yapısında dahi farklılık gösterebilir. Hemiselüloz amorf yapıdadır ve polimer zincirinde dallanmalar görülür. Hemiselüloz; ksiloz, mannoz, galaktoz ve arabinoz gibi birkaç şeker monomeri içerir. Yeryüzündeki organik karbonun % 30'unu oluşturan lignin ise bitkilerin yapısal iskeletini oluşturur ve sağlamlık kazandırır. Lignin biyopolimeri, hücre duvarları boyunca suyun absorpsiyonunu engelleyen çapraz bağlı aromatik moleküllerin oluşturduğu kompleks bir yapıdır. Ligninin yapısı ve kimyasal bileşimi izole edildiği bitkinin yaşı ve türüne göre tespit edilir.

Biyokütle çeşitli dönüşüm prosesleri ile katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülebilen, yenilenebilir tek karbon kaynağıdır. Lignoselülozik biyokütle karbonlu materyaller elde etmek için kullanılan en yaygın biyokütledir. Biyokütleden katı, sıvı ve gaz

ürünler elde etmek için piroliz gibi termokimyasal prosesler uygulanır. Lignoselülozik biyokütlenin pirolitik dönüşümü sonucu çar (katı), tar (sıvı) ve gaz ürünler olmak üzere üç ayrı fazda ürün oluşur. Bu fazların dağılımı proses parametrelerine, özellikle de ısıtma hızına bağlıdır. Yavaş ısıtma hızlarında daha fazla katı ürün elde edilirken; yüksek hızlı ısıtma ortamında sıvı ürünler daha fazla elde edilir. Yavaş ısıtma hızlarında gerçekleştirilen dönüşüm işlemi karbonizasyon olarak adlandırılır. Biyokütlenin lignoselülozik bileşimi oluşacak ürünün mikrogözenek yapısı üzerinde etkilidir. Lignin bozunması 160-170˚C gibi düşük sıcaklıklarda başlar ve 900˚C'ye kadar düşük hızda devam eder. Ligninin ardından hemiselüloz ve sonra da selüloz bozunması gerçekleşir. Bu iki polimerin bozunması ise 200-400˚C gibi dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşir.

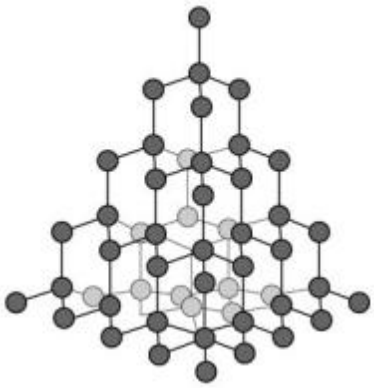
Biyokütle pirolizi, heterojen kimyasal reaksiyon olarak sınıflandırılır. Heterojen proseslerin kimyasal kinetiği ve reaksiyon dinamikleri üç ana unsurdan etkilenir: Kimyasal bağların açılması ve yeniden düzenlenmesi, reaksiyon geometrisinin değişimi ve reaktantların ve ürünlerin ara yüzey difüzyonu. Homojen reaksiyonların aksine heterojen reaksiyonlarda konsantrasyon, boyutsal olarak değişkenlik gösterdiği için heterojen reaksiyon kinetiğinin açıklanmasında kullanılamaz. Heterojen reaksiyonlar çekirdeklenme, adsorpsiyon, desorpsiyon, arayüzey reaksiyonu ve yüzey/yığın difüzyonu gibi birkaç temel prosesi içerirler. Her bir proses deneysel koşullara bağlı olarak reaksiyonun hız sınırlayıcı basamağı olabilir[6].

2.3. Karbon Materyaller

Karbon bilimsel ve teknolojik alanda pek çok değişik formlarda kullanılmaktadır. Karbonun katı halde farklı moleküler yapıda ve özelliğe sahip birkaç allotropu vardır. En çok bilinen allotropları elmas, grafit ve amorf karbondur. Fullerenler ve KNT'ler karbonun yeni keşfedilen allotroplarıdır. Karbon allotroplarının özellikleri karbon atomlarının dizilişine göre çeşitlilik gösterir. Karbon allotroplarının yapıları aşağıda incelenmiştir.

Elmas bilinen en sert maddedir. Bütün atomları birbirleri ile sp^3 şeklinde bağlanır. Kristal yapısında sp^3 hibritleşmiş her bir karbon atomu tetrahedral düzende diğer dört karbon atomuna bağlanır. Elmasın sertliği ve mükemmel ısı iletim özelliği bu kristal

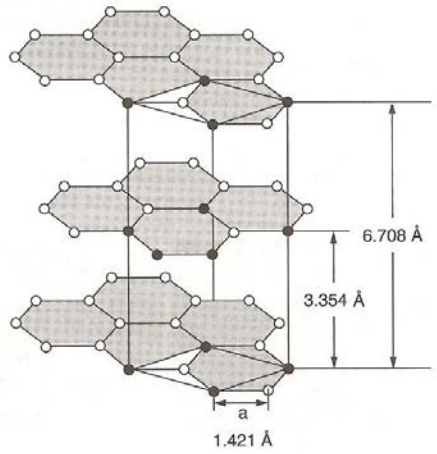
yapısının sonucu ortaya çıkar. Ayrıca bu sp^3 hibritleşmiş bağlar elmasın, elektriksel yalıtım özelliği ve optiksel olarak transparan oluşu ile ilişkilidir [7]. Elmasın yapısı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Elmasın yapısı [8]

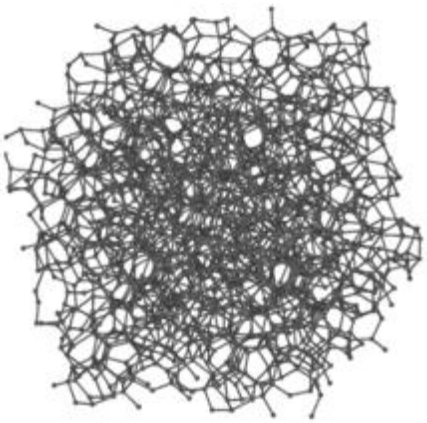
Grafit hekzagonal düzende yalnızca diğer üç karbon atomu ile bağ yapan sp^2 hibritleşmiş karbon atomları tabakalarından oluşur. Bu farklı bağ geometrisinden dolayı grafit yumuşak ve opaktır. Yarı metalik olan grafitin elektronları serbestçe hareket edebildiğinden elektriksel iletkendir. Grafit birbirleri arasında 3.354 Å mesafe bulunan grafen tabakalarından meydana gelir. Bu tabakalar arası bağların zayıf olması sebebiyle tabakalar birbirleri üzerinde kayarlar. Grafitin yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir [9].

Grafenin yapısı sp^2 bağlı karbon atomlarının tek bir atom kalınlığındaki düzlemsel tabakası şeklindedir. Grafit, fulleren ve KNTler gibi bazı karbon allotroplarının temel yapıtaşı grafendir [10].



Şekil 2.3. Grafitin yapısı

Karbonun bir diğer allotropu olan amorf karbon, uzun mesafeli düzeni olmayan, bazen kısa mesafeli düzeni olan, genellikle düzensiz yapıda oluşan karbon malzemedir. Hazırlanış şartlarına göre fiziksel özellikleri değişebilir. Amorf yapıda atomlar birbirleri ile (%90) sp^3 ve (%10) sp^2 şeklinde bağlanırlar [5]. Şekil 2.4'te amorf karbonun yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Amorf karbonun yapısı

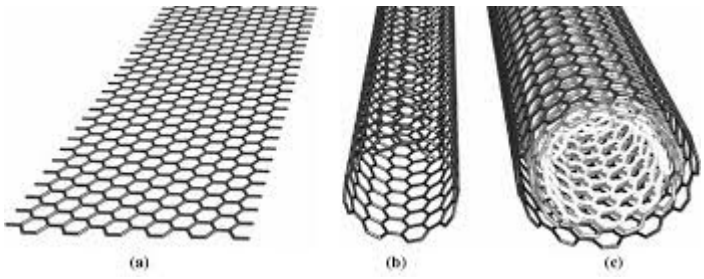
1980li yıllara kadar karbonun sadece elmas, grafit ve amorf karbon allotropları biliniyordu. Daha sonra 1985 yılında Kroto, Smalley ve Curl [11] tarafından fullerenler keşfedildi. Bu keşif onlara 1996 yılında kimya dalında Nobel ödülünü kazandırdı. Fullerenler (Şekil 1.1) tamamıyla karbondan oluşan küresel moleküllerdir. En yaygın fullerenler C_{60} ve C_{70}'dir. C_{60} fulleren (Buckminsterfulleren) ilk keşfedilen

fullerendir. Kafes benzeri, içi boş ve 60 karbon atomunun küresel şekilde düzenlendiği moleküldür. C_{60} molekülünde atomlar birbirleriyle sp^2 şeklinde bağlanır ve her bir karbon atomu komşu üç karbon atomu ile bağlanır. Bununla beraber eğimlilik sebebiyle az miktarda sp^3 bağlı atomlar vardır [12]. Buckminsterfulleren nanoteknolojideki en popüler keşiflerden biridir ve eşsiz kimyası, teknolojik uygulamalardaki potansiyeli sebebiyle önemli araştırma konusudur. Sonraları daha fazla karbon atomu içeren C_{76}, C_{80}, C_{240} gibi fullerenler keşfedilmiştir [9].

2.4. Karbon Nano Tüp (KNT)

KNTler 1991 yılında Iijima tarafından keşfedildikten sonra [3] deneysel ve teorik olarak yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. İlk olarak Iijima birçok silindir tabakasından meydana gelen çok duvarlı karbon nano tüpleri (MWCNT) keşfetmiştir. Ardından Bethune vd. [13] ile Iijima ve T. Ichihashi [14] belirli sentezleme koşullarında tek duvarlı nano tüplerin (SWCNT) oluşturulabileceğini keşfetmişlerdir.

KNT, en basit anlamda, nanometre çaplı, μm boylu borusal yapılardır. Diğer bir ifade ile KNTler, yapısal açıdan bakıldığında tek ya da daha çok grafen (grafitin tek bir duvarı) levhadan yapılı içi boş silindir gibi düşünülebilir (Şekil 2.5). Nanotüplerin boyları çaplarından 1000 kat daha büyük olduğundan dolayı bu malzemeler tek boyutlu olarak düşünülebilirler. Karbon nanotüpler duvar sayılarına göre ikiye ayrılırlar; tek duvarlı karbon nanotüpler ve çok duvarlı karbon nano tüpler.



Şekil 2.5. a) Grafen, b) Tek Duvarlı KNT (SWCNT) c) Çok Duvarlı KNT (MWCNT) (Kreupl vd. 2004)

Keşfedildiklerinden bu yana KNTler hakkında şu özelliklere sahip olduklarından bahsedilmektedir:

- "KNT paslanmaz çelikten 100 kat daha sağlam ve 6 kat daha hafif…"

- “KNT elmas kadar sert, ısı kapasitesi saf elmasın 2 katı…”
- “KNTnin akım taşıma kapasitesi bakırınkinin 1000 katı…”
- “KNT 4000 K’e kadar kararlıdır…”
- “KNT kiralitesine ve çapına bağlı olarak metalik veya yarı iletken olabilir…”

Ancak bütün bu eşsiz özellikler şimdiye kadar üretilmiş KNTlerin çok uzağında, atomik olarak mükemmel ideal-KNTler için geçerli olduğu belirtilmelidir. Yıllardır yapılan KNT araştırmalarındaki gelişmelere rağmen, hala ucuz yöntemlerle ve yüksek verimle üstün özelliklere sahip KNT üretilememiştir. Bunun ana sebebi KNT büyüme mekanizmasının tam olarak anlaşılamamış olmasıdır [15].

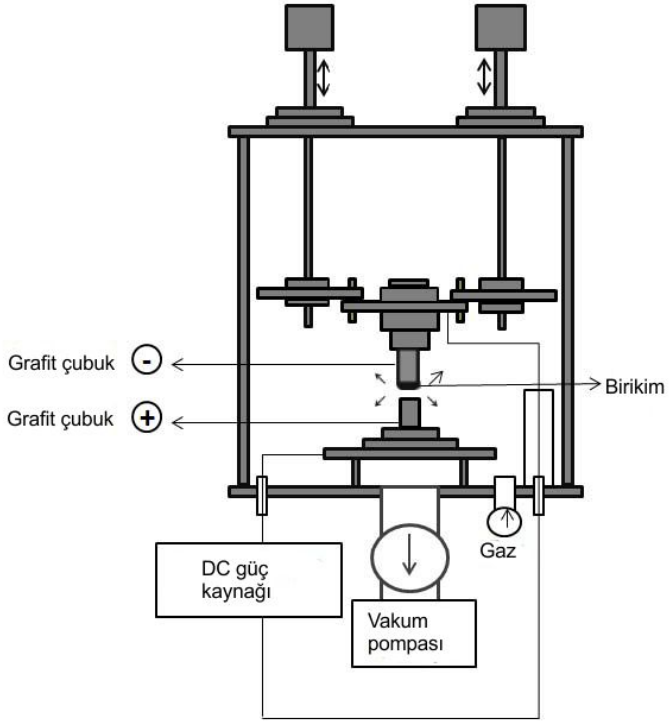
2.5. Karbon Nano Materyallerin Üretim Yöntemleri

Lazerle buharlaştırma, elektrik ark ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri karbon nano materyal üretimi için geliştirilmiş temel yöntemlerdir. İlk iki yöntemde katı bir grafit parçasının karbon atomları birbirinden ayrılarak; elektrik ark yönteminde bir katot üzerinde, lazerle buharlaştırma yönteminde soğutulmuş bir plaka üzerinde yeniden düzenleneceği yüksek sıcaklıklara ısıtılır. Yeniden düzenlenme işlemi sırasında düzenli karbon nano materyaller oluşur. CVD yönteminde ise grafit yerine karbon kaynağı olarak ısıl ya da plazma ortamında bozunan hidrokarbon gazı kullanılır.

2.5.1. Elektrik Ark Yöntemi

Elektrik ark reaktörü Şekil 2.6’da görüldüğü gibi iki grafit elektrotun birbirine yakın bir şekilde bulunduğu bir vakum ünitesinden meydana gelir. İnert gaz, basıncı kontrollü bir şekilde, biriktirme ünitesine verilir. İki grafit elektrot arasına doğru akım voltajı uygulanır. Potansiyel farkı iki elektrot arasında yüksek sıcaklık boşalımına sebep olur [15]. Elektrotların yerleri ayarlanabilir. Çubuklar birbirine yaklaştırıldıkça plazma oluşumu sebebiyle bir boşalım meydana gelir. Bu ısıl boşalım küçük karbon elektrotun yüzeyini buharlaştırır ve geniş elektrotta bir karbon birikimi oluşturur. Bu karbon birikintisi karbon nano parçacıkları ile tek duvarlı ve çok duvarlı KNT bileşenlerinin bir karışımından meydana gelir [16]. Elektrik ark yöntemi ile sentezlenen nano tüpler yüksek sıcaklık işlemi nedeniyle çok az yapısal bozukluklara

sahip olmakla birlikte yüksek oranda kristalin bir yapıdadırlar. Bu yöntemle elde edilen nano tüplerin kullanımı için ilave ayırma ve saflaştırma adımları gereklidir. Mevcut konfigürasyonu ile sürekli KNT üretimi için uygun değildir. Elektrot harcandığında üretim sonlanacağı için kesikli bir üretim yöntemidir.



Şekil 2.6. Elektrik ark yönteminin şematik gösterimi [17]

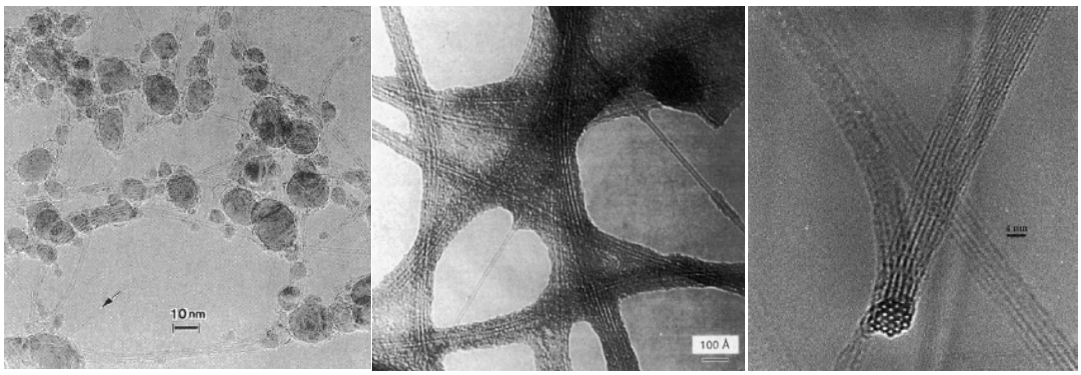
1991 yılında Iijima iğne benzeri tüpler içeren yeni bir karbon malzemesinin üretimini gerçekleştirmiştir. Tüpler, elektrik ark yöntemiyle fulleren sentezine çok benzeyen bir işlemle üretilmiştir. Karbon iğneler, 4–30 nm çap ve 1 mm uzunluğa sahiptir. Malzeme, doğru akım (DC) geçirilen karbon elektrodun negatif ucunda, argon atmosferinde üretilmiştir. TEM görüntüleri, malzemenin eş merkezli iç içe geçmiş 2 ile 50 silindirik grafit yapraktan oluştuğunu göstermiştir [18].

Elektrik ark yöntemiyle büyük ölçekte çok duvarlı nano tüpler (ÇDNT) üretimi Ebbesen ve Ajayan tarafından gerçekleştirilmiştir. 500 Torr helyum atmosferinde iki ince grafit elektrot arasında 18 V potansiyel farkında doğru akım uygulanmıştır. 2–20 nm çap aralığında ve birkaç mikrometre uzunluğunda ÇDNT üretilmiştir [18].

1993 yılında Iijima ve Ichihashi ile Bethune vd., katalizör kullanarak elektrik ark yöntemi ile eş zamanlı olarak tek duvarlı nano tüp (TDNT) üretimini gerçekleştirmişlerdir. Iijima 10 Torr metan ve 40 Torr argondan oluşan bir gaz karışımı içeren reaktörde, dikey olarak karşılıklı yerleştirilmiş iki grafit elektrot kullanmıştır. Alttaki elektrodun (katot) yüzeyini çok derin olmayacak şekilde oyulmasıyla, buharlaşma sırasında demirin tutulmasını sağlamıştır. Ark boşalımı, elektrotlar arasında 200 A doğru akım ve 20 V potansiyel fark sağlanarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan argon, demir ve metan TDNT oluşumu için kritik önem taşımaktadır. 0.7-1.65 nm çap aralığında TDNT'ler üretilmiştir [13-14].

Bethune vd. [13] ise toz halindeki metal katalizör (demir, nikel ya da kobalt) ve grafitten oluşan karışımı elektrotlara yerleştirmiştir. Elektrotlar 95-105 A akım ile 100-500 Torr He basıncı altında buharlaştırılmıştır. TEM analizinden elde edilen sonuçlara göre sadece kobalt katalizörü eşliğinde TDNT sentezi gerçekleştirilmiştir.

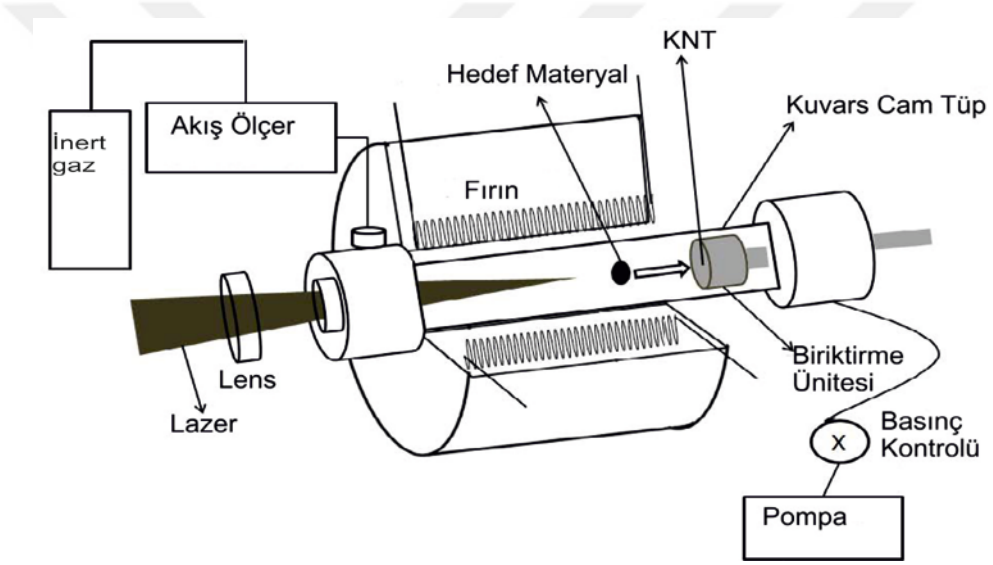
Yığın miktarda TDNT üretimi Journet vd. [19] tarafından gerçekleştirilmiştir. Anodun içi oyularak, metal katalizör karışımı (Ni-Co, Co-Y ya da Ni-Y) ve grafit tozu yerleştirilmiştir. Ark boşalımı 660 mbar basıncında He atmosferinde, 100 A akım ve 30 V'luk sabit voltaj düşüşü ile gerçekleştirilmiştir. Potansiyel farkın sabit olarak düşürülmesi, elektrotlar arasındaki mesafenin (yaklaşık 3 mm) sabit tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.7'de Iijima ve Ichihashi, Bethune vd. ve Journet vd. tarafından üretilen TDNT'lerin TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.7. Elektrik ark yöntemiyle elde edilen TDNT numunelerinin TEM görüntüsü a)Iijima ve Ichihashi, b) Bethune vd. c) Journet vd.

2.5.2. Lazerle Buharlaştırma Yöntemi

Lazer ile buharlaştırma yönteminde elektrik ark yöntemine benzer şekilde, karbon nano materyal üretimi sırasında çok yüksek sıcaklıklara ulaşılır. Biriktirme ünitesine yerleştirilen grafit, borusal fırın ile inert ortamda yaklaşık olarak 1200˚C'ye ısıtılır. Yüksek enerjili lazer ile grafit buharlaştırılır. Daha sonra grafit buharı yoğunlaşacağı soğutulmuş bölgeye inert gaz ile taşınır. Bu yöntemin şematik gösterimi Şekil 2.8'de verilmiştir. Lazer ile buharlaştırma yöntemi ile yüksek oranda düzenli nano tüpler üretilebilir. Nano tüplerin ortalama çapları ve uzunlukları büyütme ortamının sıcaklığı, ünite içerisindeki basınç ve gaz akış hızı gibi reaksiyon parametreleri ile kontrol edilebilir [20].



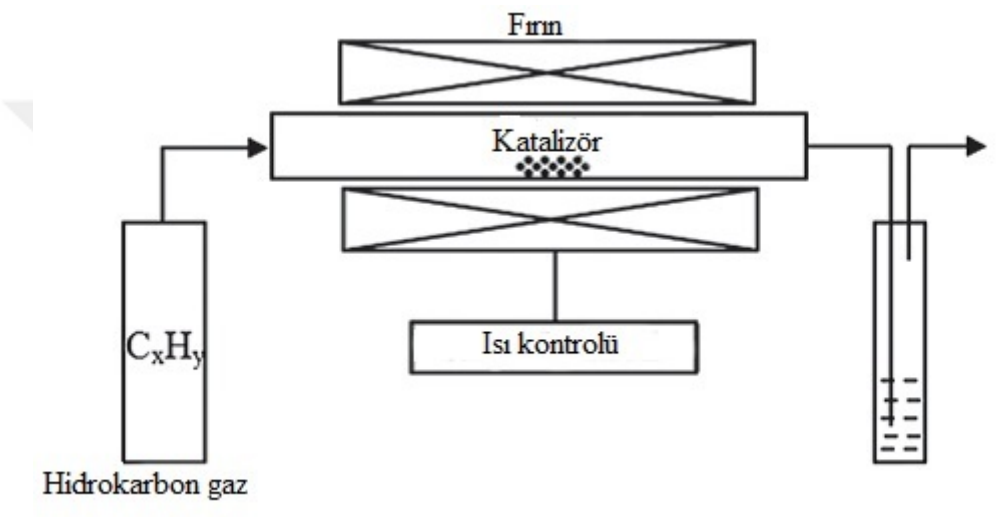
Şekil 2.8. Lazer ile buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

Thess vd. [20] grafit ve metal katalizör kullanarak lazer ile buharlaştırma yöntemi ile TDNT sentezlemişlerdir. En yüksek verimi nikel ve kobalt karışımı kullanarak 1200˚C'de elde etmişlerdir.

Elektrik ark yöntemine göre bu yöntemin bazı dezavantajları vardır. Bu yöntem ile elde edilen nano materyalin saflaştırılması için ilave işlemler gerekir. Ayrıca yüksek miktarda enerji gerektirir ve verim daha düşüktür. Elektrik ark yönteminde olduğu gibi, lazerle buharlaştırma yöntemi ile sürekli KNT üretimi gerçekleştirilemez. Grafit/metal katalizör kütlesi tükendiğinde üretim bitmektedir.

2.5.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi günümüzde KNT üretimi için kullanılan en popüler yöntemdir. Bu yöntem bir hidrokarbon buharının metal katalizör varlığında ısıl bozunması temeline dayanır. Şekil 2.9'da CVD yöntemiyle KNT sentezinin basit deneysel düzeneğinin şematik gösterimi verilmektedir. Bu yöntem hidrokarbon buharının bozunmasını gerçekleştirecek olan yüksek sıcaklıktaki (600-1200˚C) katalizörün yerleştirildiği borusal reaktörden hidrokarbon buharının geçişini içerir. KNTler reaktörde katalizör üzerinde büyümektedir.



Şekil 2.9. CVD yönteminin en basit şekliyle şematik gösterimi

Sıvı hidrokarbon kullanıldığı durumda, sıvı hidrokarbon önce ısıtılır ve üzerinden geçirilen inert gaz ile reaksiyon ortamına taşınır. Eğer katı hidrokarbon KNT için karbon kaynağı olarak kullanılacak ise, doğrudan reaktörün düşük sıcaklık bölgesine yerleştirilerek reaksiyon gerçekleştirilir. Uçucu materyaller (kamfur, naftalin, ferrosen gibi) doğrudan katıdan buhar fazına dönüşür ve reaktörün yüksek sıcaklık bölgesindeki katalizör üzerinden geçerken CVD gerçekleşir. KNT için karbon kaynakları gibi katalizörler de katı, sıvı ya da gaz fazında bulunabilirler. Katalizör buharının uygun sıcaklıktaki pirolizi metal nano partikülleri serbest bırakır. Alternatif bir yöntem olarak katalizör ile kaplanmış karbon kaynağı fırının yüksek sıcaklık bölgesine yerleştirilerek KNT büyümesi gerçekleştirilebilir.

Karbon filamentlerin sentezlenmesi için CVD kullanımının tarihçesi 19.yy'a dayanır. 1890'da Fransız bilim insanları sıcak-kırmızı porselen üzerinden siyanür iyonlarının geçişini içeren deneyleri sırasında karbon filamentlerin oluşumunu gözlemlemişlerdir. 20.yy'ın ortalarında metal katalizör varlığında hidrokarbonların ısıl bozunmasından yararlanarak karbon mikro fiberlerin üretimi için CVD yöntemi uygulanmıştır. 1952'de Radushkevich ve Lukyanovich 600˚C'de demir katalizörü ile karbon monoksitin ısıl bozunmasından elde ettikleri 50-100 nm çapında borusal karbon filamentlerin açıkça yer aldığı bir takım elektron mikrograflar yayınlamışlardır [21]. Bu çalışma ile filamentlerin uçlarına hapsolmuş demir karbürleri gözlemlemişler ve şu sonuçlara ulaşmışlardır: Önce demir içinde karbonun çözünmesi ile demir karbür oluşur ve demir karbür üzerinde daha sonra gerçekleşen karbon birikimi grafen tabakalarının oluşumunu sağlar. 1953 yılında Davis vd. CO ve Fe_2O_4'ün 450˚C'de reaksiyonu ile büyütülmüş karbon nanofiberlerin XRD ve detaylı elektron mikrograflarını yayınlamışlardır. Bu çalışma ile reaksiyon için katalizörün, demir ya da demir karbür, demir oksitin yüzeyinde oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Aynı zamanda katalizörün, büyüyen karbon birikiminin ucunda yer aldığını açıklamışlardır. Benzer buluşlar Hofer vd. (1955), Walker (1959) ve Baird vd. (1971) tarafından bildirilmiştir. 1970lerde Baker ve Endo birbirinden bağımsız olarak geliştirdikleri çalışmalar ile çok tabakalı karbon ve borusal nano fiberler sentezlemişlerdir. Böylelikle KNT sentezlemek için en popüler yöntem olan CVD'nin belki de en eski yöntem olduğu söylenebilir.

Elektrik ark ve lazer ile buharlaştırma yöntemleri ile karşılaştırıldığında CVD yöntemi, düşük sıcaklık ve ortam basıncında KNT üretimi sentezi için basit ve ekonomik bir yöntemdir. CVD ile elde edilen TDKNTlerin kristalinitesi elektrik ark ve lazer ile buharlaştırma yöntemlerinde elde edilen KNTlerin kristalinitelerine yakın olmakla beraber elde edilen KNTlerin kristalin özellikleri açısından diğer iki yöntem CVD yönteminden üstündür. Ancak verim ve elde edilen KNTlerin saflığı açısından CVD daha üstün bir yöntemdir. CVD yöntemi farklı fazda bulunan hidrokarbonların kullanılabilmesi, farklı biriktirme ortamlarının kullanımına imkan vermesi ve toz, ince veya kalın film, karmaşık veya hizalı, düz veya sarmal nanotüpler şeklinde ya da istenilen herhangi bir şekilde olmak üzere farklı şekillerde KNT sentezlenebilmesi

bakımından üstün bir yöntemdir. Aynı zamanda büyüme şartlarının kolaylıkla kontrolüne imkan sağlar [22].

2.5.3.1. CVD Yönteminin İncelenmesi

CVD reaksiyonu; reaksiyonun gerçekleşmesini ve sürdürülebilirliğini belirleyen termodinamik yasalar ile aktarım süreçlerini tanımlayan kinetik yasalar tarafından yönetilir.

Kimyasal termodinamik; bir kimyasal sistemden diğerine termodinamiğin I. ve II. kurallarına göre enerjinin aktarımı arasındaki ilişkiler ve enerjinin farklı formlarıyla ilgilidir. Termodinamik analiz reaktantların reaksiyon sıcaklığında biriktirme ortamına ulaşılabilirliğini tayin etmemizi sağlarken; kütle aktarım mekanizması da reaktantların biriktirme ortamına nasıl ulaşacağını belirler. Bu reaksiyonlar gerçekleşirken farklı gaz bileşimlerinde olan akışkan biriktirme ortamına ulaşmadan önce borulardan, vanalardan ve farklı ortamlardan geçerek farklı sıcaklık ve basınç değişimlerine maruz kalır.

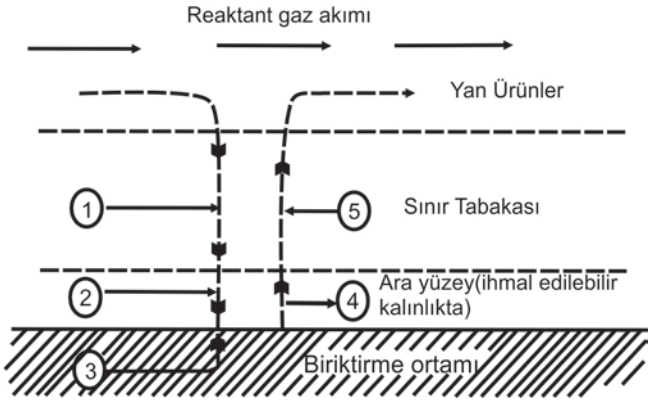
CVD reaksiyonu gaz fazından katı faza değişimin olduğu heterojen bir reaksiyondur. Bazı durumlarda reaksiyon biriktirme ortamına ulaşmadan da gerçekleşebilir. Dolayısıyla CVD reaksiyonunda gerçekleşen olayların matematiksel modellemesi oldukça zordur.

Bir CVD reaksiyonu süresince gerçekleşen, Şekil 2.10'de grafiksel olarak gösterilen olaylar şu şekilde özetlenebilir:

- Reaktant gaz reaktöre akış ile zorlanarak girer.
- Gaz sınır tabakası boyunca difüzlenir.
- Gaz biriktirme ortamının yüzeyi ile temas eder.
- Biriktirme ortamının yüzeyinde birikme reaksiyonu gerçekleşir.
- Reaksiyonun gaz faz yan ürünleri yüzeyden difüzlenir.

Bu basamaklar Şekil 2.10'de sıralandığı şekilde gerçekleşir ve en yavaş basamak birikme hızını belirler. Sınır tabakası kuralları viskoz akış hızının gerçekleştiği

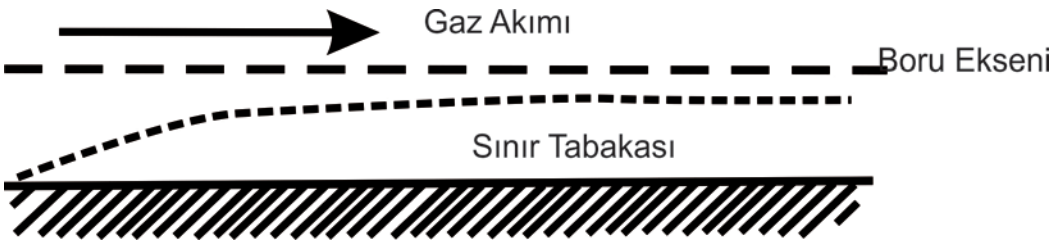
basıncın yüksek olduğu duruda gerçekleşir. Ancak çok düşük basınçlarda bu kurallar geçersizdir [23].



(1) Reaktantların sınır tabakasından içeri difüzyonu
(2) Reaktantların biriktirme ortamına adsorpsiyonu
(3) Tepkime
(4) Desorpsiyon
(5) Yan ürünlerin dışarı difüzyonu

Şekil 2.10. CVD reaksiyonu sırasında gerçekleşen olaylar dizisi

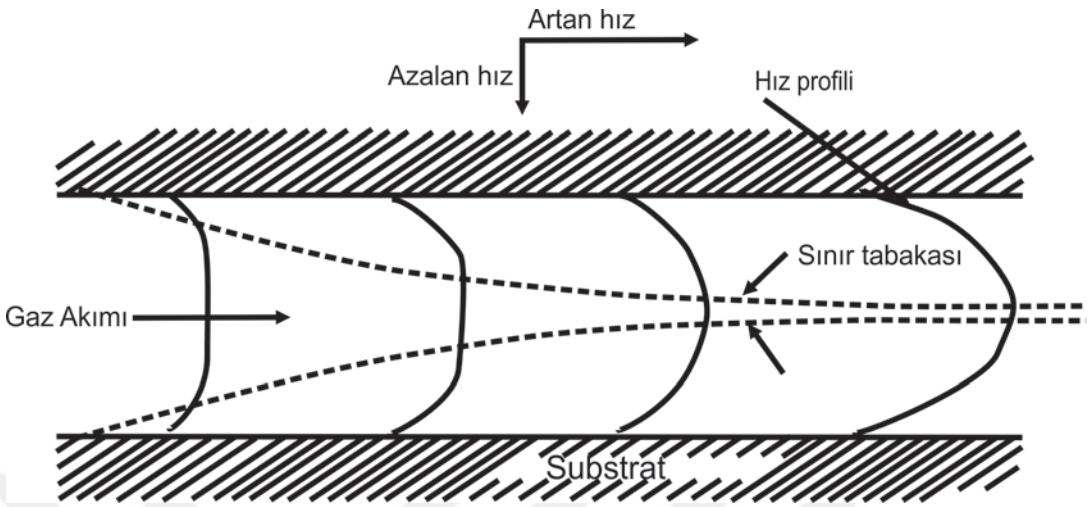
Borusal reaktörden geçen gazın davranışı akışkanlar mekaniği ile kontrol edilir. Gaz akışı genellikle laminerdir. Bununla beraber konvektif gaz hareketlerinden dolayı akış türbülent de olabilir. Laminer akışta reaktörün iç duvarındaki gaz akış hızı sıfırdır. Hızın sıfırdan yığın akış hızına değiştiği bölge sınır tabakasıdır. Bu sınır tabakası, Şekil 2.11'de gösterildiği gibi, reaktörün girişinde başlar ve kalınlığı akış kararlı hele gelene kadar artar. Sınır tabakasının dışında akan reaktant gazlar biriktirme ortamına ulaşmak için bu sınır tabakası boyunca Şekil 2.10'de gösterildiği gibi difüzlenmek zorundadır.



Şekil 2.11. Sınır tabakası koşulları

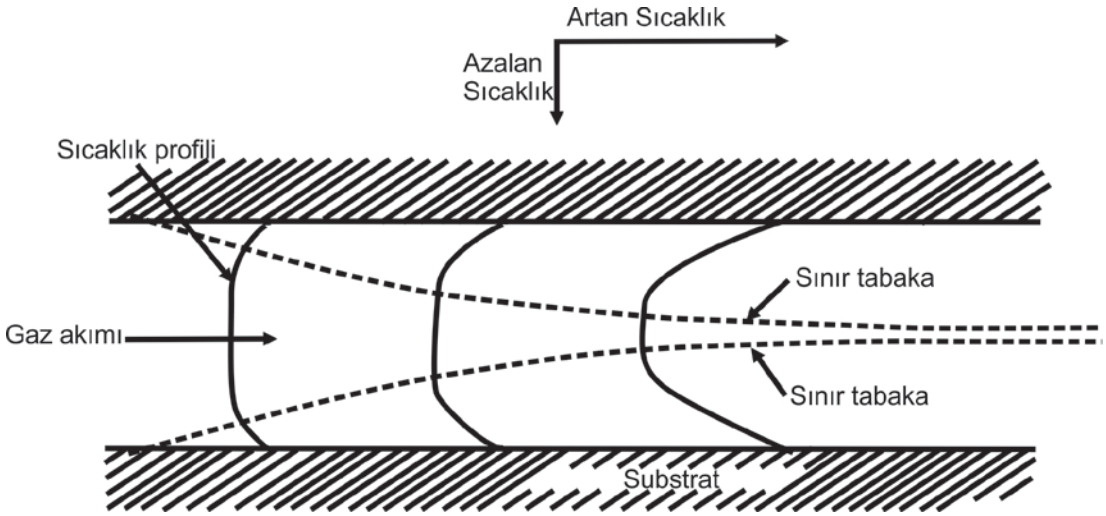
Borusal reaktörden akan gazın hız profili Şekil 2.12'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tipik bir yatay tüp hız profili elde edilir. Daha önce de bahsedildiği gibi tüp

merkezinde maksimum gaz akış hızı elde edilirken, tüpün duvarlarında hız sıfırdır. Ayrıca hız değişimi tüpün girişinde sığdır ve akış yönünde giderek artar.



Şekil 2.12. Farklı konumlarda hız grafiğinin gösterildiği borusal reaktördeki hız değişimi ve sınır tabakaları

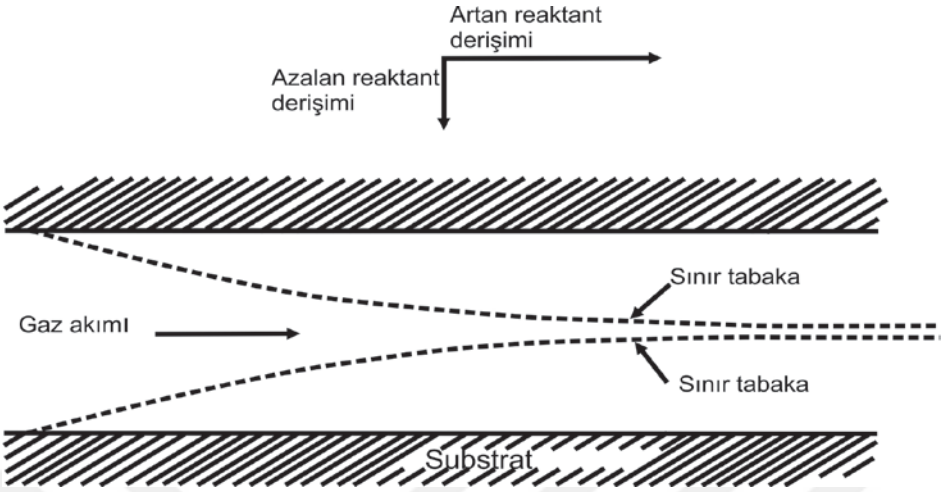
Şekil 2.13'de verilen sıcaklık profili hız profili ile benzerdir. Yatay borusal reaktörde akan gaz tüpün sıcak yüzeyine temas ettiği anda hızla ısınır. Böylece dik bir sıcaklık profili oluşur. Ortalama sıcaklık akış boyunca artar.



Şekil 2.13. Farklı konumlardaki sıcaklık değerlerinin grafiğinin gösterildiği borusal reaktördeki sıcaklık sınır tabakası ve sıcaklık değişimi

Borusal reaktördeki gaz reaktant derişimi birikim oldukça azalır. Bunun yanı sıra yan ürün derişimi sınır tabakasında artar. Yani akışın belli bir anında reaktant gaz derişimi

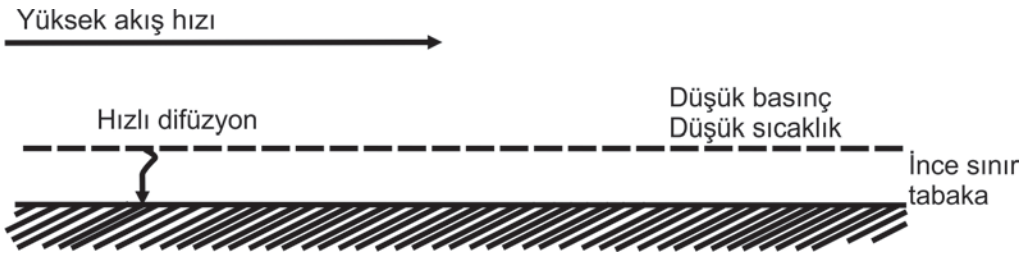
0 olduğunda birikim sonlanacaktır. Reaktant konsantrasyon profili Şekil 2.14'de verilmiştir.



Şekil 2.14. Borusal reaktörde reaktant konsantrasyonu değişimi

Hız, sıcaklık ve konsantrasyon değişkenlerinin sınır tabakaları bazen çakışabilir. Yavaş reaksiyonlarda hız ve sıcaklık profilleri daha erken basamakta gelişirken, birikme reaksiyonu akışın daha geç evrelerine yayılır.

CVD reaksiyonunda hız sınırlayıcı basamağın belirlenmesi birikim reaksiyonun optimizasyonu için önemlidir. Hız sınırlayıcı basamak yüzey tepkimesi olduğunda reaksiyon hızı reaktant gaz derişimine bağlıdır. Düşük sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlarda sıcaklık azaldıkça tepkime hız sabiti dolayısıyla tepkime hızı azalır. Basınç azaldıkça ise sınır tabakası kalınlığı azalacağından, difüzyon katsayısı büyük olur. Böylelikle reaktantlar birikim yüzeyine kolaylıkla erişebilirler. Şekil 2.15(a)'da hız kısıtlayıcı basamağın yüzey tepkimesi olduğu durum gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.15. CVD reaksiyonunda hız sınırlayıcı basamaklar (a) yüzey tepkimesi kontrolü, (b) difüzyon kontrol

Kütle aktarımının hız sınırlayıcı basamak olduğu durumda, reaktantların sınır tabakaya, oluşan yan ürünlerin sınır tabakasından difüzyonu reaksiyonu kontrol eden parametrelerdir. Bu durum genellikle yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşir. Sonuç olarak gaz hızı düşüktür ve sınır tabakası reaktantların birikme yüzeyine ulaşımını zorlaştıracak şekilde kalınlaşır. Ayrıca bozunma reaksiyonu sıcaklık yüksek olduğundan daha hızlı olur ve birikme yüzeye ulaşan her molekül çok hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Hız sınırlayıcı basamağın difüzyon hızı olduğu durum Şekil 2.15 (b)'de gösterilmiştir.

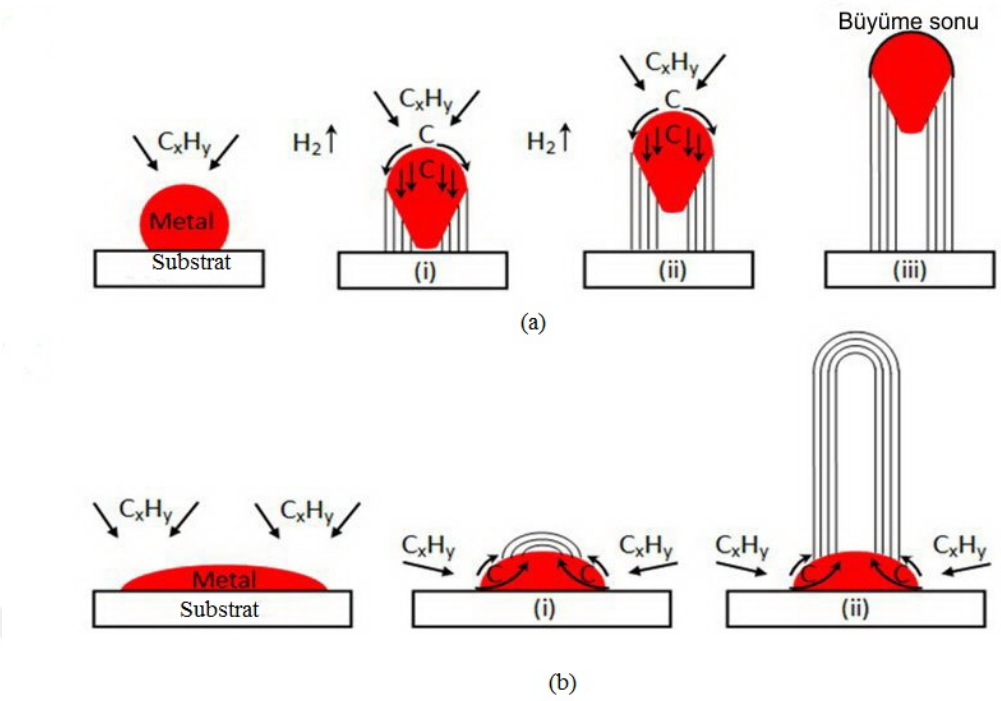
2.6. KNT Büyüme Mekanizması

KNT büyüme mekanizması keşfinden itibaren tartışma konusudur. Reaksiyon koşulları ve ürün analizleri temel alınarak farklı gruplar, genellikle birbirleriyle uyuşmayan farklı mekanizmalar önermişlerdir. Dolayısıyla günümüzde iyi uyarlanmış tek bir mekanizma yoktur. Yine de genel olarak kabul görmüş mekanizma şu şekildedir: Hidrokarbon buharı sıcak metal nano parçacığı ile temas ettiğinde, ilk önce karbon ve hidrojene bozunur; hidrojen uçar karbon metal içerisine çözünür. Ortam sıcaklığında metal içerisindeki karbon çözünebilirlilik limitine ulaşıldığında çözünen karbon metal dışına çöker ve silindirik ağ şeklinde kristallenir. Hidrokarbon bozunması (ekzotermik proses) ısı açığa çıkarırken karbon kristalizasyonu (endotermik proses) ortamdan ısı absorplar. Metal içerisindeki bu ısıl değişkenlik prosesin devamını sağlar.

Şekil 2.16’ da verildiği gibi iki genel durum vardır. Katalizör ile altlık arasındaki etkileşim zayıf ise (Şekil 2.16.a) hidrokarbon metalin üst yüzeyinde bozunur, karbon metalde aşağı doğru bozunur ve KNT metalin alt kısmından itibaren, metal parçacığını altlıktan uzaklaştırarak birikir (Şekil 2.16a(i)). Metalin üst kısmı yeni hidrokarbon bozunmasına müsait olduğu sürece, metal içerisinde karbon difüzyonuna izin verecek olan konsantrasyon farkı oluşur ve KNT büyümeye devam eder (Şekil 2.16(ii)). Metal tamamıyla karbon ile kaplanınca, katalitik aktivitesi sonlanır ve KNT büyümesi sonlanır (Şekil 2.16a(iii)). Bu şekilde gerçekleşen büyüme modeli “uçtan büyüme modeli” olarak adlandırılır.

Diğer bir durum olan (Şekil 2.16b) katalizör ile altlık arasında kuvvetli bir etkileşim olduğunda, başlangıçtaki hidrokarbon bozunması ve karbon difüzyonu uçtan büyüme modelindeki gibi gerçekleşir; fakat KNT birikimi metal parçacığı altlıktan uzaklaştıramaz. Böylece birikim metalin üzerinde gerçekleşir. Karbon önceleri yarı küresel kubbe biçiminde kristallenir daha sonra grafitik silindir şeklinde uzar. Ardından gerçekleşen hidrokarbon bozunması metalin alt yüzeyinde devam eder ve çözünen karbon yukarıya difüzlenir. Böylece KNT tabanında katalizör yerleşmiş olarak büyür. Bu şekilde gerçekleşen büyüme modeli de “tabandan büyüme modeli” olarak adlandırılır.

Yukarıda anlatılan genel büyüme mekanizmasında birkaç husus aydınlatılamamıştır. KNT büyümesi sırasında metalin katı mı yoksa sıvı mı; metale karbon difüzyonunun hacim difüzyonu mu yoksa yüzey difüzyonu mu; KNT büyümesi için katalizörün saf metal mi yoksa metal karpit mi olduğu gibi konularda belirsizlikler vardır [24].



Şekil 2.16. KNT için genel olarak kabul edilen büyüme mekanizması a) Uçtan büyüme modeli b) tabandan büyüme modeli

2.7. Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme (CCVD) Yöntemi ile Karbon Nanotüp Eldesinde Kullanılan Katalizörler

Katalizör kullanılarak gerçekleştirilen CVD yöntemi birkaç basamaktan meydana gelir. İlk basamak metal nano partiküllerin substrat üzerinde hazırlanmasıdır. Daha sonra substrat H_2 veya NH_3 ortamında ısıtılır ve nano partiküller indirgenir. Sonuç olarak hidrokarbon gazı fırına beslenir ve 500-1200°C sıcaklık aralığında katalitik bozunma sonucu metal nano partiküller üzerinde karbon birikimi meydana gelir. CCVD yönteminde katalizörün işlevi hidrokarbon moleküllerin bozunmasını sağlamaktır. Demir, kobalt ve nikel gibi geçiş metalleri KNT büyümesini sağlayan katalizörlerdir. Fakat, örneğin yığın halde demir karbon filamentleri oluşturmak için metanın bozunmasını katalizleyemez. Öncelikle substrat üzerine dağılımı gerçekleştirilmelidir. Katalizör nano partikülleri elde etmek için uygun katalizör hazırlama yöntemi seçilmelidir [25].

2.7.1. Sol-jel yöntemi

Heterojen sol-jel yönteminde aktif bileşenin gözenekli yapısına başlatıcı materyali emdirilir. Son üründe istenilen ağırlık oranına göre aktif bileşen ve başlatıcı materyal miktarları seçilir. Başlatıcının görevi aktif bileşenin kararlılığını sağlamak ve daha sonraki uygulamalarda sinterleşmesini engellemektir. Bu amaçla silika ve alümina gibi materyaller başlatıcı olarak seçilir.

2.7.2. Başlatıcıların birlikte indirgenmesi yöntemi

Metal nitrat veya metal oksit destek materyali bir organik bileşik (üre veya sitrik asit) ve su ile karıştırılır. Karışımın ısıtılmasıyla başlatıcı karışım oksit partiküller oluşturacak şekilde indirgenir.

2.7.3. Impregnasyon

İlk olarak katalizör başlatıcısı (örneğin demir okzalat) çözülür ve bu çözeltide desek materyali ile muamele edilir. Bu yöntemde başlatıcının tamamı substrat üzerine veya içerisine (gözenekli ise) biriktirilir. Çözücü daha sonra buharlaştırılır ve katalizör kurutulur.

2.7.4. İyon değişimi yöntemi

Bu yöntemde katalizör başlatıcısı (örneğin kobalt asetat veya kobalt nitrat) zeolit destek materyali ile muamele edilir. Bu durumda zeolitin anyonu ile başlatıcının anyonu değişir ve yeni bir başlatıcı molekül oluşur. Katalizörün kalsinasyonu ile ısıl bozunma gerçekleşir ve katalizör elementi oksit formunda elde edilir.

2.7.5. Ters misel yöntemi

Bir katyonik yüzey aktif madde çözülür (örneğin toluende). Çözetiye metal tuzu eklenir ve sonra oksitlenmiş metali nötral formuna indirgemek için bir indirgeyici reaktif ilave edilir. Sonuçta metal nano partiküllerin kolloidal bir dağılımı elde edilir. Nano partiküller daha sonra saflaştırılır ve oda sıcaklığında kurutulur.

2.7.6. Karbonil komplekslerin termal bozunması

Metaller karbonil komplekslerinin termal bozunmasıyla nano yığınlar halde sentezlenebilir. Eter çözeltisi ile karbonil kompleks karıştırılır ve nano partiküllerin yığışmasını önlemek için koruyucu bir reaktif (örneğin oktanik asit) eklenir. Çözelti daha sonra başlatıcının bozunmasını gerçekleşmesini sağlayacak sıcaklıklarda reflux yapılır.

2.7.7. Metal organik kimyasal buhar biriktirme

Bir metal organik başlatıcı (örneğin demir pentakarbonil) buharlaştırılır ve reaksiyon ortamına taşıyıcı gaz ile taşınır. Reaktör bölmesinin ısıtılmasıyla başlatıcı substrat üzerinde bozunur ve birikir.

2.8. KNT Üretimi İçin Yeni Karbon Kaynakları

KNTler daha önceki bölümlerde bahsedilen hidrokarbonlardan başka birçok organik bileşenlerden, özellikle polimerlerden sentezlenebilir. Poliakrilonitril [26] ve polifurfurilalkolün [27] nano gözenekli alümina kalıpta karbonizasyonu (organik bileşiklerden katı karbon elde etmek için vakum altında uzun süreli uygulanan piroliz) ile kalın KNTler elde edilmiştir. Bu alandaki çalışmalar üst düzeylere ulaşmıştır. Günümüzde süper-hizalı ve yüksek oranda düzenli KNTler kimyasal başlatıcı veya katalizöre gereksinim duymadan, kolay ulaşılabilir polimerlerden üretilebilmektedir. Son çalışmalarla, belirli gözenekliliğe sahip alümina kalıplara yüklenen polimerlerin karbonizasyonu (400-600˚C, 3 saat) ile istenilen çaplarda ÇDKNTler elde edilmektedir [28]. Polipirolün alümina ve zeolit membran içerisinde karbonizasyonundan elde edilen N-yüklü ÇDKNTler; polifenil asetilenden aynı koşullarda elde edilen saf ÇDKNTlerden daha iyi hidrojen depolama kapasitesine sahiptir [29]. TDKNT çalışmalarına örnek olarak tripropilaminin alümina fosfat kristallerin nano kanallarında pirolizi sonucu en küçük çapta (0.4 nm) nanotüpler elde edilmiştir [30].

Diğer bir organik bileşik olan amino-diklor-s-triazinin kobalt içeren silika substratları üzerinde pirolizi sonucu yüksek saflıkta KNTler sentezlenmiştir [31]. Hemen hemen aynı zamanlarda metalosenler (ferrosen, kobaltosen, nikelosen gibi) [32] ve nikel

fitalosiyanin [33] gibi bileşikler hem karbon kaynağı hem de katalizör olarak kullanıldı. Ancak elde edilen KNTlerin metal içeriği yüksek ve verimleri oldukça düşüktü. Ardından tiyofenin metalosen ile pirolizi ile Y-bağlantılı KNTler sentezlenmiştir [34, 35]. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda basit sakkaritlerin (sukrozdan laktoza kadar) yüksek sıcaklıkta (1300˚C) pirolizi ile sarmal ve düz TDKNTler elde edilmiştir [36].

2001 yılında bir ağaç ürünü olan kamfurdan yüksek saflıkta KNT elde edilmiştir [37]. Bu çalışmanın ardından araştırmacılar çevre dostu olan bu karbon kaynağından kuvars ve silikon substratlar üzerinde ferrosen katalizörü kullanarak TDKNT [38], ÇDKNT [39] ve dikey hizalanmış KNTler elde etmek amacıyla reaksiyon koşullarını geliştirmişlerdir. Kamfur ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda az miktarda katalizöre ihtiyaç duyulduğundan elde edilen KNTler daha az metal bozunmasına uğrar. Aynı zamanda kamfurda bulunan oksijen atomları reaksiyon ortamında amorf karbonun oksitlenmesine yardımcı olur. KNT sentezi için kamfur sahip olduğu elverişli özelliklerinden dolayı dünya çapında temel ve uygulamalı araştırmalarda üzerinde yoğunlaşılan bir karbon kaynağı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Aynı zamanda KNT sentezi için kullanılabilecek başka botanik ürünlerin araştırılması için yeni bir yol açmıştır. Sharon vd. [40] çok farklı bitkisel materyallerin pirolizini araştırmışlardır. Daha yeni yapılan çalışmalarda ise turpentin [41-43] ve ökaliptüs yağı [44] kullanılarak hizalı ve yığın halde KNTlerin yüksek verimle elde edildiği bildirilmiştir. İlginç bir çalışma olarak çimenden KNT üretildiğini bildiren bilimsel yayınlar bulunmaktadır. Çimenin yığın halde yoğun damarlı bir yapısı vardır. Temel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşur. Çimene uygulanan 600˚C'deki hızlı ısıl uygulama ile damarlar dehidrasyon ve karbonizasyona uğrayarak KNT yığınlarına dönüşür [45]. Sonuç olarak karbon içeren herhangi bir materyalin KNT sentezi için karbon kaynağı olarak kullanılabileceği neredeyse kesinlik kazanmıştır. Bu kaynakların kullanımı ile ilgili en önemli husus şudur: Bu materyallerden her zaman aynı kalite ve miktarda ürün elde edebilir miyiz? Kesinlikle hayır. Ham maddenin kimyasal bileşimine göre reaksiyon koşulları her reaksiyon öncesi ayarlanmalıdır. Ayrıca karbon kaynağının içerdiği diğer elementler elde edilen ürünün bozunmasına sebep olabilir. Yine de yenilenebilir yeni karbon kaynaklarından KNT üretimine yönelik çalışmaların uzun dönemli projeler olacağı düşünülmektedir. KNTlerin ihtiyaç

duyulan miktarlarda üretilebilmeleri için yenilenebilir ve yaygın bulunan sabit kimyasal bileşime sahip hammaddelerin seçimi önemlidir. Bu tür karbon kaynaklarının kullanımı ile endüstriyel teknikler kadar sürekli üretime imkan sağlayacak yeni sürdürülebilir teknikler de geliştirilebilir [46].

2.9. KNTlerin Uygulama Alanları

Nanotüpler, tüm dünyada birçok araştırma grubu tarafından üzerinde çalışma yapılan bir konudur. Dünyada ve ülkemizde yapılan kimi çalışmalarda ticari uygulamalara dahi geçilmiştir; kimi çalışmalar ise şu an teoride beklemektedir. Hali hazırda sınırlı endüstriyel boyutta uygulamalara dahi geçilmiş olsa da büyük çapta endüstriyel uygulamalar için yapılan çalışmalar yeterli değildir. Günümüzde KNT uygulamaları kısıtlı oranlardadır. Yine de nano tüplerin teorideki özelliklerinin kullanılabilir hale geçebildiğini ispatladıklarından ötürü büyük önem taşımaktadırlar. KNTlerin kullanıldığı uygulama alanları şunlardır [47]:

- **Mikroskop propları**

Yüksek dayanımlarından ötürü KNTler taramalı uç mikroskoplarında (SPM) kullanılmaktadır. KNTlerin kullanımıyla daha yüksek dayanıma sahip uçlar elde edilmiş ve yüzeyler daha yüksek çözünürlükte incelenebilmiştir. Bu tip uygulamalarda ticari olarak kullanılan seramik uçlu kuvvet sensörleri yerine çok duvarlı nano tüpler tercih edilmektedir.

Ayrıca KNTler, kimyasal kuvvet mikroskoplarında (CFM) kimyasal seçiciliklerinden yararlanılarak seçilmiş görüntüler almak için kullanılmaktadır. KNTlerin kimyasal olarak en reaktif oldukları uç kısımları uygulama türüne göre fonksiyonelleştirilerek uzaysal çözünürlük arttırılmaktadır.

- **Elektron yayılımı temelli cihazlar**

Yapılan araştırmalarda KNTlerin elektron yayılımında oldukça verimli malzemeler olduğu ortaya çıkmıştır. Bu özellikleriyle televizyon veya bilgisayar ekranlarında veya elektron üretmesi gereken bir katoda ihtiyaç duyulan her türlü uygulamalarda kullanılabilmektedirler.

- **Kimyasal sensörler**

Yarı iletken tek duvarlı KNTlerin, oda sıcaklığında kendilerini çevreleyen atmosferdeki kimyasal değişimlere karşı oldukça hassas oldukları görülmüştür. Genel olarak bakıldığında yeni nesil nano tüp bazlı sensörler, standart sensörlerden üçüncü kuvvet derecesinde daha hassastır. Aynı zamanda nano tüp kullanılan bu cihazlar halen kullanımda olanlardan çok daha küçük basit yapılı olup oda sıcaklıklarında da çalışabilmektedirler. Sahip oldukları seçicilikle tek bir cihaz farklı birçok uygulama için kullanıma uygun olmaktadır.

- **Katalizör desteği**

Karbon malzemeler heterojen katalizörlü proseslerde kullanılan değerli destek malzemelerdir. KNTler diğer aktive edilmiş karbon yapılarına göre çok daha üstün özellikleriyle katalizör desteği malzemeler olarak kullanılmaktadır. KNTlerin morfolojileri, boyutları, özellikle boy en oranlarının çok büyük olması katalitik olarak aktif olan metal parçacıklar üzerinde yayılmalarını kolaylaştırmaktadır.

- **Üç boyutlu güneş hücreleri**

Günümüzde kullanılan güneş hücreleri iki boyutludur ve üzerine gelen güneş ışığının bir kısmını geri yansıtırlar. Üç boyutlu güneş hücrelerinin ise üzerlerine gelen güneş ışığının neredeyse hepsini yakalayabilmesi ve bu sayede verimin yüksek oranlarda artması, ağırlık ve mekanik karmaşıklığın azalması mümkündür.

- **Nano tüple alaşımlandırılmış karbon fiberler**

KNTlerle alaşımlandırılmış karbon fiberlerden üretilen malzemeler hafiflik, dayanıklılık ve sağlamlık gibi özellikler kazanır.

Nano tüp teknolojisinde teoriyle pratiğin buluştuğu noktada birçok uygulamaların hayata geçebileceği umulmaktadır. Günümüzde bu tip uygulamalar deneysel olarak yürütülmekte olup farklı alanlarda tasarımlar ve planlamalar sürdürülmektedir. KNTlerin yapısal, kimyasal, elektriksel vb. özelliklerinden yararlanılmaya çalışılan uygulamaların bazıları şunlardır [47]:

- Kapasitörler
- Yakıt hücreleri
- Gaz depolama
- Biyo-sensörler
- Kompozit malzemeler
- Nano araçlar, nano cihazlar, nano sistemler

2.10. KNTlerin Karakterizasyon Yöntemleri

2.10.1. Elektron Mikroskopisi

Mikroskopi, çıplak gözle muayene edilemeyecek kadar küçük boyutlu nesnelerin incelenmesidir**.** Mikroskopi; optik mikroskopi, elektron mikroskopisi ve taramalı uç mikroskopisi olmak üzere 3 sınıfta incelenebilir.

Elektronların manyetik alanlar vasıtasıyla saptırılabileceğinin deneysel olarak kanıtlanmasıyla, optik mikroskoplardaki ışık kaynağının (görünür ışık) yerinin yüksek enerjili elektron ışınlarının alması ile elektron mikroskopisi gelişmeye başlamıştır [48].

19. yüzyılın başlarında, elektronların dalga karakterine sahip olduğu keşfedilmiştir. Einstein'ın foton tanımından yola çıkan Louis de Broglie 1925 yılında, elektron dalga boyunun aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabileceğini önermiştir:

$$\lambda = \frac{h}{\mathrm{mv}} \qquad (1)$$

Burada,

h: Planck sabiti (6,626 x 10-34 Js),

m: elektronun kütlesini,

v: elektronun hızını göstermektedir.

Bu eşitlikten yola çıkılarak, ısıtılmış bir filamentten vakumda yayılan ve 50 V'luk bir potansiyel farkla ivmelendirilen elektronların dalga boyu 0,17 nm'dir. Potansiyel farkın 50 kV'a çıkarılması ile dalga boyu 0,005 nm seviyesine düşmektedir. Bu

seviyede yüksek enerjiye sahip bir elektron demeti birkaç mikron kalınlığındaki bir katı içinden geçebilmektedir. 1927 yılında, Davisson ve Gerner ile Thompson ve Reid birbirlerinden bağımsız olarak, bir katı içinden geçen elektronlar tarafından oluşturulan "geçirimli elektron kırınım deseni"ni göstermişlerdir. Daha sonra bu küçük dalga boyuna sahip elektronların manyetik lensler sayesinde odaklanması ile görüntüleme yapılabileceği keşfedilmiştir [49-50].

2.10.1.1 Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM)

Elektron mikroskopisi, optik mikroskoplardaki kısıtlı görüntü çözünürlüğü sorunu sebebiyle geliştirilmiş olup ilk geliştirilen elektron mikroskobu geçirimli elektron mikroskobudur (TEM) [50].

TEM, $10^3 – 10^6$ aralığında büyütme yapabilmektedir. Cihaz en genel olarak üç kısımda incelenebilir;

• Aydınlatma basamağı

• Numune basamağı

• Görüntüleme basamağı

Aydınlatma basamağı, elektron demetini oluşturan elektron tabancası ve bu elektron demetinin optik eksene paralel bir elektrik alan vasıtasıyla ivmelendirilmesini (yaklaşık 300 kV) içermektedir. Daha sonra elektron demeti lensler yardımıyla numune üzerine odaklanır. Numune basamağı, numunenin durgun ya da hareketli olup olmayacağının ayarlanması bölümüdür. Görüntüleme basamağı ise, büyütülmüş görüntüyü oluşturan lensleri içermektedir. Bu lenslerin tasarımı çözünürlüğü etkiler [49].

2.10.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

TEM'in en önemli dezavantajı, numunenin çok ince hazırlanmadığında, elektronların numune içinde saçılması, hatta absorplanması olayıdır. Bu sorundan yola çıkarak, göreceli olarak kalın ya da yığın malzeme analizi yapılabilmesi ihtiyacı doğmuştur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı TEM'den hemen sonra keşfedilmesine karşın, bilimsel araştırmalar açısından pratik bir cihaz haline getirilme aşaması çok

daha uzun sürmüştür. TEM'de olduğu gibi manyetik lenslerin yerini, elektrostatik lenslerin almasıyla uzaysal çözünürlük arttırılmıştır. SEM, mikro/nano yapıların analizi ve muayenesi için kullanılan çok yönlü cihazlardan biridir. Günümüzde, TEM cihazlarından çok daha yaygın olup, tıp, malzeme bilimi, yarı iletken endüstrisi ve adli tıp gibi alanlarda kullanılmaktadır [49].

2.10.2. X-Işını Kırınım Analizleri (XRD)

Kristal nalzemelerdeki değişik kristal yapıları (fazlar) veya kristal yapı parametrelerini tespit etmek için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılır. Bu yöntemin temeli Bragg yansımasına dayanır. Gönderilen X-ışını örnek üzerinden yansır (kırılır) ve bir dedektör yardımıyla algılanan ışın yansıma şiddetine karşılık 2θ değerinde grafiğe geçirilir.

2.11. Literatür Araştırması

Bu bölümde CVD yöntemiyle karbon nano materyal elde edilmesine etki eden parametrelerin incelenmesi ile ilgili yapılan çalışmalarla ilgili özet bilgiler aktarılmıştır. Bu kaynaklardan elde edilen işletim koşulları ve deney sonuçları çalışmanın yönlendirilmesine yardımcı olmuştur.

Buckminsterfullerene olarak adlandırılan C_{60} molekülünün 1985 yılında Kroto vd., tarafından keşfi karbon kimyasında yepyeni bir dalın oluşumuna yol açmıştır. Karbon nano tüplerin Iijima, 1991, tarafından bulunuşunun ardından karbonun yeni formlarını hazırlamak için birçok farklı yöntem uygulanmıştır.

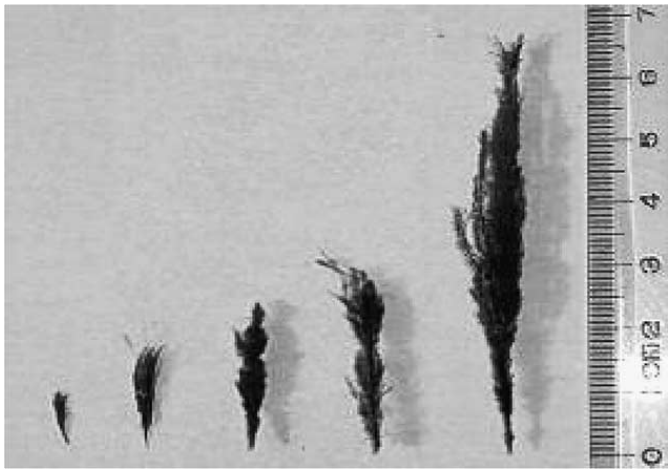
Jung vd., 2001, hızlı ve yüksek sıcaklıkta CVD metodu ile grafit elektrotlarda mikro ölçekte ağaç benzeri nano karbon yapılarını elde etmek için çalışmışlardır. Karbon kaynağı olarak metan kullanmışlardır. Metanın kısmi basıncının ve sıcaklığın karbon mikro ağaçların bir araya gelmesine ve karbon ağaçların büyüme hızına etkisini sistematik olarak incelemişlerdir. Ayrıca substrat yüzeyinin, mekanik parlatma gibi ön işlemlerden geçirilmesinin etkisini araştırmışlardır. Jung vd. çalışmalarının sonucunda maksimum yoğunlukta karbon ağacı 1500°C sıcaklıkta elde etmişlerdir. Karbon ağaçların ve küresel nodüllerin oluşumu için yüzey morfolojisine sıcaklığın etkisinin birincil sebep olduğunu göstermişlerdir. Metanın miktarının artırılmasının,

grafit substrat yüzey morfolojisini etkilemediği ancak karbon ağaç oluşum hızını arttırdığı sonucuna varmışlardır. Ferrosen veya benzeri materyallerin kullanılmasıyla karbon ağaç yoğunluğunun arttığını göstermişlerdir [51].

Kumar ve Ando, 2003, kamfurun 900°C'de argon atmosferinde ferrosen katalizörü kullanılarak gerçekleştirdikleri pirolizi ile kuvars substrat üzerinde 20-40 nm çapında ve yaklaşık 200 μm uzunluğunda dikey doğrultulu çok duvarlı karbon nano tüpler elde etmişlerdir [52].

Chatterjee vd., 2003, terebentin yağının kobalt metal katalizörü üzerinde 675°C'de bozunmasıyla karbon nanotüp elde etmişlerdir. Elde ettikleri karbon nanotüplerin elektrokimyasal kapasitörlerde kullanımını araştırmışlardır [41].

Guo, 2005, toluenin katalitik pirolizi ile santimetre ile ölçeklendirilebilen ağaç benzeri yapıların elde edildiğini göstermiştir. Piroliz sonucu oluşan karbon mikro küreler makroskopik karbon ağaçların yapı taşlarını oluşturmaktadırlar. Guo çalışmasında karbon ağaçların büyümesinde bu yapıtaşların oluşumunun ve karbon kaynağı buharın akışının birincil öneme sahip olduğunu saptamıştır. Şekil 2.17'de bu çalışmada elde edilen yükseklikleri 1 ile 7 cm arasında, çapları ise 2 ile 8 mm arasında değişen karbon ağaçlar görülmektedir [53].



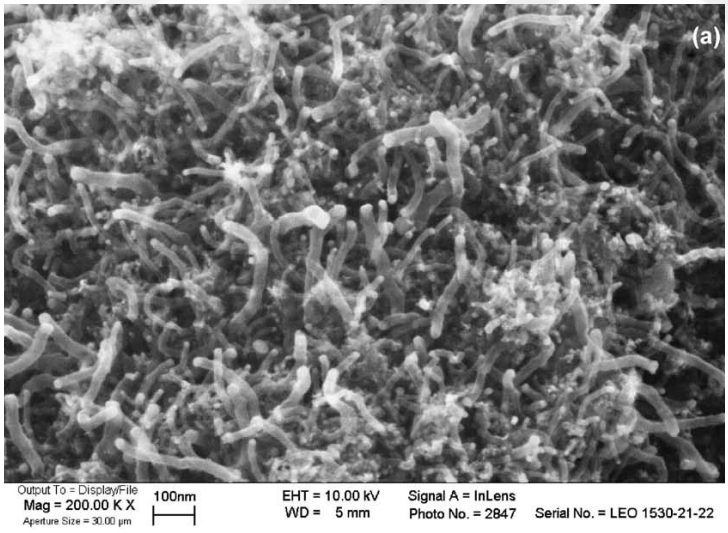
Şekil 2.17. Karbon ağaçların görüntüsü

Jin vd., 2005, stiren, toluen, benzen, hekzan, siklohekzan ve etilen gibi hidrokarbonların katalizör kullanmadan doğrudan pirolizi ile saf karbon mikro küreler üretmişlerdir [54]

Kumar ve Ando, 2005, kamfurun Fe-Co yüklenmiş yüksek silika içeren zeolit katalizörü üzerinde termal bozunmasıyla tek ve çok duvarlı, çapı kontrol edilebilir karbon nano tüp elde etmişlerdir. Geçirmeli elektron mikroskop (TEM) ve mikro-Raman analizlerine göre CVD metodu kullanılarak elde edilen ticari karbon nano tüplerle karşılaştırıldığında, kamfurdan elde edilen nano tüplerde yüksek grafitikleşme görülmüştür [55].

Dupuis, 2005, katalitik CVD (CCVD) yöntemi ile karbon nano tüp sentezi sırasında kullanılan katalizörlerin bileşimlerinin, morfolojilerinin, kullanılan destek materyallerin, hazırlanma yöntemlerinin ve uygulanan ön işlemlerin etkisini incelemiştir. CCVD yönteminde katalizörün reaksiyon üzerine etkisinin karmaşıklığını göstermiştir [25].

Salernitano vd., 2005, farklı Ni içeriklerine sahip alumina katalizörü kullanarak metandan KNT elde etmişlerdir. Sıcaklık, reaksiyon süresi, basınç ve metan konsantrasyonu gibi farklı büyüme parametreleri incelenmiş ve elde edilen toplam ürüne olan etkileri ortaya çıkarılmıştır. Elde edilen KNT'lerin SEM görüntüsü Şekil 2.18'de verilmiştir [56].



Şekil 2.18. 500^0C, 100 mbar, H_2/CH_4=10/70, reaksiyon süresi 30 dakika koşullarında oluşan KNT

Ma vd., 2006, toluenden CVD metoduyla ferrosen kullanarak santimetre ile ölçeklendirilebilen dallanmış karbon ağaçlar hazırlamışlardır. Karbon ağaçların mikro yapıları ve morfolojilerinin reaksiyon koşullarıyla değişimini göstermişlerdir [57].

Liu vd., 2006, karbon kaynağı olarak yağı giderilmiş asfalt ve katalizör olarak ferrosen kullanarak argon atmosferinde CVD metoduyla karbon ağaç ve buharda elde edilmiş karbon fiberleri içeren farklı morfolojilerde karbon materyalleri elde etmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı, ferrosen miktarı, reaksiyon süresi ve argon akış hızı gibi farklı büyüme parametrelerinin ürün verimi ve morfolojiye olan etkisini araştırmışlardır [58].

Ma vd., 2007, daha önceki çalışmalarından farklı olarak termoçift boyunca oluşan karbon mikro ağaçların büyümelerine ve morfolojilerine oluşum koşullarının etkisini incelemişlerdir. Reaksiyon koşullarının değiştirilmesiyle istenilen boyut ve morfolojide dallanmış karbon ağaç hazırlanabileceğini göstermişlerdir [59].

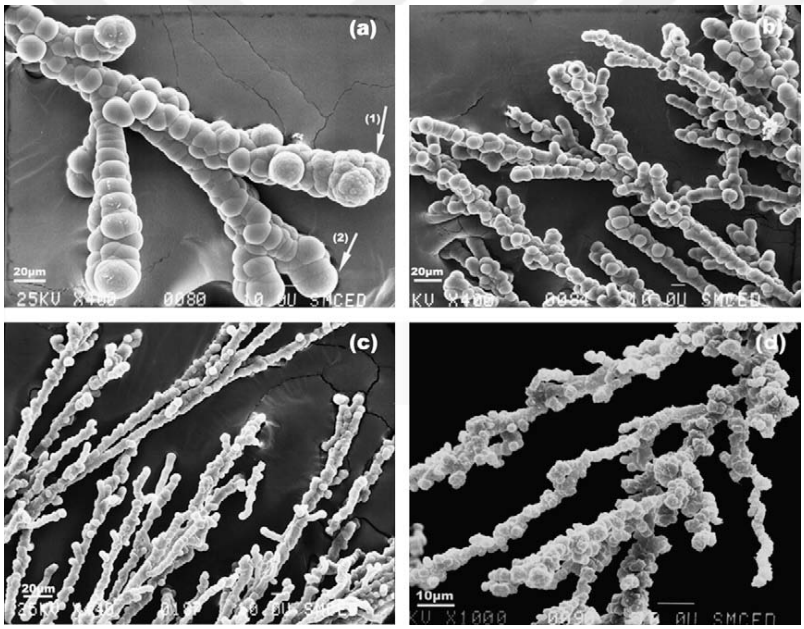
Sharon vd., 2007, farklı bitkilerin fiberlerinin ve tohum yağlarının pirolizi ile farklı morfolojilere sahip karbon materyaller sentezlemişlerdir. SEM ve Raman analizleri ile karakterize ettikleri bu gözenekli karbon materyallerin hidrojen depolanmasındaki kullanımına uygunluğunu araştırmışlardır [60].

Suriani vd., 2009, karbon kaynağı olarak biyolojik bir hidrokarbon olan palmiye yağını kullanarak CVD metodu ile dikey yönlenmiş karbon nano tüpler sentezlemişlerdir. Palmiye yağının temel bileşenleri $C_{67}H_{127}O_8$ gibi oksijen içeren hidrokarbonlardır. Bu hidrokarbonlar katalitik CVD metoduyla karbon nano tüplerin oluşumunun belirteçlerindendir. Çalışmada iki aşamalı fırının birinci kademesine ferrosen ile palmiye yağı karışımı karbon kaynağı olarak ikinci kademesine ise karbon nano tüplerin elde edileceği silikon substrat yerleştirilmiştir. Fırının ikinci kademesi, birinci kademesi 450^0C'ye ısıtılmadan önce 750^0C'ye ısıtılmıştır. 30 dakikalık sentezlenme süresinin ardından fırının argon gazı akımında oda sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır. Bu yöntem ile %90 saflıkta düşük bir amorf karbon içeriği ile KNT elde etmişlerdir [61].

Valles vd., 2009, hidrokarbon olarak metan ve taşıyıcı gaz olarak argon kullanarak CVD yöntemi ile Co-Mo/MgO katalizörü üzerinde çok duvarlı karbon nano tüp üretimini çalışmışlardır. Her iki gazın akış hızının karbon verimine, morfolojiye ve grafitikleşme derecesine olan etkisi incelemişlerdir. Elde ettikleri materyaldeki karbon nano tüp veriminin yüksek oluşunun metanın kısmi basıncı ve toplam akış hızı ile ilişkili; yüksek grafitikleşme derecesinin ise argon gazı kullanımıyla ilişkili olduğu sonucuna varmışlardır [62].

Xiang vd., 2009, CVD metodu ile karbon kaynağı olarak siklohekzan ve katalizör olarak ferrosen kullanarak karbon nano tüp elde etmişlerdir. Reaktörün ortasına kuvars tabaka ile ZrO_2 küreleri, çıkış akımının olduğu kısmına ise $Fe/Mo/Al_2O_3$ katalizörü büyüme ortamları olarak yerleştirilmiş; böylelikle farklı büyüme ortamlarında oluşan karbon nano tüplerin morfolojilerini incelemişlerdir [63].

Tang vd., 2010, karbon kaynağı olarak botanik bir hidrokarbon olan kamfur ($C_{10}H_{16}O$) kullanarak makroskopik dallanmış ağaç benzeri karbon yapılar hazırlamışlardır. CVD metoduyla katalizör olarak ferrosen kullanarak hazırlanan karbon ağaçların oluşumuna ferrosen miktarının, reaksiyon sıcaklığının ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan argonun akış hızının etkisini incelemişlerdir [64]. Şekil 2.19'da bu çalışmada farklı ferrosen/kamfur oranlarında karışımlardan elde edilen karbon ağaçların SEM görüntüsü verilmektedir.



Şekil 2.19. Farklı oranlarda ferrosen/kamfur içeren karışımlardan elde edilen karbon ağaçların SEM görüntüleri (a) 0.1/10, (b) 0.5/10, (c) 1/10 ve (d) 2/10

Li vd., 2010, kömürden hazırlanmış karbon anot ile demir katalizör kullanarak ark-plazma ile geliştirdikleri CVD metodu ile asetilen atmosferinde karbon mikro ağaçlar sentezlemişlerdir. Elde edilen karbon ağaçların SEM ve EDS ile karakterizasyonlarını yapmışlardır [65].

Abbaslou vd., 2010, yüksek saflıkta, çok duvarlı karbon nano tüpleri kuvars büyüme ortamında CVD metodu ile elde etmişlerdir. Ferrosen içeren toluen çözeltisi reaktöre enjekte edilirken taşıyıcı gaz olarak Ar/H_2 kullanmışlardır. Gaz fazdaki karbon konsantrasyonunun elde edilen karbon nano tüplerin miktarına ve niteliğine olan etkisini araştırmışlardır [66].

Darbari vd., 2010, ardışık olarak hidrojenleme ve doğru-akım plazma ile zenginleştirilmiş CVD ünitesinden oluşan sistem ile dallanmış ağaç benzeri karbon nano yapılar elde etmişlerdir [67].

Seah vd., 2011, büyüme ortamlarına dikey ve yatay yönlenerek oluşmuş karbon nano tüpler elde etmek için farklı metotlar çalışmışlardır. Aynı zamanda karbon nano tüplerin morfolojilerini etkileyen proses değişkenlerini ve karbon nano tüplerin uygulama alanlarını araştırmışlardır [68].

Kucukayan vd., 2011, sülfürik asit ile karbonize edilmiş sukrozun pirolizi ile çok duvarlı karbon nanotüpler elde etmişlerdir [69].

Youn vd., 2011, bir metal-organik bileşik olan Fe-BTC (benzen-1,3,5-trikarboksil) kullanarak CVD metodu ile asetilenden karbon nano tüp elde etmişlerdir. 700 ile 900^oC'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda yüksek verim ve saflıkta ürün elde etmişlerdir [70].

Li vd., 2012, karbon kaynağı olarak fazla miktarda hidrokarbon içeren ağır petrol artıklarından CVD metoduyla tek duvarlı karbon nano tüp (SWCNT) elde etmişlerdir. Çalışmalarında farklı katalizörlerin karbon nano tüp oluşumuna etkisini incelemişlerdir. Fe, Co ve Ni gibi geçiş metalleri ile Au, Pt gibi manyetik olmayan metalleri katalizör olarak kullanmışlardır. Manyetik katalizörlerle CVD gerçekleştirildiğinde daha dar çaplı nanotüpler elde etmişlerdir [71].

Chattopadhyay ve Banerjee, 2012, karbon kaynağı olarak asetilen ve katalizör olarak nikel partikülleri ile doğru akım plazması ile geliştirilmiş CVD metodu kullanarak eğreltiotu benzeri yapıda nano materyal elde etmişlerdir [72].

Xu vd., 2012, metal içermeyen bir katalizör ile sürekli sistemde gerçekleştirdikleri CVD metoduyla karbon nano tüp elde etmişlerdir. Elde ettikleri karbon nano tüplerin yapılarının ve morfolojilerinin karakterizasyonunu SEM, HRTEM ve Raman spektrofotometrisi ile gerçekleştirmişlerdir. Büyüme sıcaklığının ve katalizör

derişiminin elde edilen karbon nanotüplere olan etkisini göstermişlerdir. Aynı zamanda etanolün içerdiği az miktardaki suyun karbon nano tüplerin oluşumu sırasında amorf karbon türlerin uzaklaştırılmasında etkili olduğunu göstermişlerdir [73].

Dey vd., 2012, nikel ile kaplanmış karbon fiber ile termal CVD metodu ile karbon nano tüp elde etmişlerdir. Nikel katalizör tabakasının kalınlığının ve büyüme sıcaklığının değişiminin karbon nano tüp oluşumuna etkisini sistematik olarak incelemişlerdir [74].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

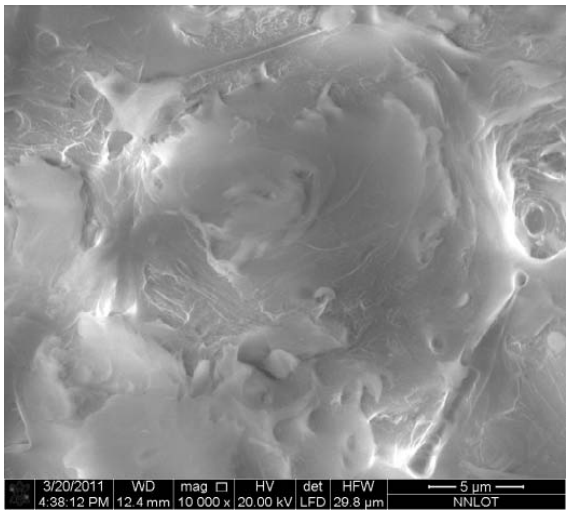
3.1. MATERYAL

Reaksiyonlarda kullanılan kayısı çekirdeği kabukları önce yıkanarak üzerlerindeki meyve artıkları ve kirden temizlendi. Ardından kurutulan kabuklar öğütücüde kırıldı. Elek analizi ile boyutlarına göre ayrılan kabuklardan 0.5 mm elek altı ve 0.5 mm elek üstü boyutunda olanlar ayrılarak kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edildi. Reaksiyon ortamında kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun fotoğrafı Şekil 3.1'de verilmiştir.



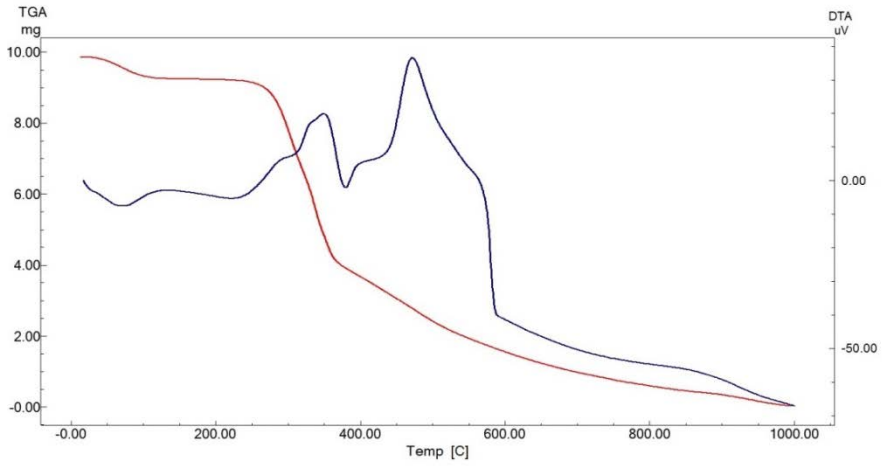
Şekil 3.1. Karbon kaynağı olarak kullanılan kayısı çekirdeği kabuğu

Kayısı çekirdeği kabuğu %39.75 selüloz, %34.5 hemiselüloz ve %25.75 lignin içeren lignoselülozik yapıdadır [75]. %52.38 karbon, %6.57 hidrojen, %38.78 oksijen, %1.07 azot, %0.15 kükürt bileşimine sahip kayısı çekirdeği kabuğu karbon nanotüp elde etmek için kullanılabilecek uygun bir biyokütledir. Kayısı çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü ise Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Karbon kaynağı olarak kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun SEM görüntüsü

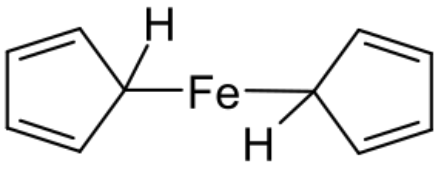
Kayısı çekirdeği kabuğunun ısı ile bozunması Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Kayısı çekirdeği kabuğunun TGA-DTA grafiği

Şekil 3.3'den kayısı çekirdeği kabuğunun 400˚C civarında bozunmaya başladığı görülmektedir. Bu nedende karbon nano tüp elde etmek için uygulanan CVD yöntemlerinde reaktörün kayısı çekirdeği kabuğu yerleştirilen bölmesi 400˚C'ye ısıtılmıştır.

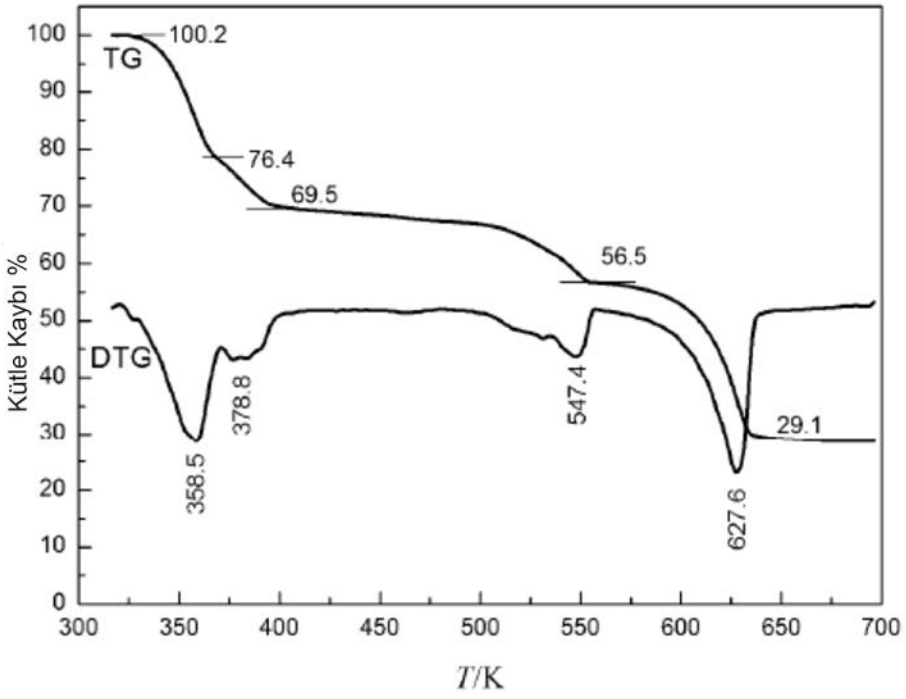
Aşı kristali olarak $C_{10}H_{10}Fe$ 186.03 g/mol molekül ağırlığında Merck marka ferrosen kullanılmıştır. Moleküler yapısı Şekil 3.4'de gösterilen ferrosen karbon nano tüp elde etmek amacıyla gerçekleştirilen CVD reaksiyonlarında hem karbon kaynağı hem de katalizör olarak kullanılır.



Şekil 3.4. Ferrosenin yapısı

Ferrosenin (m.p. 172.5 ˚C) gaz fazında bozunması ile oluşan demir nano partiküller karbon nano tüplerin büyümesi için aktif merkezleri oluştururlar.

Biriktirme ortamı olarak $Co(OOCCH_3)_2$ 177.02 g/mol molekül ağırlığında Alfa Aesar marka susuz kobalt (II) asetat kullanılmıştır. Metal asetatlar reaktif yüzeylere sahip katı malzemeler elde etmek için kullanılabilecek en uygun bileşiklerdir. Kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizörler çok geniş alanda kullanım imkanı ile heterojen katalizörlerin en önemli sınıfındadırlar. Kobalt asetatın ısıl bozunması işlemi ile kobalt veya kobalt oksit temelli katalizörler sentezlenebilir. Kobalt asetatın inert ortamda ısıl bozunması Şekil 3.5'de verilmiştir [76].



Şekil 3.5. $Co(Ac)_2.4H_2O$'ın bozunmasına ait TG-DTG grafiği. N_2 ortamında ısıtma hızı 10 K/dak.

Gerçekleştirilen CVD reaksiyonlarının en düşük sıcaklığı olan 750˚C'nin kobalt asetatın bozunma sıcaklığının üstünde olduğu Şekil 3.5'den görülmektedir.

Şekil 3.5'de verilen bozunma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar şu şekildedir:

$$Co(CH_3COO)_2 \rightarrow Co(OH)(CH_3COO) + CH_2 = C = O$$

$$Co(OH)(CH_3COO) \rightarrow 0.5CoO + 0.5CoCO_3 + 0.5H_2O + 0.5CH_3COCH_3$$

$CoCO_3 \rightarrow CoO + CO_2$ inert ortamda

$CoCO_3 + H_2 \rightarrow Co + CO_2 + H_2O$ H_2 ortamında

$CoO + H_2 \rightarrow Co + H_2O$ H_2 ortamında

Taşıyıcı gaz olarak saf argon kullanılmıştır.

Reaksiyonlar Protherm PZF 12/60/600 model maksimum 1200˚C ısıtma kapasiteli, üç ayrı ısıtma bölümü bulunan borusal fırında gerçekleştirilmiştir.

Reaktör olarak 5 ve 2.5 cm iç çapında 120 cm uzunluğunda kuvars cam borular kullanılmıştır. CVD sisteminin fotoğrafı Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. CVD sisteminin fotoğrafı

3.2. YÖNTEM

Karbon nano tüp elde etmek amacıyla gerçekleştirilen CVD reaksiyonları farklı biriktirme ortamları kullanılarak yürütülmüştür. CVD reaksiyonlarını gerçekleştirmek için kullanılan silindirik fırın üç farklı ısıtma bölgesine sahiptir. Fırının karbon kaynağı olarak kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun yerleştirildiği kısmı, kayısı çekirdeği kabuğunun TGA-DTA analizi sonucu elde edilen bozunma sıcaklıkları olan 400-550˚C sıcaklıklara ısıtılmıştır. Fırının biriktirme ortamının yerleştirildiği kısmı ise farklı reaksiyon sıcaklıklarına ısıtılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Fırının orta bölmesinin ısınması için ise herhangi bir ısıtma programı uygulanmamıştır. Isıtma hızı tüm reaksiyonlarda 10°C/dak'dır. Fırının ısıtma programı ayarlandıktan sonra ortamdan argon gazı geçirilmeye başlanmıştır. Fırın programlanan sıcaklıklara ulaştıktan sonra bu sıcaklıklarda programlanan süre kadar kalmıştır. Tepkime sonrası inert ortamda oda sıcaklığına 20°C/dak soğutma hızı ile fırının soğutulması sağlanmıştır. Elde edilen malzeme tüpten çıkarıldıktan sonra tüp çeperlerinde kalan karbon kalıntısının temizlenmesi için fırın sıcaklığı 900˚C'ye ayarlanarak sistemden hava geçirilmiş; böylece her türlü karbon kalıntısının yakılarak uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Farklı reaktör düzenekleri ile elde edilen malzemelerin morfolojileri ve yüzey özellikleri Leo EV040 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile EDX analizleri Bruker 125eV ile belirlenmiştir. X-ışınları analizleri Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını diffraktometresi ile CuK_{α} (λ=1.5405 Å) radyasyonu kullanılarak alınmıştır. Ölçümler boyunca 2θ=3-80° arası 3°/dak sabit hızla taranmıştır. Azot adsorpsiyon izotermleri 77 K'de Micromeritics marka Tristar 3000 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı (S_{BET}) Brunauer- Emmett- Teller (BET) denklemi ile P/P_0=0.98 değerinde toplam gözenek hacmi (V_p) belirlenmiştir. Ortalama gözenek genişliği (4V/A BET) (L) belirlenmiştir. Elde edilen malzemelerin ısıl kararlılıklarını belirlemek amacıyla DTA analizleri yapılmıştır. DTA analizleri Shimadzu Model (Sistem 50) ile 25-1000°C sıcaklık aralığında 10°C/dak ısıtma hızında hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Aşağıda farklı biriktirme ortamlarında yürütülen reaksiyon koşulları verilmektedir.

3.2.1. Kobalt Yüklenmiş Zeolit Katalizör Kullanılan CVD Yöntemi

Çalışmaların bu bölümünde kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizör biriktirme ortamı olarak kullanılmıştır. Bu katalizörü hazırlamak için öncelikle kobalt asetat üzerine etanol ve zeolit eklenmiştir. Daha sonra bu karışım 10 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. 24 saat 80˚C'de kurutulan katalizör öğütülerek reaksiyon ortamında kullanılmıştır.

İlk olarak 0.1, 0.3 ve 0.5 g kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizörler kullanılarak 3 farklı reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde karbon kaynağı olarak ağırlıkça % 5 ferrosen içeren 5.25 g 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu karışımı kullanılmıştır. Fırın sıcaklıkları 400 ve 750˚C olarak ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz ve inert ortam olarak 100 mL/dak akış hızında argon gazı kullanılmıştır. Reaksiyon süresi 1 saattir. Aynı şartlarda biriktirme ortamında kobalt asetatın etkisini belirlemek için biriktirme ortamı olarak sadece zeolitin kullanıldığı bir reaksiyon da gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra 0.5 g kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizöre reaksiyon koşullarının etkisini belirlemek için karbon kaynağı kullanılmadan bir reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Ardından karbon kaynağı olarak sadece 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu; %10 ferrosen içeren 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu karışımı; ferrosen ile kayısı meyvesinin kurutulmuş posası karışımı ve elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu, ferrosen ve su karışımının kullanıldığı 4 farklı reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda da gaz akış hızı, sıcaklık ve süre yukarıda verilen koşullarla aynıdır.

Bu deneylerin ardından karbon kaynağı olarak %5 ferrosen içeren elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu karışımı ve biriktirme ortamı olarak 0.5 g kobalt asetat içeren katalizörün kullanıldığı durumda; diğer koşulların yukarıda verildiği gibi fakat gaz akış hızının 200 mL/dak, reaksiyon süresinin 10 saat ve reaksiyon sıcaklığının 950˚C olduğu 3 farklı reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Deneylerin bir sonraki adımında CVD reaksiyonunu geliştirmek için toluen kullanılmıştır. Toluen destekli gerçekleştirilen reaksiyonda sıcak su banyosu içerisine

daldırılan gaz yıkama şişesindeki toluen, reaksiyon ortamına argon gazı ile taşınmıştır. Reaksiyonların tümü 5 cm iç çapına sahip kuvars tüpte gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları tablo halinde Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kobalt yüklenmiş zeolit katalizör kullanılan CVD yönteminde gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları

Deney No	Karbon Kaynağı	Biriktirme Ortamı	Sıcaklıklar	Gaz Akış Hızı	Süre
1	% 0.5 ferrosen içeren 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu karışımı	0.1g kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizör	400-750˚C	100 mL/ dak	1 saat
2	"	0.3 g kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizör	"	"	"
3	"	0.5 g kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizör	"	"	"
4	"	Zeolit	"	"	"
5	–	0.5 g kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizör	"	"	"
6	0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu	"	"	"	"
7	0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu, ferrosen ve saf su karışımı	"	"	"	"
8	0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %10 ferrosen içeren karışım	"	"	"	"
9	Kayısı posası ve ferrosen içeren karışım	"	"	"	"
10	% 0.5 ferrosen içeren 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu karışımı	"	"	200 mL/dak	"
11	"	"	400-950˚C	100 mL/ dak	"
12	"	"	400-750˚C	"	10 saat
13	% 0.5 ferrosen içeren 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu karışımı + Toluen	"	"	500 mL/dak	1 saat
14	"	Kobalt asetat	"	100 mL/ dak	"

3.2.2. Toluen Destekli CVD Yöntemi

Bu bölümdeki çalışmalarda CVD reaksiyonlarından KNT elde etmek amacıyla reaksiyon ortamında toluen kullanılmıştır. Sıcak su banyosuna yerleştirilen gaz yıkama şişesindeki toluen, üzerinden argon gazı geçirilerek reaksiyon ortamına taşınmıştır. Karbon kaynağı olarak 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, biriktirme ortamı olarak kobalt asetat doğrudan kullanılmıştır. Böylelikle reaksiyon sonucu elde edilen malzemeye saflaştırma işlemi daha elverişli yöntem ile uygulanabilmiştir.

Toluen destekli CVD reaksiyonları farklı reaksiyon ortamlarında gerçekleştirilmiştir:

3.2.2.1. İç çapı 5 cm olan reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlar

Toluen kullanımının etkisini belirleyebilmek amacıyla öncelikle toluen tek başına kullanılarak iki farklı koşullarda CVD reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sadece toluenin kullanıldığı reaksiyonların ilkinde biriktirme ortamı kobalt asetat reaktörün tam ortasına yerleştirilerek reaksiyon sıcaklığı tüm reaktör boyunca 750˚C olarak ayarlanmıştır. İkinci reaksiyonda ise biriktirme ortamı kobalt asetat reaktörün yüksek sıcaklık bölgesine yerleştirilerek sıcaklığı yine 750˚C'ye ayarlanırken, reaktörün düşük sıcaklık bölgesi boş haldeyken 400˚C'ye ayarlanarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra toluen destekli gerçekleştirilen CVD reaksiyonlarında gaz akış hızı, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve saflaştırmanın etkisi gibi reaksiyon parametrelerinin elde edilen malzemenin yapısına olan etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen malzeme üzerine 20 mL saf su ve 20 mL % 65'lik nitrik asit eklenmiştir. Oda sıcaklığında yarım saat süresince karıştırılan malzeme daha sonra süzülerek çözeltisinden ayrılmıştır. Ardından saf su ile yıkanan malzeme etüvde 105˚C'de 12 saat kurutulmuştur. Geriye kalan malzemenin SEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Bu bölümde gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları tablo halinde Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. İç çapı 5 cm olan reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları

Deney No	Karbon Kaynağı	Biriktirme Ortamı	Sıcaklıklar	Gaz Akış Hızı	Süre
1	Toluen	Kobalt asetat	400-750˚C	100 mL/ dak	1 saat
2	"	"	"	500 mL/dak	3 saat
3	0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu + Toluen	"	"	100 mL/dak	1 saat
4	"	"	"	"	2 saat
5	"	"	"	"	3 saat
6	"	"	"	500 mL/dak	1 saat
7	"	"	"	"	2 saat
8	"	"	"	"	3 saat
9	"	"	400-850˚C	"	1 saat

3.2.2.2. Gooch krozesi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar

Biriktirme ortamı olarak kullanılan kobalt asetat bu bölümde gerçekleştirilen reaksiyonlarda Gooch krozesine emdirilerek kullanılmıştır. Gooch krozesi sinterleşmiş camdan tabanı olan bir krozedir. Krozenin tabanı saf su ile nemlendirildikten sonra üzerine kobalt asetat serpilmiştir. Ardından kroze 5 cm iç çapına sahip kuvars borusal reaktörün gaz akış yönüne göre yatay olarak yerleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası krozenin tabanında biriken tüm malzemenin uzaklaştırılmasında yaşanan zorluklar nedeniyle bu deney düzeneği ile sadece 2 ve 7 saatlik reaksiyon sürelerinde sadece iki reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları tablo halinde Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. İç çapı 5 cm olan reaktörde gooch krozesi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları

Deney No	Karbon Kaynağı	Biriktirme Ortamı	Sıcaklıklar	Gaz Akış Hızı	Süre
1	0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu + Toluen	Gooch krozesinde kobalt asetat	400-750˚C	100 mL/dak	2 saat
2	"	"	"	"	7 saat

3.2.2.3. İç çapı 2.5 cm olan reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlar

Reaktör çapının daraltılmasının reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin yapısı üzerine etkisini incelemek için reaktör olarak 2.5 cm iç çapına sahip kuvars cam tüp kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde öncelikle gaz akış hızının etkisini incelemek üzere 100 ve 500 mL/dak argon gazı akış hızlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karbon kaynağı olarak kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun 400˚C ve 550˚C olmak üzere iki farklı bozunma sıcaklığında reaksiyonlar gerçekleştirilmiş. Reaksiyon ortamında kobalt asetat, toluen ve ferrosen kullanımının etkisi incelendikten sonra karbon kaynağının her iki bozunma sıcaklığında reaksiyon süresinin etkisini belirleyebilmek için farklı sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde elde edilen malzemelerin SEM analizleri saflaştırılmadan yapılmıştır. Gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları tablo halinde Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. İç çapı 2.5 cm olan reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları

Deney No	Karbon Kaynağı	Biriktirme Ortamı	Sıcaklıklar	Gaz Akış Hızı	Süre
1	0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu + Toluen	Kobalt asetat	400-750˚C	500 mL/ dak	7 saat
2	"	"	"	100 mL/dak	"
3	"	"	550-750˚C	"	"
4	"	-	"	"	"
5	"	-	"	"	24 saat
6	0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu	"	"	"	7 saat
7	"	"	"	"	24 saat
8	0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu + Toluen	"	"	"	"
9	0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu + Toluen + Ferrosen	"	"	"	7 saat
10	0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu + Toluen	"	400-750˚C	"	3 saat
11	"	"	550-750˚C	"	"

3.2.2.4. Biriktirme ortamı olarak kuvars çubuk kullanılan reaksiyonlar

CVD reaksiyonu sonucu elde edilen karbon nano tüplerin morfolojisini ve verimini arttırmak amacıyla daha önce kullanılan 2.5 cm iç çapa sahip kuvars cam reaktörün yüksek sıcaklık bölmesine kuvars cam çubuk yerleştirilerek reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Kuvars çubuk HF ile muamele edilerek üzerine malzeme birikimi sağlanmıştır. Bu reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemelerin SEM analizleri yapılmıştır.

İlk olarak gerçekleştirilen; kuvars cam çubuğa ferrosen sıvanarak 550-750˚C sıcaklıklarda, 100 mL/dak akış hızında argonun ısıtılan toluenden geçirilerek reaksiyon ortamına gönderildiği reaksiyon sonucu çubukta herhangi bir birikim elde edilememiştir.

Benzer bir reaksiyon çubuğa kobalt asetat sıvanarak 7 saat süresinde gerçekleştirilmiştir. Ancak bu reaksiyon sonucunda da kuvars cam çubukta bir birikim elde edilmemiştir.

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde reaktörün yüksek sıcaklık bölmesine, kuvars çubuk ile beraber kuvars bot içerisinde kobalt asetat yerleştirilerek reaksiyonların gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

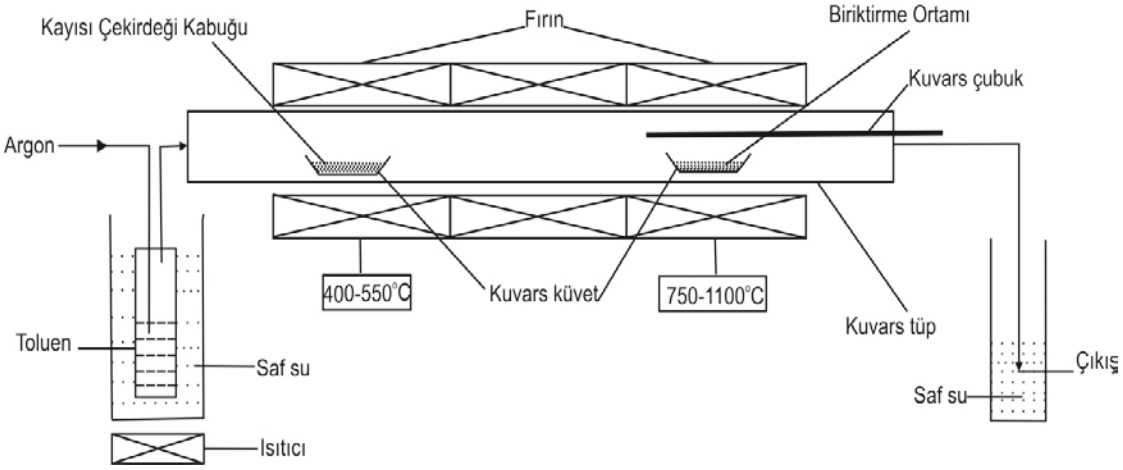
Bu reaktör sisteminde reaksiyon ortamında toluen etkisi incelendikten sonra karbon kaynağı olarak kayısı çekirdeği kabuğu, taşıyıcı gaz olarak argon ve biriktirme ortamı olarak kobalt asetat kullanarak 750, 900, 1000 ve 1100˚C sıcaklıklarda 24 ve 48 saat reaksiyon sürelerinde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemeye uygulanan saflaştırma işlemleri nitrik asit ile 80˚C'de 7 saatte yapılmıştır. 7 saatlik reflux işleminden sonra malzeme süzülerek saf su ile yıkanmıştır. Etüvde 12 saat kurutulduktan sonra elde edilen saflaştırılmış malzemenin SEM ve DTA analizleri yapılmıştır. Bu bölümde gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları tablo halinde Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. İç çapı 2.5 cm olan reaktörde biriktirme ortamı olarak kuvars çubuğun kullanıldığı reaksiyonların koşulları

Deney No	Karbon Kaynağı	Biriktirme Ortamı	Sıcaklıklar	Gaz Akış Hızı	Süre
1	0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu	Kobalt asetat + Kuvars çubukta kobalt asetat	400-900˚C	100 mL/ dak	24 saat
2	0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu + toluen	"	"	"	"
3	Toluen	"	"	"	"
4	0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu + toluen	"	400-750˚C	"	"
5	"	"	400-900˚C	"	48 saat
6	"	"	400-1000˚C	"	24 saat
7	"	"	"	"	48 saat
8	"	"	400-1100˚C	"	24 saat

Deneysel sistemin şematik gösterimi Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Deneysel düzenek

3.2.2.5. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı reaksiyonlar

Bu grupta yapılan deneylerde gaz fazında karbon kaynağı kullanımının etkisini incelemek üzere taşıyıcı gaz olarak % 4 etilen içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımı kullanılmıştır. Gaz karışımı reaksiyon ortamına gönderilmeden önce ısıtılan toluenden geçirilmiştir. Reaksiyonlar 5 cm iç çapındaki kuvars tüpte gerçekleştirilmiştir. Katı karbon kaynağı olarak 0.5 mm elekaltı partikül büyüklüğünde kayısı çekirdeği kabuğu ve biriktirme ortamı olarak kobalt asetat doğrudan kuvars bot içerisinde kullanılmıştır. Bu deney sisteminde öncelikle gaz akış hızının etkisini incelemek üzere 350, 400 ve 600 mL/dak gaz akış hızlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ardından 350 mL/dak gaz akış hızında sıcaklığın etkisini incelemek üzere 700, 800 ve 900˚C sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonucu kobalt asetat üzerinde biriken malzemenin doğrudan SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde gerçekleştirilen reaksiyonların koşulları tablo halinde Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı reaksiyonların koşulları

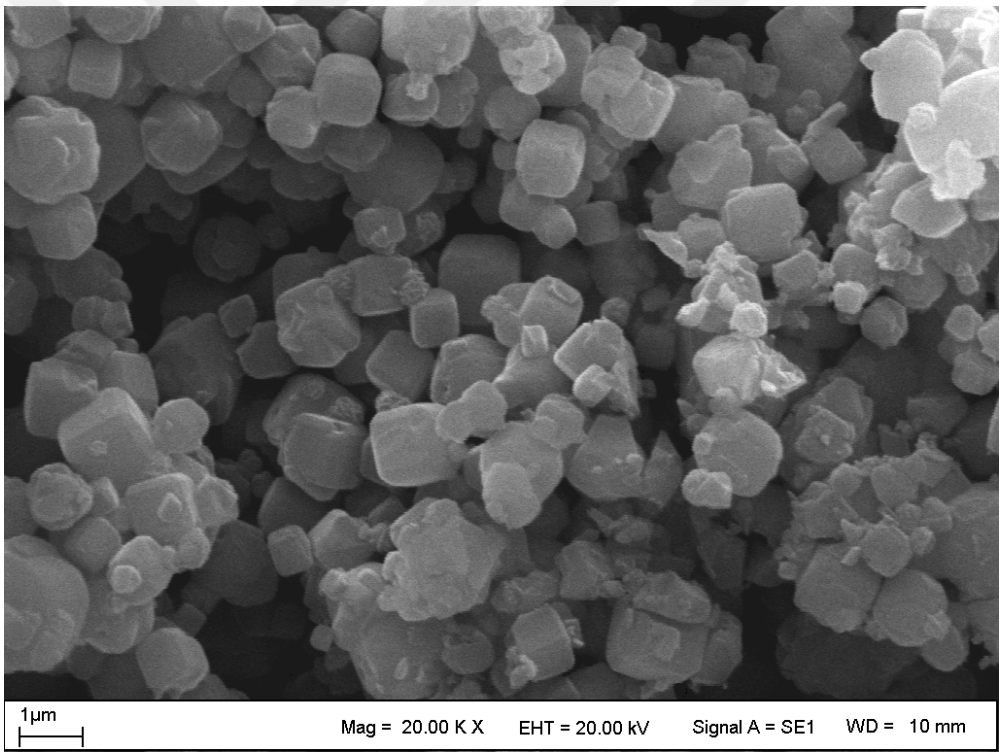
Deney No	Karbon Kaynağı	Biriktirme Ortamı	Sıcaklıklar	Gaz Akış Hızı	Süre
1	Etilen + Toluen	Kobalt asetat	400-700˚C	350 mL/ dak	4 saat
2	"	"	"	400 mL/dak	"
3	"	"	"	600 mL/dak	"
4	0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu + etilen + toluen	"	400-700˚C	350 mL/ dak	"
5	"	"	400-800˚C	"	"
6	"	"	400-900˚C	"	"

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

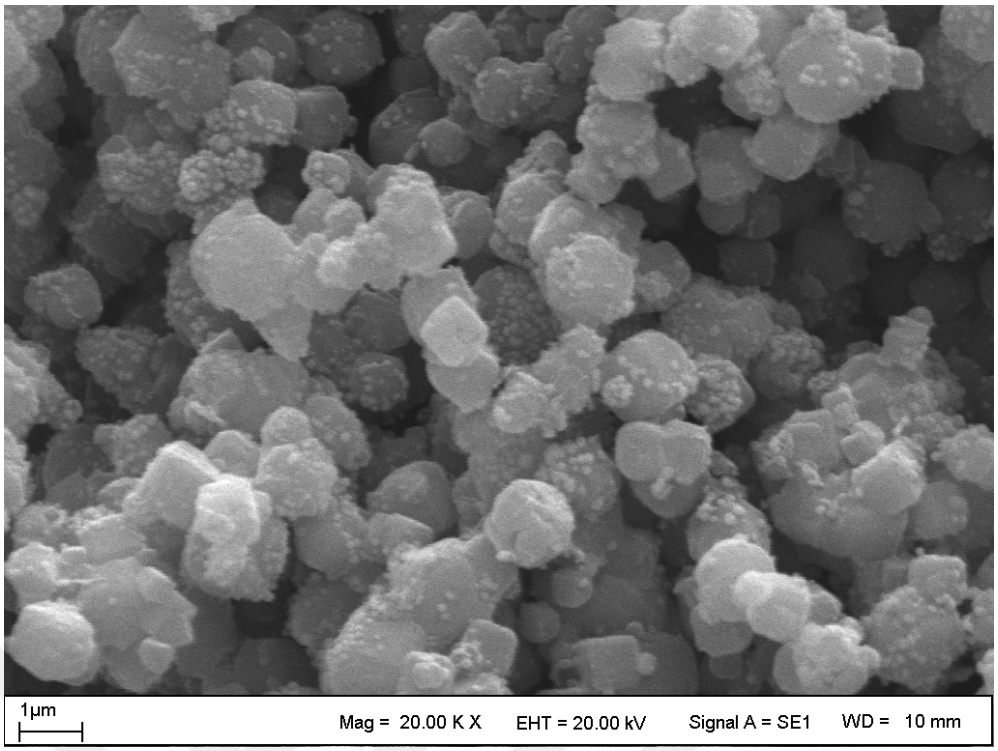
Bu bölümde CVD yöntemiyle elde edilen deneysel bulgular, kullanılan reaktör tipine ve biriktirme ortamlarına göre farklı başlıklarda verilmiştir.

4.1. Kobalt Yüklenmiş Zeolit Katalizör Kullanılan Reaksiyonlar

Bu bölümde elde edilen numunelerin analizleri SEM ile yapılmıştır. SEM analizinin, numunelerin değerlendirilmesinde tek başına yeterli olmamasıyla birlikte ürünlerin KNT ya da fiber mi olduğunun karar verilmesinde çap değerleri önem taşır. Şekil 4.1'de hazırlanan katalizörün Şekil 4.2'de ise bu katalizörün karbon kaynağı olmadan reaksiyon koşullarında yapısında meydana gelen değişimi incelemek için gerçekleştirilen reaksiyon sonucundaki SEM görüntüleri verilmiştir.

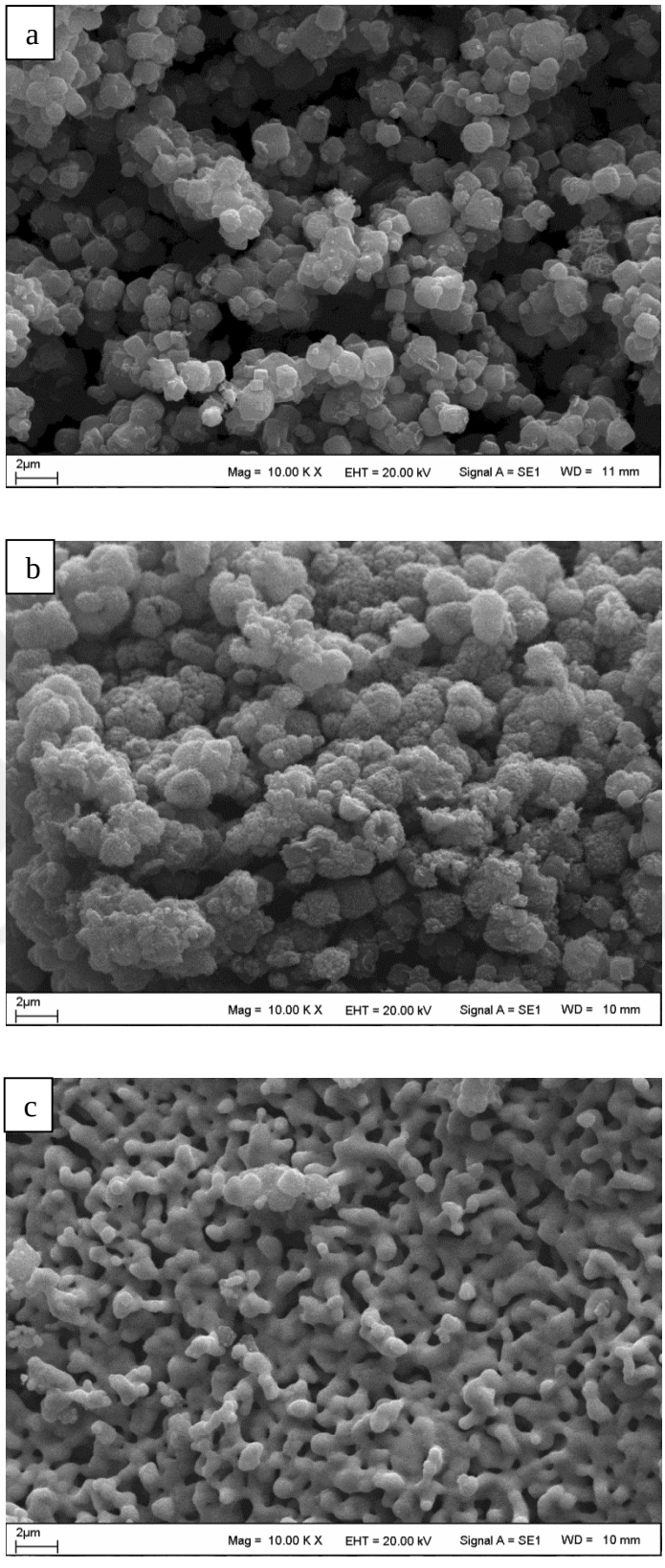


Şekil 4.1. 0.5 g kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizörün SEM görüntüsü



Şekil 4.2. Karbon kaynağı kullanılmadan gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak

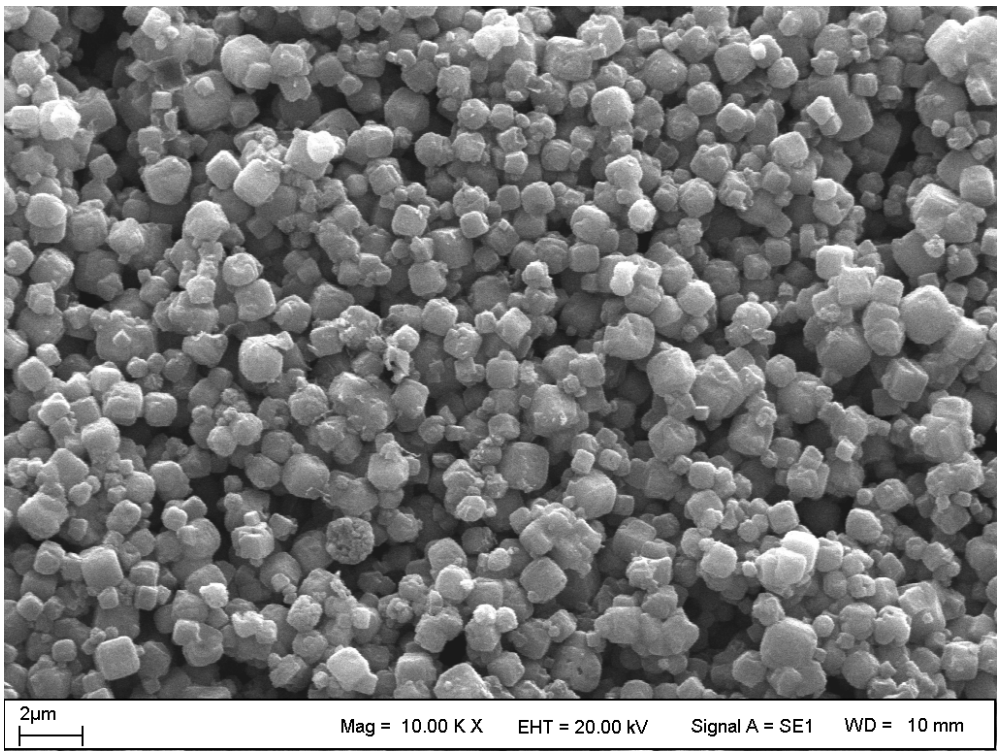
Farklı miktarlarda kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizörün biriktirme ortamı olarak kullanıldığı reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemelerin SEM görüntüleri ise Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. a) 0.1 b) 0.3 c) 0.5 g kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemelerin SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: % 0.5 ferrosen içeren 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu karışımı, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak

İyon değişimi yöntemi ile zeolit ve kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizörün Şekil 4.2'de verilen, karbon kaynağı kullanılmadan aynı reaksiyon koşullarında muamele edildikten sonraki SEM görüntüsü ile karbon kaynağı olarak 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu ve ferrosen karışımının kullanıldığı reaksiyon sonucu oluşan malzemelerin SEM görüntüleri (Şekil 4.3 a, b, c) karşılaştırıldığında katalizör üzerinde en fazla değişimin 0.5 g kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizörün kullanıldığı reaksiyonda meydana geldiği görülmektedir.

Şekil 4.4'de biriktirme ortamı olarak yalnızca zeolitin kullanıldığı reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü verilmiştir.

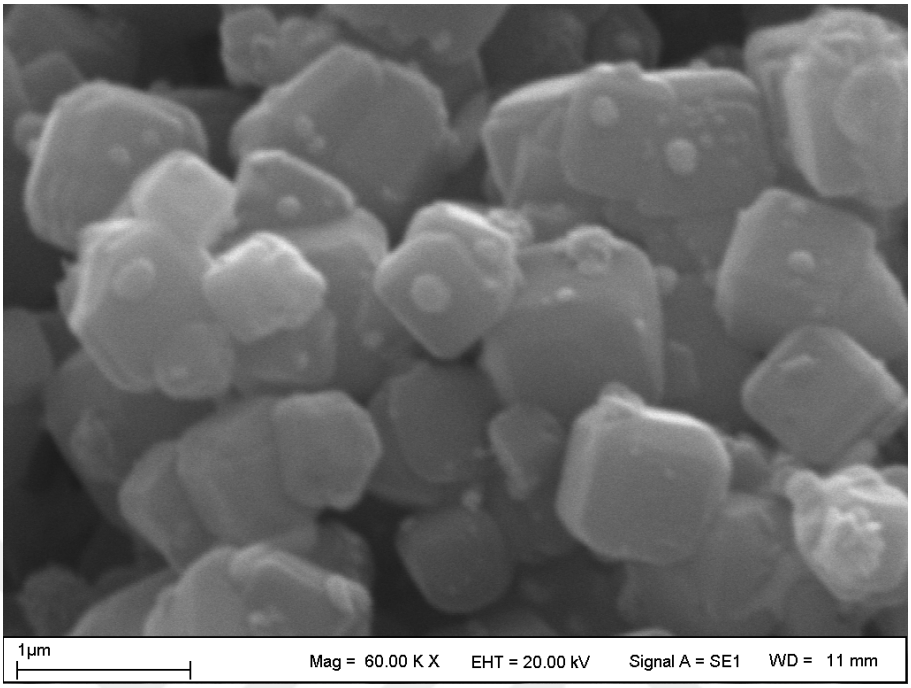


Şekil 4.4. Biriktirme ortamı olarak zeolitin kullanıldığı reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: %0.5 ferrosen içeren 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu karışımı, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak

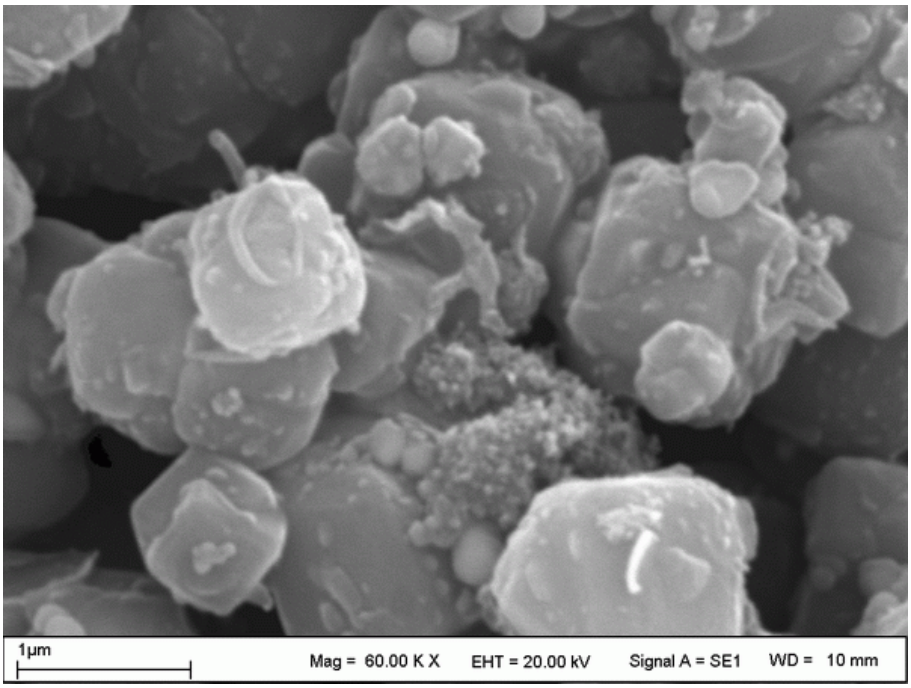
Biriktirme ortamı olarak zeolitin tek başına kullanıldığı durumda Şekil 4.4'den görüldüğü üzere reaksiyon sonucunda malzemenin yapısında herhangi bir oluşum meydana gelmemiştir.

Bu deney setinden sonra biriktirme ortamı olarak 0.5 g kobalt asetat kullanılarak hazırlanan katalizör biriktirme ortamı olarak kullanılmıştır. Şekil 4.5 - 4.8'de karbon

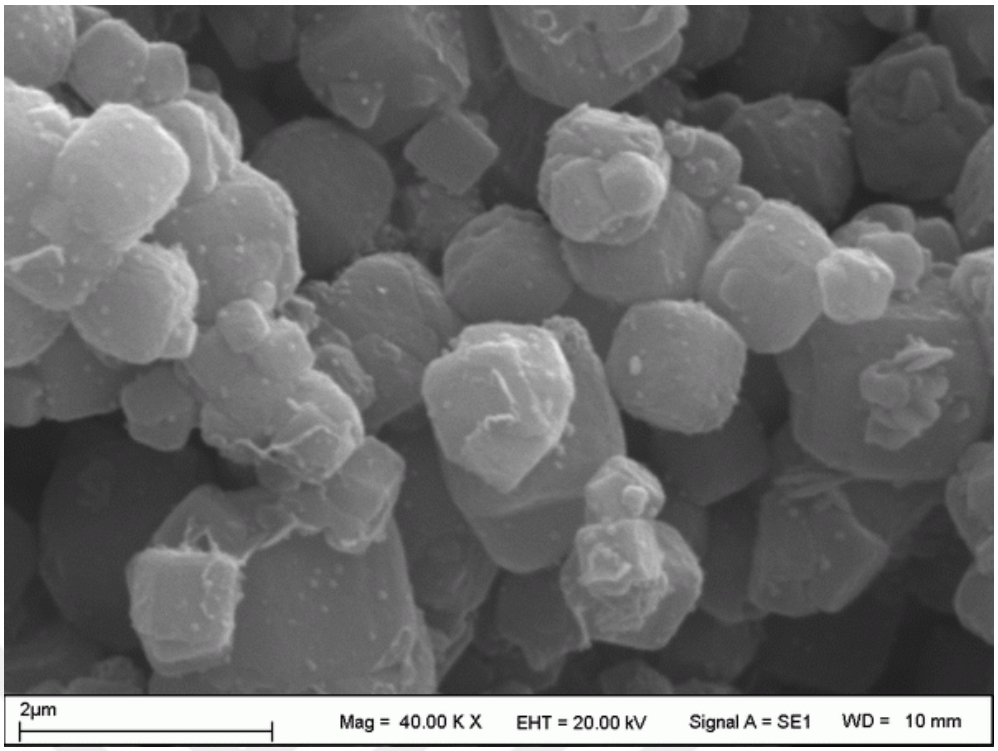
kaynağı olarak farklı malzemelerin kullanıldığı reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemelerin SEM görüntüleri verilmiştir.



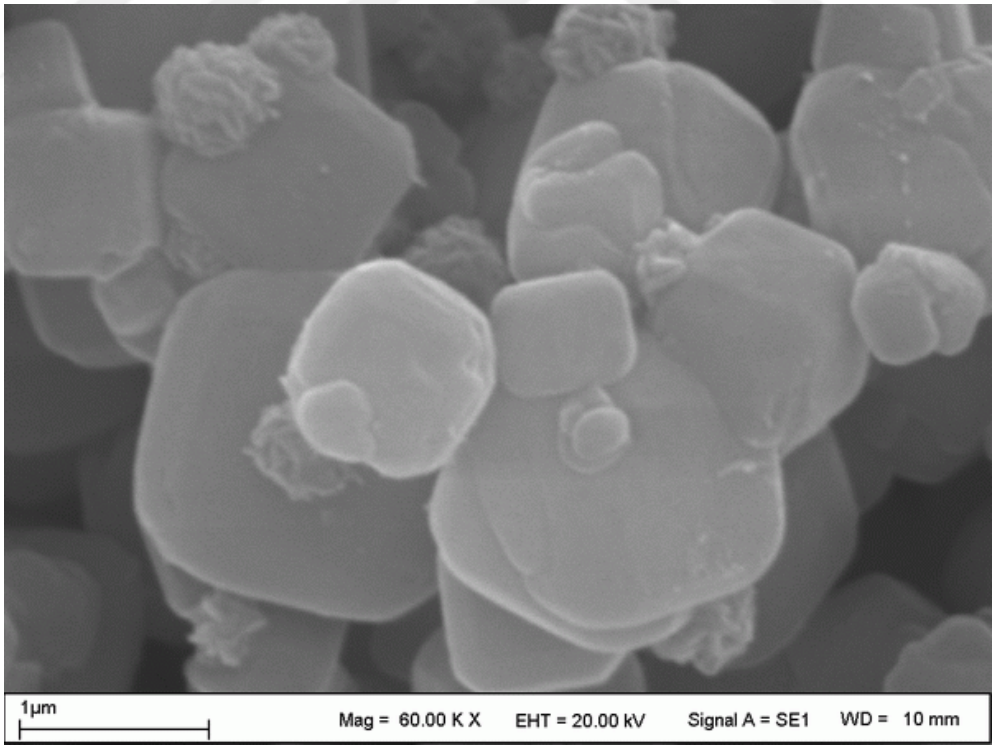
Şekil 4.5. Karbon kaynağı olarak 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak



Şekil 4.6. Karbon kaynağı olarak 0.5 mm elek üstü kayısı çekirdeği kabuğu, ferrosen ve saf su karışımı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı: 400- 750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak



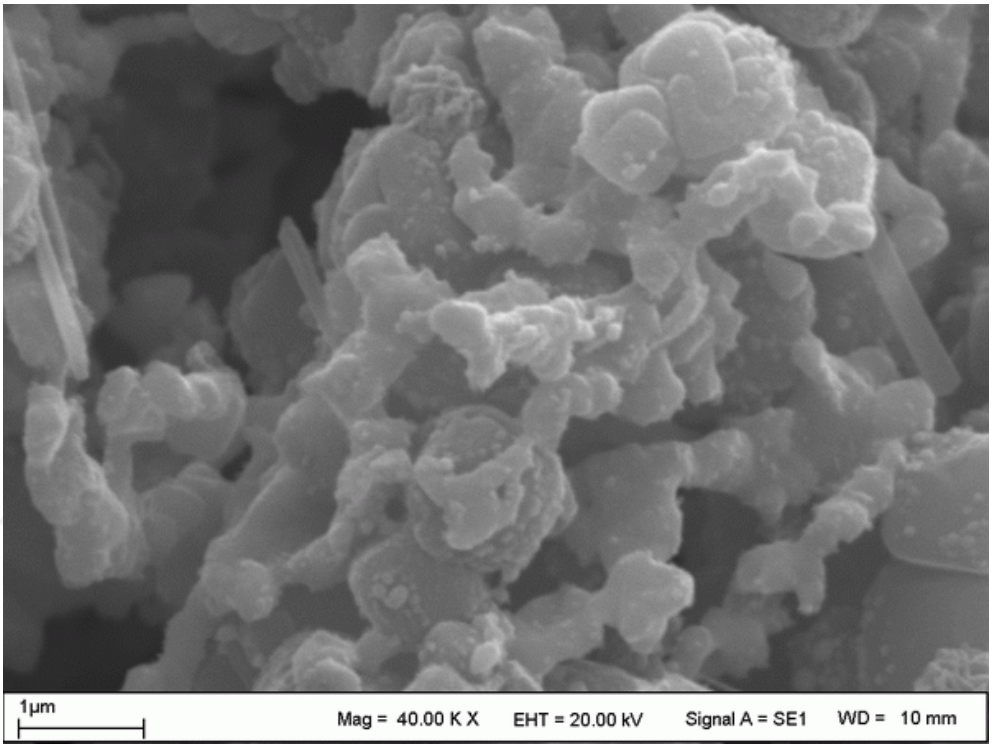
Şekil 4.7. Karbon kaynağı olarak 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %10 ferrosen içeren karışım kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı: 400- 750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak



Şekil 4.8. Karbon kaynağı olarak kayısı posası ve ferrosen içeren karışım kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı: 400- 750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak

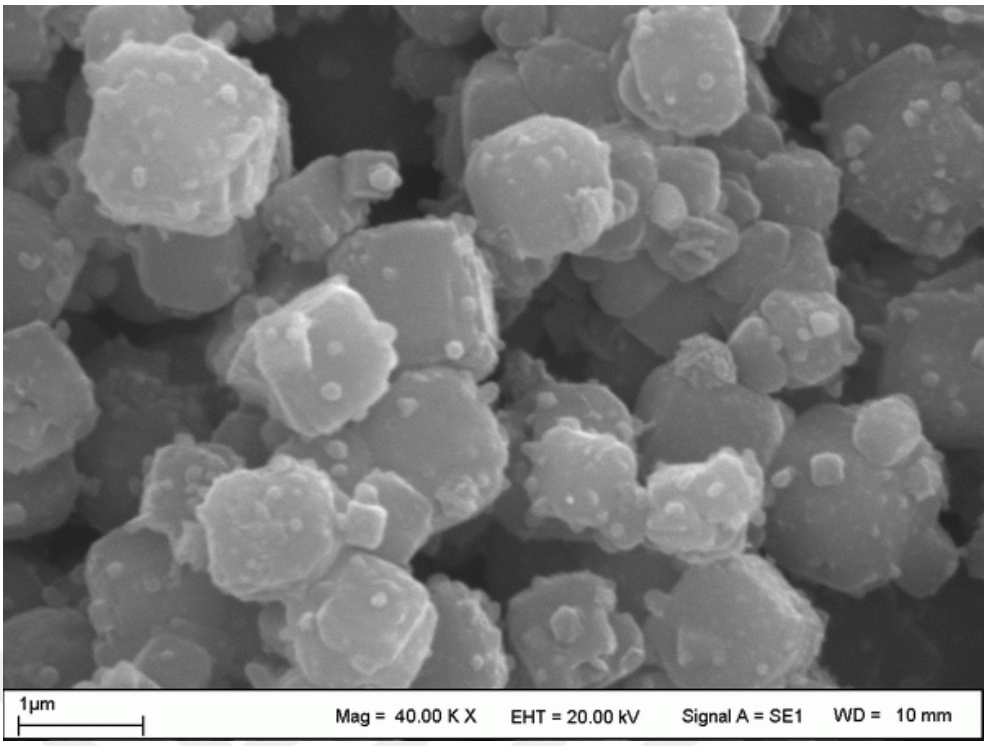
Şekil 4.5 - 4.8'de verilen SEM analiz görüntüleri incelendiğinde katalizör üzerinde farklı oluşumlar görülmekle beraber herhangi bir düzenli yapının oluşmadığı sonucuna ulaşılır.

Reaksiyon koşullarının etkisini incelemek üzere farklı koşullarda CVD reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Gaz akış hızı, sıcaklık ve reaksiyon süresinin etkisini incelemek üzere gerçekleştirilen CVD reaksiyonları sonucu elde edilen malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 4.9-4.11'de verilmiştir.

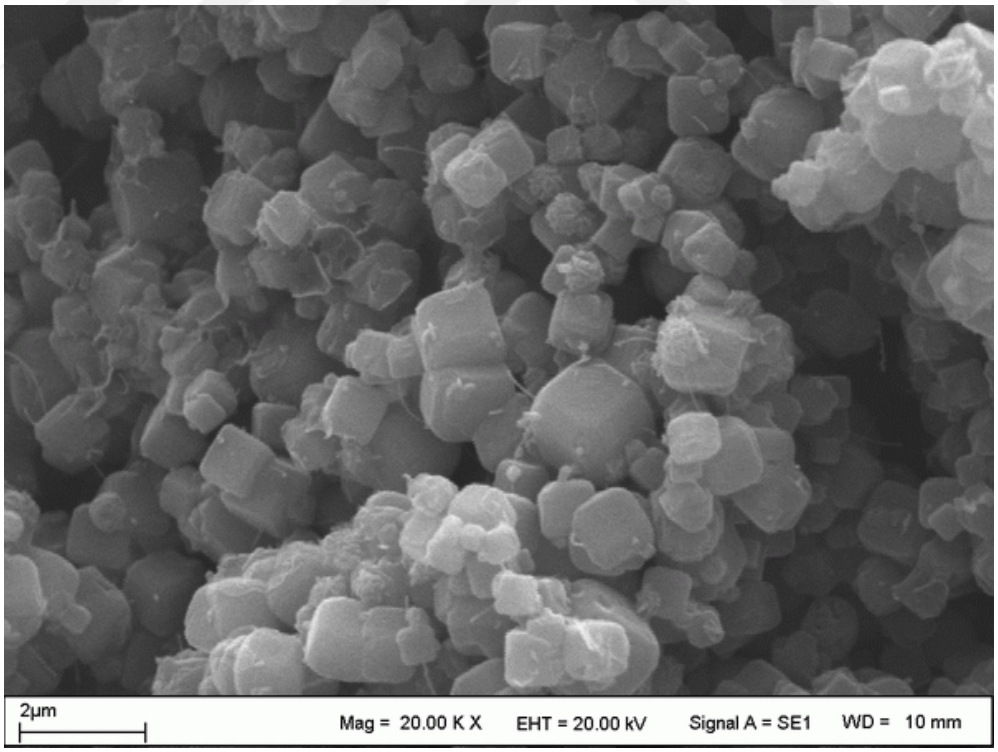


Şekil 4.9. Argon gaz akış hızının 200 mL/dak olduğu reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %5 ferrosen içeren karışım, Reaksiyon sıcaklığı: 400- 750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat

Gaz akış hızının 2 katına çıkarıldığı durumda elde edilen malzemenin SEM görüntüsü Şekil 4.2 ile karşılaştırıldığında katalizör üzerinde farklı yapıların oluştuğu görülmektedir. Ancak bu yapılar da nanotüp olarak tanımlanamaz.

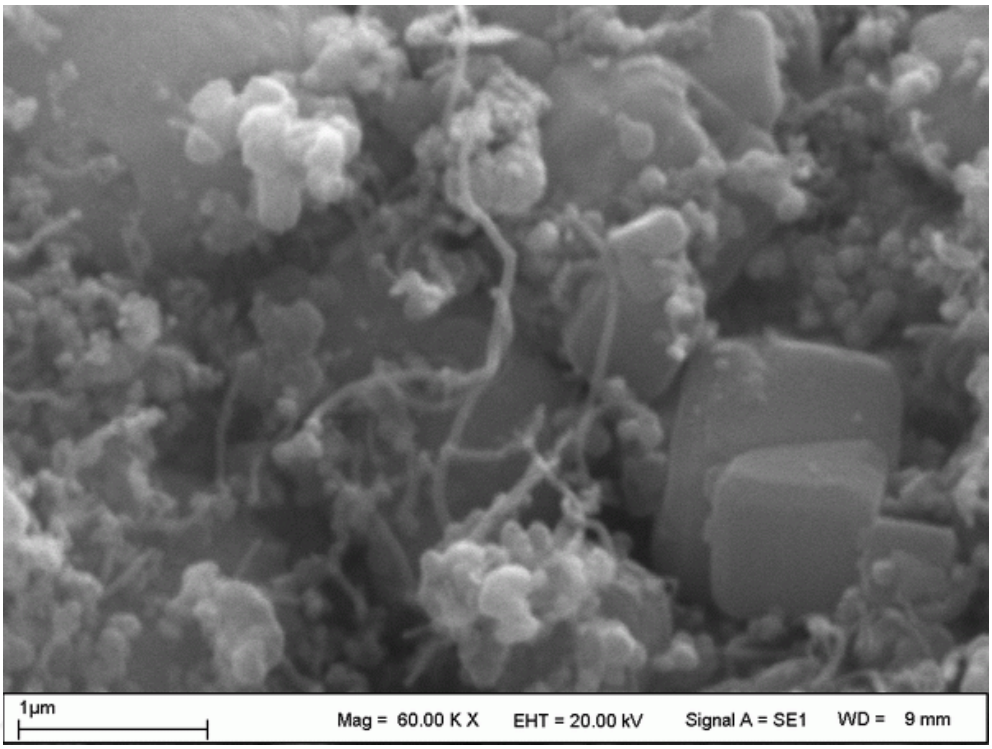


Şekil 4.10. Reaksiyon sıcaklığının 400-950˚C olduğu reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %5 ferrosen içeren karışım, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak, Reaksiyon süresi: 1 saat



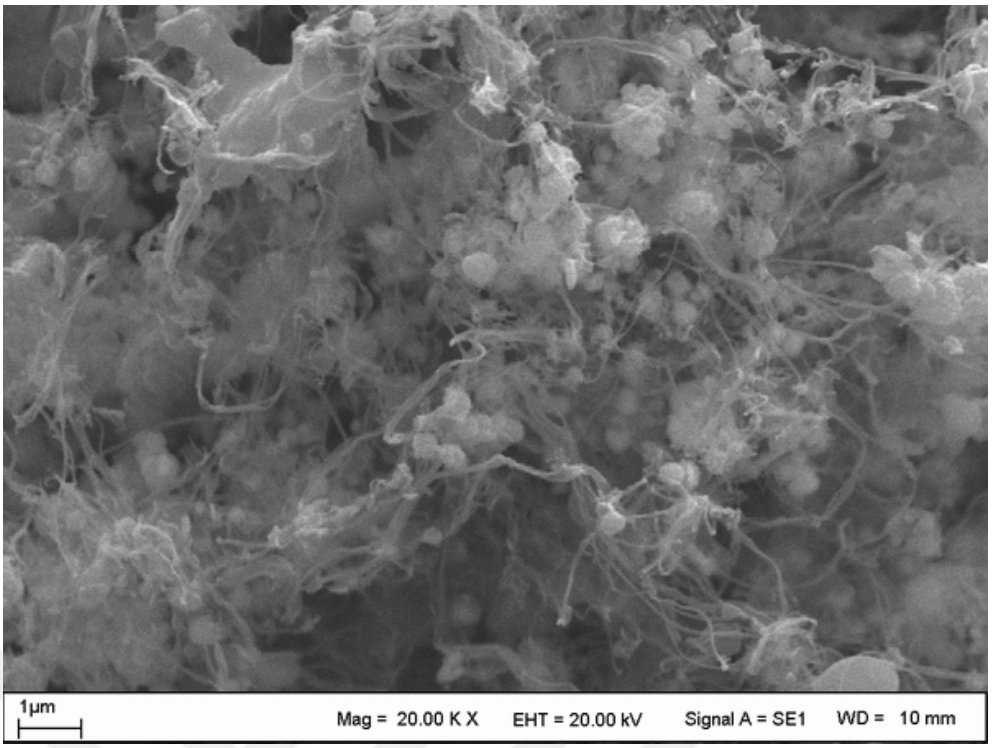
Şekil 4.11. Reaksiyon süresinin 10 saat olduğu reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %5 ferrosen içeren karışım Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak

Reaksiyon sıcaklığının ve süresinin arttırılması sonucu da herhangi bir nanotüp yapısı elde edilememiştir. Bu yüzden CVD reaksiyonunu geliştirmek için toluen kullanımına karar verilmiştir. Toluen destekli CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %5 ferrosen içeren karışım, Biriktirme ortamı: Co yüklü zeolit katalizör, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 500 mL/ dak

Reaksiyon ortamına toluen eklendiğinde katalizör üzerinde Şekil 4.12'de görüldüğü üzere nanotüp oluşumları meydana gelmiştir. Ancak CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemelerden zeolitin uzaklaştırılması karmaşık işlemler gerektirmektedir. Bu nedenle biriktirme ortamı olarak kobalt asetatın doğrudan kullanıldığı bir reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü ise Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Biriktirme ortamı olarak kobalt asetatın doğrudan kullanıldığı reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve %5 ferrosen içeren karışım, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak

Şekil 4.13'de nanotüp yapılarının yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Bu nedenle daha sonra gerçekleştirilen deneylerde toluen ve biriktirme ortamı olarak kobalt asetat kullanılmıştır. Şekil 4.13'e benzeyen SEM görüntüleri literatürde [56] numaralı kaynakta olduğu gibi karbon nanotüp olarak adlandırılmıştır.

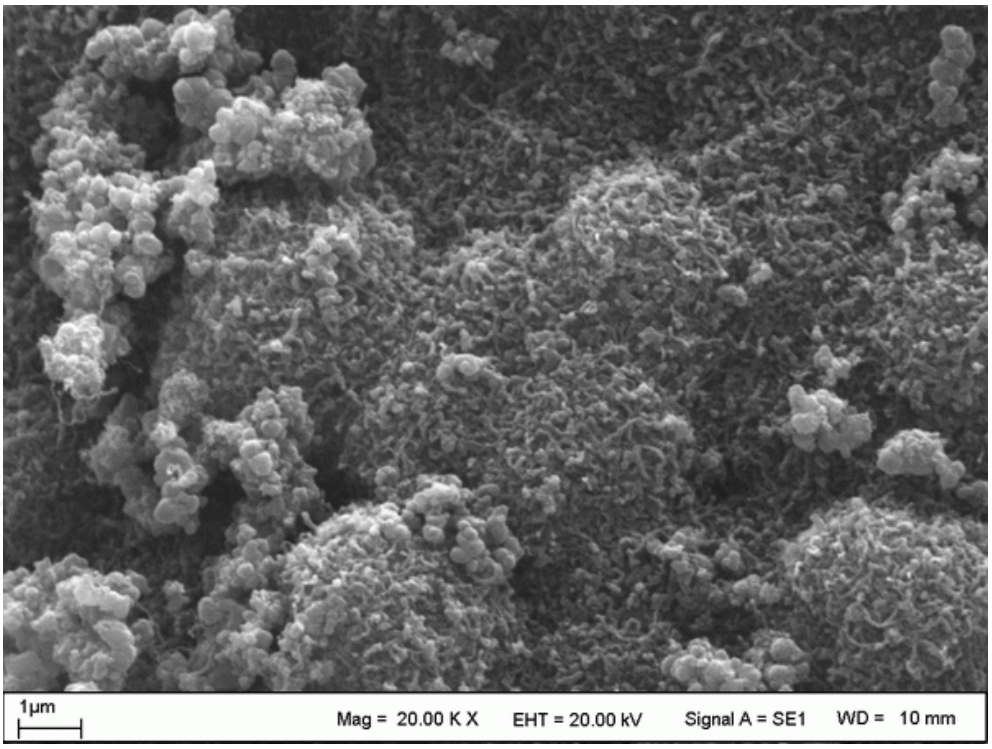
Kobalt yüklenmiş zeolit katalizörün biriktirme ortamı olarak kullanıldığı CVD reaksiyonlarında karbon kaynağı olan kayısı çekirdeği kabuğu ile beraber ferrosen kullanılmıştır. Ferrosen kayısı çekirdeği kabuğu ile birlikte piroliz olurken meydana gelen demir nano partikülleri karbon nanotüp oluşumunun başlangıcı olan karbonun çekirdeklenme sürecinde etkindir.

4.2. Toluen Destekli Reaksiyonlar

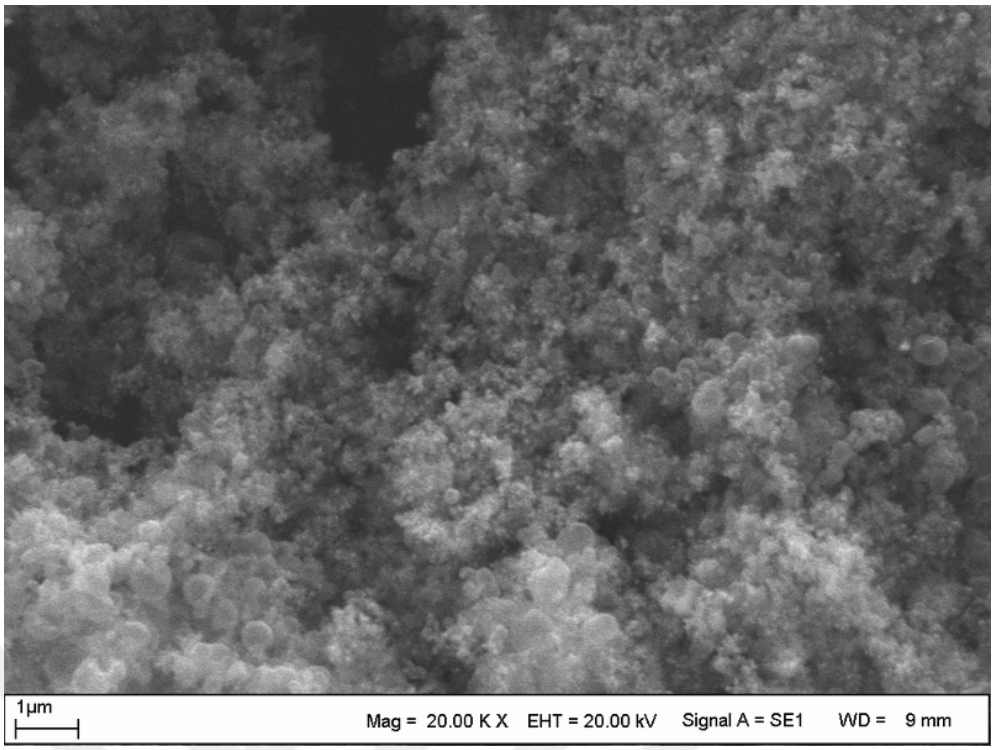
Bu bölümde gerçekleştirilen reaksiyonlar 4 farklı reaksiyon ortamında gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. İç Çapı 5 cm Olan Reaktörde Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

Toluen kullanılarak farklı koşullarda gerçekleştirilen CVD reaksiyonları sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü Şekil 4.14 ve 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Karbon kaynağı olarak sadece toluenin kullanıldığı CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı:750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak

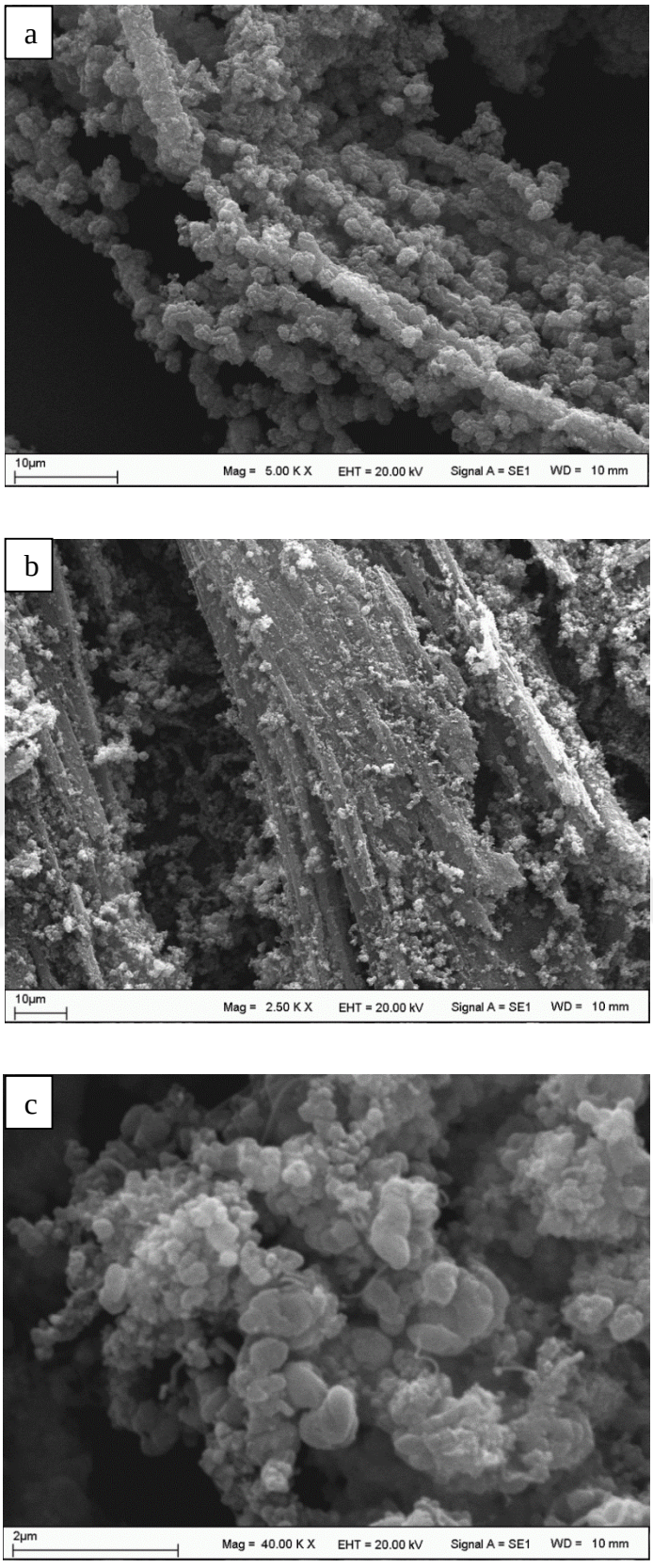


Şekil 4.15. Karbon kaynağı olarak sadece toluenin kullanıldığı CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı:400-750˚C, Reaksiyon süresi: 3 saat, Argon gazı akış hızı: 500 mL/ dak

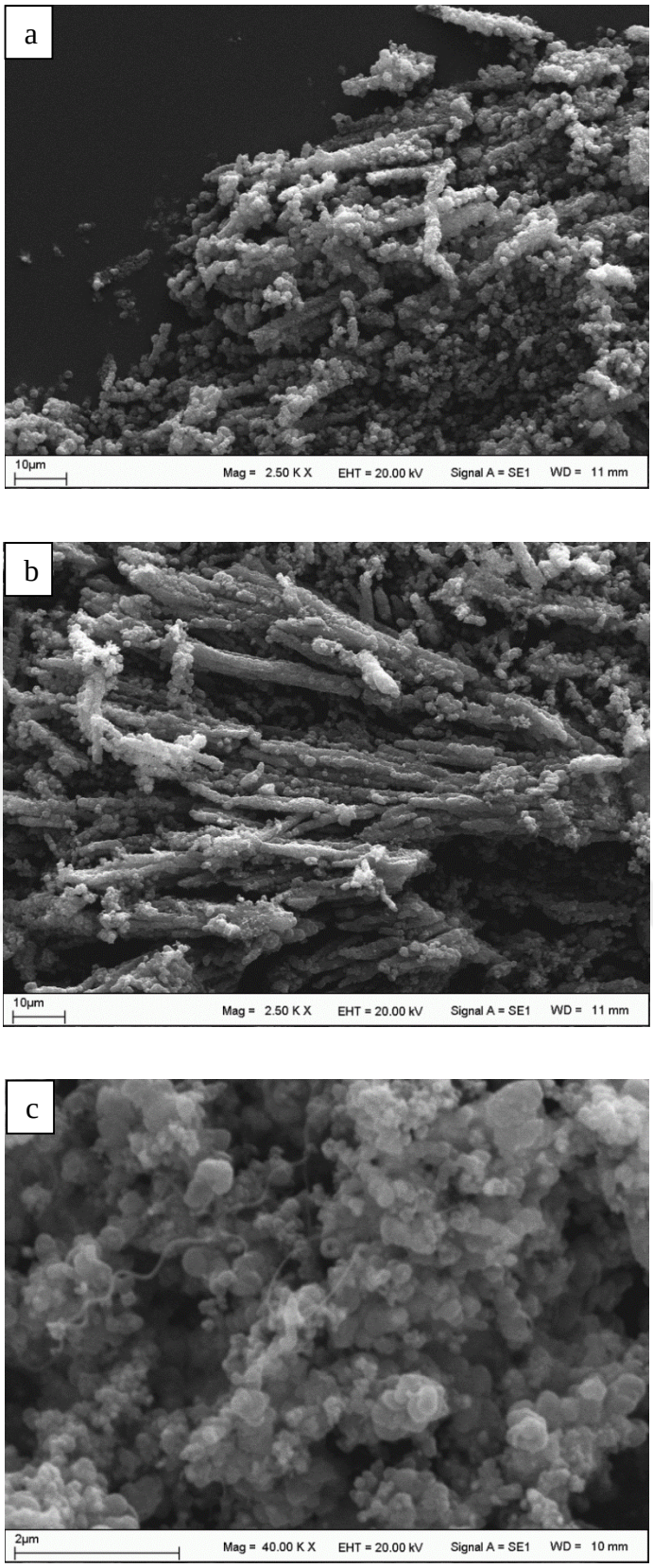
Karbon kaynağı olarak sadece tolueninin kullanıldığı reaksiyonlardan 100 mL/dak gaz akış hızında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsünde (Şekil 4.14) daha düzenli yapılar görülmektedir.

Karbon kaynağı olarak 0.5 mm elekaltı partikül büyüklüğünde kayısı çekirdeği kabuğu ve toluenin kullanıldığı 100 mL/dak akış hızında argon gazı kullanılarak 1, 2 ve 3 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilen toluen destekli CVD reaksiyonları sonucu elde edilen malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 4.16 a, b ve c'de sırasıyla verilmiştir. Reaksiyon ortamında kayısı çekirdeği kabuğu kullanıldığı durumda düzenli yapıların oluştuğu Şekil 4.16'da görülmektedir. Bu düzenli yapı oluşumu özellikle 1 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda (Şekil 4.16a) görülmektedir. Şekil 4.16a'dakine benzeyen SEM görüntüleri literatürde [64] numaralı kaynakta olduğu gibi karbon ağaç olarak adlandırılmıştır.

500 mL/dak akış hızında argon gazı kullanılarak 1, 2 ve 3 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilen toluen destekli CVD reaksiyonları sonucu elde edilen malzemelerin SEM görüntüleri ise Şekil 4.17 a, b ve c'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 4.16. 100 mL/ dak argon gazı akış hızında toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: a)1 saat, b) 2 saat c) 3 saat



Şekil 4.17. 500 mL/ dak argon gazı akış hızında toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: a)1 saat, b) 2 saat c) 3 saat

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi 500 mL/dak gaz akış hızında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen malzemelerin SEM analizlerinden de Şekil 4.16'da verilen malzemelerin yapısına benzer yapıda malzemeler elde edilmiştir. Şekil 4.17a'ya benzeyen SEM görüntüleri literatürde [53] numaralı kaynakta olduğu gibi dallanmış karbon ağaç olarak adlandırılmıştır.

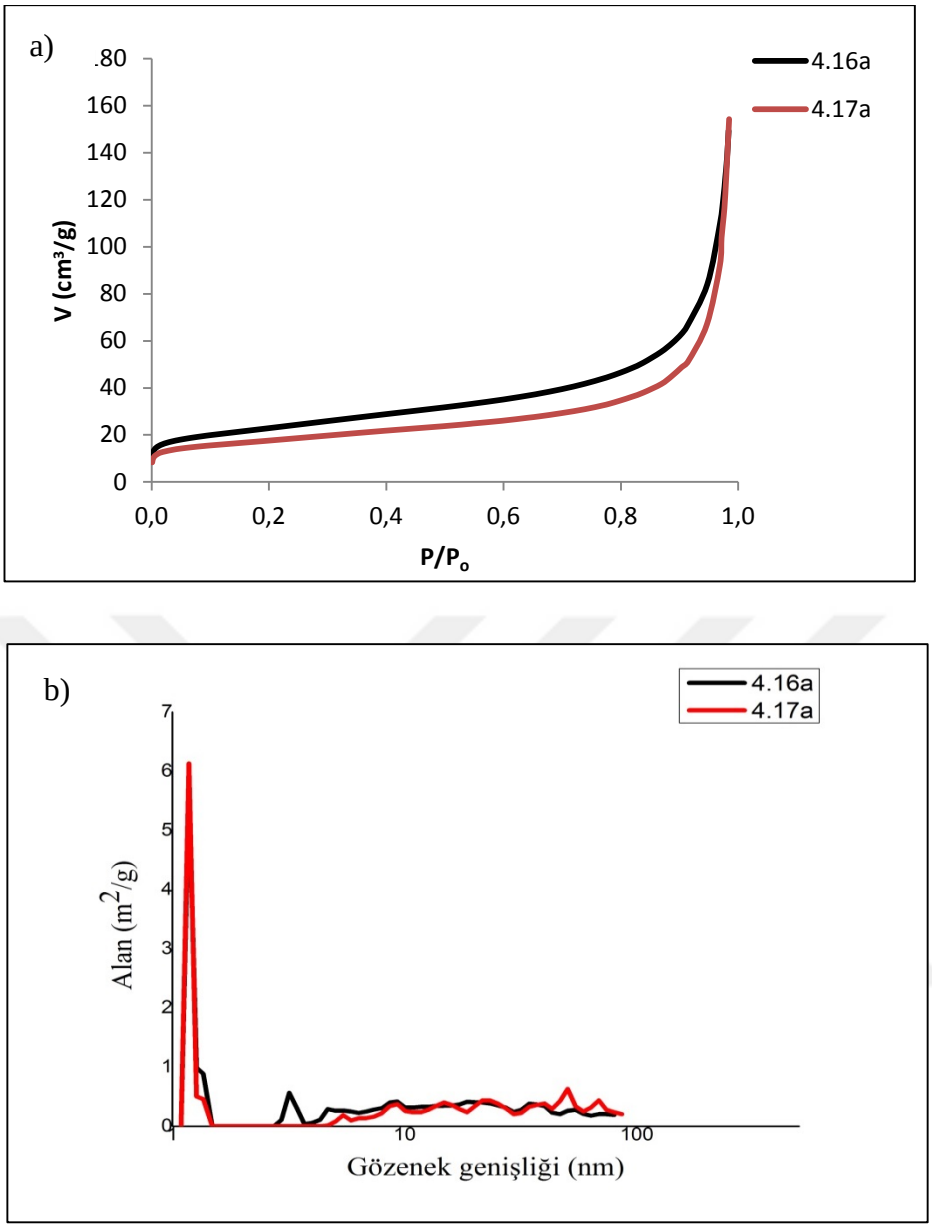
Şekil 4.16a ve 4.17a'da SEM görüntüleri verilmiş olan karbonlu malzemelerin yüzey alanları ve gözenek yapıları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Şekil 4.16a ve 4.17a'de elde edilen karbonlu malzemelerin karakterizasyonu: Yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek hacmi (V_p), ortalama gözenek genişliği (d_p)

Örnek	**S_{BET} (m^2/g)**	**S_{micro} (m^2/g)**	**S_{meso} (m^2/g)**	**V_{total} (cm^3/g)**	**V_{micro} (cm^3/g)**	**d_p (nm)**
4.16a	79.8870	13.2826	66.6045	0.199909	0.006314	10.0096
4.17a	60.5618	15.0361	45.5257	0.174952	0.007310	11.5553

S_{BET}, BET yüzey alanı; S_{micro}, mikrogözenek yüzey alanı; S_{meso}, mezogözenek yüzey alanı; V_{total}, toplam gözenek hacmi; V_{micro}, mikrogözenek hacmi; V_{meso}, mezogözenek hacmi; d_p, ortalama gözenek çapı

100 ve 500 mL/dak argon gaz akış hızında elde edilen karbonlu malzemelerin adsorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılımları sırasıyla Şekil 4.18a ve b'de verilmiştir.

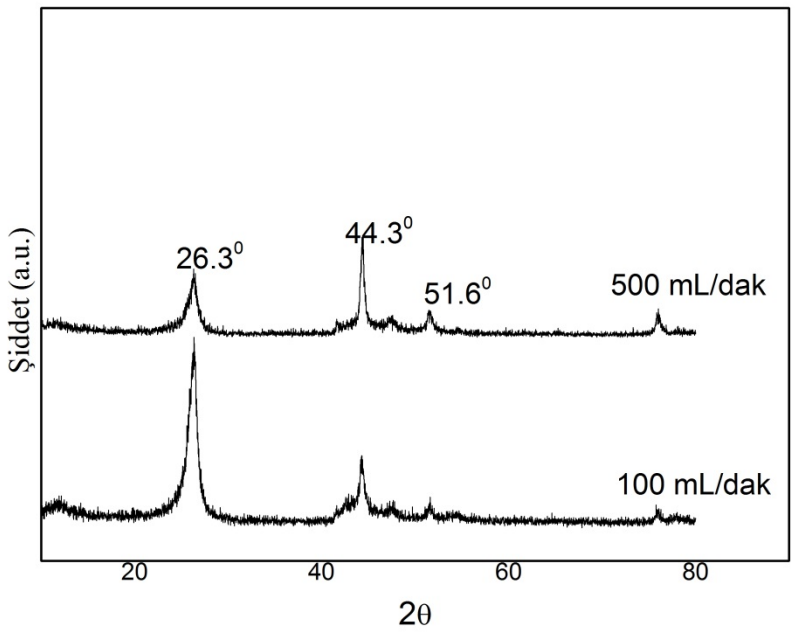


Şekil 4.18. Şekil 4.16a ve 4.17a'de elde edilen karbonlu malzemelerin a) adsorpsiyon izotermleri, b) gözenek boyut dağılımları

5 cm iç çapa sahip borusal tüp reaktör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlardan 100 ve 500 mL/dak akış hızlarında 1 saatte gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları incelendiğinde ise; 100 mL/dak akış hızında 79.89 m^2/g; 500 mL/dak akış hızında ise 60.56 m^2/g BET yüzey alanına sahip karbon nano tüpler elde edilmiş ve elde edilen yapıların gözenek boyut dağılımından (Şekil 4.18b) ürünlerin 1-2 nm aralığında homojen yapıda gözenekliğe sahip oldukları tespit edilmiştir. Şekil 4.18a'da verilen adsorpsiyon izotermleri literatürde [77] numaralı kaynakta verilen izotermlere benzer izotermlerdir. Bu

izotermler 2-50 nm aralığında gözenek genişliğine sahip mezo gözenekli yapılardan elde edilen izotermlere uygundur. Çizelge 4.1'de verilen ortalama gözenek genişlikleri de bu gözenek aralığındadır.

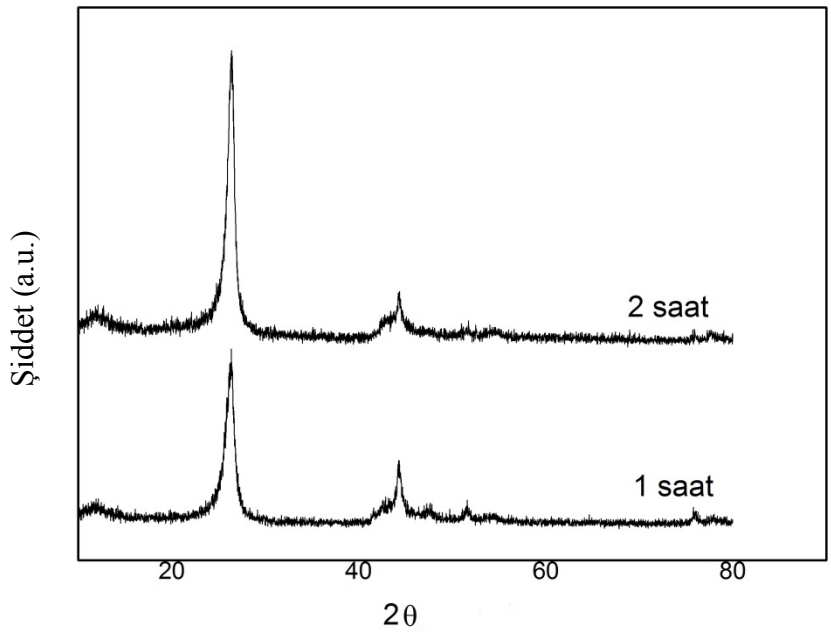
Şekil 4.19'da 100 ve 500 mL/dak gaz akış hızlarında elde edilen malzemelere ait XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 4.19. 100 mL/dak ve 500 mL/dak argon gazı akış hızında toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemelerin XRD analizleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Biriktirme ortamı: Kobalt asetat; Sıcaklık 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 1 saat

Şekil 4.19'daki X-ışınları kırınım desenlerine göre kristal yapıda karbon nano malzeme elde edilmiştir. Elde edilen pikler kristallenmiş grafitin refleksiyonlarına aittir [78].

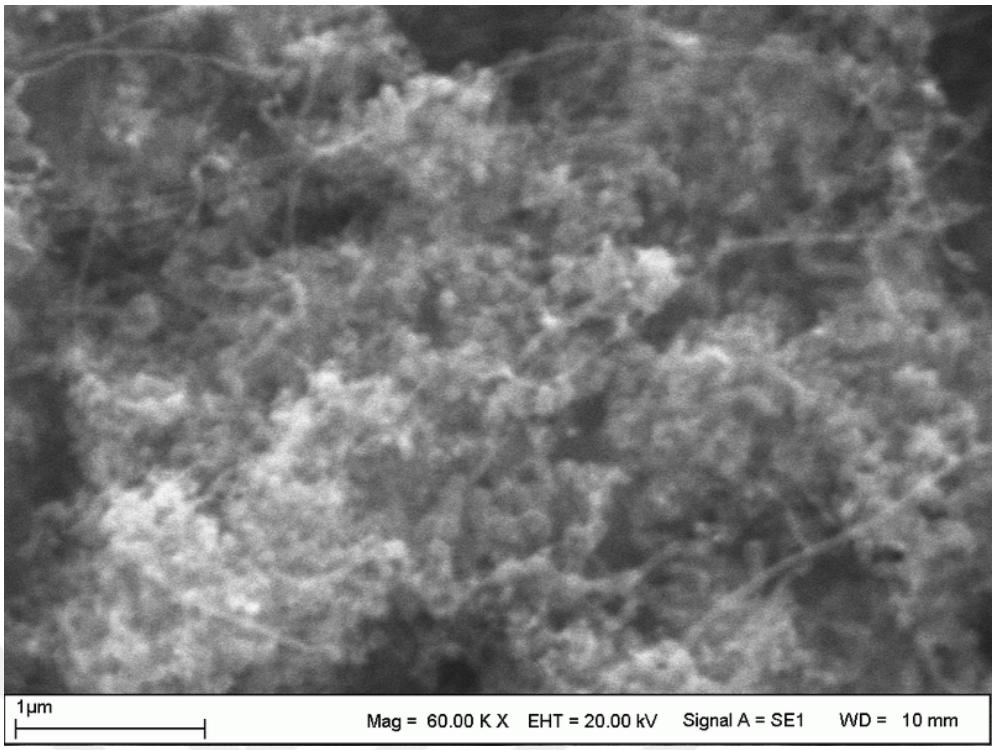
Şekil 4.20'de 100 mL/dak argon gazı akış hızında 1 ve 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen malzemelere ait XRD grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.20. 1 saat ve 2 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilen toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemelerin XRD analizleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Biriktirme ortamı: Kobalt asetat; Sıcaklık 400-750˚C; Argon gaz akış hızı:100 mL/dak

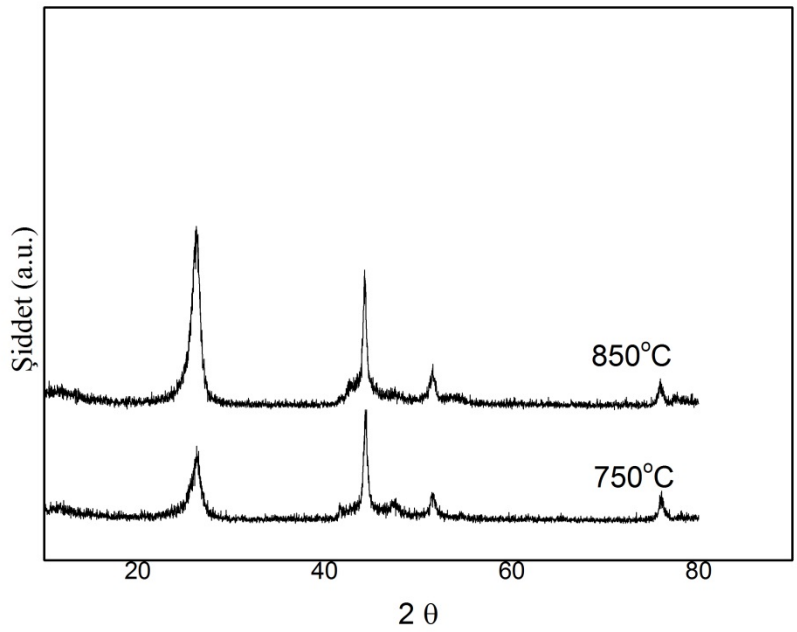
Elde edilen X-ışınları kırınım desenlerinde görülen piklerin keskinlikleri ve yükseklikleri elde edilen yapıların kristal yapıda olduğunu göstermektedirler. Piklerin konumları ise elde edilen yapıların grafit yapısında olduğunu kanıtlamaktadır. Kırınım desenlerinde yaklaşık 26.3˚, 44.3˚ ve 51.6˚'de üç önemli pik gözükmektedir. Bu pikler grafitin refleksiyonlarına aittirler. Buna göre 100 mL/dak akış hızında ve 2 saatlik reaksiyon sonucu daha iyi kristal yapıya sahip karbon nano tüp elde edilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının elde edilen malzemenin yapısı üzerine etkisini incelemek üzere 850°C'de, 500 mL/dak akış hızındaki argon gazının ısıtılan toluenden geçirilerek ortama verildiği 1 saat süresinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen malzemenin SEM analiz görüntüsü, Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekil 4.22'de ise iki farklı reaksiyon sıcaklığında elde edilen malzemenin XRD grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.21. Reaksiyon sıcaklığının 400-850˚C olduğu toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Argon gazı akış hızı: 500 mL/ dak, Reaksiyon süresi: 1 saat

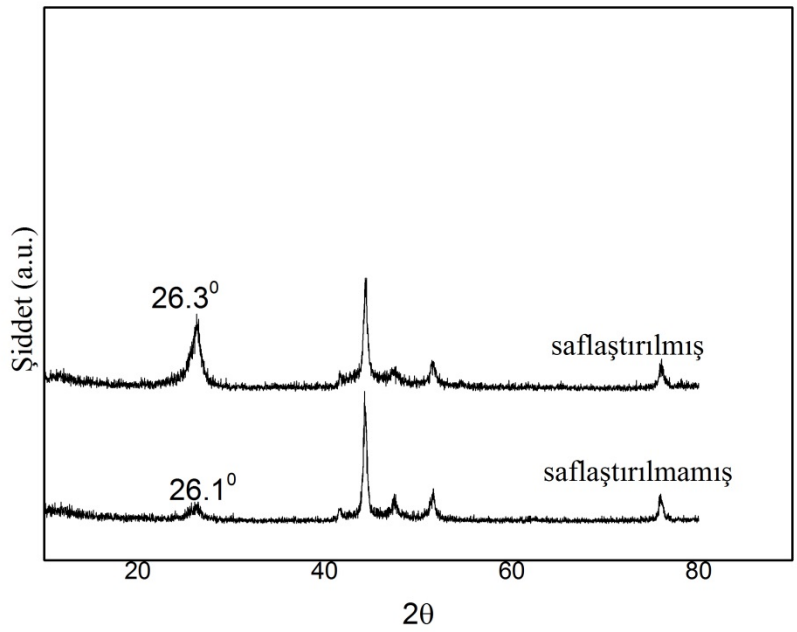
Şekil 4.21 de görüldüğü üzere 5 cm iç çapa sahip borusal tüp reaktörde elde edilen en yoğun nanotüp oluşumu ise 850˚C'de 500 mL/dak akış hızında ve 1 saatlik reaksiyon sonucu elde edilmiştir.



Şekil 4.22. 400-750ºC ve 400-850ºC reaksiyon sıcaklıklarında toluen destekli reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemenin XRD analizleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Biriktirme ortamı: Kobalt asetat; Argon gaz akış hızı:500 mL/dak, Reaksiyon süresi 1 saat.

Şekil 4.22'deki piklerin şiddetinden 850°C'de elde edilen malzemenin kristal yapısının 750°C'de elde edilen malzemenin kristal yapısından daha iyi olduğu XRD analizi ile doğrulanmaktadır.

Reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin nitrik asit ile oda sıcaklığında saflaştırılmasıyla yapıda meydana gelen değişikliği incelemek amacıyla 750ºC sıcaklığında, 500 mL/dak argon gazı akış hızında ve 1 saatlik reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin doğrudan ve saflaştırıldıktan sonra XRD analizleri yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.23'de verilmiştir.

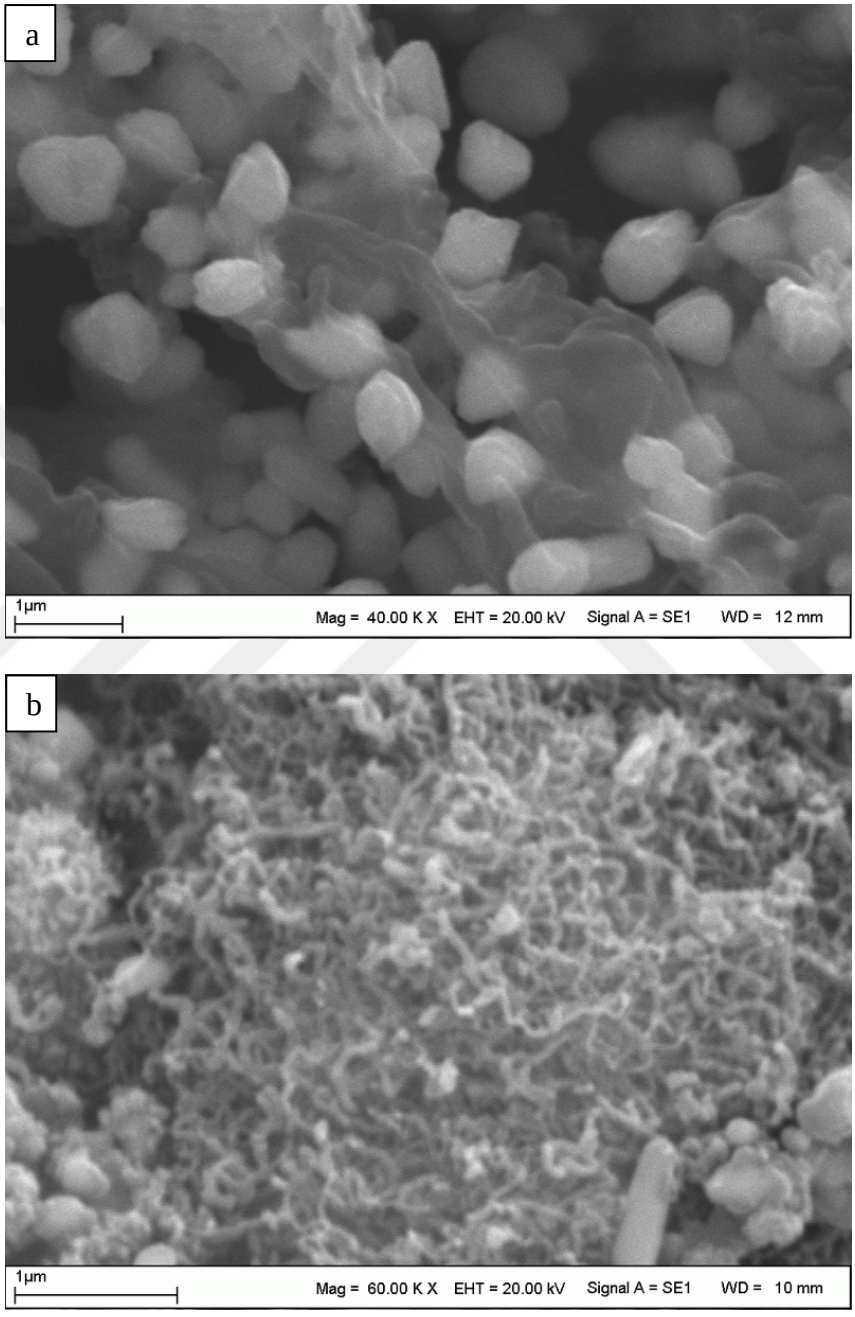


Şekil 4.23. Toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin saflaştırılma işleminden önce ve sonraki XRD analizleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Biriktirme ortamı: Kobalt asetat; Argon gaz akış hızı:500 mL/dak, Reaksiyon süresi 1 saat, Sıcaklık 400-750ºC

Saflaştırma işlemi uygulandığı durumda yapının kristal yapısının iyileştiği Şekil 4.23'deki pik yükseklikleri karşılaştırıldığında görülmektedir.

4.2.2. Gooch Krozesi ile Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

Farklı bir biriktirme ortamı olarak gooch krozesi kullanılmıştır. Kobalt asetat yüklenmiş gooch krozesi reaktörün yüksek sıcaklık bölgesine yerleştirilerek 2 ve 7 saatlik sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonların sonucu elde edilen malzemelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.24 a ve b'de verilmiştir.



Şekil 4.24. Biriktirme ortamı olarak kobalt asetat yüklenmiş Gooch krozesinin kullanıldığı toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak, Reaksiyon süresi: a) 2 saat b) 7 saat

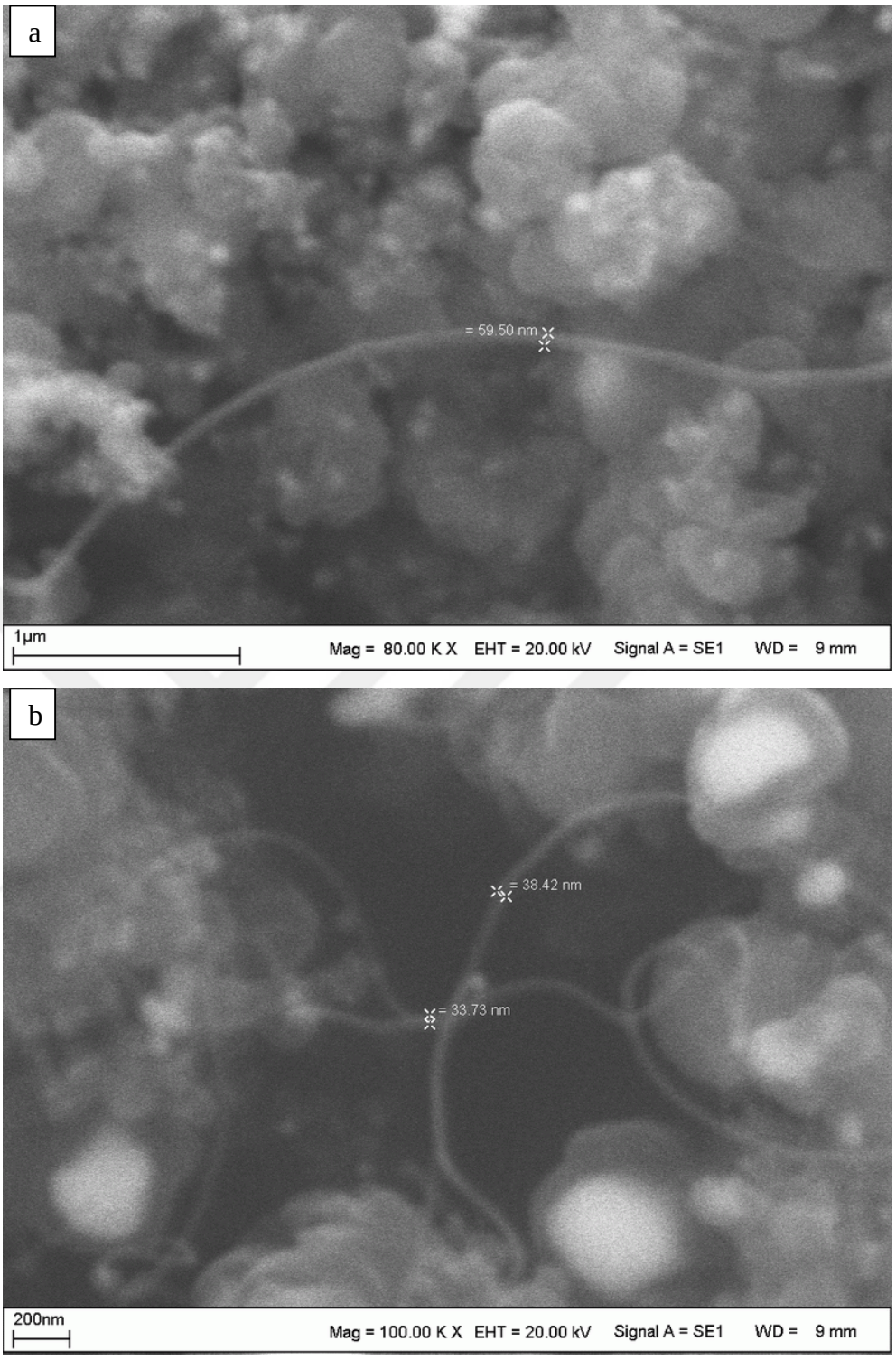
Gooch krozesi kullanılarak gerçekleştirilen iki reaksiyondan 7 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen ürünün SEM analizlarinde nanotüp oluşumları görülmesine rağmen elde edilen ürünün krozeden uzaklaştırılıp krozenin tekrar kullanıma hazırlanması işlemlerinin gerekliliği sebebiyle bu bölümde daha fazla çalışma yapılmamıştır.

4.2.3. İç çapı 2.5 cm Olan Reaktörde Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

Bu reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemenin SEM analizleri yapılmıştır.

4.2.3.1. Gaz akış hızı etkisi

İç çapı 2.5 cm olan reaktörde gaz akış hızının elde edilen malzemeye etkisini incelemek amacıyla 100 ve 500 mL/dak argon akış hızlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan argon gaz akış hızı istenilen değere ayarlandıktan sonra ısıtılan toluenden geçirilerek reaksiyon ortamına verilmiştir. Şekil 4.25'de 500 ve 100 mL/dak akış hızlarında elde edilen malzemenin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.25. Argon gaz akış hızının a)500 mL/dak, b) 100 mL/dak olduğu durumda toluen destekli reaksiyon sonucu elde edilen KNTlerin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı: 400-750˚C, Reaksiyon süresi: 7 saat

500 mL/dak akış hızındaki reaksiyon sonucu elde edilen ürünün SEM analizinden (Şekil 4.25a) 59.50 nm çapında karbon nano tüp elde edilirken; 100 mL/dak akış

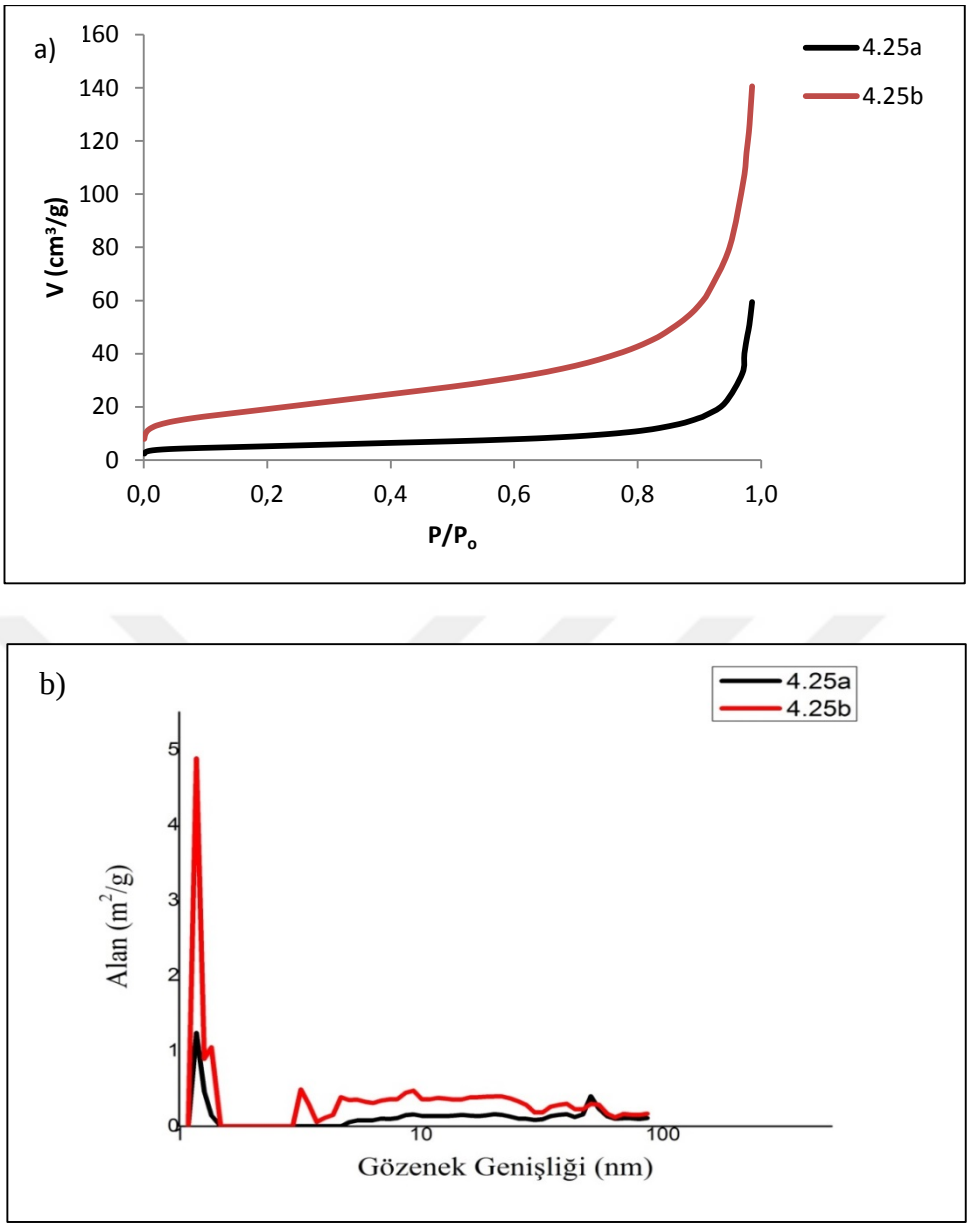
hızındaki reaksiyon sonucu (Şekil 4.25b) 38.42 nm, yani daha dar çapta karbon nano tüp elde edilmiştir.

Şekil 4.25a ve 4.25b'de SEM görüntüleri verilmiş olan karbonlu malzemelerin yüzey alanları ve gözenek yapıları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Şekil 4.25a ve 4.25b'de elde edilen karbonlu malzemelerin karakterizasyonu: Yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek hacmi (V_p), ortalama gözenek genişliği (d_p)

Örnek	**S_{BET} (m^2/g)**	**S_{micro} (m^2/g)**	**S_{meso} (m^2/g)**	**V_{total} (cm^3/g)**	**V_{micro} (cm^3/g)**	**d_p (nm)**
4.25a	17.7394	4.4699	13.2694	0.072694	0.002175	16.3915
4.25b	68.0547	6.5940	61.4607	0.190791	0.002734	11.2140

100 ve 500 mL/dak argon gaz akış hızında elde edilen karbonlu malzemelerin adsorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılımları sırasıyla Şekil 4.26a ve b'de verilmiştir.

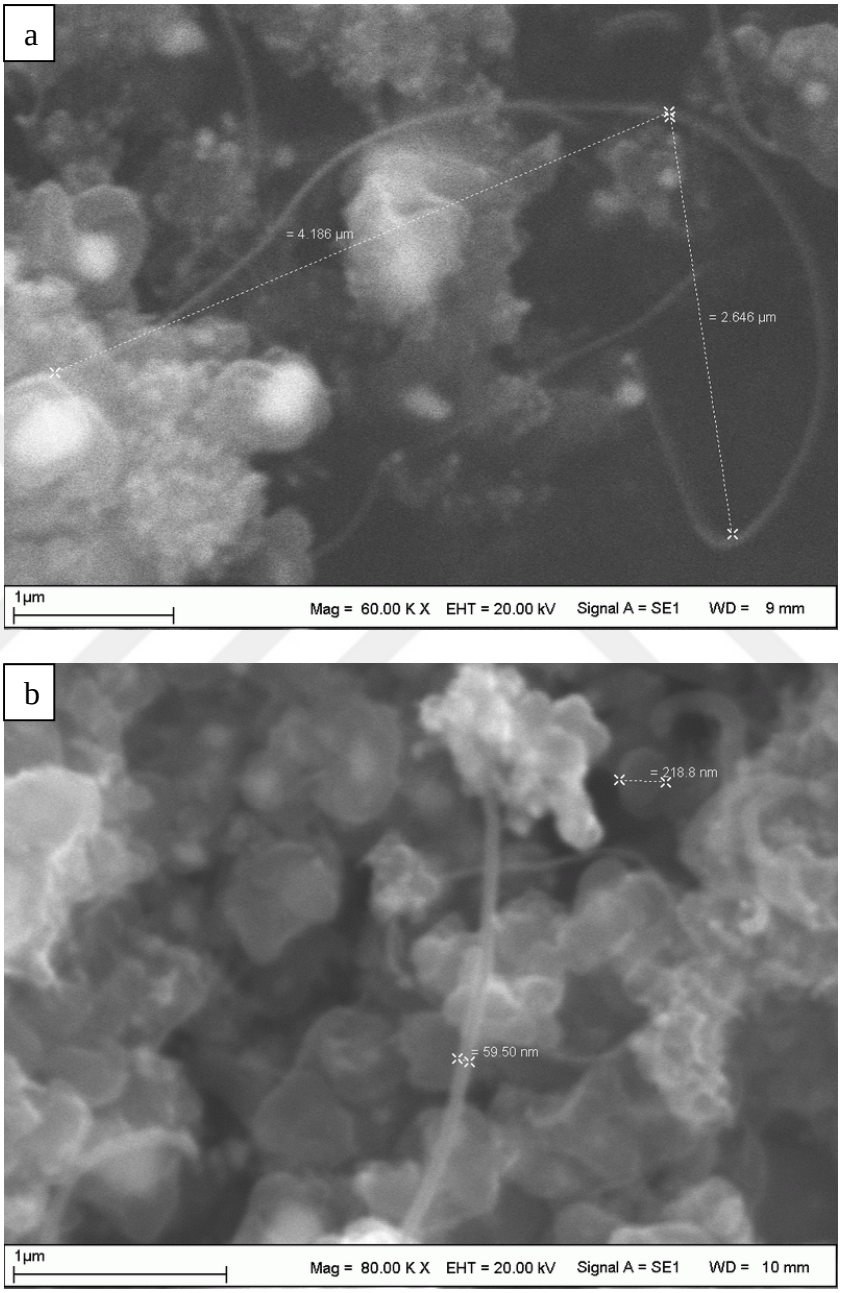


Şekil 4.26. Şekil 4.25a ve 4.25b'de elde edilen karbonlu malzemelerin a) adsorpsiyon izotermleri, b) gözenek boyut dağılımları

Farklı gaz akış hızlarında elde edilen malzemelerin BET yüzey alanlarına bakıldığında 100 mL/dak akış hızında daha geniş (68.05 m^2/g) yüzey alanına sahip ve 1-2 nm aralığında gözenek genişliğine sahip ürün elde edilmiştir.

4.2.3.2. Karbon kaynağının bozunma sıcaklığının etkisi

Karbon kaynağı olan kayısı çekirdeği kabuğunun bozunma sıcaklığının elde edilen KNTlerin yapısı üzerine etkisini incelemek amacıyla 400 ve 550˚C'de 7 saatlik reaksiyon süresinde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen malzemelerin SEM görüntüleri Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Kayısı çekirdeği kabuğunun a) 400˚C b) 550˚C bozunma sıcaklıklarında elde edilen KNTlerin SEM görüntüleri. Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı:750˚C, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak, Reaksiyon süresi: 7 saat

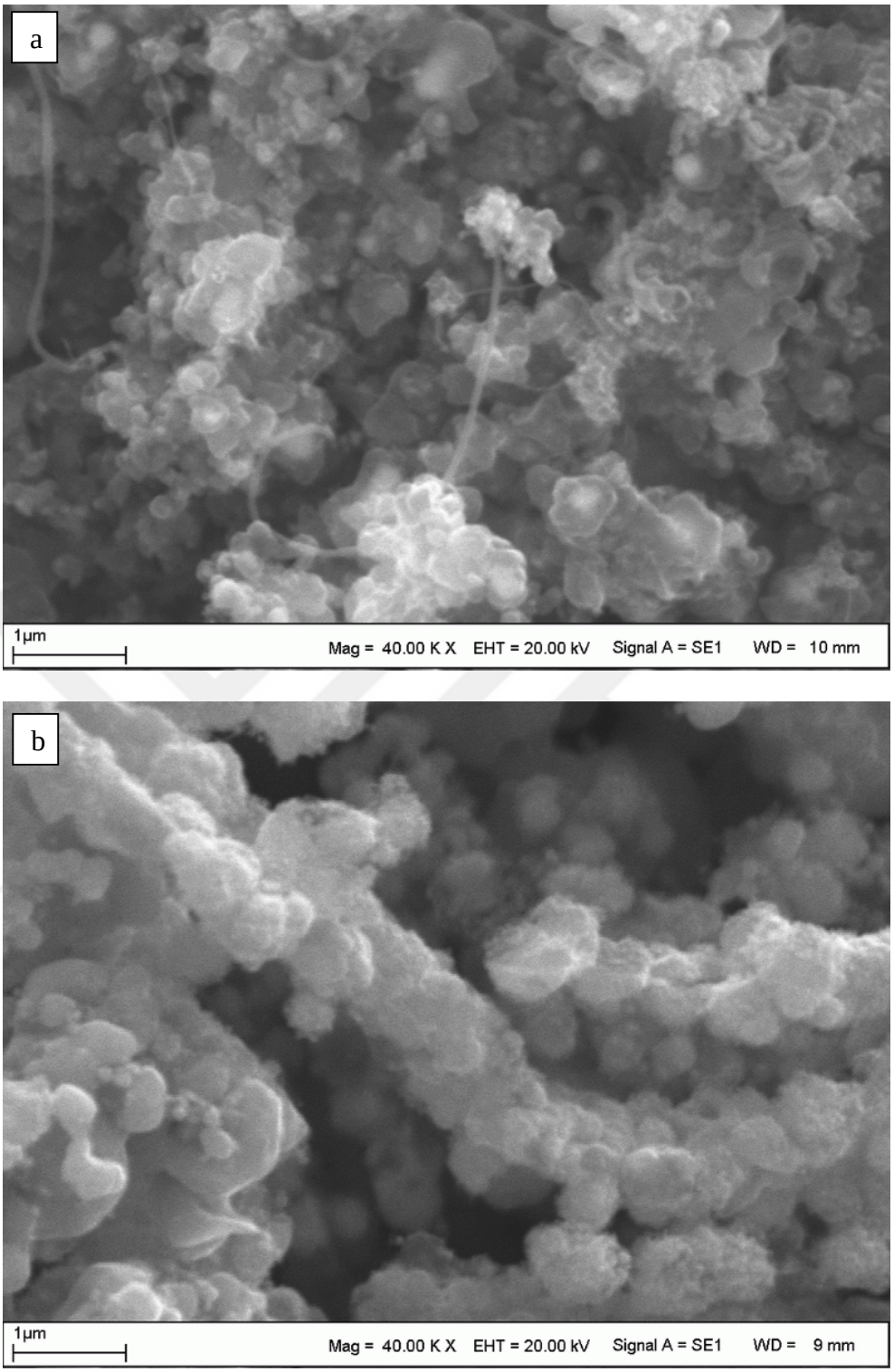
2.5 cm iç çapındaki reaktörde kayısı çekirdeği kabuğunun 400˚C ve 550˚C bozunma sıcaklıklarında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin SEM analizlerinde birbirine yakın görüntüler elde edilmiştir. Şekil 4.27 a ve b'de verilen SEM görüntüleri karşılaştırıldığında kayısı çekirdeği kabuğunun bozunma sıcaklığının elde edilen ürünün morfolojisi üzerine etkisi olmadığı söylenebilir.

4.2.3.3. Kobalt asetat kullanımının etkisi

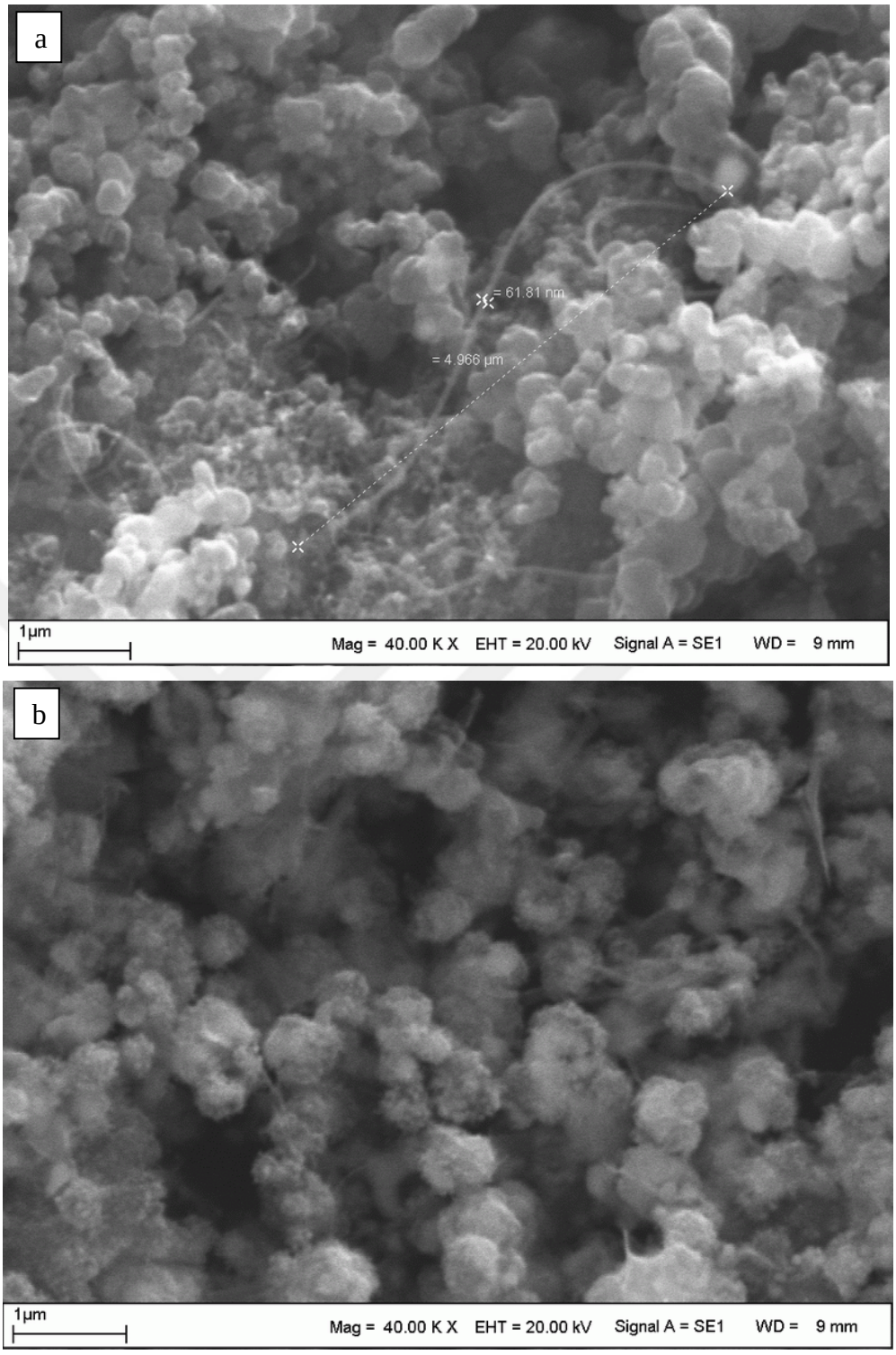
Biriktirme ortamı olarak kullanılan kobalt asetatın etkisini incelemek amacıyla, kuvars botun reaktöre boş olarak yerleştirildiği reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar karbon kaynağı olarak kayısı çekirdeği kabuğu ve toluen kullanılarak 550–750˚C sıcaklığında ve 100 mL/dak akış hızında argon ortamında gerçekleştirilmiştir. 7 saat ve 24 saat olmak üzere iki farklı reaksiyon süresinde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu kuvars botta herhangi bir malzeme birikimi elde edilememiştir.

4.2.3.4. Toluen kullanımının etkisi

Gerçekleştirilen CVD reaksiyonlarında toluen kullanımının etkisini incelemek amacıyla 550-750˚C sıcaklıklarda 100 mL/dak akış hızındaki argon ortamında 7 saatte ve 24 saate reaksiyonlar gerçekleştiriliştir. 7 saatlik reaksiyon süresi sonunda toluen kullanımının etkisi Şekil 4.28'de ve 24 saatlik reaksiyon süresinde toluen kullanımının etkisi ise Şekil 4.29'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.28. a) Toluen destekli b) toluen kullanılmadan gerçekleştirilen CVD reaksiyonları sonucu elde edilen Malzemelerin SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı:550-750˚C, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak, Reaksiyon süresi: 7 saat



Şekil 4.29. a) Tolen destekli b) toluen kullanılmadan gerçekleştirilen CVD reaksiyonları sonucu elde edilen Malzemelerin SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon sıcaklığı:550-750˚C, Argon gazı akış hızı: 100 mL/ dak, Reaksiyon süresi: 24 saat

Reaksiyon ortamında toluen kullanımının etkisi 100 mL/dak akış hızında 7 ve 24 saatlik reaksiyonlarda incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin SEM analizlerinden (Şekil 4.28a ve Şekil 4.29a) hem 7 saatlik hem de 24 saatlik reaksiyonlardan toluen kullanılan reaksiyonlar sonucu nanotüp şeklinde yapıların elde edildiği görülmektedir.

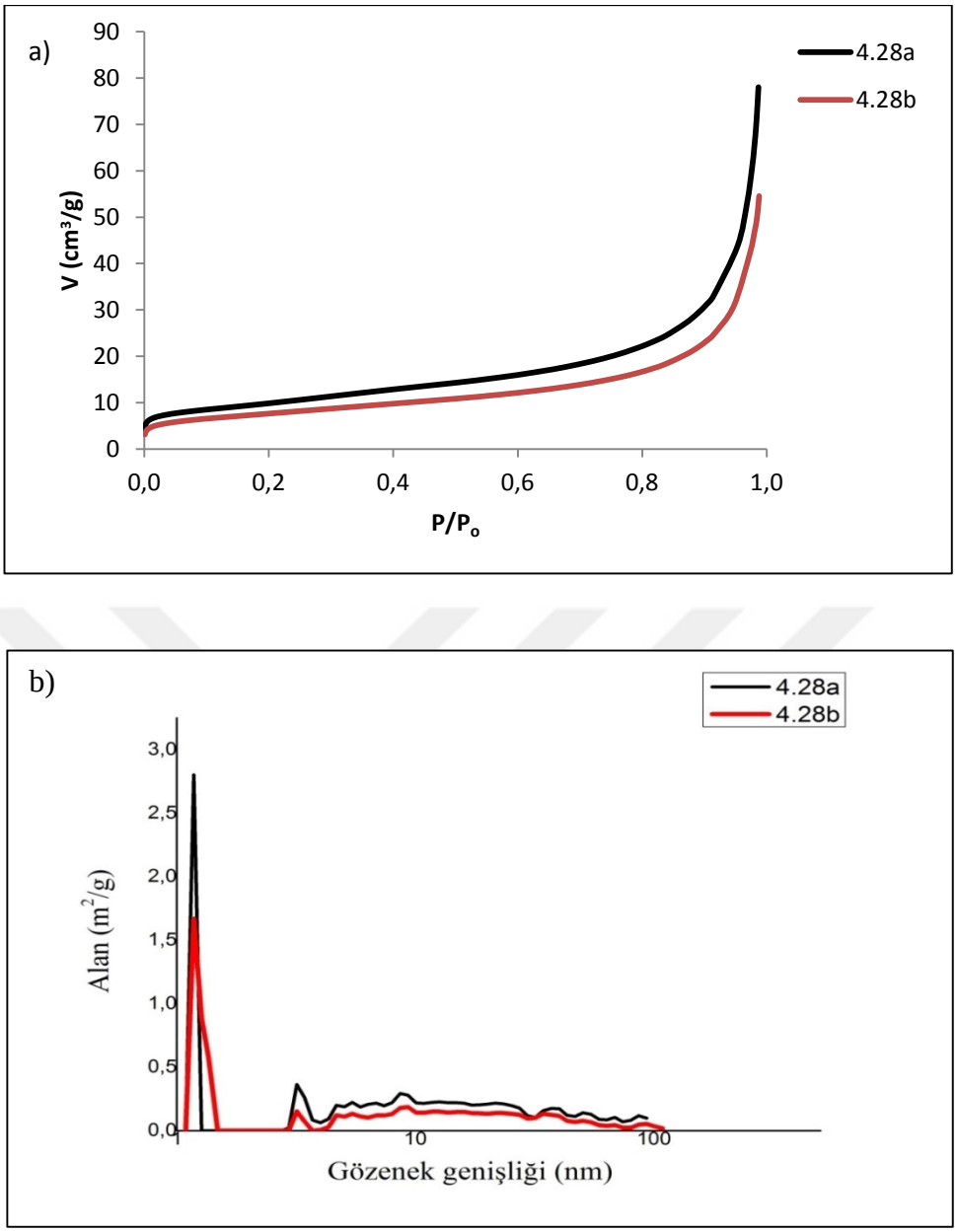
Toluen destekli ve toluen kullanılmadan 7 ve 24 saatte gerçekleştirilen CVD reaksiyonları sonucu elde edilen karbonlu malzemelerin yüzey alanları ve gözenek yapıları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Şekil 4.26a ve 4.26b'de elde edilen karbonlu malzemelerin karakterizasyonu: Yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek hacmi (V_p), ortalama gözenek genişliği (d_p)

Örnek	**S_{BET} (m^2/g)**	**S_{micro} (m^2/g)**	**S_{meso} (m^2/g)**	**V_{total} (cm^3/g)**	**V_{micro} (cm^3/g)**	**d_p (nm)**
4.28a	35.0842	5.3798	29.7044	0.100721	0.002265	14.9053
4.28b	27.0675	2.7391	24.3284	-	0.001205	14.2373
4.29a	28.47	3.9553	24.5209	0.08554	0.001435	13.79
4.29b	15.53	5.3499	10.1811	0.04116	0.002766	17.49

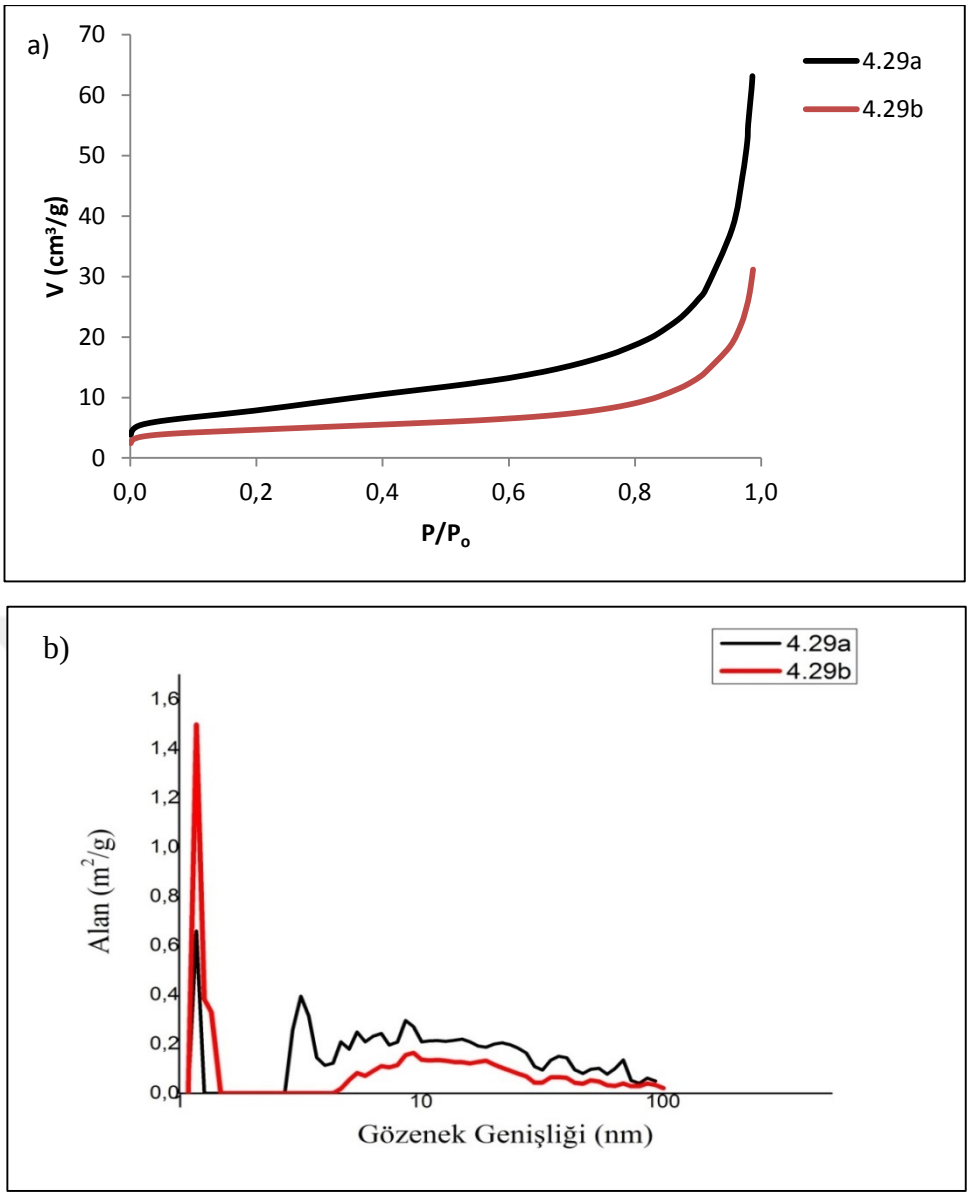
Gerçekleştirilen yüzey analizleri sonucu toluen kullanılan reaksiyonlarda daha geniş yüzey alanına sahip malzemeler elde edilmiştir.

Toluen destekli ve toluen kullanılmadan gerçekleştirilen 7 saatlik CVD reaksiyonları sonucu elde edilen edilen karbonlu malzemelerin adsorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılımları sırasıyla Şekil 4.30a ve b'de verilmiştir.



Şekil 4.30. Şekil 4.28a ve 4.28b'de elde edilen karbonlu malzemelerin a) adsorpsiyon izotermleri b) gözenek boyut dağılımları

Toluen destekli ve toluen kullanılmadan gerçekleştirilen 24 saatlik CVD reaksiyonları sonucu elde edilen edilen karbonlu malzemelerin adsorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılımları sırasıyla Şekil4.31a ve b'de verilmiştir.

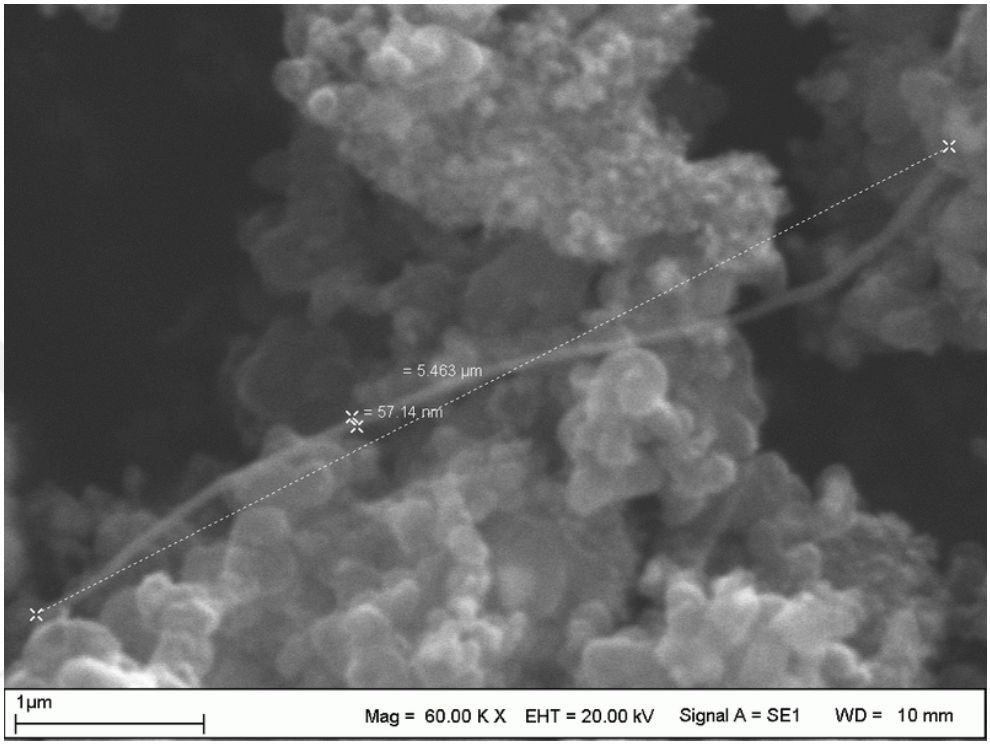


Şekil 4.31. Şekil 4.29a ve 4.29b'de elde edilen karbonlu malzemelerin gözenek boyut dağılımı

Şekil 4.30a ve 4.31a da verilen her iki adsorpsiyon izotermi de mezo gözenekli yapılar için elde edilen izotermlerdendir. Şekil 4.30b ve 4.31b'de verilen gözenek genişliği dağılımları incelendiğinde ise reaksiyon süresinin 7 saatten 24 saate uzaması ile elde edilen yapının gözenek genişliği dağılımının homojenliğinin bozulduğu görülmektedir. 24 saatte elde edilen malzemenin gözenek genişliği daha yüksek değerlerdedir.

4.2.3.5. Ferrosen Kullanımının Etkisi

Karbon kaynağı olarak kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun ferrosen ile beraber kullanımının etkisini incelemek amacıyla %7.65 ferrosen içeren kayısı çekirdeği kabuğu-ferrosen karışımı kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü Şekil 4.32'de verilmiştir.



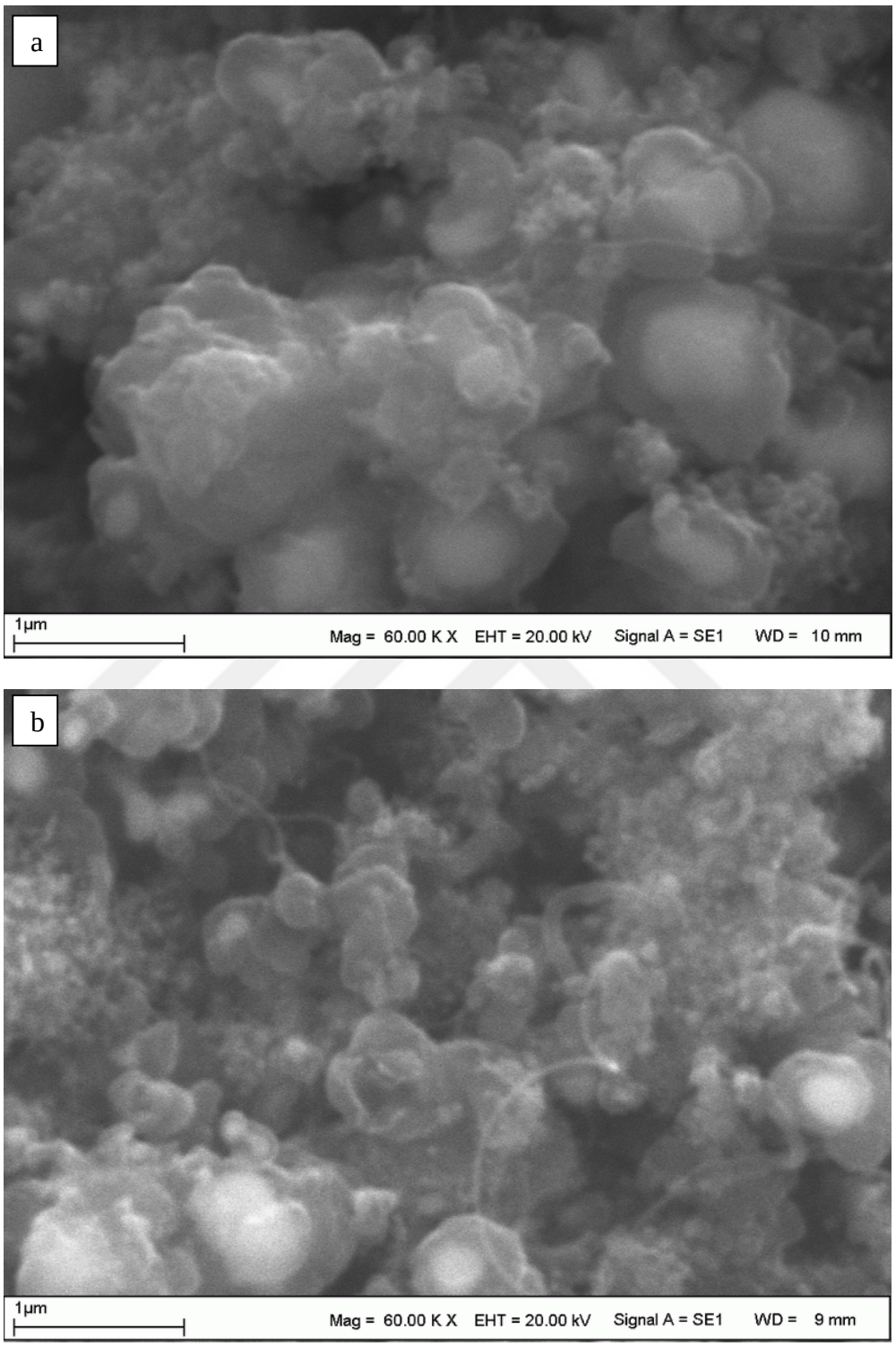
Şekil 4.32. Karbon kaynağı olarak 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu ve ferrosen kullanılarak gerçekleştirilen toluen destekli CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon süresi: 7 saat; Reaksiyon sıcaklığı: 550-750ºC; Argon gaz akış hızı:100 mL/dak

Aşı kristali olarak ferrosenin kayısı çekirdeği kabuğu ile birlikte kullanılmasıyla elde edilen malzemenin SEM görüntüsünde de nanotüp oluşumu gözlenmiştir. Ancak Şekil 4.32'de görüldüğü üzere daha önce elde edilen nanotüp yoğunluğundan farklı bir durum gözlenmemiştir.

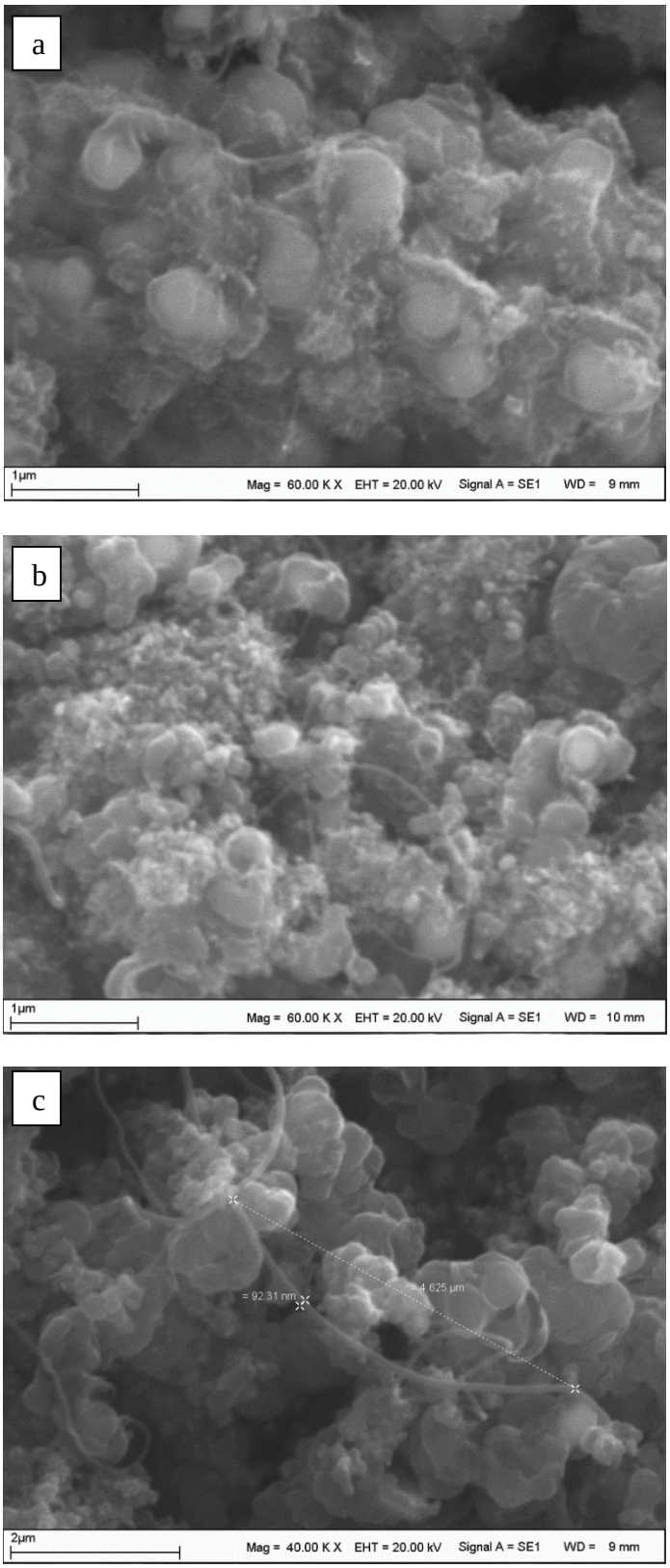
4.2.3.6. Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süresinin elde edilen malzemenin morfolojisine etkisini incelemek amacıyla 400 ve 550˚C giriş sıcaklıklarında farklı sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. 400-750ºC sıcaklıklarda 3 ve 7 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM analiz sonuçları Şekil 4.33'de verilmiştir. 550-

750°C sıcaklıklarda ise 3, 7 ve 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen malzemelerin SEM analiz sonuçları Şekil 4.34'da verilmiştir.



Şekil 4.33. Kayısı çekirdeği kabuğunun 400˚C'de bozunmasıyla farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen toluen destekli CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon süresi: a) 3 saat b) 7 saat; Reaksiyon sıcaklığı: 750°C; Argon gaz akış hızı:100 mL/dak



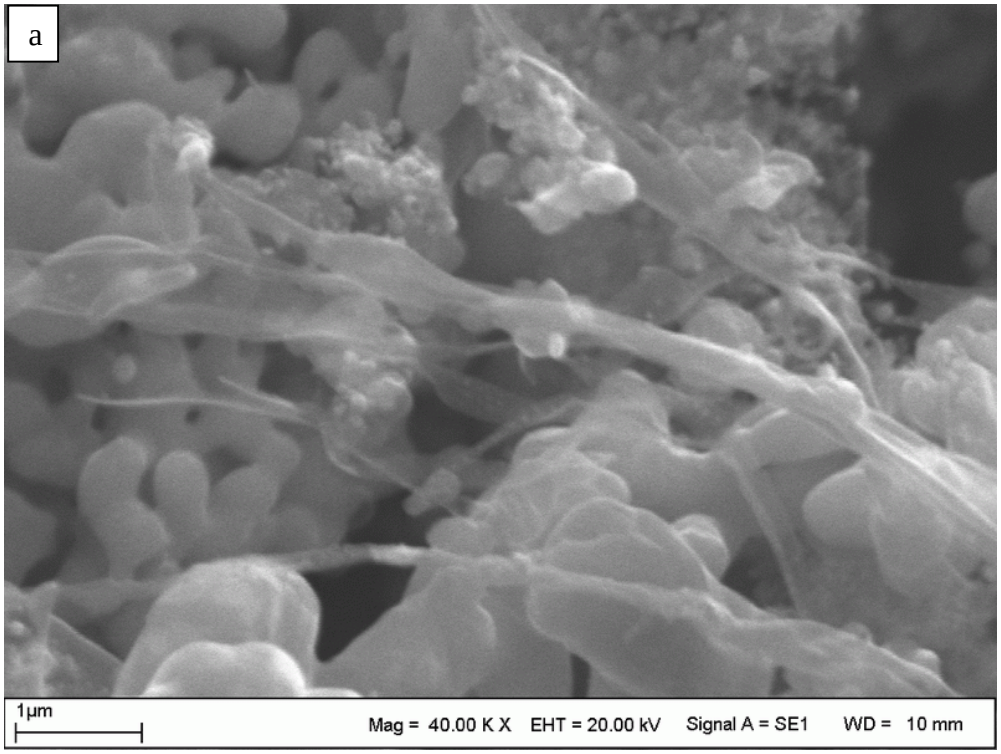
Şekil 4.34. Kayısı çekirdeği kabuğunun 550˚C'de bozunmasıyla farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen toluen destekli CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Biriktirme ortamı: Kobalt asetat, Reaksiyon süresi: a) 3 saat b) 7 saat c) 24 saat; Reaksiyon sıcaklığı: 750ºC; Argon gaz akış hızı:100 mL/dak

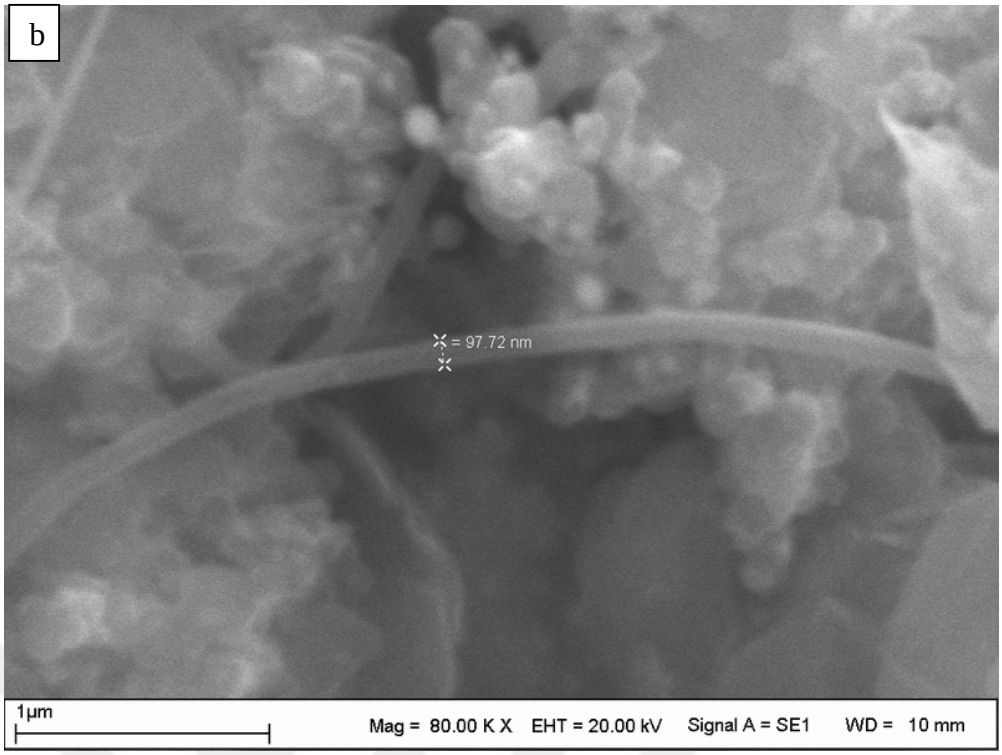
Reaksiyon süresinin etkisi ise hem 400˚C hem de 550˚C'de kayısı çekirdeği kabuğunun bozunma sıcaklıklarında 3, 7 ve 24 saatlik reaksiyonlar ile incelenmiştir. Her iki sıcaklıkta da reaksiyon süresi uzadıkça tüp şeklindeki yapıların oluşumu belirginleşmiştir. 2.5 cm iç çapına sahip reaktörde en yoğun karbon nano tüp oluşumu 100 mL/dak gaz akış hızında, toluen kullanılarak, 550˚C karbon kaynağı bozunma sıcaklığında ve 24 saatlik reaksiyon koşullarında elde edilmiştir (Şekil 4.34c).

4.2.4. Biriktirme Ortamı Olarak Kuvars Çubuk Kullanılan Reaksiyonlar

4.2.4.1. Toluen Kullanımının Etkisi

Biriktirme ortamı olarak hem kuvars botta hem de kuvars çubukta kobalt asetat kullanıldığı durumda CVD reaksiyonunda toluen kullanımının etkisini incelemek üzere reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlardan toluen kullanılmadan gerçekleştirilenin sonucu botta biriken malzemenin SEM görüntüsü Şekil 4.35a'da, toluen kullanılan reaksiyon sonucu botta biriken malzemenin SEM görüntüsü ise Şekil 4.35b'de verilmiştir.

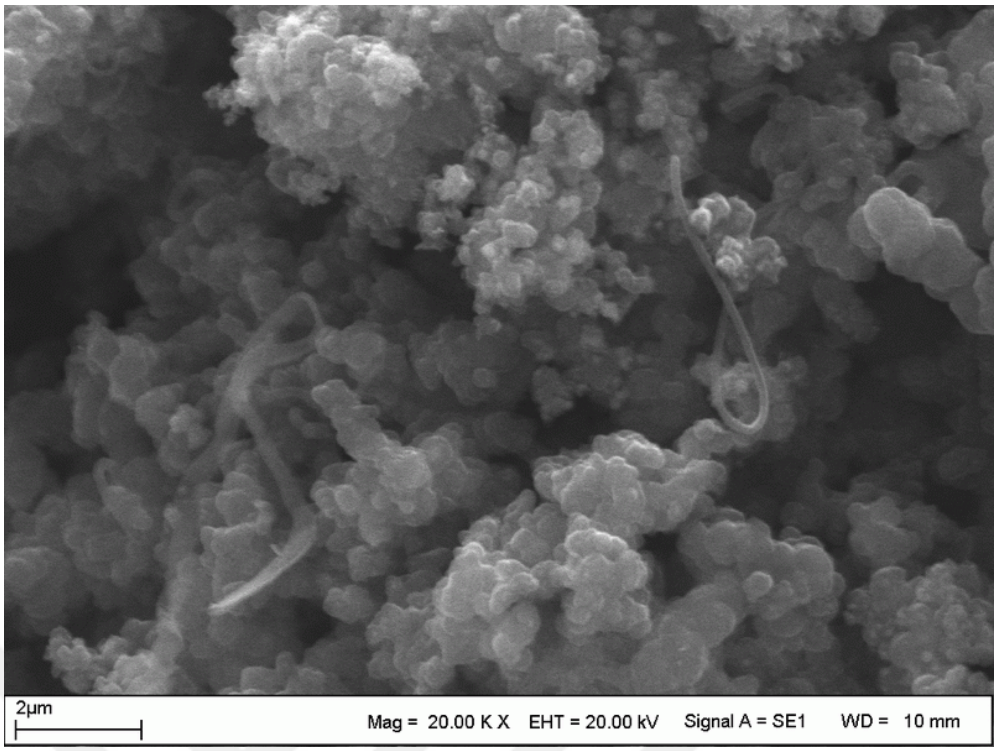




Şekil 4.35. Kuvars çubuk varlığında (a) Toluen kullanılmadan (b) Toluen destekli CVD reaksiyonu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu, Biriktirme ortamı: Kuvars botta kobalt asetat; Reaksiyon sıcaklığı: 400- 900˚C, Reaksiyon süresi: 24 saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

Toluen kullanılarak ve kullanılmadan gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin SEM analizlerinden toluen kullanılan reaksiyon sonucu (Şekil 4.35b) tüp şeklinde yapıların oluştuğu görülmüştür.

Aynı şartlarda sadece toluen kullanılarak (kayısı çekirdeği kabuğu kullanılmadan) gerçekleştirilen CVD reaksiyonu sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü Şekil 4.36'da verilmiştir.

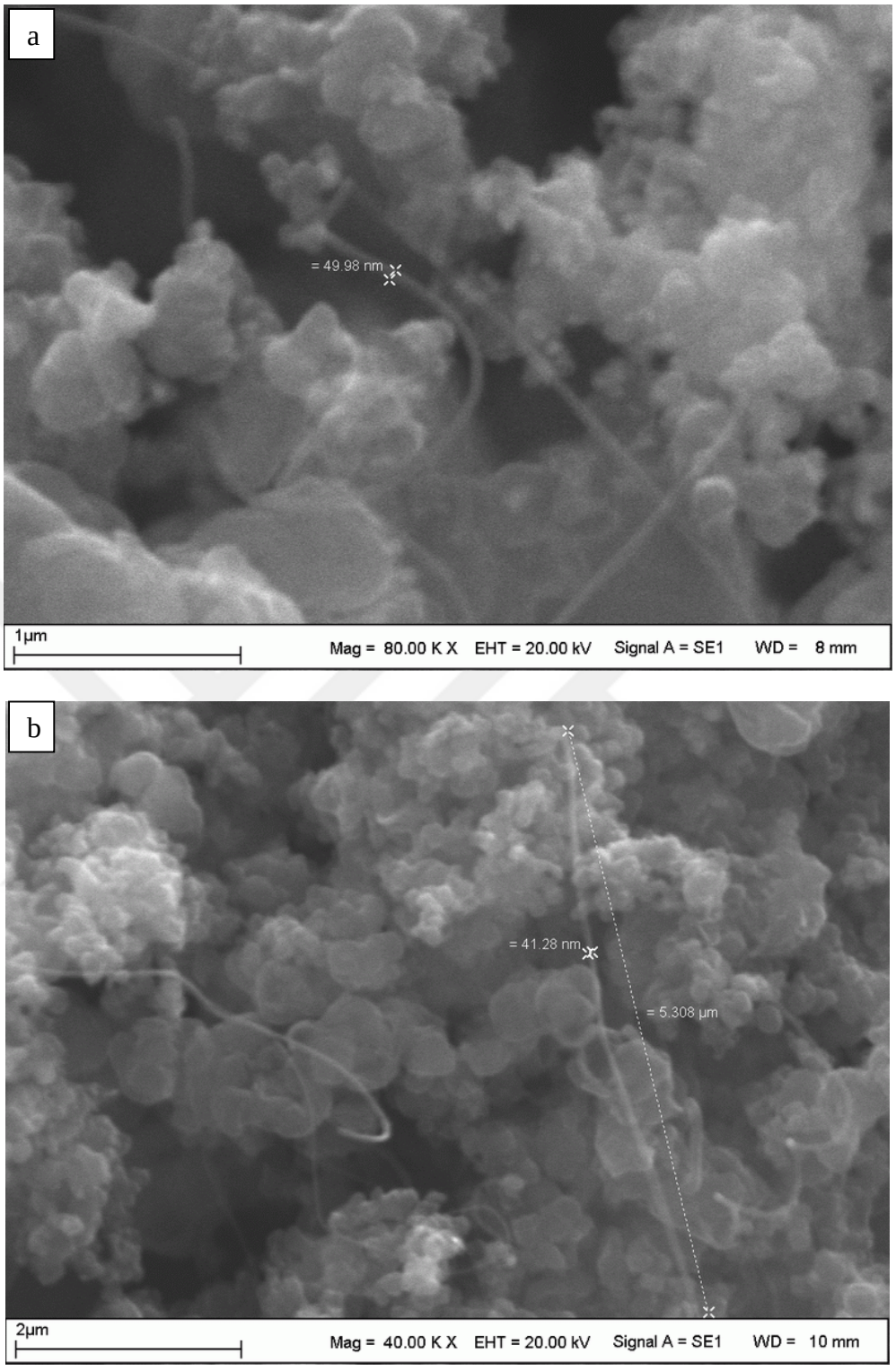


Şekil 4.36. Kuvars çubuk varlığında karbon kaynağı olarak toluenin kullanıldığı CVD reaksiyonu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü. Biriktirme ortamı: Kuvars botta kobalt asetat; Reaksiyon sıcaklığı: 400- 900˚C, Reaksiyon süresi: 24 saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

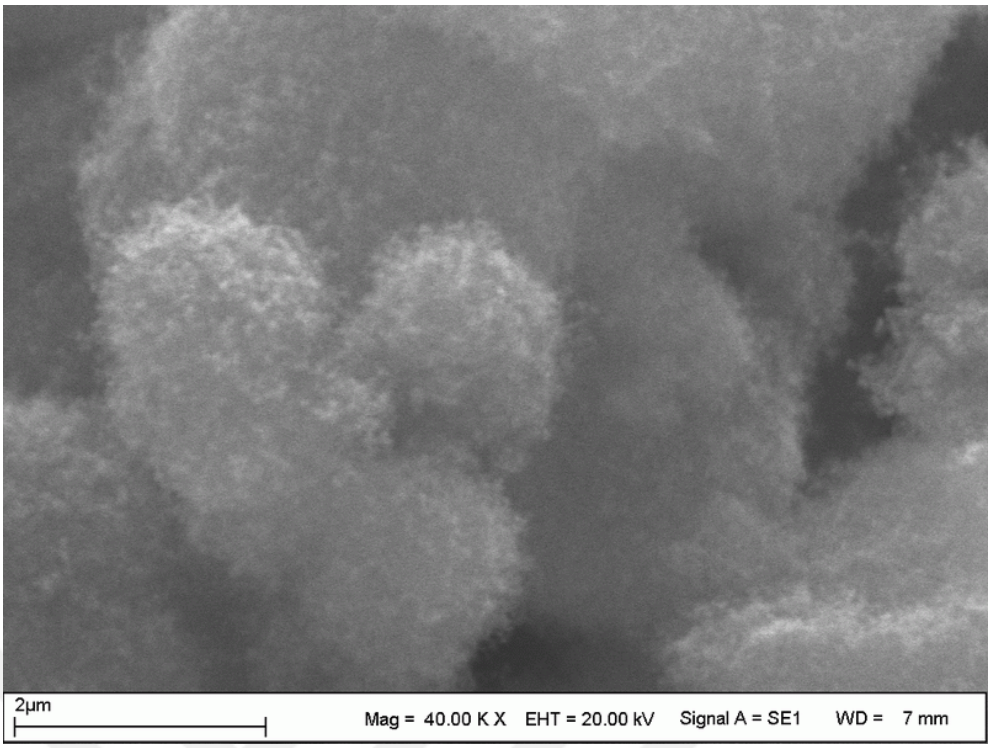
Reaksiyon ortamında kayısı çekirdeği kabuğu kullanımının etkisini tekrar incelemek için sadece toluen kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucu ise düzenli bir yapının elde edilmediği görülmektedir (Şekil 4.36).

4.2.4.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

400-750˚C sıcaklıklarda 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucu kuvars botta oluşan malzemenin doğrudan ve saflaştırıldıktan sonraki SEM analiz görüntüleri sırasıyla Şekil 4.37a ve 4.37b'de verilmiştir. Aynı reaksiyon sonucu kuvars çubukta biriken malzemenin SEM görüntüsü ise Şekil 4.38'de verilmiştir.

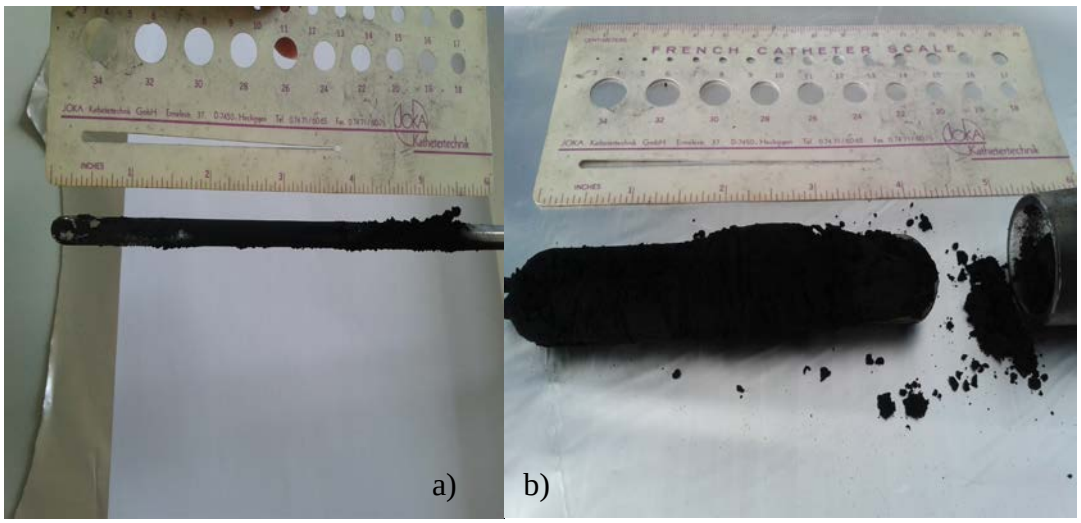


Şekil 4.37. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta biriken malzemenin (a) saflaştırılmadan (b) saflaştırıldıktan sonraki SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-750˚C, Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak



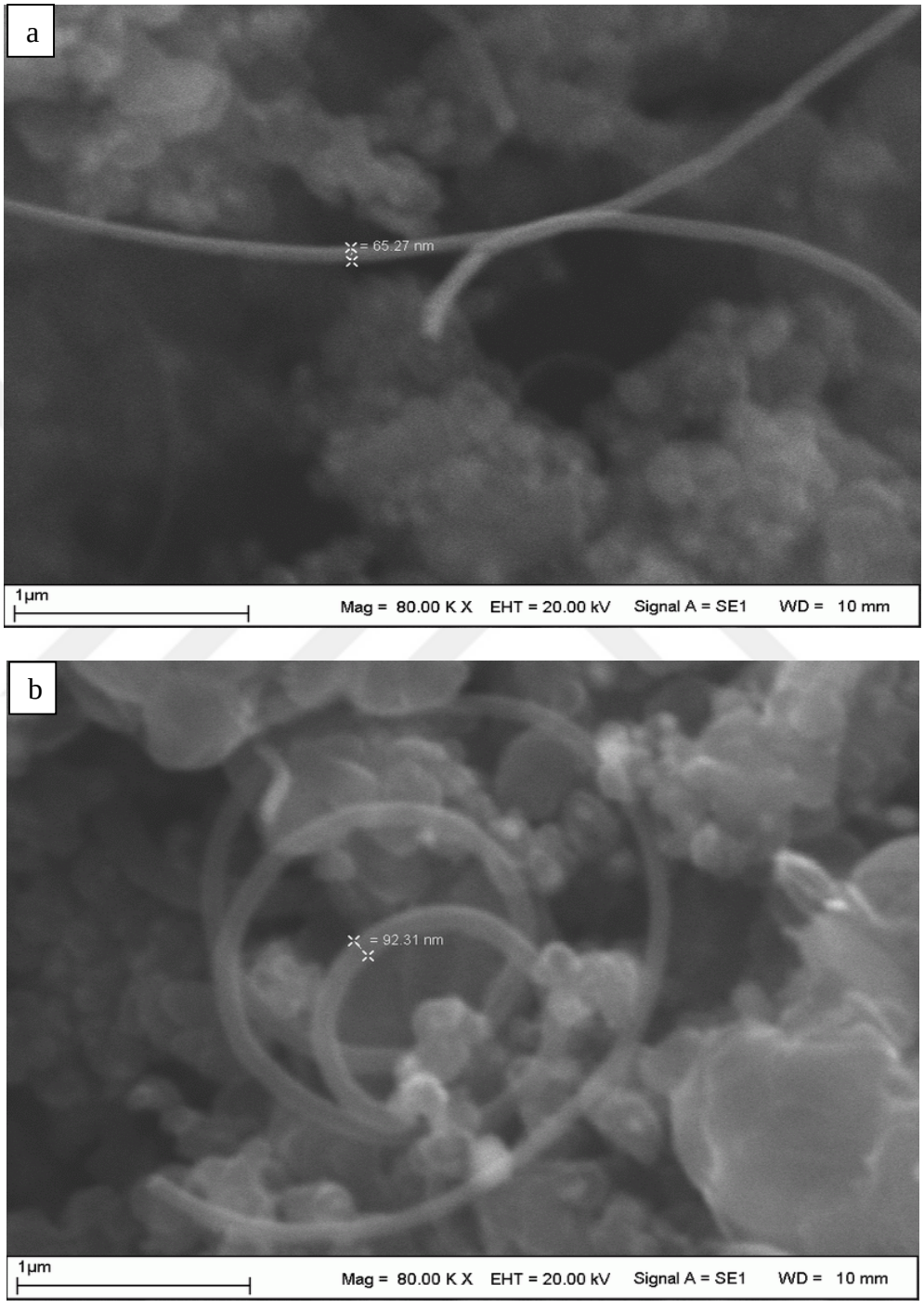
Şekil 4.38. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars çubukta biriken malzemenin SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-750˚C, Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

Şekil 4.39'da 750˚C sıcaklıkta ve 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucu çubukta ve botta biriken malzemenin fotoğrafı yer almaktadır.

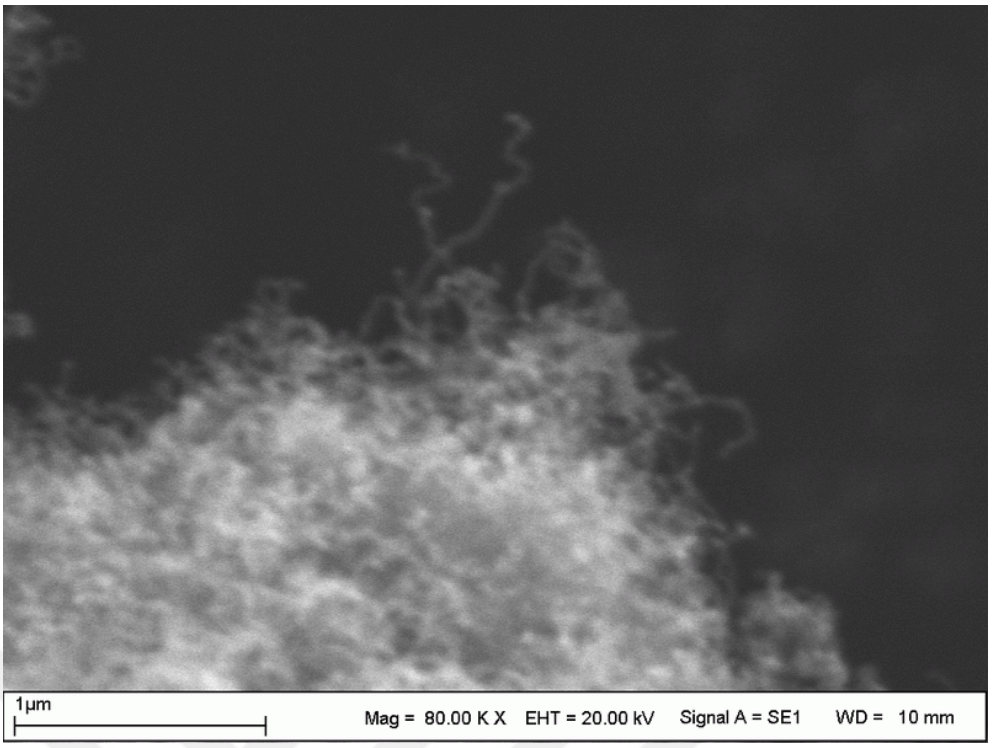


Şekil 4.39. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde (a) kuvars çubukta (b) kuvars botta biriken malzemenin görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-750˚C, Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

400-900˚C sıcaklıklarda 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucu kuvars botta oluşan malzemenin doğrudan ve saflaştırıldıktan sonraki SEM analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.40a ve 4.40b'de verilmiştir. Aynı reaksiyon sonucu kuvars çubukta biriken malzemenin SEM görüntüsü ise Şekil 4.41'de verilmiştir.



Şekil 4.40. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta biriken malzemenin (a) saflaştırılmadan (b) saflaştırıldıktan sonraki SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:**400-900˚C**, Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak



Şekil 4.41. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars çubukta biriken malzemenin SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-900˚C, Reaksiyon süresi: 24 saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

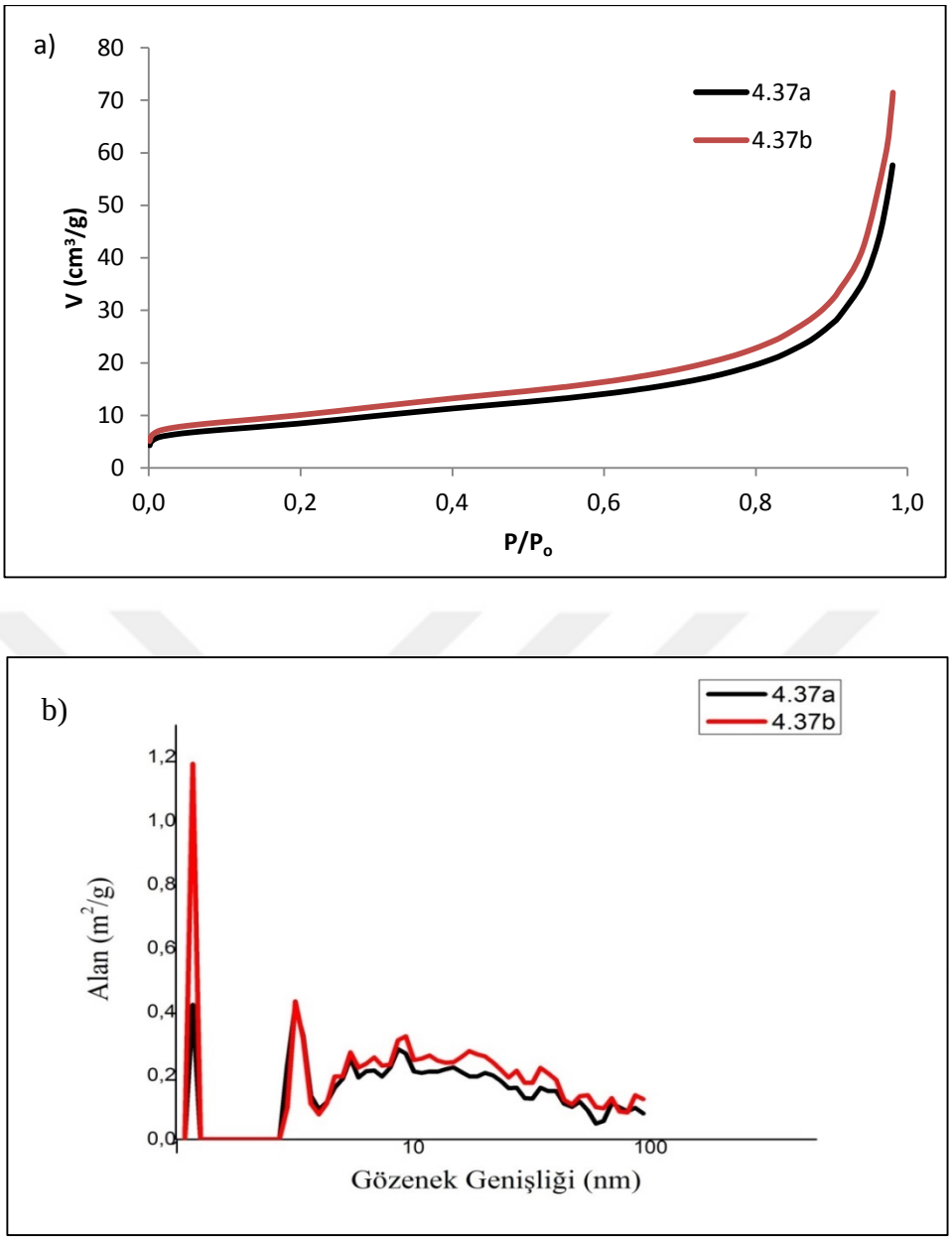
Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin SEM analizleri sonucu sıcaklık arttıkça karbon nano tüplerin çaplarının büyüdüğü görülmüştür. 750 ve 900˚C'de çubukta biriken malzemenin SEM analiz görüntülerinden (Şekil 4.38 ve 4.41) çok küçük çap değerinde yapıların oluştuğu görülmekle beraber çok az miktarda malzeme elde edildiği için daha detaylı analiz yapılamamıştır.

Kuvars çubuk varlığında toluen destekli 750˚C ve 900˚C sıcaklıklarda 24 saatte gerçekleştirilen CVD reaksiyonları sonucu elde edilen karbonlu malzemenin doğrudan ve saflaştırıldıktan sonraki yüzey alanları ve gözenek yapıları Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Şekil 4.26a ve 4.26b'de elde edilen karbonlu malzemelerin karakterizasyonu: Yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek hacmi (V_p), ortalama gözenek genişliği (d_p)

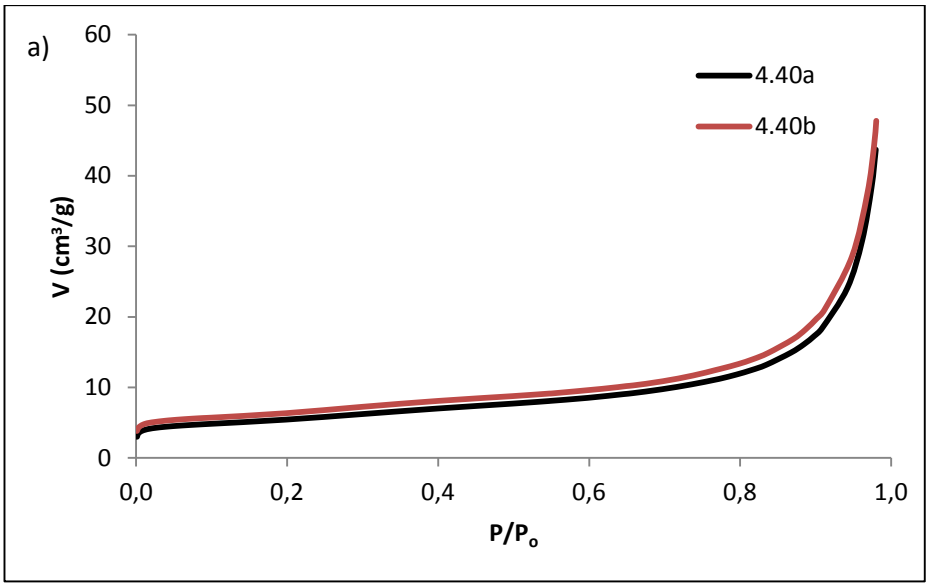
Örnek	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	d_p (nm)
4.37a	30.5505	5.0533	25.4972	0.089152	0.001955	11.6727
4.37b	35.9035	6.9010	29.0025	0.110533	0.002888	12.3144
4.40a	19.0074	5.8578	13.1497	0.067624	0.002674	14.2311
4.40b	22.0557	8.3315	13.7242	0.073932	0.003828	13.4083

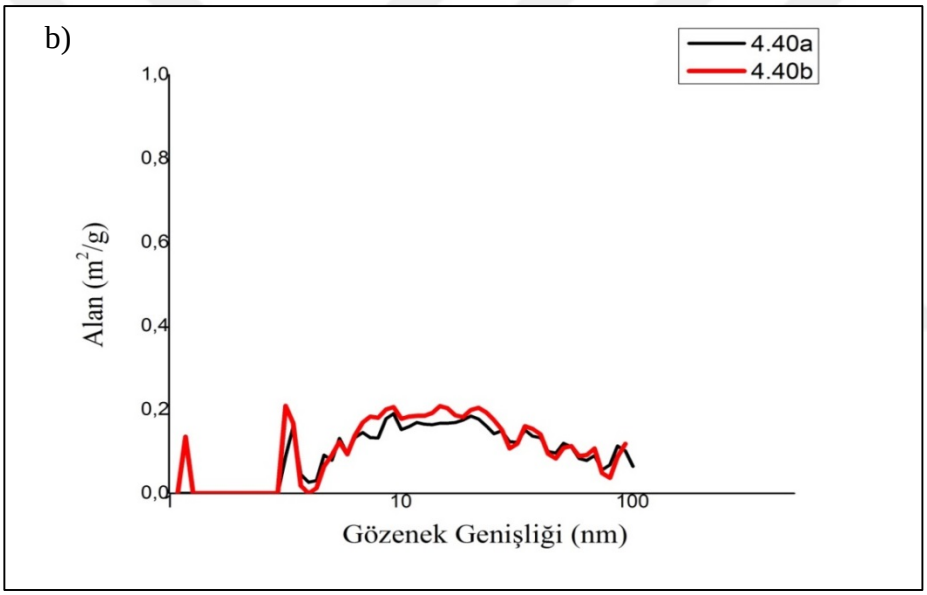
750˚C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen karbonlu malzemenin doğrudan ve saflaştırıldıktan sonraki adsorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılımları sırasıyla Şekil 4.42a ve b'de verilmiştir.



Şekil 4.42. Şekil 4.37a ve 4.37b'de elde edilen karbonlu malzemelerin a) adsorpsiyon izotermleri b) gözenek boyut dağılımı

900˚C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen karbonlu malzemenin doğrudan ve saflaştırıldıktan sonraki adsorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılımları ise sırasıyla Şekil 4.43a ve b'de verilmiştir.



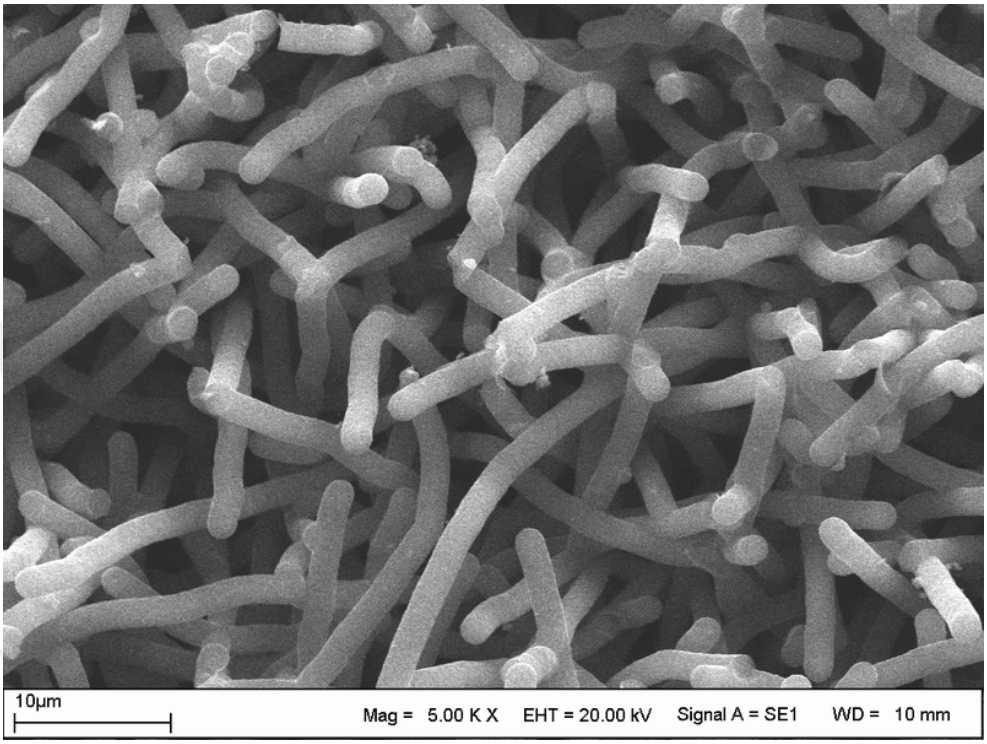


Şekil 4.43. Şekil 4.40a ve 4.40b'de elde edilen karbonlu malzemelerin a9 adsorpsiyon izoterleri b) gözenek boyut dağılımı

Daha önce benzer şekilde görüldüğü gibi saflaştırmanın etkisiyle daha geniş yüzey alanına sahip malzemelerin elde edildiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.4). Ayrıca reaksiyon sıcaklığı 750˚C'den 900˚C'ye çıkarıldığında elde edilen karbonlu yapının gözenek genişliği farklılaşmakta, homojen yapının kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.43). Elde edilen karbon nano tüplerin azot adsorpsiyon izotermleri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV profilindedir (Şekil 4.18a, 4.26a, 4.30a, 4.31a, 4.42a ve 4.43a). Genellikle mezogözenek (2-50 nm) içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri

bu tipe uymaktadır. Adsorpsiyon izotermleri elde edilen KNTlerin gözenek genişliklerinin bu aralıklarda olduğunu doğrulamaktadır.

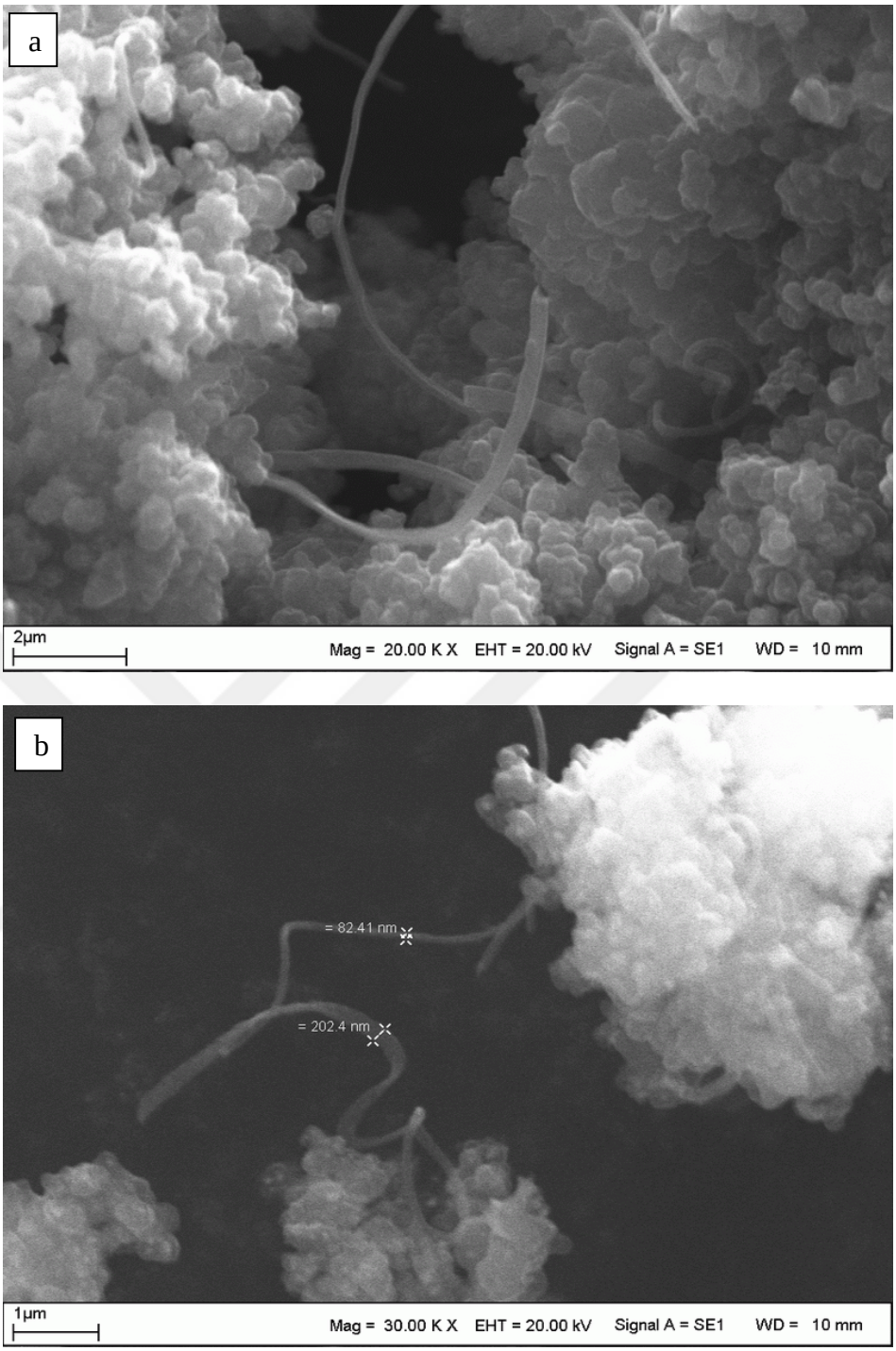
400-900˚C sıcaklıklarda 48 saatte de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyon sonucu kuvars botta oluşan malzemenin SEM analiz görüntüleri Şekil 4.44'de verilmiştir.



Şekil 4.44. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-900˚C, Reaksiyon süresi:48 saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

Bu tez çalışması boyunca elde edilen en yoğun karbon nanotüp oluşumu Şekil 4.44'de görülmektedir. Elde edilen malzemenin homojen yapıda karbon nanotüp olduğunu SEM analizi doğrulamaktadır. Literatürde biyokütle kullanılarak gerçekleştirilen karbon nanotüp eldesi çalışmalarında Şekil 4.44'deki gibi SEM görüntüsüne rastlanmamıştır.

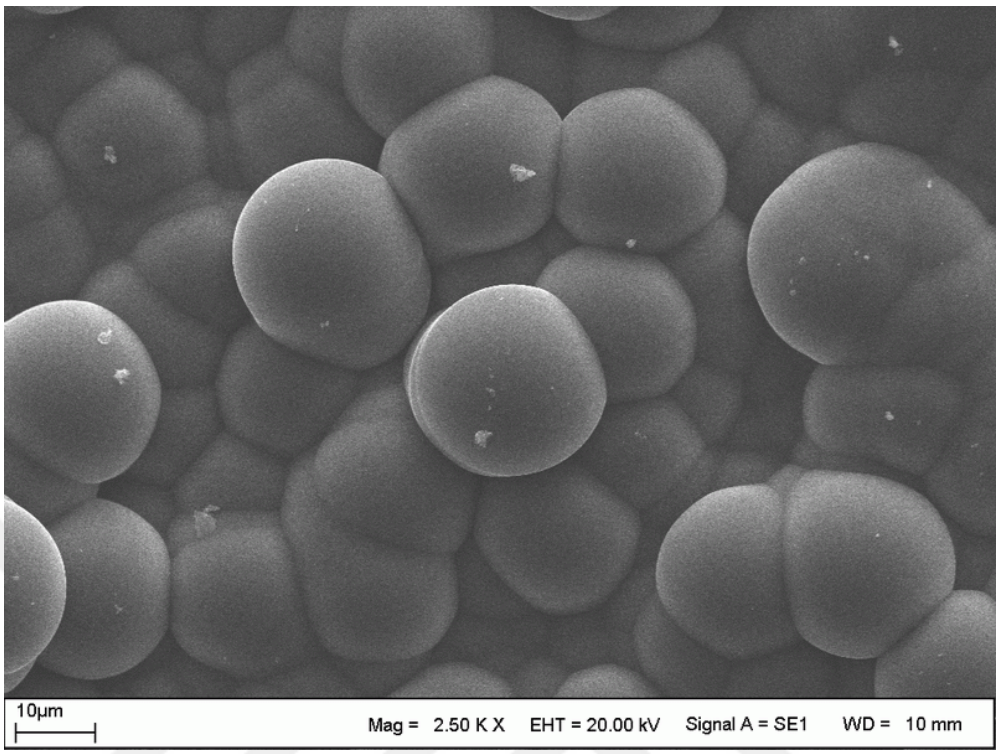
400-1000˚C sıcaklıklarda 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucu kuvars botta oluşan malzemenin doğrudan ve saflaştırıldıktan sonraki SEM analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.45a ve 4.45b'de verilmiştir.



Şekil 4.45. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta biriken malzemenin (a) saflaştırılmadan (b) saflaştırıldıktan sonraki SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-1000˚C, Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

Reaksiyon sıcaklığının 1000˚C'ye çıkarılmasıyla tüp görünümünden farklı fiber yapıların oluştuğu Şekil 4.45'de görülmektedir.

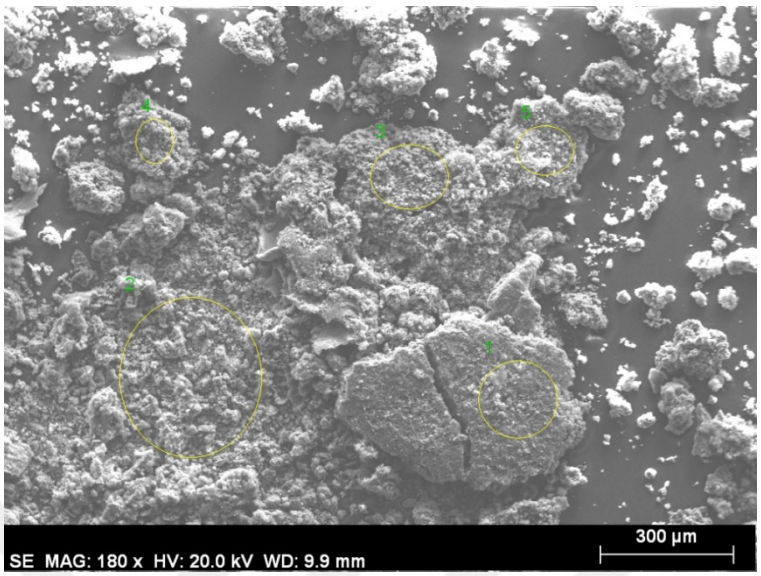
400-1000˚C sıcaklıklarda 48 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucu kuvars botta oluşan malzemenin SEM analiz görüntüsü ise Şekil 4.46'da verilmiştir.



Şekil 4.46. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-1000˚C, Reaksiyon süresi:48 saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

Reaksiyon sıcaklığının ve süresinin artmasıyla literatürde de belirtildiği gibi karbon nanoküreleri oluştuğu Şekil 4.46'da görülmektedir.

400-1000˚C sıcaklıklarda 48 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucu kuvars çubukta biriken malzemenin SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 4.47'de verilmiştir.

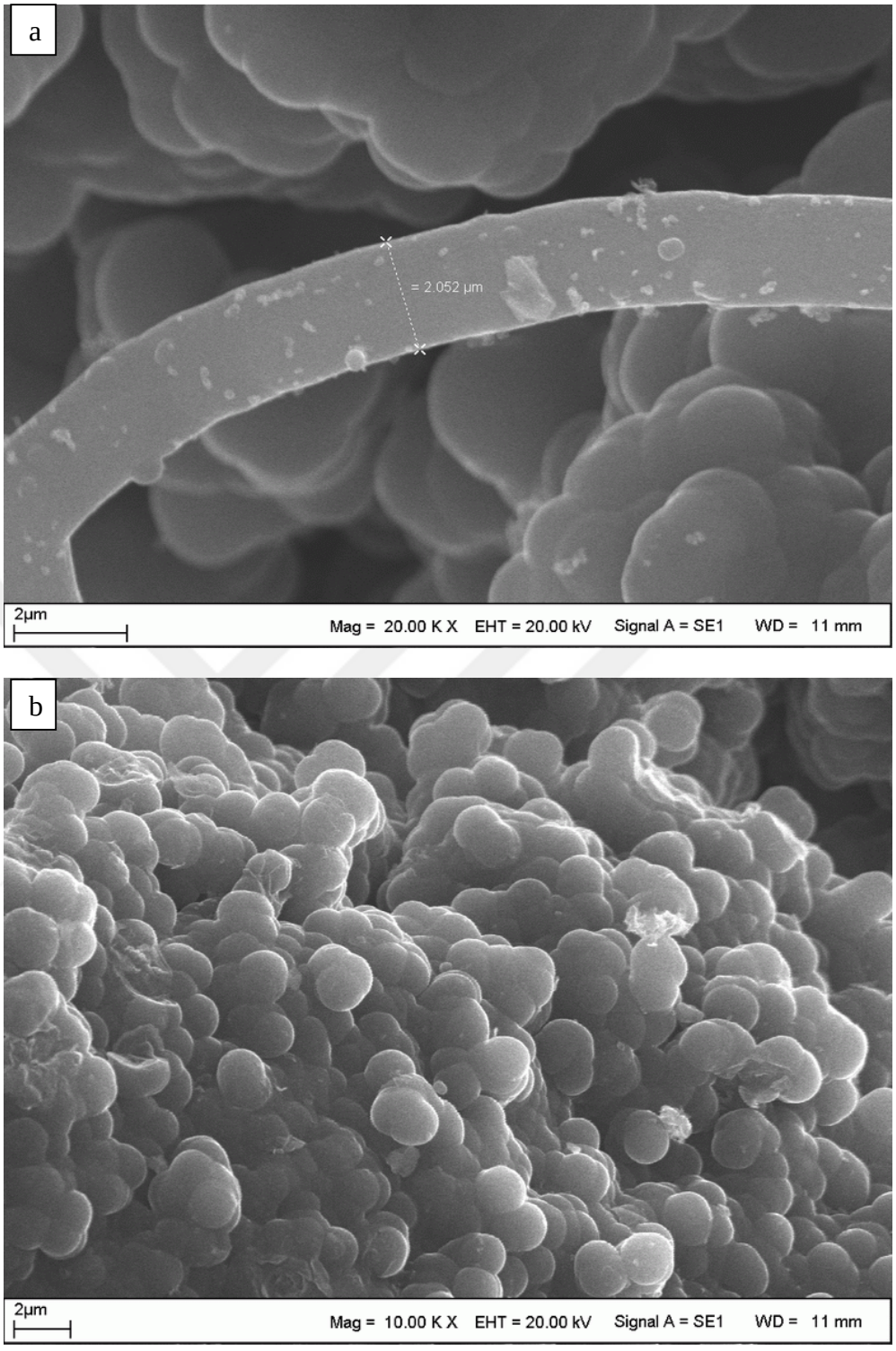


El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
C	6	K-series	78.09	78.09	90.29	24.4
O	8	K-series	7.05	7.05	6.12	3.0
Si	14	K-series	0.33	0.33	0.16	0.0
Co	27	K-series	14.52	14.52	3.42	0.4
Total:			100.00	100.00	100.00	

Şekil 4.47. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars çubukta biriken malzemenin SEM-EDX analiz sonucu. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-1000˚C, Reaksiyon süresi:48 saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

EDX analizinden görüldüğü gibi elde edilen yapı %90 oranında karbon içeren bir yapıdır.

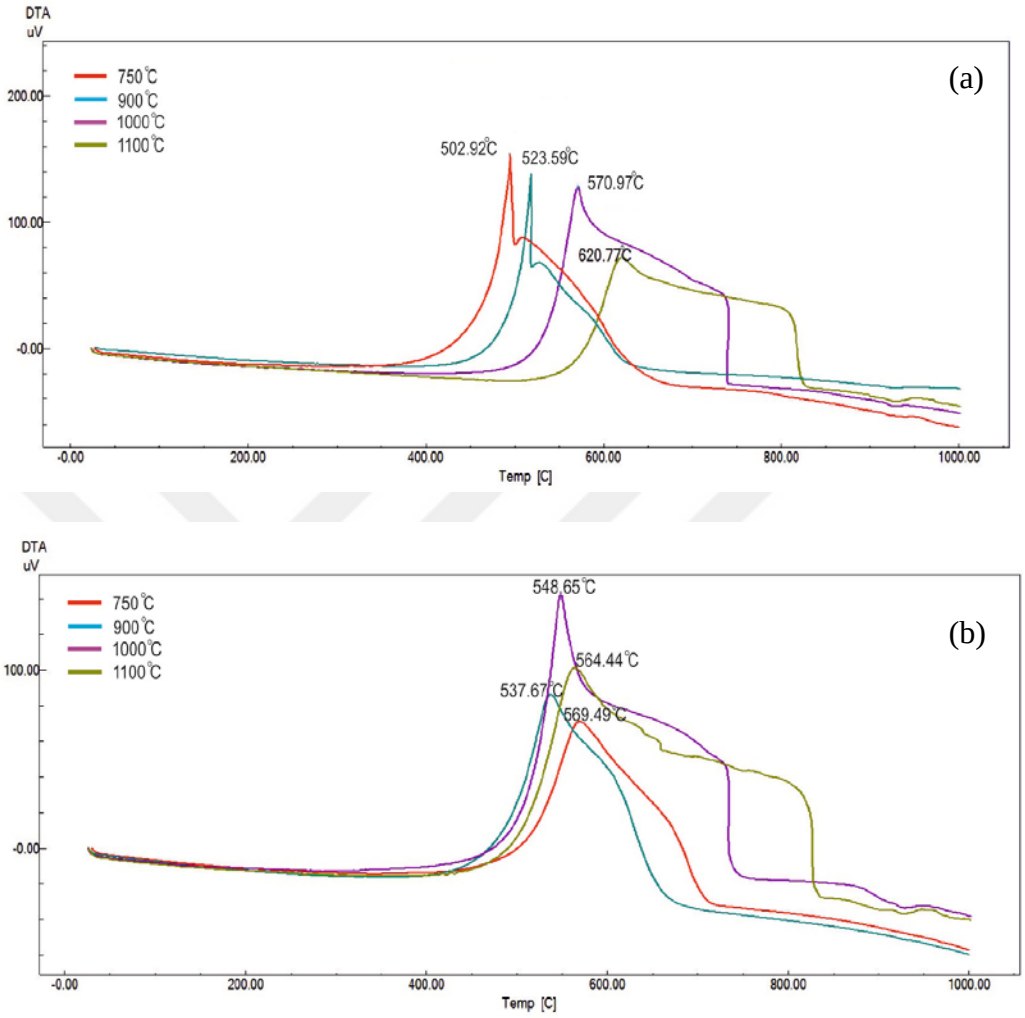
400-1100˚C sıcaklıklarda 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyon sonucu kuvars botta oluşan malzemenin doğrudan ve saflaştırıldıktan sonraki SEM analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.48a ve 4.48b'de verilmiştir.



Şekil 4.48. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta biriken malzemenin (a) saflaştırılmadan (b) saflaştırıldıktan sonraki SEM görüntüleri. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon sıcaklığı:400-1100˚C, Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

Daha önce de belirtildiği gibi reaksiyon sıcaklığının artmasıyla karbon nanoküre lerin oluşumu Şekil 4.48b'de de görülmektedir.

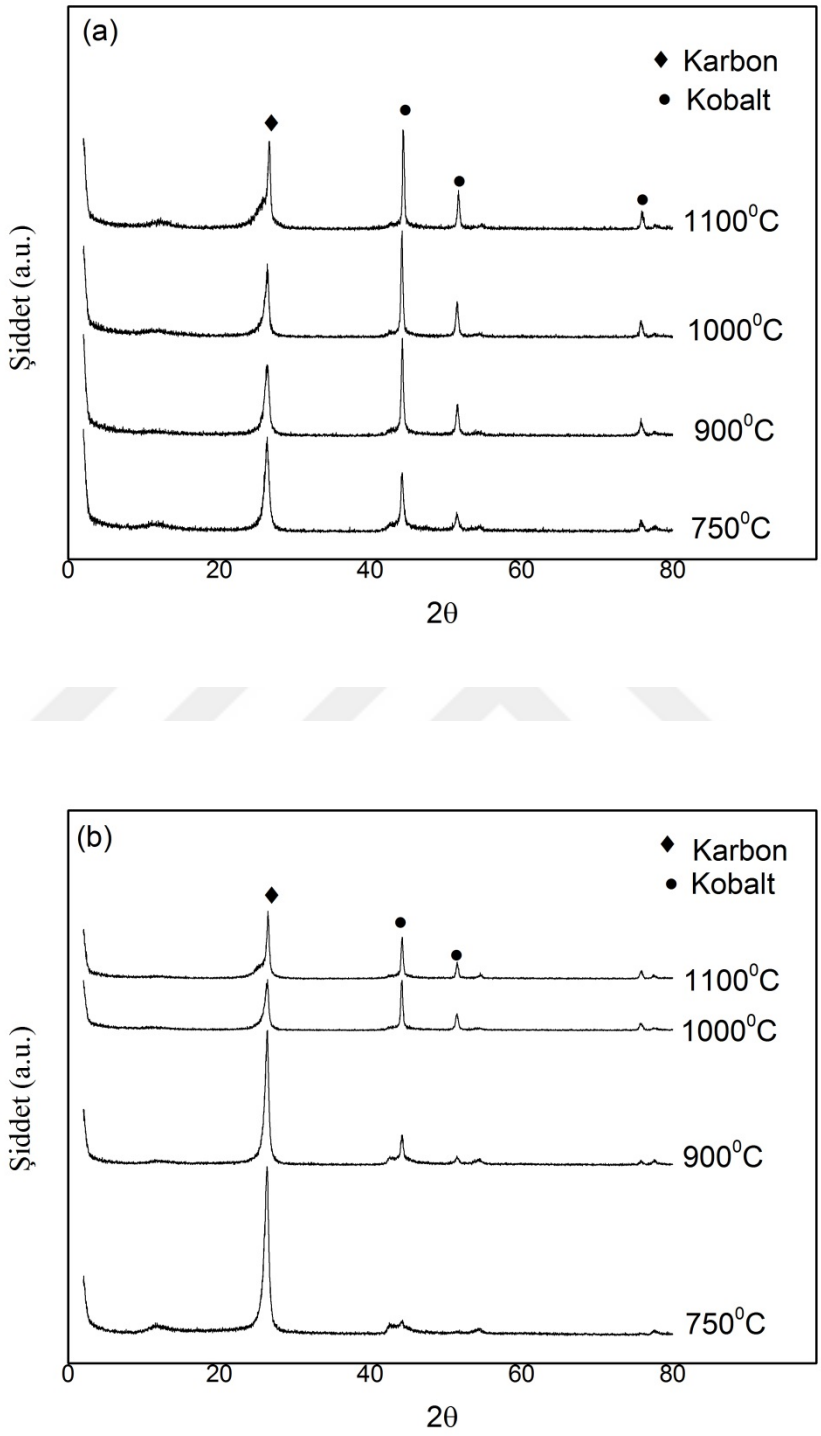
24 saatlik 750, 900, 1000 ve 1100˚C sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemelerin doğrudan ve saflaştırıldıktan sonra DTA ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. DTA analizleri Şekil 4.49'da verilmiştir.



Şekil 4.49. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta farklı sıcaklıklarda biriken malzemenin (a) saflaştırılmadan (b) saflaştırıldıktan sonraki DTA grafikleri Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

DTA analiz sonuçlarına göre reaksiyon sıcaklığı arttıkça elde edilen malzemenin termal kararlılığı artmaktadır. Ayrıca saflaştırmanın termal kararlılığı arttırdığı da bu analiz sonucunda görülmektedir (Şekil 4.49). DTA piklerinin genişliği malzemenin saflığını belirtir. Şekil 4.48 ve 4.49'da görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı 1000 ve 1100˚C'ye çıkarıldığında piklerin genişliği de artmaktadır. Yani farklı morfolojilerde yapılar içeren malzeme elde edilmiştir. Bu sonuç SEM analizleri ile elde edilen sonucu desteklemektedir.

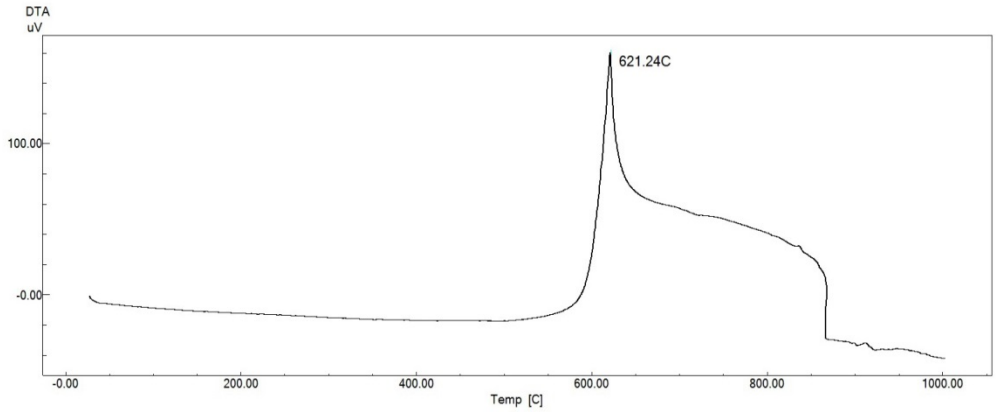
Aynı malzemelerin XRD analiz grafikleri ise 4.50'de verilmiştir



Şekil 4.50. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta farklı sıcaklıklarda biriken malzemenin (a) saflaştırılmadan (b) saflaştırıldıktan sonraki XRD grafikleri Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Reaksiyon süresi: 24saat; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

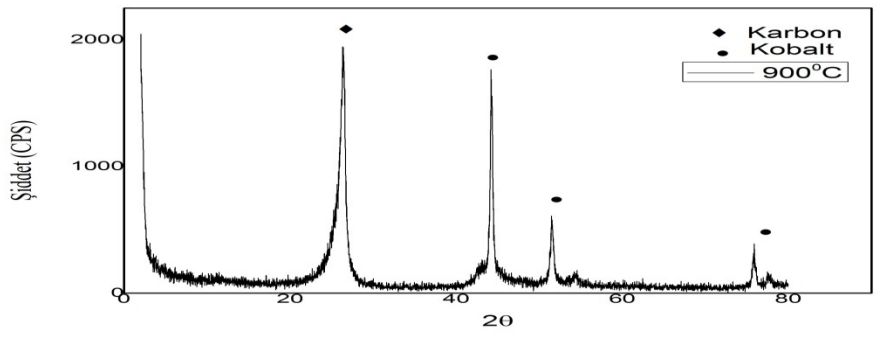
Aynı reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemelerin XRD analizlerinde θ=26˚ civarındaki grafitin refleksiyonuna ait pik gözlenmiştir. Yapılan faz analizinden diğer piklerin kobalta ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.50). Saflaştırma işleminden sonra geriye kalan malzemelerin X-ışını kırının desenlerinde kobalta ait bu piklerin şiddetinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.50b).

48 saatte 900˚C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen KNTlerin DTA ve XRD analiz sonuçları ise sırasıyla Şekil 4.51 ve 52'de verilmiştir.



Şekil 4.51. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta 900˚C sıcaklıkta ve 48 saatte biriken malzemenin DTA grafiği. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

Şekil 4.51'den 900˚C'de ve 48 saatte elde edilen karbon nanotüplerin oksidasyon sıcaklığının 621.24˚C olduğu belirlenmiştir.

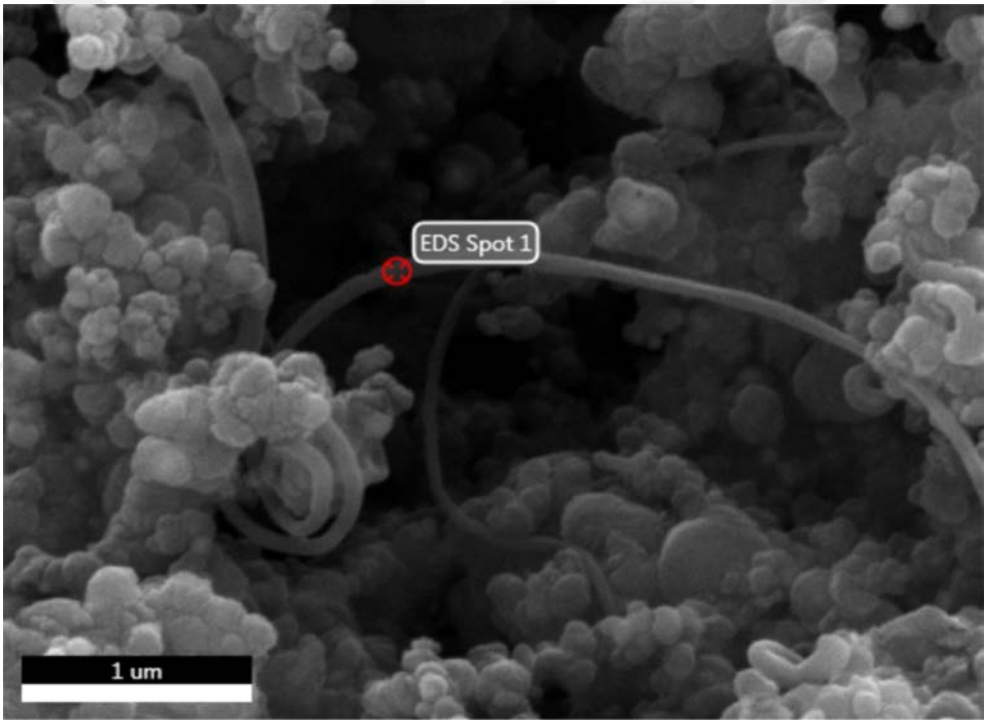


Şekil 4.52. Kuvars çubuk varlığında toluen destekli CVD yönteminde kuvars botta 900˚C sıcaklıkta ve 48 saatte biriken malzemenin XRD grafiği. Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Argon gaz akış hızı: 100 mL/dak

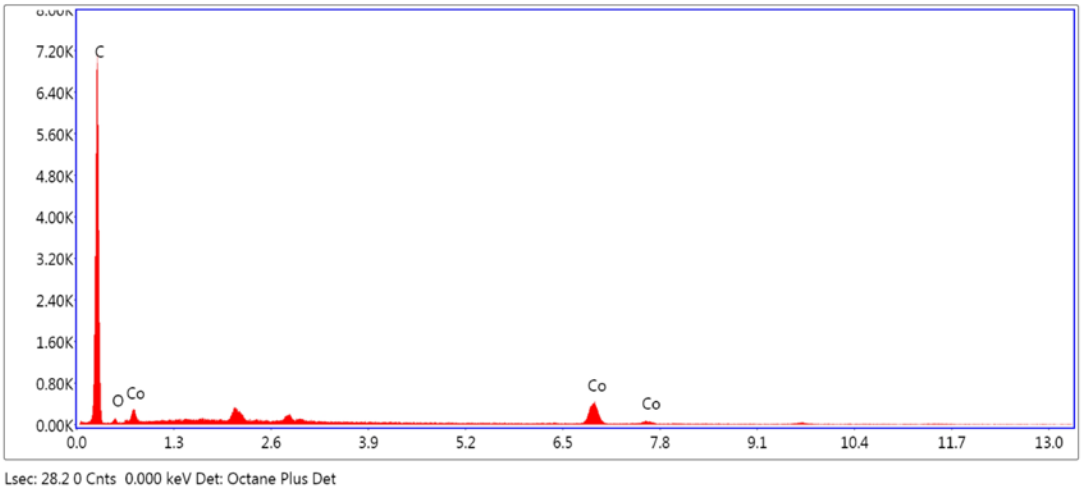
Şekil 4.52'de 900˚C'de ve 48 saatte elde edilen karbon nanotüplerin kristal yapıda olduğu XRD ile doğrulanmıştır.

4.2.5. Taşıyıcı Gaz Olarak %4 C_2H_4 İçeren C_2H_4/N_2 Gaz Karışımının Kullanıldığı Reaksiyonlar

Bu deney sisteminde gaz akış hızının etkisini incelemek üzere 350, 400 ve 600 mL/dak gaz akış hızlarında kayısı çekirdeği kabuğu kullanılmadan gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen KNTlerin SEM analiz sonuçları Şekil 4.53, 55 ve 56'te verilmiştir. 350 ve 600 mL/dak akış hızlarında elde edilen KNTlerin EDS analiz sonuçları ise sırasıyla Şekil 4.54 ve 4.57'de verilmiştir.

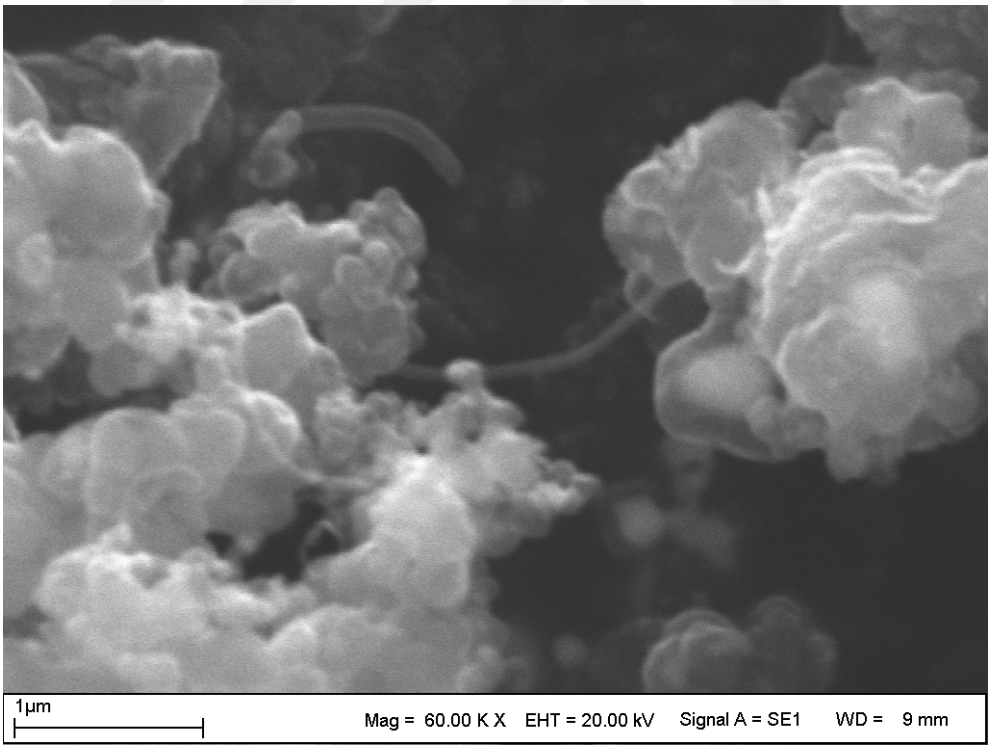


Şekil 4.53. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 350 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü; Reaksiyon sıcaklığı:700˚C, Reaksiyon süresi: 4saat.

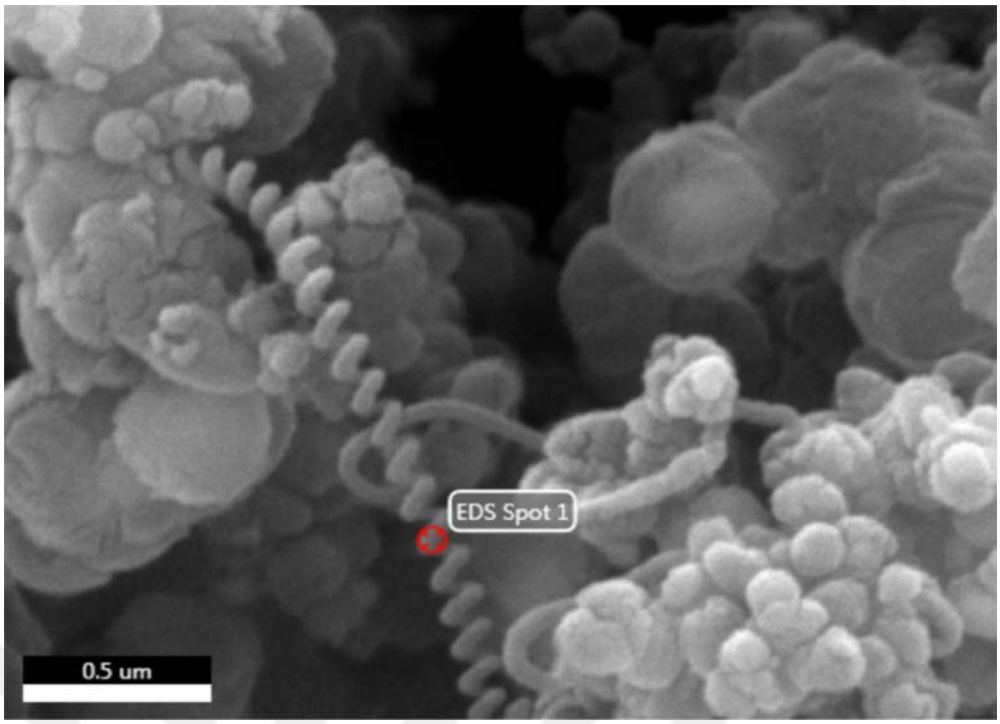


Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C K	84.41	93.84
O K	4.32	3.60
CoK	11.27	2.55

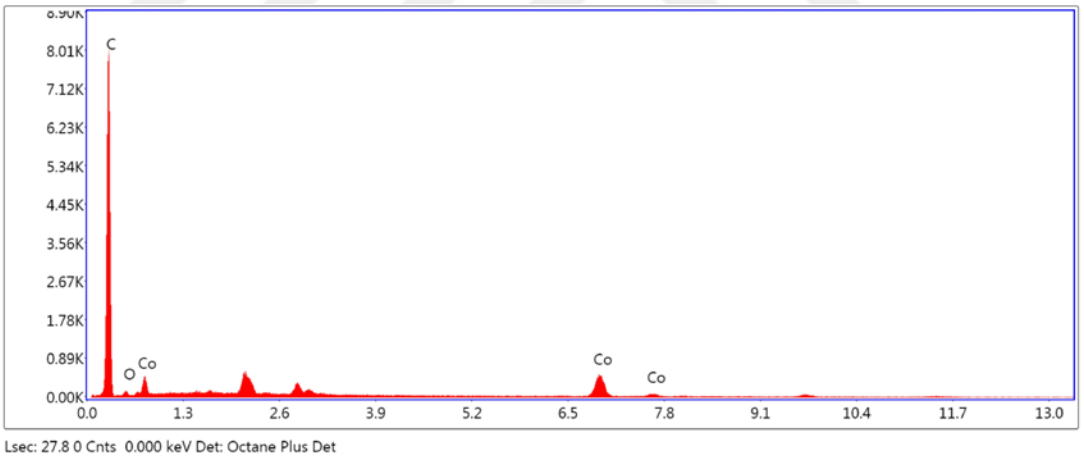
Şekil 4.54. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 350 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin EDS analiz sonucu.



Şekil 4.55. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 400 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı:700˚C, Reaksiyon süresi: 4 saat.



Şekil 4.56. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 600 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü. Reaksiyon sıcaklığı:700˚C, Reaksiyon süresi: 4saat.

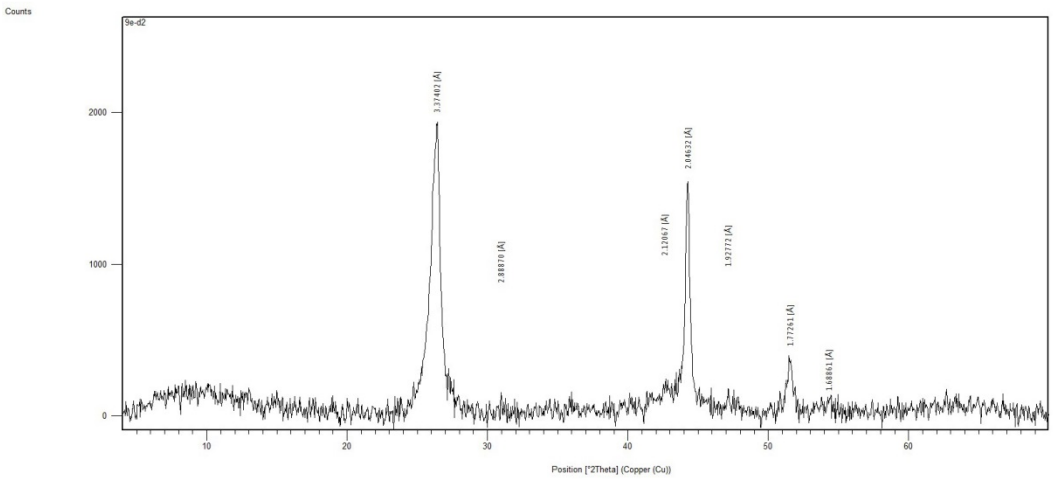


Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C K	82.58	92.75
O K	5.31	4.47
CoK	12.11	2.77

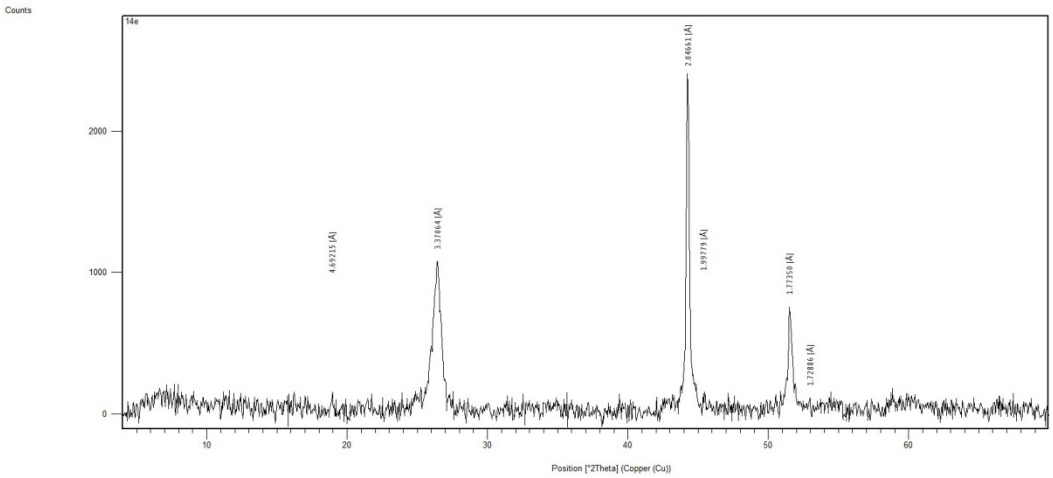
Şekil 4.57. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 600 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin EDS analiz sonucu.

Farklı gaz akış hızlarında gerçekleştirilen reaksiyonların tümünde KNT oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca akış hızı 600 mL/dak'ya çıkarıldığında helezoik yapıda KNT oluştuğu SEM analizinden anlaşılmaktadır (Şekil 4.56). Tüm reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemelerin EDS analizlerinden yüksek oranda karbon içerikli malzemenin elde edildiği kanıtlanmıştır. SEM görüntülerinden de görüleceği üzere malzemedeki nanotüp yapısının tam üzerinden seçilen EDS analizleri, yapının atomik olarak %90'ın üzerinde karbon içerdiğini göstermektedir.

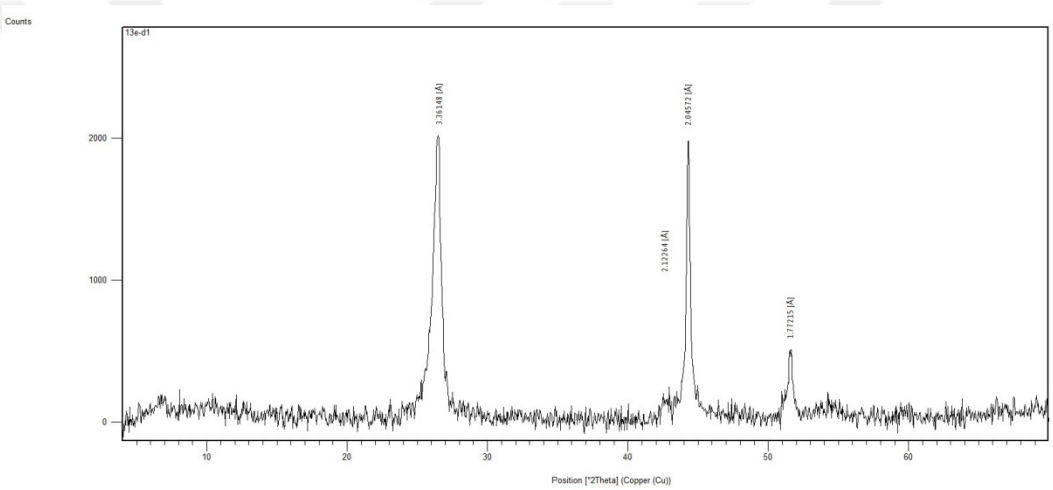
350, 400 ve 600 mL/dak akış hızlarında %4 C_2H_4-N_2 gaz karışımının ısıtılan toluenden geçirilerek reaksiyon ortamına verildiği, 700˚C'de ve 4 saatte gerçekleştirilen CVD reaksiyonları sonucu elde edilen malzemelerin XRD analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.58, 59 ve 60'da verilmiştir.



Şekil 4.58. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 350 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin XRD grafiği



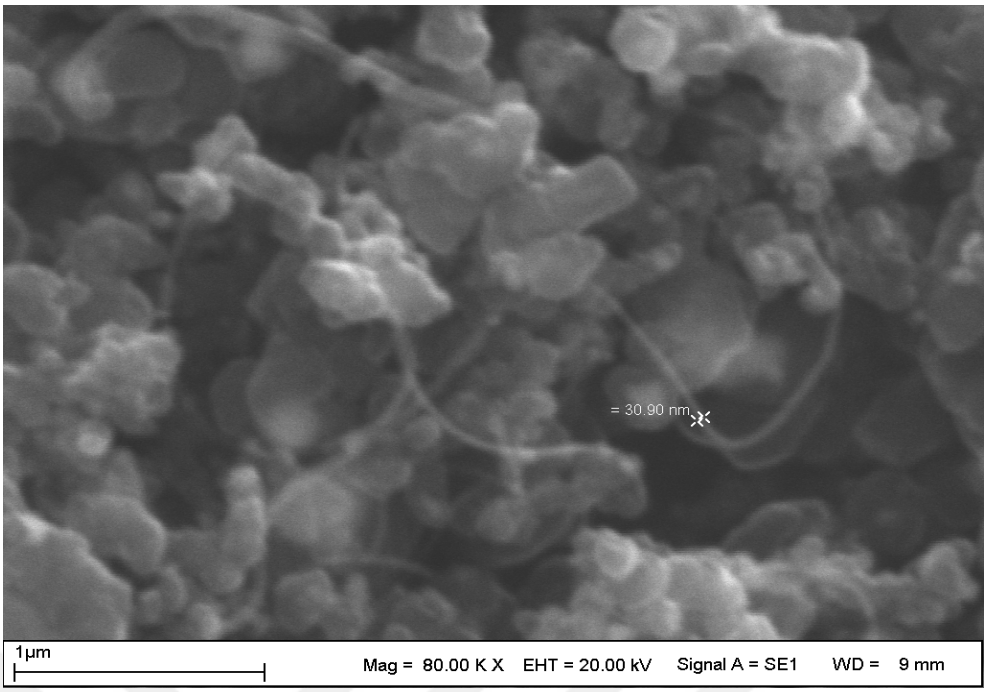
Şekil 4.59. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 400 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin XRD grafiği



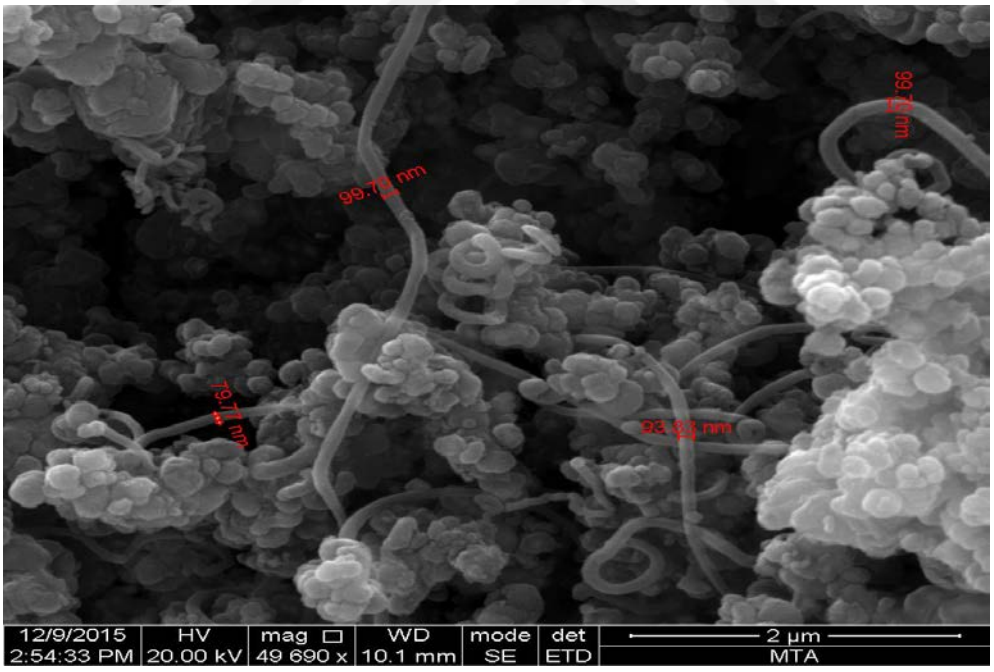
Şekil 4.60. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 600 mL/dak gaz akış hızında kuvars botta biriken malzemenin XRD grafiği

Gerçekleştirilen XRD analizlerinde θ=26˚ civarındaki grafitin refleksiyonuna ait pik gözlenmiştir (Şekil 4.58,59 ve 60). Piklerin keskinliği ve yükseklikleri kristalin yapıda KNT elde edildiğini göstermektedir.

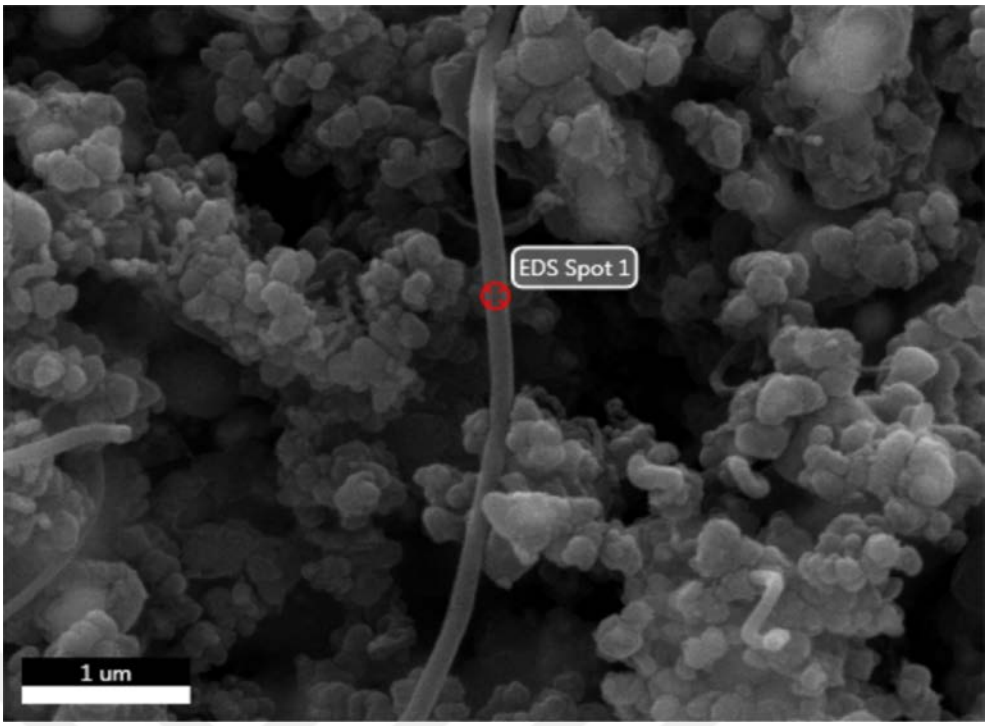
Katı karbon kaynağı olarak kayısı çekirdeği kabuğunun kullanıldığı, etilen gazı içeren gaz karışımı 350 mL/dak akış hızında ısıtılan toluenden geçirilerek; 700, 800 ve 900°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süreleri 4 saattir. Bu reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemelerin SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucu elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.61, 62 ve 64'de verilmiştir. Şekil 4.63 ve 65'de ise 800 ve 900°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen KNTlerin EDS analizleri verilmiştir.

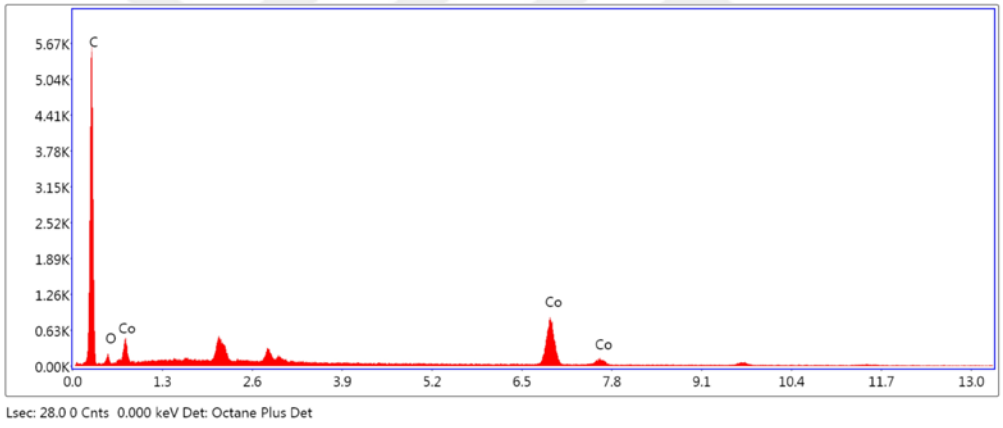


Şekil 4.61. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 700˚C sıcaklıkta kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü; Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Gaz akış hızı:350 mL/dak, Reaksiyon süresi: 4saat.



Şekil 4.62. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 800˚C sıcaklıkta kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü; Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Gaz akış hızı:350 mL/dak, Reaksiyon süresi: 4saat.

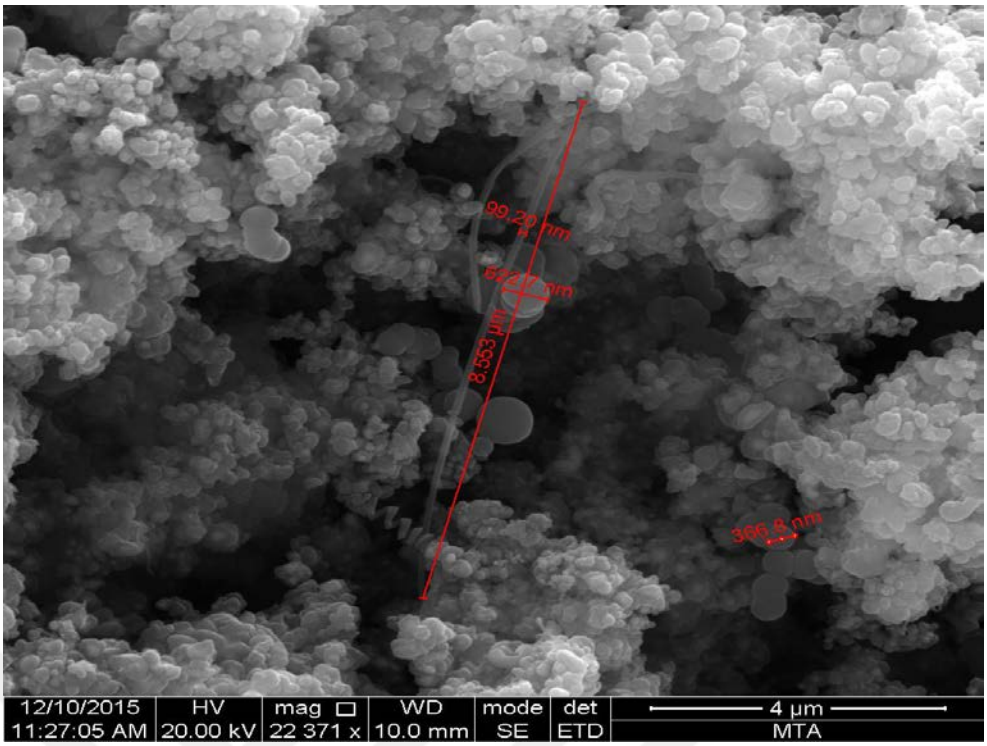




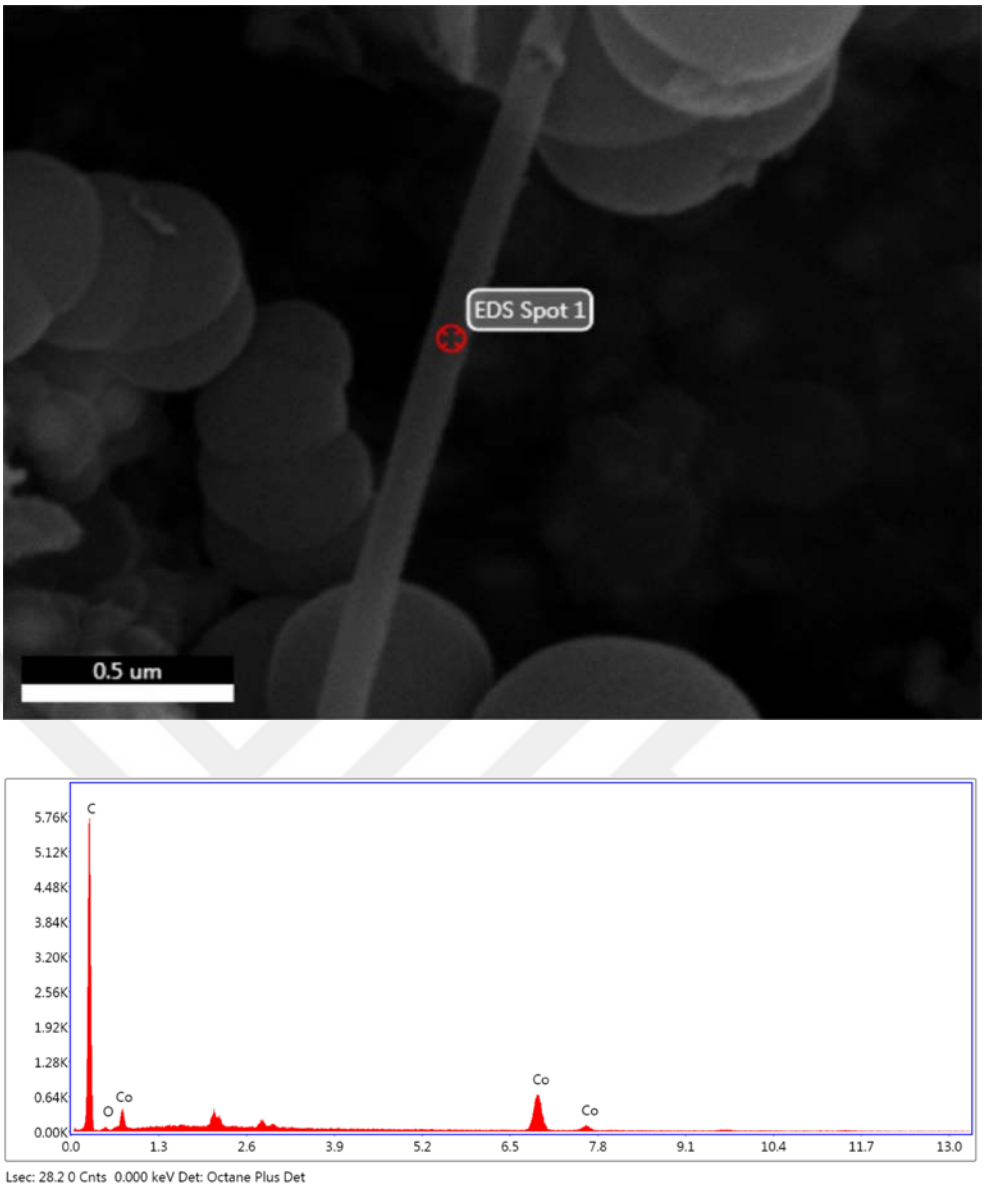
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C K	73.89	89.66
O K	5.85	5.33
CoK	20.25	5.01

Şekil 4.63. 800°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen KNTlerin EDS analiz sonucu

Şekil 4.63'de görüldüğü üzereSEM görüntüsünde nanotüp üzerinde seçilen EDS analizine göre yapı % 90 civarında karbon içermektedir.



Şekil 4.64. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 900˚C sıcaklıkta kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü; Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Gaz akış hızı:350 mL/dak, Reaksiyon süresi: 4saat.



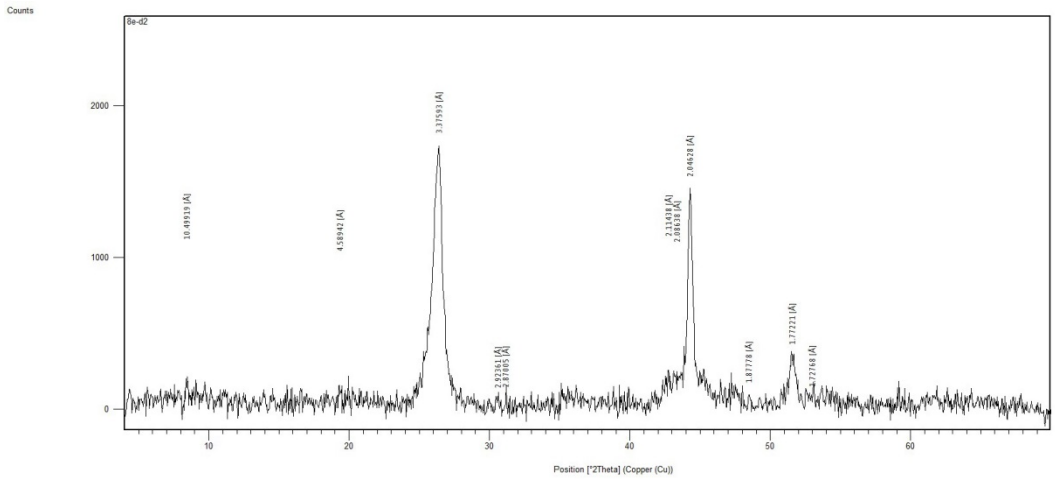
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C K	78.48	93.01
O K	2.76	2.45
CoK	18.77	4.53

Şekil 4.65. 900°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen KNTlerin EDS analiz sonucu

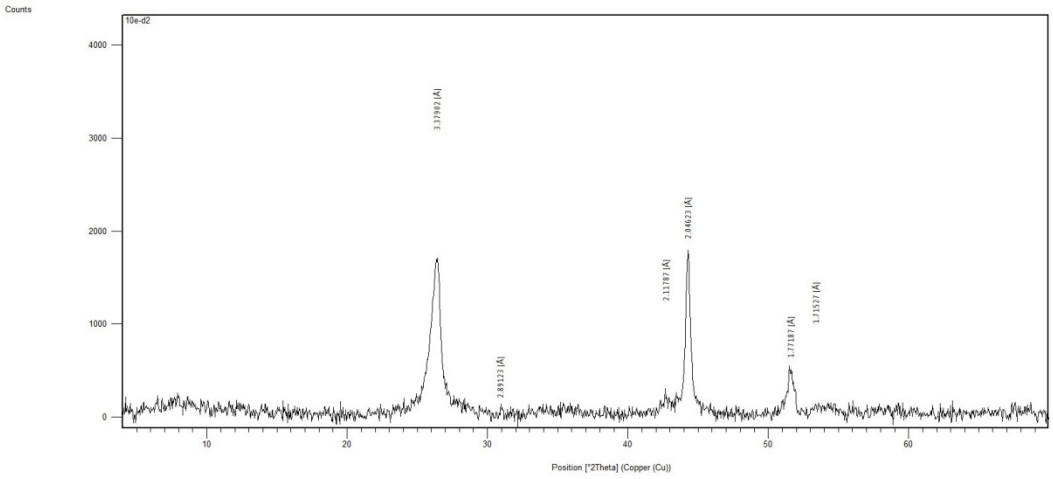
Şekil 4.65'de verilen SEM görüntüsündeki nanotüp yapısı üzerinde seçilen EDS analiz sonucuna göre yapı atomik yüzde olarak %93 karbon içeren bir yapıdır.

CVD yönteminde etilenin kullanıldığı reaksiyonlarda kayısı çekirdeği kabuğunun da kullanımının etkisi farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. 700˚C sıcaklıkta gerçekleştirilen CVD reaksiyonunda bu tez çalışması boyunca elde edilen en düşük çapa sahip KNT, 30.90 nm, elde edilmiştir (Şekil 4.61). 900˚C sıcaklıkta gerçekleştirilen CVD reaksiyonunda ise daha önce 600 mL/dak akış hızında elde edilen helezoik yapıdaki karbon nano tüp yapısı 350 mL/dak akış hızında ve reaksiyon ortamında kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 4.64).

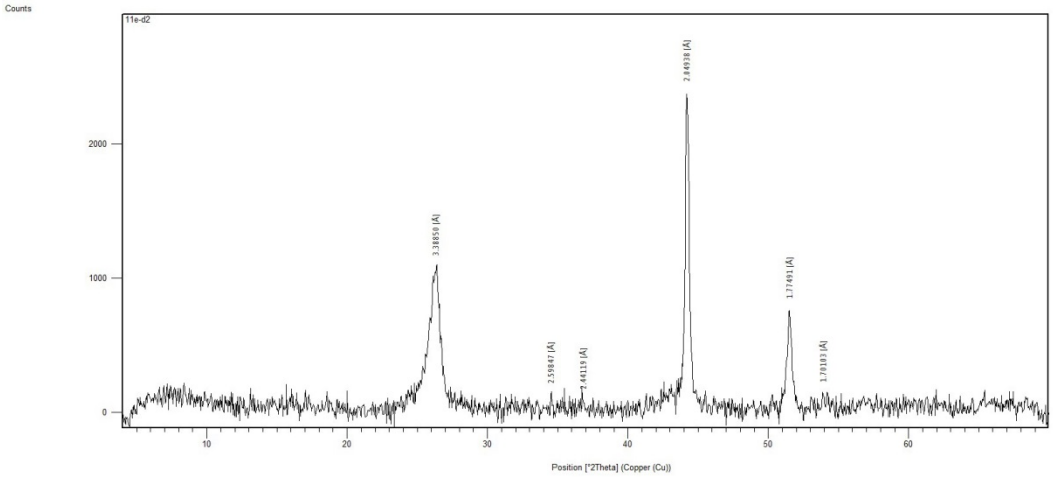
Kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak kullanılarak 700, 800 ve 900˚C sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemelerin XRD analiz sonuçları ise sırasıyla Şekil 4.66, 67 ve 68'de verilmiştir.



Şekil 4.66. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının ve karbon kaynağı olarak kayısı çekirdeği kabuğunun kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 700˚C sıcaklıkta kuvars botta biriken malzemenin XRD grafiği



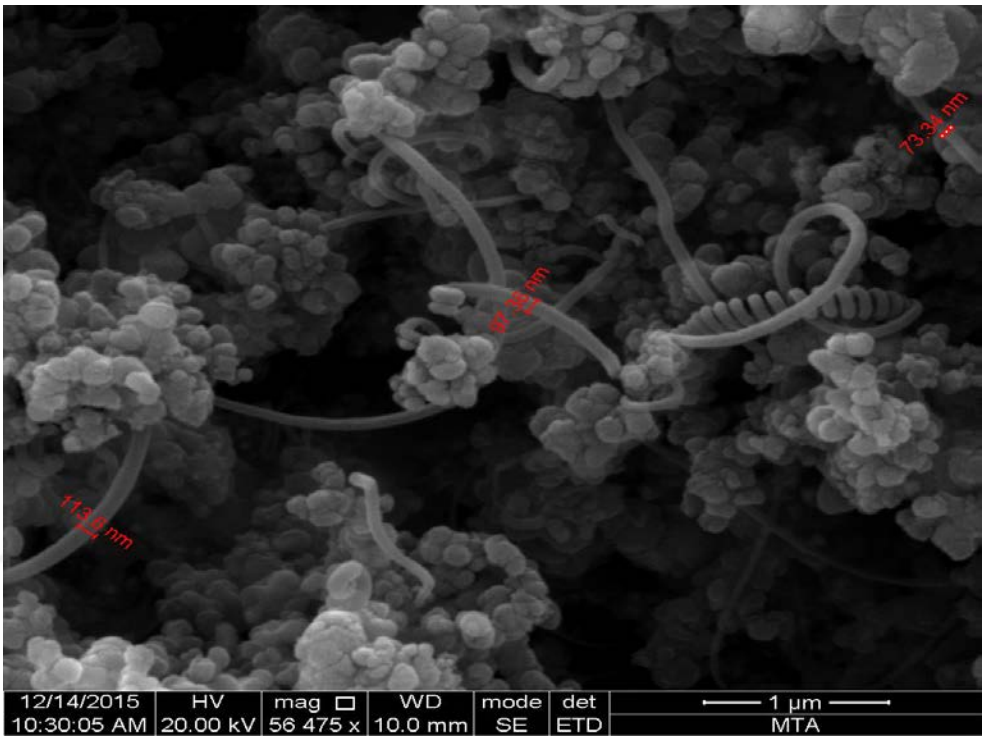
Şekil 4.67. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının ve karbon kaynağı olarak kayısı çekirdeği kabuğunun kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 800˚C sıcaklıkta kuvars botta biriken malzemenin XRD grafiği



Şekil 4.68. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının ve karbon kaynağı olarak kayısı çekirdeği kabuğunun kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde 900˚C sıcaklıkta kuvars botta biriken malzemenin XRD grafiği

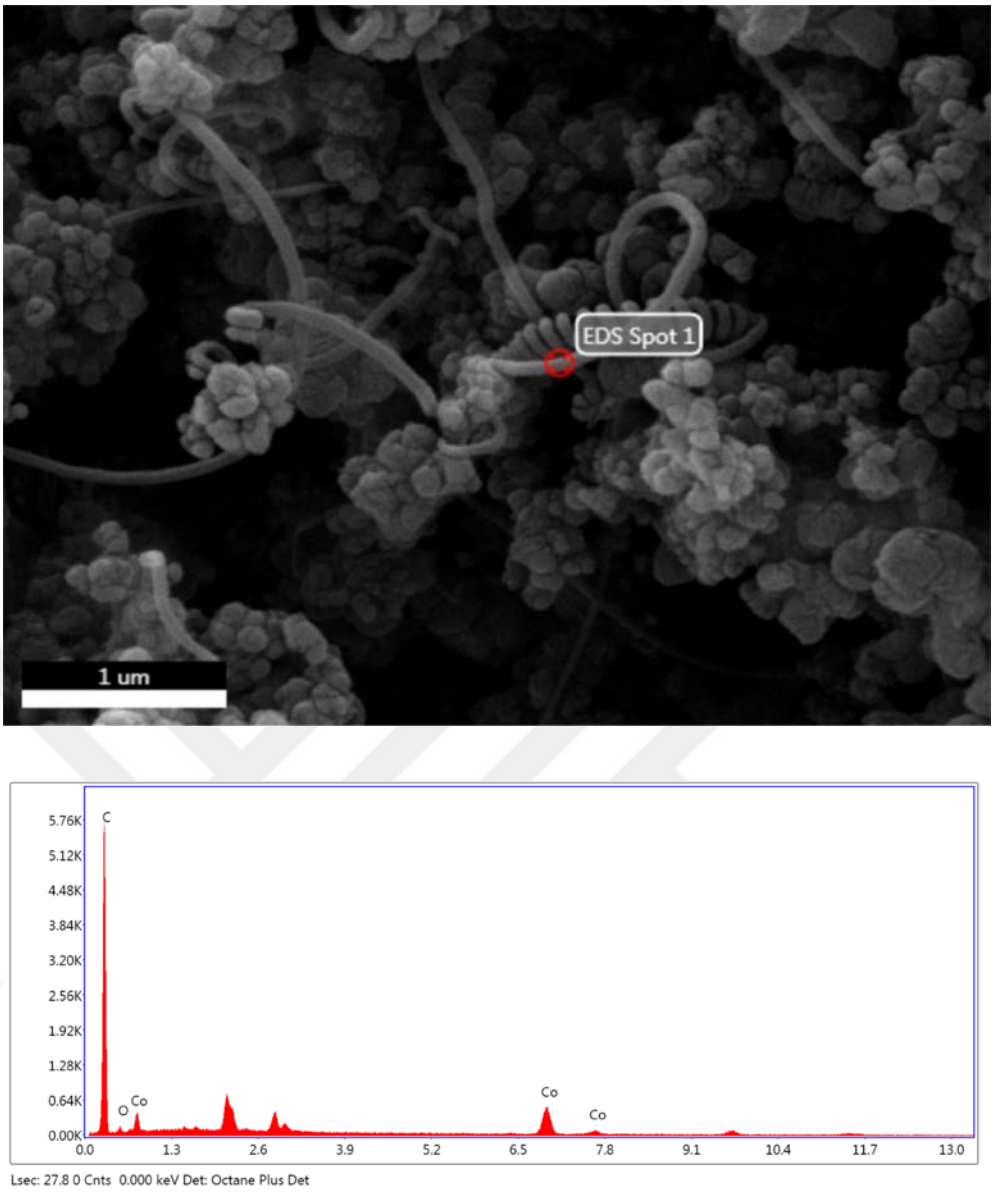
Her üç sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen malzemelerin XRD analizleri sonucu grafite ait pik gözlenmiştir (Şekil 4.66, 67 ve 68). 700˚C sıcaklıkta elde edilen malzemenin X-ışını kırınım desenindeki grafite ait pikin şiddeti en yüksektir. En iyi kristal yapının bu sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edildiği söylenebilir.

Katı karbon kaynağı olan kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda biriktirme ortamı miktarının etkisini incelemek amacıyla daha önce kullanılan miktar olan 10 g yerine 20 g kobalt asetat kullanılarak bir reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Etilen gazı içeren gaz karışımı ısıtılan toluenden geçirilerek 350 mL/dak akış hızında reaksiyon ortamına gönderilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 700°C ve reaksiyon süresi 4 saattir. Bu reaksiyon sonucu elde edilen malzemenin SEM görüntüsü Şekil 4.69'da ve EDS analiz sonucu ise Şekil 4.70'de verilmiştir.



Şekil 4.69. Taşıyıcı gaz olarak %4 C_2H_4 içeren C_2H_4/N_2 gaz karışımının kullanıldığı toluen destekli CVD yönteminde biriktirme ortamının miktarının 2 katına çıkarıldığı durumda kuvars botta biriken malzemenin SEM görüntüsü; Reaksiyon sıcaklığı: 700˚C, Karbon kaynağı: 0.5 mm elek altı kayısı çekirdeği kabuğu; Gaz akış hızı:350 mL/dak, Reaksiyon süresi: 4saat.

Şekil 4.69'da, biriktirme ortamı miktarı 2 katına çıkarıldığında aynı sıcaklıkta daha önce gözlenmeyen helezoik yapı görülmektedir.



Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C K	78.48	90.52
O K	7.00	6.06
CoK	14.52	3.41

Şekil 4.70. 10 g kayısı çekirdeği kabuğu ve 20 g kobalt asetat kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen karbon nano tüplerin EDS analiz sonucu

Şekil 4.70'de verilen EDS analizi elde edilen yapının atomik yüzde olarak %90 karbon içerdiğini ve elde edilen yapının KNT olduğunu kanıtlar.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamındaki, katı karbon kaynağı kullanılarak gerçekleştirilen CVD yöntemi ile KNT üretim çalışmaları, Türkiye'deki ilk çalışmalardan biri olma özelliğine sahiptir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, KNT üretiminde yenilenebilir karbon kaynağı olma özelliğindeki tarımsal atık biyokütlelerin karbon kaynağı olarak kullanımına giden yolu açacaktır.

Kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen CVD yöntemi sonucu elde edilen malzemelerin mofrolojileri SEM analizleri ile aydınlatılmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre gerekli olduğu durumlarda XRD, DTA ve yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar ile KNT karakterizasyonu için gerekli analizler ve bu analiz sonuçlarının yorumlanması açısından ileriki çalışmalar için kaynak oluşturacak bilgiler derlenmiştir.

CVD yönteminde biriktirme ortamı olarak kullanılan katalizörlerin hazırlanması aşaması yöntemin maliyetini arttırır. Bu tez çalışması ile uygulanan yöntemi zorlaştıracak katalizör hazırlama işlemlerine gerek duyulmadan, doğrudan kobalt asetat kullanılarak KNT üretiminin gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Tez çalışmasında uygulanan yöntem ile KNT üretiminde katalizöre ihtiyaç duyulmamasının nedeni biyokütlenin piroliz ürünlerinin tamamının KNT üretim mekanizması içerisinde kullanılmasıdır.

Sonuç olarak kayısı çekirdeği kabuğundan karbon nano tüp elde etmek için belirlenen en verimli koşullar; toluen destekli, 2.5 cm iç çapında ve biriktirme ortamı olarak kuvars botta kobalt asetat ile birlikte kuvars çubuk kullanılarak, 100 mL/dak argon gaz akış hızında, 400-900˚C reaksiyon sıcaklığında ve 48 saatlik reaksiyon koşulları olarak belirlenmiştir.

Kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen CVD yönteminde inert gaz ile beraber %2 oranında etilen gazı kullanıldığı durumda tüp yapısından farklı formda helezoik yapıda karbon nano materyal elde edilmiştir. Bu tür farklı formlardaki nano materyallere belirli uygulamalar için ihtiyaç duyulmaktadır.

Nanoteknolojik çalışmalar belirli bir uygulamada kullanılacak kendine özgü özelliklere sahip nano malzemeler üretme yolunda ilerlemektedir. Bu bakımdan helezoik yapıda ürünün elde edildiği reaksiyon koşulları iyileştirilerek istenilen morfolojik özellikte ürün elde edilmesi önemlidir.

6. KAYNAKLAR

[1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *C_{60}: Buckminsterfullerene,* **Nature,** 318 (1985) 162-163.

[2] W. Krätschmer, D. Huffman, *Fullerites: New forms of crystaline carbon*, **Carbon**, 30-8 (1992) 1143-1147.

[3] Sumio Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, **Nature**, 354 (1991) 56-58.

[4] E. Abad, *NanoDictionary*. Basel: Collegium Basilea, 2005.

[5] Ş. Erkoç, Nanobilim ve Nanoteknoloji, ODTÜ Yayıncılık, 2010.

[6] J.E. White, W.J. Catolla, B.L. Legendre, *Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies,* **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 91 (2011) 1-33.

[7] M.J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, 1st ed., Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.

[8] J. Mongillo, *Nanotechnology,* 101. Westport Conn.: Greenwood Press, 2007.

[9] M.Sharon, M.Sharon, *Carbon Nano Forms and Applications*, 1st ed., McGraw-Hill Professional, 2009.

[10] M.S. Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.Avouris, *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*, Berlin: Springer, 2001.

[11] L.Dai, *Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications,* 1st ed., Amsterdam: Elsevier Science, 2006.

[12] P.J.F. Harris, *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*, 1st ed., New York: Cambridge University Press, 2009.

[13] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls.* **Nature**, 363(6430) (1993) 605-607.

[14] S. Iijima and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, **Nature**, 363 (1993) 603-605.

[15] T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes.* **Nature**, 358(6383) (1992) 220-222.

[16] P.G. Collins and P. Avouris, *Nanotubes for Electronics.* **Scientific American**, 283 (2000) 62-67.

[17] Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai, and M. Kumar, *Growing carbon nanotubes.* **Materials Today**, **7**(10) (2004) 22-29.

[18] V.N. Popov, *Carbon nanotubes:Properties and applications.* **Materials Science and Engineering,** 43 (2004) 61-102.

[19] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniart, R. Lee and J.E. Fisher, *Large-scale production of single-wall carbon nanotubes by electric-arc technique.* **Nature**, 388 (1997) 756-758.

[20] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, and R.E. Smalley, *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes,* **Science,** 273(5274) **(**1996) 483-487.

[21] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *On the carbon structure formed during thermal decomposition of carbon monoxide in the presence of iron* (in Russian), **Zh. Fizich. Khim.** 26 (1952) 88

[22] M. Kumar, Y. Ando, *Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production*, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 10 (2010) 3739-3758.

[23] H.O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD), Principles, Technology, and Applications*, Second Edition, 1999.

[24] M. Kumar, *Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism, Carbon Nanotubes-Synthesis, Characterization, Applications*, Dr.Siva Yellampalli (Ed.), 2011.

[25] A. Dupuis, *The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes-a review*, **Progress in Materials Science**, 50 (2005) 929-961.

[26] R. V. Parthasarathy, K. L. N. Phani, and C. R. Martin, *Template synthesis of graphitic nanotubules, **Adv.*** **Mater.**7 (1995) 896

[27] T. Kyotani, L. F. Tsai, A. Tomita, *Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum oxide film*, **Chem. Mater**. 8 (1996) 2109.

[28] C. Y. Han, Z. L. Xiao, H. H. Wang, X. M. Lin, S. Trasobares, and R. E. Cook, *Facile synthesis of highly alligned multiwalled carbon nanotubes from polymer precursors, **J. Nanomater***. 2009 (2009) Artical ID 562376.

[29] M. Sankaran, B. Viswanathan, *Nitrogen-containing carbon nanotubes as a possible hydrogen storage medium*, **Indian J. Chem.** 47A (2008) 808.

[30] Z. K. Tang, H. D. Sun, J. Wang, J. Chen, G. Li, *Mono-sized single-wall carbon nanotubes formed in channels of AIPO4-5 single crystal*, **Appl. Phys. Lett**. 73(16) (1998) 2287.

[31] M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Controlled production of aligned-nanotube bundles*, **Nature** 388 (1997) 52.

[32] R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Carbon nanotubes by the metallocene route*, ***Chem. Phys. Lett.*** 267 (1997) 276.

[33] M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, S. Yoshimura, *Nitrogen-containing carbon nanotube growth from Ni phthalocyanine by chemical vapor deposition*, **Carbon**, 35 (1997) 195

[34] B. C. Satishkumar, P. J. Thomas, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Y-junction carbon nanotubes,* **Appl. Phys. Lett.** 77 (2000) 2530

[35] F.L.Deepak, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Synthetic strategies for Y-junction carbon nanotubes,* **Chem. Phys. Lett.,** 345 (2001) 5.

[36] G. Kucukayan, S. Kayacan, B. Baykal, E. Bengu, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Symposium-P) 1081E, P05 (2008).

[37] M. Kumar, X. Zhao, Y. Ando, International Symposium on Nanocarbons, Nagano, Japan, Extended Abstract, November (2001), pp. 244–245.

[38] M. Kumar, Y. Ando, *Single-wall and multi-wall carbon nanotubes from camphor-a botanical hydrocarbon,* **Diamond Related Mater**., 12 (2003) 1845.

[39] M. Kumar, X. Zhao, Y. Ando, S. Iijima, M. Sharon, K. Hirahara, *Carbon nanotubes from camphor by catalytic CVD,* **Mol. Cryst. Liq. Cryst.,** 387 (2002) 117.

[40] M. Sharon, M. Sharon, *Carbon nanomaterials and their synthesis from plant-derived precursors,* **Synth. React. Inorg. Met.- Org. Nano-Metal. Chem,** 36 (2006) 265.

[41] A.K. Chatterjee, M.Sharon, R.Banerjee, M.Neumann-Spallart, *CVD synthesis af carbon nanotubes using finely dispersed cobalt catalyst and their use in double layer electrochemical capacitors,* **Electrochim. Acta,** 48 (2003) 3439-3446.

[42] R. A. Afre, T. Soga, T. Jimbo, M. Kumar, Y. Ando, M. Sharon, *Growth of vertically aligned carbon nanotubes on silicon and quartz substrate by spray pyrolysis of a natural precursor: Turpentine oil,* **Chem. Phys. Lett.** 414 (2005) 6.

[43] R.A. Afre, T. Soga, T. Jimbo, M. Kumar, Y. Ando, M. Sharon, P. R. Somani, M. Umeno, *Carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil at different temperatures and their studies,* **Microporous Mesoporous Mater.** 96 (2006) 184.

[44] P. Ghosh, T. Soga, M. Tanemura, M. Zamri, T. Jimbo, R. Katoh, K. Sumiyama, *Vertically alligned carbon nanotubes from natural precursors by spray pyrolysis method and their field electron emission properties,* **Appl. Phys**. **A** 94 (2009) 51.

[45] Z. Kang, E. Wang, B. Mao, Z. Su, L. Chen, L. Xu, *Obtaining carbon nanotubes from grass,* **Nanotechnology,** 16 (2005) 1192.

[46] M. Kumar, Y. Ando, *Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production,* **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 10 (2010) 3739-3758.

[47] B.O. Küçükyıldırım, A.A. Eker, *Karbon nanotüpler, sentezleme yöntemleri ve kullanım alanları,* **TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi**, 53-630 (2012) 34-44.

[48] W. Zhou, Z.L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*, Springer, New York, 2006, 522.

[49] R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer, New York, 2005, 202.

[50] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*, Plenum Publishing Corporation, New York, 1996, 729.

[51] Y.J. Jung, B. Wei, J. Nugent, P.M. Ajayan, *Controlling growth of carbon microtrees,* **Carbon** 39(14) (2001) 2195–201.

[52] M. Kumar, Y. Ando, *A simple method of producing aligned carbon nanotubes from an unconventional precursor-Camphor,* **Chemical Physics Letters** 374 (2003) 521-526.

[53] X.Y. Guo, *Macroscopic multi-branched carbon trees generated from chemical vapor deposition of toluen,* **Carbon,** 43(5) (2005) 1098–100.

[54] Y.Z. Jin, C. Gao, W. K. Hsu, Y. Zhu, A. Huczko, M. Bystrzejewski, M. Roe, C. Y. Lee, S. Acquah, H. Kroto, D.R.M. Walton, *Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons,* **Carbon**, 43, (2005) 1944-1953.

[55] M. Kumar, Y. Ando, *Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support,* **Carbon** 43 (2005) 533-540.

[56] D. Makris Th., L. Giorgi, G. Giorgi, N. Lisi, E. Salernitano, *CNT growth on alumina supported nickel catalyst by thermal CVD,* **Diamond & Related Materials**, 14 (2005) 815-819.

[57] H. L. Ma, D. S. Su, A. Klein-Hoffmann, G. Q. Jin, X. Y. Guo, *Morphologies and microstructures of tree-like carbon produced at different reaction conditions in a CVD process,* **Carbon** 44 (2006) 2254–2260.

[58] X. Liu, Y. Yang, X. Lin, B. Xu, Y. Zhang, *Deoiled asphalt as carbon source for preparation of various carbon materials by chemical vapor deposition*, **Fuel Processing Technology**, 87 (2006) 919-925.

[59] H.L. Ma, D.S. Su, G.Q. Jin, X.Y. Guo, *The influence of formation conditions on the growth and morphology of carbon trees* **Carbon** 45(8) (2007) 1622–7.

[60] M. Sharon, T. Soga, R. Afre, D. Sathiyamoorhy, K. Dasgupta, S. Bhardwaj, M. Sharon, S. Jaybhaye, *Hydrogen storage by carbon materials synthesized from oil seeds and fibrous plant materials*, **International Journal of Hydrogen Energy**, 32 (2007) 4238-4249.

[61] A.B. Suriani, A.A. Azira, S.F. Nik, R. Md Nor, M. Rusop, *Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using natural palm oil as carbon precursor*, **Materials Letters** 63 (2009) 2704-2706.

[62] C. Valles, M. Perez-Mendoza, W.K. Maser Martinez, M.T. Alvarez, J.L. Sauvajol, A.M. Benito, *Effects of partial and total methane flows on the yield and structural characteristics of MWCNTs produced by CVD*, **Carbon**, 47 (2009) 998-1004.

[63] R. Xiang, G. Luo, Z. Yang, Q. Zhang, W. Qian, F. Wei, *Large area growth of aligned CNT arrays on spheres: Cost performance and product control*, **Materials Letters**, 63 (2009) 84-87.

[64] J. Tang, G.Q. Jin, Y.Y. Wang, X.Y. Guo, *Tree-like carbon grown from camphor* **Carbon** 48 (2010) 1545-1551.

[65] Z. Li, C. Hu, C. Yu, H. Adams, J. Qiu, *Preparation and mechanical properties of highly-aligned carbon micro-trees*, **Carbon** 48 (2010) 1926-31.

[66] R.M.M. Abbaslou, J. Soltan, A.K. Dalai, *The effects of carbon concentration in the precursor gas on the quality and quantity of carbon nanotubes synthesized by CVD method*, **Applied Catalysis A: General**, 372 (2010) 147-152.

[67] S. Darbari, Y. Abdi, S. Mohajerzadeh, E.A. Soleimani, *High electron emission from branched tree-like carbon nanotubes suitable for field emission application*, **Carbon**, 48 (2010) 2493-2500.

[68] C. Seah, S. Chai, A.R. Mohamed, *Synthesis of aligned carbon nanotubes*, **Carbon**, 49 (2011) 4613-4635.

[69] G. Kucukayan, R. Ovali, S. Ilday, B. Baykal, H. Yurdakul, S. Turan, O. Gulseren, E. Bengu, *An experimental and theoretical examination of the effect of sulfur on the pyrolytically grown carbon nanotubes from sucrose-based solid state precursors*, **Carbon**, 49 (2011) 508-517.

[70] H. Youn, J. Kim, W. Ahn, *MWCNT synthesis over Fe-BTC as a catalyst/carbon source via CVD*, **Materials Letters**, 65 (2011) 3055-3057.

[71] Y. Li, H. Wang, G. Wang, J. Gao. *Synthesis of single-walled carbon nanotubes from heavy oil residue*, **Chemical Engineering Journal**, 211-212 (2012) 255-259.

[72] D. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, *Synthesis of crystalline carbon nanofern-like structure by dc-PECVD and study of its electrical and field emission properties*, **Materials Research Bulletin**, 47 (2012) 3868-74.

[73] X. Xu, S. Huang, Y. Hu, J. Lu, Z. Yang, *Continuous synthesis of carbon nanotubes using a metal-free catalyst by CVD*, **Materials Chemistry and Physics**, 133 (2012) 95-102.

[74] N.K. Dey, E.M. Hong, K.H. Choi., Y.D. Kim, J. Lim, K.H. Lee, D.C. Lim,. *Growth of carbon nanotubes on carbon fiber by thermal CVD using Ni nanoparticles as catalysts*, **Procedia Engineering**, 36 (2012) 556-561.

[75] B. Kaynak, H. Topal, A. Atimtay, *Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed*, **Fuel Process Technol**, 86 (2005) 1175-93.

[76] T. Wanjun, C. Donghua, *Mechanism of Thermal Decomposition of Cobalt Acetate Tetrahydrate*, **Chem. Pap**., 61(4) (2007) 329-332.

[77] A. Nieto-Marquez, J.C. Lazo, A. Romero, J. L. Valverde, *Growth of nitrogen-doped filamentous and spherical carbon over unsupported and Y zeolite supported nickel and cobalt catalyst,* **Chemical Engineering Journal,** 144 (2008) 518-530.
[78] H.B. Zhang, G.D. Lin, Z.H. Zhou, X. Dong, T. Chen, *Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H_2 adsorbing system,* **Carbon,** 40 (2002) 2429-2436.

7. EK- REAKSİYONLARDA KULLANILAN VE ELDE EDİLEN MALZEME MİKTARLARI

a: Reaksiyonda kullanılan kayısı çekirdeği kabuğu miktarı (g)

b: Reaksiyonda kullanılan biriktirme ortamı miktarı (g)

c: Reaksiyon sonucu geriye kalan kayısı çekirdeği kabuğu miktarı (g)

d: Reaksiyon sonucu biriktirme ortamında elde edilen malzeme miktarı (g)

e: Saflaştırma işlemi uygulanan malzeme miktarı (g)

f: Saflaştırıldıktan sonra geriye kalan malzeme miktarı (g)

V_T: Kullanılan toluen miktarı (mL)

Şekil No	a	b	c	d	e	f	V_T
4.1.a	5.25	1.74	1.62	1.34			
4.1.b	5.25	1.78	1.95	1.26			
4.1.c	5.25	2.63	1.70	1.75			
4.3	5.5	2.70	1.31	1.87			
4.4	-	2.63	-	1.72			
4.5	5	2.7	1.81	1.88			
4.6	5	1.25	1.78	0.82			
4.7	5.5	1.5	1.43	0.99			
4.8	7.35	2.7	2.56	2.06			
4.9	5.25	1.46	1.82	0.95			
4.10	5.25	1.77	1.64	1.12			
4.11	11	1.88	3.04	1.30			
4.12	4	1.88	1.42	1.46			
4.13	4	2.90	1.40	1.02			
4.14	-	2.48	-	1.20	1.20	0.71	10
4.15	-	3.04	-	2.01	1.51	0.92	15
4.16a	2.39	2.63	0.86	1.58	1.58	0.80	5
4.16b	3.40	3.04	1.01	1.98	1.98	1.07	6
4.16c	3.30	3.47	0.99	2.84	2.84	1.81	6
4.17a	3.50	3.06	1.20	1.77	1.38	0.86	10
4.17b	3.53	3.06	1.15	2.05	1.38	0.92	18
4.17c	3.52	3.01	1.06	3.70	1.86	1.61	26
4.21	3.68	3.09	1.29	2.23	1.91	1.18	8
4.24a	3.05	1.25	1.06	Tartılmadı			5
4.24b	3.11	1.29	0.77	1.03			20
4.25a	3.05	3	0.93	3.93			65
4.25b	3.08	3.10	0.98	3.07			40
4.27a	3.08	3.10	0.98	3.07			40
4.27b	3.02	3.01	0.82	3.11			15
4.28a	3.08	3.10	0.98	3.07			40
4.28b	3.01	3.01	0.87	1.25			
4.29a	3.03	3.01	0.87	7.75			110

tablonun devamı

Şekil No	a	b	c	d	e	f	V_T
4.29b	3	3.03	0.82	1.14			
4.32	3.02	3	0.88	3.55			35
4.33a	3.05	3.58	0.95	2.30			10
4.33b	3.08	3.10	0.98	3.07			40
4.34a	3.03	3.08	tartılmadı	2.39			6
4.34b	3.02	3.01	0.82	3.11			15
4.34c	3.03	3.01	0.87	7.75			110
4.35a	3.02	3	0.86	0.98			
4.35b	3.07	3.02	0.86	3.95	1.0051	0.8601	25
4.36	-	3.04	-	9.16			50
4.37a-b	3	3	0.91	4.25	1.0069	0.8153	30
4.40a-b	3.07	3.02	8.86	3.95	1.0051	0.8601	25
4.44	3.05	3.02	0.86	17.21	1.0071	tartılmadı	110
4.45a-b	3.03	3.03	0.87	5.05	1.0262	0.9228	110
4.46	3.04	3.02	0.86	16			55
4.48a-b	2.99	3.02	0.82	4.77	1.094	0.9150	45
4.53		10		14.8			
4.55		10.05		6.48			
4.56		10.13		14.82			
4.61	10	10	2.86	14.34			
4.62	10.10	10.08	2.22	14.48			
4.64	10.07	10.09	4.03	13.56			
4.69	4.88	20	1.33	19.76			

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Burçin KÖSE GEDİK

Doğum Yeri ve Tarihi: Gaziantep 01.03.1977

Adres: MTA Orta Anadolu IV. Bölge Müdürlüğü - MALATYA

E-Posta: burcin.kosegedik@mta.gov.tr

Lisans: 1993-1998 Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans: 1998-2002 Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği ABD

Mesleki Deneyim: 1998-2002 Araştırma Görevlisi- Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

2002- Kimya Mühendisi- MTA Genel Müdürlüğü, Doğu Anadolu ve Orta Anadolu IV. Bölge Müdürlükleri

Yayın Listesi:

1- Zümriye Aksu, Derya Akpinar, Elif Kabasakal and Burçin Köse "Simultaneous biosorption of phenol and nickel(II) from binary mixtures onto dried aerobic activated sludge", *Process Biochemistry* 35 (1999) 301-308

2- Burçin K. Gedik, S.Ali Tuncel, Tülin Kutsal "Poli(DMAPM) Jelde Tutuklanmış *Arthrobacter* sp. Mikroorganizması ile Cu(II) İyonu Biyosorpsiyonu" UKMK 5, 2002

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

1- Burçin Köse Gedik, Yunus Önal, Canan Akmil Başar "Kayısı Çekirdeği Kabuğu Kullanılarak Karbon Nano Tüp Sentezi" UKMK 11, 2014