

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KARBON NANOTÜP ÜRETİMİNDE KATALİZÖRÜN GAZ FAZİ DERİŞİM  
PROFİLİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Savaş YAĞLIKÇI**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA**

**2012**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KARBON NANOTÜP ÜRETİMİNDE KATALİZÖRÜN GAZ FAZI DERİŞİM PROFİLİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Savaş YAĞLIKÇI

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK

Karbon nanotüpler (KNT) 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilmiştir. KNT'ler keşfedilmelerinden itibaren sahip olukları üstün elektronik, mekanik ve elektriksel özellikler nedeni ile araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Ancak gelecek vaat eden özelliklerine karşın özellikle yığın üretim yapılması konusunda karşılaşılan sorunlar nedeni ile KNT'lerin pratik uygulamalarında beklenen sonuçlara ulaşamamaktadır. Bu sorunların aşılp KNT'lerin gerçek potansiyellerini gösterebilmeleri için KNT üretim mekanizmasının tam olarak anlaşılabilmesi gerekmektedir. KNT oluşumu yüzey tepkimeleri aracılığı ile gerçekleştiği için katı faz kinetiği önemli bir araştırma konusu durumundadır. Ancak kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi yöntemlerde KNT üretimi esnasında gaz faz reaksiyonlar da gerçekleşmektedir. KNT oluşum mekanizmasının anlaşılabilmesi için her iki mekanizmanın da anlaşılması zorunlu olmakla beraber günümüze kadar gaz faz mekanizmanın aydınlatılmasına yönelik yeterli çalışma yapılmamıştır.

Bu çalışmanın amacı CVD yöntemi ile KNT sentezinin gerçekleştirilmesi ve bu esnada gaz fazda gerçekleşen olayların aydınlatılması için bir temel oluşturmaktır. Bu amaçla CVD sisteminde KNT sentezi çalışmaları yapılmış ve reaktörden farklı kalma sürelerinde gaz faz numuneler toplanarak gaz faz derişim profillerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Gaz faz derişim profillerine karbon kaynağı olan asetilen ( $C_2H_2$ ) besleme oranı ve katalizör etkilerinin de incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışma sonucunda KNT büyümesinin gerçekleştirildiği belirlenmiştir. KNT üretimi esnasında gaz fazda başta benzen olmak üzere 20 adet bileşen tespit edilmiştir. Gaz faz ürünlerin derişimleri hesaplanmış ve bu hesaplamalarda da gerek piroliz ile katalizörlü deneyler arasında gerekse farklı  $C_2H_2$  besleme oranlarında farklı derişim değerlerine ulaşılmıştır.  $C_2H_2$  dönüşüm oranları da belirlenmiştir ve örneğin % 10  $C_2H_2$  besleme oranı için piroliz tepkimelerinde % 25 olan dönüşüm oranının KNT üretimi esnasında % 48 seviyesine çıktığı bulunmuştur. Asetilen harcanmasını temsil eden toplam tepkimenin mertebesi belirlenerek farklı katalizör oranlarının tepkime mertebesini nasıl değiştirdiği dolayısıyla KNT oluşumunun asetilen harcanma hızına etkileri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar katalizörün ve asetilen ( $C_2H_2$ ) besleme oranının gaz faz davranışlara etki ettiğini göstermiştir.

**Temmuz 2012, 238 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Karbon nanotüp, kimyasal buhar biriktirme, gaz faz derişim profili, tepkime mertebesi, asetilen dönüşümü

## ABSTRACT

Master Thesis

### EFFECT OF CATALYST ON THE GAS PHASE CONCENTRATION PROFILE IN CARBON NANOTUBE PRODUCTION

Savaş YAĞLIKÇI

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK

Carbon nanotubes (CNT) were discovered by Iijima in 1991. CNT's superior electronic, mechanical and electrical features attract researchers since revealed. But despite promising features, especially because of problems encountered in mass production, expected results are not achieved in the practical applications of CNT. To overcome these problems and see the real potential of CNTs, CNT production mechanism needs to be understood clearly. Realized through the formation of surface reactions, CNT solid phase kinetics is an important research topic. However, for methods as chemical vapor deposition (CVD), during the production of CNT, gas phase reactions are possible as well. To be understood of CNT formation mechanism, both mechanism require understanding, but so far enough work have not been provided to illuminate gas phase mechanism.

The purpose of this work is to be performed CNT synthesis with CVD method and create a base for the illumination of events that occur in gas phase. For this purpose CNT studies made by using CVD system, gas phase samples taken from reactor at different space times and intended for the determination of the gas phase concentration profiles. Gas phase concentration profiles of acetylene ( $C_2H_2$ ) feedstock rate of carbon source and the effects of the catalyst are intended for the examination.

As a result of the work performed, the growth of CNT is determined. During the CNT production, 20 gas phase species identifies, especially benzene. Concentration of gas phase products are calculated; different concentration values are achieved between the experiments with pyrolysis and catalyst, different concentration with different feed ranks and the different feeding rates of  $C_2H_2$ .  $C_2H_2$  conversion rate also have been identified and for example in pyrolysis reactions, for % 10  $C_2H_2$  feed rate, % 25 conversion rate has increased to % 48 level during CNT production. Total reaction order by representing consuming of acetylene has been identified and how the different catalyst rates changed reaction order, therefore effects of CNT process to consuming speed of acetylene has been determined. The results show that catalyst and feedstock rates effects gas phase behavior.

**July 2012, 238 pages**

**Key Words:** Carbon Nanotube, chemical vapor deposition, gas phase concentration profile, kinetics analysis, reaction order, conversation of acetylene

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince, bana karşı her zaman anlayışlı olan sevgili aileme, her zaman yanımda olan ve sevgisini benden hiç esirgemeyen Elif ÖZCAN'a, çalışmalarımda bana yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK'e, Çalışmalarımızı beraber yürüttüğümüz arkadaşlarım Burça SALGARA ve Hülya MADAKBAŞ'a, Bilgisini her zaman benimle paylaşan ve çalışmamın SEM analizlerini yapan arkadaşım ve hocam FURKAN SOYSAL'a okulda sıkıntılı zamanlarımda yanımda olan arkadaşlarım ve hocalarım Yavuz GÖKÇE, Rahime SONGÜR ve Ceren ATILA DİNÇER'e, tüm içtenliğimle teşekkürü borç biliyorum.

Savaş YAĞLIKÇI

Ankara, Temmuz 2012

## İÇİNDEKİLER

|                                                                              |      |
|------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET.....                                                                    | i    |
| ABSTRACT .....                                                               | ii   |
| TEŞEKKÜR .....                                                               | iii  |
| KISALTMALAR DİZİNİ .....                                                     | vii  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                        | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                      | xiii |
| 1. GİRİŞ .....                                                               | 1    |
| 2. KURAMSAL TEMELLER.....                                                    | 3    |
| 2.1 Karbon Nanotüpler .....                                                  | 3    |
| 2.2 Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması .....                              | 4    |
| 2.2.1 Duvar sayılarına göre nanotüpler .....                                 | 4    |
| 2.2.2 Kiralliklerine göre nanotüpler .....                                   | 6    |
| 2.3 Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....                                     | 11   |
| 2.4 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları.....                               | 14   |
| 2.5 Karbon Nanotüp Üretim Yöntemleri .....                                   | 15   |
| 2.5.1 Ark boşalım yöntemi.....                                               | 15   |
| 2.5.2 Lazer buharlaştırma yöntemi .....                                      | 18   |
| 2.5.3 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi .....                          | 20   |
| 2.6 Karbon Nanotüp Karakterizasyon Yöntemleri .....                          | 27   |
| 2.6.1 Elektron mikroskopisi .....                                            | 28   |
| 2.6.1.1 SEM ve TEM .....                                                     | 29   |
| 2.6.2 Raman spektroskopisi.....                                              | 30   |
| 2.7 KNT Sentezi Sırasında Gaz Faz Analizleri İçin Kullanılan Sistemler ..... | 35   |
| 2.7.1 Gaz kromatografi .....                                                 | 35   |
| 2.7.2 Kütle spektrometresi.....                                              | 36   |
| 3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....                                                   | 38   |
| 3.1 Asetilen Pirolizi.....                                                   | 38   |
| 3.2 Karbon Nanotüp Üretiminde Gaz Fazın İncelenmesi .....                    | 45   |
| 4. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                   | 63   |
| 4.1 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Deney Sistemi .....                      | 63   |
| 4.2 CVD Sistemine GC-MS Bağlantısı Yapılması.....                            | 65   |

|                                                                                                           |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4.3 Tez Çalışması İçin Deney Sisteminde Yapılan Modifikasyonlar .....</b>                              | <b>68</b>  |
| <b>4.3.1 Kütlesel akış ölçerde yapılan çalışmalar .....</b>                                               | <b>70</b>  |
| <b>4.3.2 Fırına yerleştirilen kuvars reaktörün çapının belirlenmesi için<br/>yapılan çalışmalar .....</b> | <b>72</b>  |
| <b>4.3.3 Numune toplamada kullanılan prob üzerinde yazılan çalışmalar .....</b>                           | <b>74</b>  |
| <b>4.3.4 Fırın sıcaklığının belirlenmesi için yapılan çalışmalar .....</b>                                | <b>76</b>  |
| <b>4.3.5 Reaktör boyunca sıcaklık profili elde etmek için yapılan çalışmalar.....</b>                     | <b>82</b>  |
| <b>4.3.6 Numune toplama sisteminin sızdırmazlığının test edilmesi<br/>için yapılan çalışmalar .....</b>   | <b>83</b>  |
| <b>4.3.7 Numune toplama süresinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar .....</b>                          | <b>87</b>  |
| <b>4.4 Deney Sisteminin Son Hali ve Sistemin İşletim Şartları.....</b>                                    | <b>89</b>  |
| <b>4.4.1 Kullanılan reaktifler .....</b>                                                                  | <b>89</b>  |
| <b>4.4.2 Deney sisteminin işletimi .....</b>                                                              | <b>89</b>  |
| <b>4.5 Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalar .....</b>                                                     | <b>97</b>  |
| <b>4.5.1 KNT karakterizasyonu .....</b>                                                                   | <b>103</b> |
| <b>4.5.2 Gaz faz karakterizasyonu.....</b>                                                                | <b>104</b> |
| <b>4.5.3 Gaz faz moleküllerin mol sayılarının belirlenmesi için<br/>yapılan çalışmalar .....</b>          | <b>105</b> |
| <b>4.5.4 Gaz faz moleküllerin derişimlerinin belirlenmesi için<br/>yapılan çalışmalar .....</b>           | <b>107</b> |
| <b>4.5.5 Reaktör boyunca kalma süresinin hesaplanması için<br/>yapılan çalışmalar .....</b>               | <b>108</b> |
| <b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>                                                            | <b>109</b> |
| <b>5.1 Karakterizasyon Çalışmaları .....</b>                                                              | <b>109</b> |
| <b>5.1.1 KNT karakterizasyon çalışmaları .....</b>                                                        | <b>109</b> |
| <b>5.2 Gaz Faz Bileşenlerin Karakterizasyonu .....</b>                                                    | <b>124</b> |
| <b>5.3 Gaz Faz Bileşenlerin Reaktör Boyunca Derişim<br/>Profillerinin Belirlenmesi .....</b>              | <b>126</b> |
| <b>5.3.1 Alan değerlerinden mol sayılarının belirlenmesi için<br/>yapılan çalışmalar .....</b>            | <b>127</b> |
| <b>5.3.2 Asetilenin reaktör boyunca derişim profilinin belirlenmesi<br/>çalışması .....</b>               | <b>128</b> |

|                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3.3 Asetilen Parçalanması için gerçekleştirilen Kinetik Hesaplamalar .....                                             | 136 |
| 5.3.4 Büyük moleküllerin derişim profillerinin belirlenmesi çalışması .....                                              | 146 |
| 5.3.5 Küçük moleküllerin derişim profillerinin belirlenmesi çalışması .....                                              | 164 |
| 6. SONUÇLAR .....                                                                                                        | 185 |
| 6.1 Önerilen Tepkime Yol İzi .....                                                                                       | 188 |
| KAYNAKLAR .....                                                                                                          | 194 |
| EK 1 Kütlesel ve dijital akış ölçerlerden elde edilen sonuçların<br>karşılaştırılması.....                               | 203 |
| EK 2 Katalizör çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar .....                                               | 204 |
| EK 3 GC-MS analizleri için geliştirilen analiz programı .....                                                            | 205 |
| EK 4 Piroлиз ön deneme deneylerine ait deney seti .....                                                                  | 206 |
| EK 5 Gerçekleştirilen deneylere verilen isimler ve koşulları.....                                                        | 207 |
| EK 6 Akış hızının 20 sccm değerine ayarlanabilmesi için yapılan ön deneme<br>koşulları ve elde edilen akış hızları ..... | 208 |
| EK 7 Gaz faz bileşenlerin mol sayılarının ampirik olarak belirlenmesi.....                                               | 209 |
| Ek 8 Reaktör boyunun değişimi ile kalma süresi arasındaki ilişki .....                                                   | 211 |
| EK 9 Kinetik analiz ile tepkime mertebesinin belirlenmesi .....                                                          | 212 |
| EK 10 Deneylere ait alan değerleri.....                                                                                  | 214 |
| EK 11 Deneylere ait mol değerleri.....                                                                                   | 226 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                                            | 238 |

## KISALTMALAR DİZİNİ

|         |                                                 |
|---------|-------------------------------------------------|
| CVD     | Kimyasal buhar biriktirme                       |
| ÇDNT    | Çok duvarlı karbon nanotüp                      |
| EDX     | Enerji dağılımlı X ışını spektrometresi         |
| EM      | Elektron mikroskopu                             |
| FID     | Alev iyonizasyon dedektörü                      |
| GC      | Gaz Kromatografi                                |
| GC-FTIR | Kaz kromatografi – Infrared spektrometresi      |
| GC-MS   | Gaz kromatografi – kütle spektrometresi         |
| HipCO   | Yüksek basınç karbon monoksit                   |
| HRTEM   | Yüksek çözünürlük geçirimli elektron mikroskopu |
| KNT     | Karbon nanotüp                                  |
| LH-CVD  | Lokal ısıtmalı kimyasal buhar biriktirme        |
| MS      | Kütle spektrometresi                            |
| PAH     | Poliaromatik hidrokarbon                        |
| SEM     | Taramalı elektron mikroskopu                    |
| SPI     | Tek foton iyonizasyon                           |
| TCD     | Termal iletkenlik dedektörü                     |
| TDNT    | Tek duvarlı karbon nanotüp                      |
| TEM     | Geçirimli elektron mikroskopu                   |
| TEOS    | Tetraetil ortosilikat                           |
| TGA     | Termogravimetrik analiz                         |
| VLS     | Buhar – sıvı – katı model                       |
| VUV     | Vakum ultraviyole                               |
| XRD     | X ışını kırınımı                                |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1.a. Elmas, b. C60 fulleren, c. grafit, d. KNT yapısı .....                                                                                                         | 3  |
| Şekil 2.2.a. Grafit yapısı b. “graphene” yapısı ve karbon nanotüpün<br>oluşum aşaması (Sengupta vd. 2011), c. karbon nanotüp<br>TEM görüntüleri (Thostenson vd. 2001) ..... | 4  |
| Şekil 2.3.a. tek duvarlı, (Monthieux and Kuznetsov 2006)<br>b. çok duvarlı karbon nanotüpler (O’Connell 2006) .....                                                         | 5  |
| Şekil 2.4 Grafen tabakası üzerinde kiral vektör ve kiral açı .....                                                                                                          | 7  |
| Şekil 2.5 Kiralliklerine göre KNT türleri .....                                                                                                                             | 8  |
| (a) Koltuk KNT , (b) Zigzag KNT, (c) Kiral KNT .....                                                                                                                        | 8  |
| Şekil 2.6 Grafen tabaka üzerinde birim vektör konumlarına göre<br>metalik ve yarı iletken özellik gösteren karbon nanotüpler .....                                          | 10 |
| Şekil 2.7 Ark boşalım reaktörünün şematik gösterimi .....                                                                                                                   | 16 |
| Şekil 2.8 Ark yöntemi ile üretilen KNT’lerin SEM görüntüleri (Sun vd. 2007)<br>a. örtü yapılı KNT, b. ağ yapılı KNT .....                                                   | 18 |
| Şekil 2.9 Lazer buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi .....                                                                                                            | 19 |
| Şekil 2.10 CVD yönteminin şematik gösterimi .....                                                                                                                           | 21 |
| Şekil 2.11 Geleneksel termal CVD sistemi .....                                                                                                                              | 26 |
| Şekil 2.12 Bir mikroorganizma örneğinin optik mikroskop,<br>SEM ve TEM ile görüntülenme farklılığı .....                                                                    | 30 |
| Şekil 2.13 KNT’lerin: a. SEM, b. TEM görüntülerine ait örnekler .....                                                                                                       | 30 |
| Şekil 2.14 Raman spektrumunda gerçekleşen saçılmalar .....                                                                                                                  | 32 |
| Şekil 2.15 Rayleigh ve Raman saçılımlarının şematik gösterimi .....                                                                                                         | 33 |
| Şekil 2.16 KNT’lere ait Raman spektrumu .....                                                                                                                               | 34 |
| Şekil 2.17 Elektron impakt kaynağı ile alınmış: a. metilen klorür,<br>b. 1-pentanol spektrum örneği .....                                                                   | 37 |
| Şekil 3.1 Asetilen pirolizinde sıcaklık ile temel ürünlerin<br>derişiminin değişimi (Mendiara vd. 2005) .....                                                               | 41 |
| Şekil 3.2 Asetilen pirolizinde sıcaklığın asetilen dönüşümüne, gaz ürün,<br>is ve çökelim miktarına etkisi (Mendiara vd. 2005) .....                                        | 41 |
| Şekil 3.3 Kalma süresinin asetilen dönüşümüne, gaz ürün, is ve<br>çökelim miktarına etkisi (Mendiara vd. 2005) .....                                                        | 42 |
| Şekil 3.4 Asetilen, etilen ve propilen pirolizleri sonucu tespit<br>edilen bileşenler (Deutschmann vd. 2006) .....                                                          | 43 |
| Şekil 3.5 Kalma süresine karşı asetilen pirolizinde oluşan                                                                                                                  |    |

|                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ürünlerin değişimi (Deutschmann vd. 2006).....                                                                                                                                                      | 44 |
| Şekil 3.6 Isıtma bölgesinin başlangıcından uzaklığa karşı piroliz ürünlerinin kısmi basıncı (Deutschmann vd. 2007) .....                                                                            | 45 |
| Şekil 3.7 Nanotüp üretimine ait: a. TEM görüntüsü, b. HRTEM görüntüsü (Schmitt vd. 2006).....                                                                                                       | 46 |
| Şekil 3.8 Nanotüp numunelerine ait Raman spektrumu (Schmitt vd. 2006) .....                                                                                                                         | 47 |
| Şekil 3.9 Yol izi şeması (Schmitt vd. 2006).....                                                                                                                                                    | 48 |
| Şekil 3.10 Karbon kaynağının nanotüp dış çapı ve boyuna etkisi (Bai vd. 2010) .....                                                                                                                 | 49 |
| Şekil 3.11 LH-CVD sisteminin şematik gösterimi (Ma vd. 2010) .....                                                                                                                                  | 51 |
| Şekil 3.12 Deneysel çalışma sonucu elde edilen SEM resimleri a. 770 °C, b. 850 °C, c. 910 °C .....                                                                                                  | 52 |
| Şekil 3.13 Asetilen kısmi basıncının KNT üretim hızına etkisinin deneysel ve model verileri ile karşılaştırılması (Ma vd. 2011).....                                                                | 55 |
| Şekil 3.14 Beslemedeki asetilen kısmi basıncının katalizördeki aktif yüzeylere etkisi (Ma vd. 2011) .....                                                                                           | 56 |
| Şekil 3.15 Sıcaklığın KNT büyüme hızına etkisi (Ma vd. 2011).....                                                                                                                                   | 56 |
| Şekil 3.16 Reaktör boyunca bazı gaz faz bileşenlerin mol kesirlerinin değişimi (Ma vd. 2011).....                                                                                                   | 57 |
| Şekil 3.17 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ve C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> moleküllerinin akış hızı ile toplam karbonlu ürün oluşumu arasındaki ilişki .....                                         | 59 |
| Şekil 3.18 Deneysel çalışmada C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (10 sccm) ve C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (11 sccm) karbon kaynakları ile üretilen KNT'lerin SEM görüntüleri (Shukla vd. 2010).....    | 59 |
| Şekil 3.19 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (siyah çizgi) ve C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (gri çizgi) karbon kaynakları ile gerçekleştirilen deneylerin Raman analizleri (Shukla vd. 2010) .....      | 60 |
| Şekil 4.1 Tez çalışmasından önce laboratuvarımızda kurulu olan CVD sisteminin fotoğrafı .....                                                                                                       | 64 |
| Şekil 4.3 Numune toplama probunun şematik gösterimi .....                                                                                                                                           | 67 |
| Şekil 4.4 Numune toplama kabının şematik gösterimi a. Reaktörden numune toplama konumu, b. numune toplama kabından GC-MS'e aktarım konumu.....                                                      | 69 |
| Şekil 4.5 Deney sistemi için tasarımı yapılan ceket sisteminin görünümü.....                                                                                                                        | 76 |
| Şekil 4.6 İs deneylerinden elde edilen sonuçların bazıları: a. 850 °C - 0.1 SLPM Ar – 0.08 SLPM C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , b. 850 °C - 0.5 SLPM Ar – 0.08 SLPM C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , |    |

|                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| c. 750°C - 0.1 SLPM Ar – 0.09 SLPM C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ,                                                                                                     |     |
| d. 750 °C - 0.6 SLPM Ar 0.09 SLPM C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....                                                                                                  | 80  |
| Şekil 4.6 İş deneylerinden elde edilen sonuçların bazıları:                                                                                                            |     |
| a. 850 °C - 0.1 SLPM Ar – 0.08 SLPM C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ,                                                                                                    |     |
| b. 850 °C - 0.5 SLPM Ar – 0.08 SLPM C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ,                                                                                                    |     |
| c. 750°C - 0.1 SLPM Ar – 0.09 SLPM C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ,                                                                                                     |     |
| d. 750 °C - 0.6 SLPM Ar 0.09 SLPM C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (devam) .....                                                                                          | 81  |
| Şekli 4.7 Reaktör boyunca sıcaklık profilleri.....                                                                                                                     | 82  |
| Şekil 4.8 Hava kaçağı olduğu durumda GC-MS kromatogramı .....                                                                                                          | 85  |
| Şekil 4.9 Hava kaçağı olmadığı durumda GC-MS kromatogramı .....                                                                                                        | 86  |
| Şekil 4.10 30 ve 60 saniye numune toplama sürelerinde GC-MS sonuçları.....                                                                                             | 88  |
| Şekil 4.11 CVD deney sisteminin şematik gösterimi .....                                                                                                                | 92  |
| Şekil 4.12 Deney sisteminin fiziksel görünüşü .....                                                                                                                    | 94  |
| Şekil 4.13 Analizlerde kullanılan kolon ve valf konfigürasyonları .....                                                                                                | 95  |
| Şekil 4.14 750 °C - % 75 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> koşullarında 20 cm reaksiyon bölgesinden<br>asetilen pirolizi sonucu elde edilen örnek MS ve TCD sonuçları..... | 98  |
| Şekil 4.15 % 100 asetilen beslemesi ve 35 cm reaksiyon bölgesinde<br>sıcaklığın ürün profiline etkisi .....                                                            | 99  |
| Şekil 5.1 800 °C sıcaklık değerinde gerçekleştirilen KNT sentezi (Soysal 2009) .....                                                                                   | 110 |
| Şekil 5.2 875 °C sıcaklık değerinde gerçekleştirilen KNT sentezi (Soysal 2009) .....                                                                                   | 111 |
| Şekil 5.3 900 °C sıcaklık değerinde gerçekleştirilen KNT sentezi (Soysal 2009) .....                                                                                   | 112 |
| Şekil 5.4 950 °C sıcaklık değerinde gerçekleştirilen KNT sentezi (Soysal 2009) .....                                                                                   | 113 |
| Şekil 5.5 A deneyine ait SEM görüntüleri .....                                                                                                                         | 116 |
| Şekil 5.6 B deneyine ait SEM görüntüleri .....                                                                                                                         | 117 |
| Şekil 5.7 C deneyine ait SEM görüntüleri .....                                                                                                                         | 118 |
| Şekil 5.8 D deneyine ait SEM görüntüleri .....                                                                                                                         | 120 |
| Şekil 5.9 Yoğun KNT oluşumu elde edilen C1 deneyine ait SEM görüntüsü.....                                                                                             | 122 |
| Şekil 5. 10 Ölçümler sonucu elde edilen KNT çap histogramı.....                                                                                                        | 124 |
| Şekil 5.11 Gaz faz karakterizasyonu için kullanılan örnek GC-MS çıktısı .....                                                                                          | 125 |
| Şekil 5.12 750 °C ve katalizörsüz ortamda farklı asetilen besleme<br>oranlarının asetilen parçalanmasına etkisi .....                                                  | 130 |
| Şekil 5.13 750 °C ve 0.7 g demir içeren katalizör çözeltisi varlığında farklı<br>asetilen besleme oranlarının asetilen parçalanmasına etkisi .....                     | 131 |
| Şekil 5.14 750 °C ve 1.4 g demir içeren katalizör çözeltisi varlığında farklı<br>asetilen besleme oranlarının asetilen parçalanmasına etkisi .....                     | 132 |

|                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 5.15 % 17 asetilen beslemesi ve 750 °C sıcaklık koşullarında<br>$\tau - C_A$ grafiği.....                                                      | 138 |
| Şekil 5.16 % 17 asetilen beslemesi ve 750 °C için $\log C_{A0} - \log \tau F$ grafiği.....                                                           | 139 |
| Şekil 5.17 % 10 asetilen beslemesi ile gerçekleştirilen P deneyi için<br>uygulanan integral yöntem sonucu elde edilen grafik.....                    | 144 |
| Şekil 5.18 % 10 asetilen beslemesi ile gerçekleştirilen K deneyi için<br>uygulanan integral yöntem sonucu elde edilen grafik.....                    | 144 |
| Şekil 5.19 % 10 asetilen beslemesi ile gerçekleştirilen Q deneyi için<br>uygulanan integral yöntem sonucu elde edilen grafik.....                    | 145 |
| Şekil 5.20 Katalizörsüz deneylerde (P deneyleri) benzen derişiminin<br>kalma süresi ile değişimi.....                                                | 147 |
| Şekil 5.21 0.7 g demir içeren katalizör çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde<br>(K deneyleri) benzen derişiminin kalma süresi ile değişimi..... | 148 |
| Şekil 5.22 1.4 g demir içeren katalizör çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde<br>(Q deneyleri) benzen derişiminin kalma süresi ile değişimi..... | 149 |
| Şekil 5.23 P deneylerinde toluen derişiminin kalma süresi ile değişimi.....                                                                          | 152 |
| Şekil 5.24 K deneylerinde toluen derişiminin kalma süresi ile değişimi.....                                                                          | 153 |
| Şekil 5.25 Q deneylerinde toluen derişiminin kalma süresi ile değişimi.....                                                                          | 154 |
| Şekil 5.26 P deneylerinde indin derişiminin kalma süresi ile değişimi .....                                                                          | 156 |
| Şekil 5.27 K deneylerinde indin derişiminin kalma süresi ile değişimi.....                                                                           | 157 |
| Şekil 5.28 Q deneylerinde indin derişiminin kalma süresi ile değişimi.....                                                                           | 158 |
| Şekil 5.29 P deneylerinde stiren derişiminin kalma süresi ile değişimi.....                                                                          | 161 |
| Şekil 5.30 K deneylerinde stiren derişiminin kalma süresi ile değişimi.....                                                                          | 162 |
| Şekil 5.31 Q deneylerinde stiren derişiminin kalma süresi ile değişimi .....                                                                         | 163 |
| Şekil 5.32 Katalizörsüz deneylerde (P deneyleri) propin derişiminin<br>kalma süresi ile değişimi.....                                                | 165 |
| Şekil 5.33 0.7 g demir içeren katalizör çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde<br>(K deneyleri) benzen derişiminin kalma süresi ile değişimi..... | 166 |
| Şekil 5.34 1.4 g demir içeren katalizör çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde<br>(Q deneyleri) propin derişiminin kalma süresi ile değişimi..... | 167 |
| Şekil 5.35 P deneylerinde propen derişiminin kalma süresi ile değişimi .....                                                                         | 170 |
| Şekil 5.36 K deneylerinde propen derişiminin kalma süresi ile değişimi.....                                                                          | 171 |
| Şekil 5.37 Q deneylerinde propen derişiminin kalma süresi ile değişimi.....                                                                          | 172 |
| Şekil 5.38 P deneylerinde 1,3-siklopentadien derişiminin kalma süresi<br>ile değişimi.....                                                           | 175 |

|                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 5.39 K deneylerinde 1,3-siklopentadien derişiminin kalma süresi ile değişimi..... | 176 |
| Şekil 5.40 Q deneylerinde 1,3-siklopentadien derişiminin kalma süresi ile değişimi..... | 177 |
| Şekil 5.41 P deneylerinde vinilasetilen derişiminin kalma süresi ile değişimi .....     | 181 |
| Şekil 5.42 K deneylerinde vinilasetilen derişiminin kalma süresi ile değişimi .....     | 182 |
| Şekil 5.43 Q deneylerinde vinilasetilen derişiminin kalma süresi ile değişimi .....     | 183 |
| Şekil 6.1 Asetilenden vinil asetilen oluşumu .....                                      | 189 |
| Şekil 6.2 Vinil asetilenden benzen oluşumu .....                                        | 190 |
| Şekil 6.4 KNT büyümesi esnasında gaz faz için önerilen yol izi.....                     | 192 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 2.1 KNT'lerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                                                                                                           | 11  |
| Çizelge 2.2 KNT'lerin ve bazı materyallerin mekanik özellikleri.....                                                                                                       | 13  |
| Çizelge 2.3 Karbon nanotüplerin ısı ve elektrik taşınım değerlerinin<br>bazı materyallerle karşılaştırılması .....                                                         | 14  |
| Çizelge 3.1 Yüzeyde gerçekleştiği varsayılan yüzey tepkimeleri.....                                                                                                        | 55  |
| Çizelge 4.3 600 °C sıcaklık altında yapılan is deneylerinin koşulları .....                                                                                                | 78  |
| Çizelge 4.4 Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deney seti.....                                                                                                      | 100 |
| Çizelge 4.5 Tez çalışması sırasında numune alınmasına karar verilen<br>reaksiyon bölgeleri .....                                                                           | 100 |
| Çizelge 4.6 KNT karakterizasyonu için tasarlanan deney seti.....                                                                                                           | 103 |
| Çizelge 4.7 Asetilen – argon kalibrasyonu için elde edilen veriler.....                                                                                                    | 106 |
| Çizelge 5.1 A deneylerine ait SEM analiz bilgileri.....                                                                                                                    | 115 |
| Çizelge 5.2 GC-MS analizleri sonucu gaz fazda belirlenen bileşenler .....                                                                                                  | 125 |
| Çizelge 5.3 Kalma süresinin 0.536 s olduğu durumda Q7 deneyinden elde<br>edilen numuneye ait alan değerleri .....                                                          | 127 |
| Çizelge 5.4 Q8 deneyine ait moleküllerin mol sayıları.....                                                                                                                 | 129 |
| Çizelge 5.5 750 °C sıcaklık koşulunda değişik asetilen besleme<br>oranları ve katalizör miktarlarında gerçekleştirilen deneylerde<br>asetilenin parçalanma yüzdeleri ..... | 134 |
| Çizelge 5.7 Farklı F değerlerinde % 17 asetilen beslemesi ve 750 °C<br>sıcaklıkta gerçekleştirilen asetilen pirolizi için hesaplanan<br>mertebe değerleri.....             | 139 |
| Çizelge 5.8 Gerçekleştirilen kinetik analiz sonucu elde edilen<br>tepkime mertebeleri.....                                                                                 | 140 |
| Çizelge 5.9 Değişik asetilen besleme oranlarında 1.0 s değerinde<br>P, K ve Q deneylerine ait propen derişimleri .....                                                     | 173 |
| Çizelge 6.1 K ve Q deneylerinin 1.4 s için PAH derişimleri .....                                                                                                           | 186 |

## 1. GİRİŞ

Günümüzün en önemli ve ilgi çeken araştırma konularından biri olan nanoteknoloji, en az bir boyutu nanometre mertebesinde olan ve nanomalzeme adı verilen malzemelerin incelendiği araştırma alanıdır.

Nanomalzemelerin en önemli örnekleri olarak, ilk kez 1985 yılında keşfedilen (Kroto vd. 1985) fullerenler, 1991 yılında keşfedilen (Iijima 1991) karbon nanotüpler ve son yıllarda yoğunlukla çalışılmaya başlanılan (Novoselov 2004) grafenler gösterilebilir. Bu örnekler dışında da nano çubuklar, metal oksit nanotanecik yapıları, kuantum noktaları gibi nanomalzeme örnekleri verilebilir. Ayrıca başta polimerik nanokompozitler ve  $TiO_2$  nanotanecikleri katkılı olarak üretilen boyalar olmak üzere endüstriyel nanomalzeme uygulamaları da mevcuttur.

Iijima tarafından 1991 yılında keşfedilen karbon nanotüpler (KNT) nanoteknoloji alanında önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Nanotüp araştırmaları günümüzde nanotüp üretim yöntemleri, yığın nanotüp üretim yöntemleri, nanotüp üretim mekanizmalarının araştırılması ile nanotüp temelli yakıt hücreleri, nanotüp kompozit malzeme sentezi, nanobiyosensör üretimi gibi nanotüplerin endüstriyel uygulama alanlarına yönelik konulara odaklanmış bulunmaktadır.

KNT'ler mekanik ve elektronik açıdan pek çok önemli avantaj sağladığından teorik olarak pek çok alanda kullanım imkanı yaratılabilecek materyallerdir. Tıp uygulamaları, hidrojen depolama üniteleri yapımı, karbon nanotüp kompozit yapıları, elektronik devre cihazları bu alanlardan sadece birkaçıdır.

Karbon nanotüp üretmek için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemlerden üç tanesi üretilen nanotüplerin yapısı, miktarı ve nanotüp üretimi gerçekleştirilen reaktörün işletim şartlarının endüstriyel üretime uygunluğu gibi nedenlerden ötürü diğer yöntemlerden daha fazla önem arz etmektedir. Bu yöntemler: Ark boşalım, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleridir. Ark boşalım ve lazer buharlaştırma yöntemleri daha çok tek duvarlı karbon nanotüp (TDNT) üretimine

yönelik olmakla beraber işletim açısından kesikli proseslerdir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ise daha ılıman koşullarda gerçekleşmekle beraber çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDNT) üretimine daha uygundur.

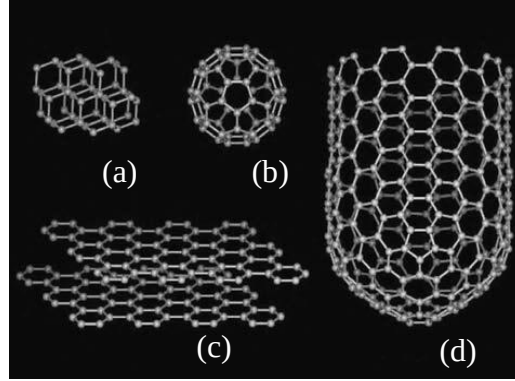
Günümüze kadar olan süreçte yoğunlukla KNT üretiminde katı fazda gerçekleşen olaylar ve yüzeyde gerçekleşen reaksiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmış bu esnada gaz fazda gerçekleşen olayların incelenmesi konusu geri planda kalmıştır. Ancak KNT üretiminin tam manasıyla anlaşılabilmesi için gaz fazda gerçekleşen olayların da aydınlatılması gerekmektedir.

Bu çalışmanın amacı karbon nanotüp sentezi sırasında gaz fazda gerçekleşen olayların aydınlatılması, gaz faz ürünlerin reaktör boyunca derişim profillerinin belirlenmesi ve katalizörün bu olaylara etkisinin ortaya konmasıdır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Karbon Nanotüpler

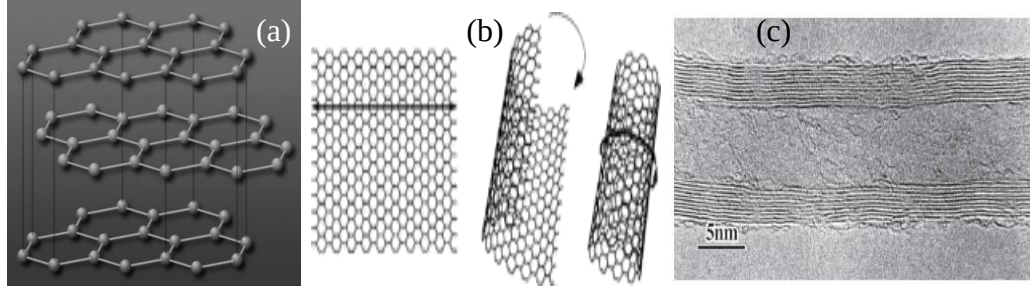
Karbon nanotüpler; elmas, grafit, fulleren ( $C_{60}$ ) gibi karbonun allotroplarındandır. Karbon nanotüp grafit yapısının, “graphene” adı verilen tek bir tabakasının kendi üzerinde katlanarak oluşturduğu uzun silindirik yapılara verilen addır (Terrones 2003). Şekil 2.1’de farklı karbon allotroplarının şekilleri verilmiştir.



Şekil 2.1.a. Elmas, b.  $C_{60}$  fulleren, c. grafit, d. KNT yapısı (O’Connell 2006)

KNT oluşumu esnasında bahsi geçen, kendi üzerine katlanarak oluşturulan silindirik yapı tanımı KNT oluşumunun anlaşılabilmesi için kullanılan teorik bir terimdir. Günümüzde henüz KNT oluşumunun nasıl gerçekleştiği tam olarak aydınlatılamamıştır.

Şekil 2.2’de grafitin yapısı, grafitin tek bir tabakası olan grafenin yapısı ve grafen yapısının kendi üzerine katlanarak oluşturduğu karbon nanotüpler gösterilmiştir.



Şekil 2.2.a. Grafit yapısı b. “graphene” yapısı ve karbon nanotüpün oluşum aşaması (Sengupta vd. 2011), c. karbon nanotüp TEM görüntüleri (Thostenson vd. 2001)

Karbon nanotüpler 1991 yılında Iijima tarafından bulunmuş olmakla beraber (Iijima 1991), KNT’lerin ilk sentezi 1952 yılında Radushkevich ve Lukyanovich tarafından gerçekleştirilmiştir (Kumar ve Ando 2010). Ancak araştırmacılar bahsi geçen zaman diliminde henüz karbon nanotüplerin varlığını bilmedikleri için görüntüledikleri yapılara nanoboyutta karbon filamentleri adını vermişlerdir (Radushkevich ve Lukyanovich 1952).

## 2.2 Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması

Nanotüpler temel olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadırlar.

- Duvar sayılarına göre KNT’ler
- Kiralliklerine göre KNT’ler

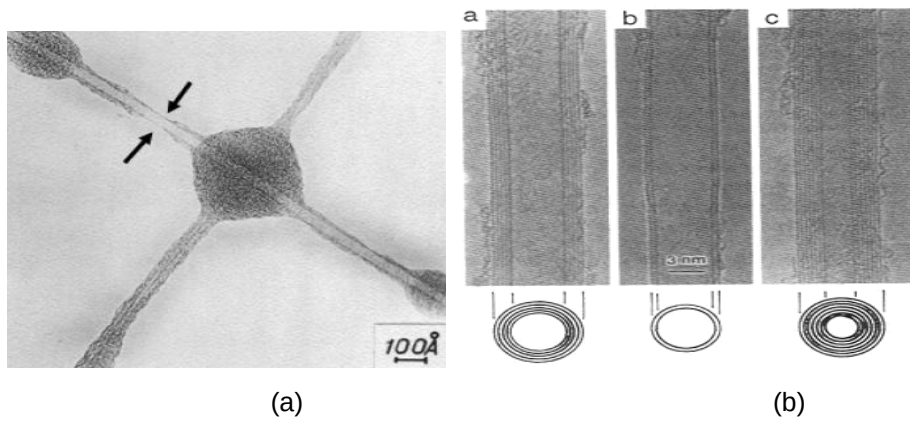
### 2.2.1 Duvar sayılarına göre nanotüpler

Bu sınıflandırma türünde de nanotüpler tek duvarlı nanotüpler (TDNT) ve çok duvarlı nanotüpler (ÇDNT) olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır.

- **Tek Duvarlı Nanotüpler (TDNT):** İlk olarak 1993 yılında Bethune (Bethune vd. 1993) ve Iijima’nın (Iijima ve Ichihashi 1993) araştırma grupları tarafından birbirinden bağımsız olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sadece bir tek grafen yapısından oluşan nanotüplerdir. Çapları 0.4 ila 2 nm arasında olup, boyları

santimetre mertebesine kadar erişebilir (Huang vd. 2004). Verilen bu değerler kesin sınırlar içermemekle beraber, nanotüp çapı ve boyu ile ilgili fikir edinilmesi için verilmektedir. Nanotüp çapı, nanotüp boyunca her yerde aynıdır. Elde edilmeleri çok daha zor ve masraflıdır.

- **Çok Duvarlı Nanotüpler (ÇDNT):** İlk olarak sentezlenen ve adlandırılan nanotüpler çok duvarlı nanotüplerdir (Iijima 1991). Değişik çaplara sahip, eş merkezli olarak iç içe geçmiş birden fazla tek duvarlı nanotüpten meydana gelen yapılardır. Çapları 10 ila 200 nm arasında değişir. Boyları ise mikron mertebelerindedir (Dai 2002). TDNT'lerin boyları santimetre mertebelerine kadar ulaşabilirken, ÇDNT'lerin boylarının mikron mertebesi ile ifade edilmesinin nedeni ÇDNT'lerin birden fazla grafen yapısından oluşması ve bu yapıların oluşabilmesi için ortamda daha fazla karbon atomunun bulunması gereksiniminden kaynaklanmaktadır. Ancak bu yargıdan yola çıkılarak bütün ÇDNT'lerin mikron mertebesinde olduğu, santimetre mertebesine ulaşamayacağı kanısına varılmamalıdır. Bu veriler de TDNT'ler de olduğu gibi sadece genel bir kanı oluşturmak için verilmiştir. ÇDNT'leri bir arada tutan kuvvetler Van der Waals kuvvetleridir (Thostenson vd. 2001). Tek duvarlı nanotüplere göre elde edilmeleri daha kolay ve daha ucuzdur. Şekil 2.3'te tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler gösterilmiştir.



Şekil 2.3.a. tek duvarlı, (Monthioux and Kuznetsov 2006) b. çok duvarlı karbon nanotüpler (O'Connell 2006)

### 2.2.2 Kiralliklerine göre nanotüpler

Karbon nanotüpler  $sp^2$  hibritleşmesi ile meydana gelen grafen tabakasının katlanması ile oluşan yapılardır (Terrones 2003). Grafen tabakasının katlanma şekli ve katlanma açısı gibi özellikleri ise KNT'lerin yapısal ve elektriksel özelliklerinin tanımlanmasında önem arz etmektedir. Bu nedenle KNT'lerin yapısal özelliklerini tanımlamak için “Kiralite” terimi kullanılmaktadır.

KNT'lerin kirallikleri ise kiral vektör,  $(\overline{C}_h)$  ve kiral açı  $(\theta)$  ile açıklanabilmektedir (Thortenson vd. 2001).

Kiral vektör, grafenin katlanma yönünü ve nanotüp çapını etkileyen önemli bir parametredir (Terrones 2003). Kiral vektör eşitlik 2.1'deki gibi tanımlanır.

$$\overline{C}_h = m \overline{a}_1 + n \overline{a}_2 \dots\dots\dots 2.1$$

Burada  $\overline{a}_1$  ve  $\overline{a}_2$  birim vektörleri, m ve n ise birim vektörlerin katsayılarını ifade etmektedir. KNT çapı da kiral vektör tanımındaki m ve n katsayıları ile eşitlik 2.2 yardımıyla hesaplanabilmektedir (Terrones 2003).

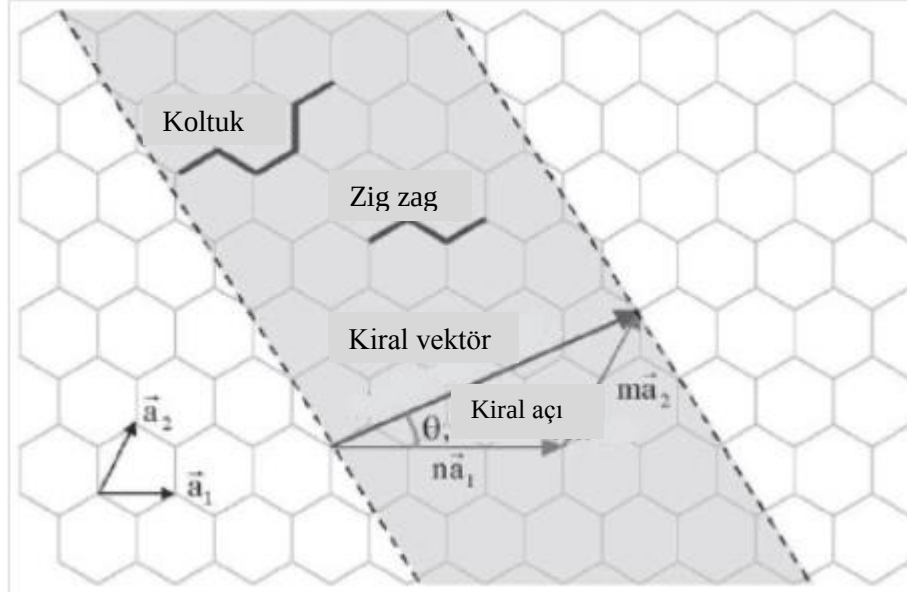
$$d = \frac{a \sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \dots\dots\dots 2.2$$

Eşitlik 2.2'de m ve n kiral vektördeki birim vektörün katsayılarını, a katsayısı  $sp^2$  hibritleşmesi ile oluşmuş olan grafen tabakasının kristal yapısındaki kafes sabitini ifade eden  $1.42 \times \sqrt{3} \text{ \AA}$  değerini temsil etmektedir.

Kiral açı ise grafen yapının ne kadar bükülerek KNT'leri oluşturduğunun bir göstergesidir (Thostenson vd. 2001). Kiral açı eşitlik 2.3 ile ifade edilmektedir (Terrones 2003). KNT'lerde kiral açı  $0^\circ$  ile  $\pm 30^\circ$  arasında değişmektedir (Thostenson vd. 2001).

$$\theta = \arctan \left[ \frac{-\sqrt{3}n}{2m+n} \right] \dots\dots\dots 2.3$$

Grafen düzlemindeki kiral vektör ve kiral açı şekil 2.4'te gösterilmiştir.



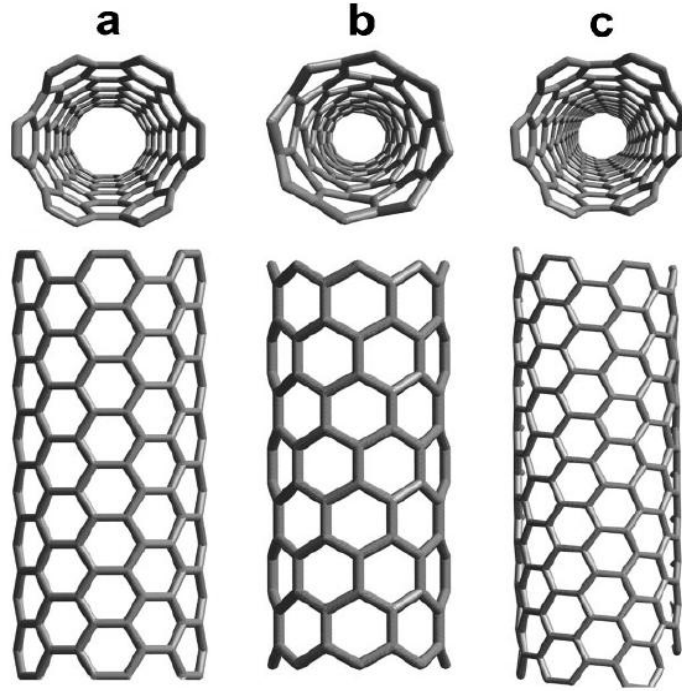
Şekil 2.4 Grafen tabakası üzerinde kiral vektör ve kiral açı (Thostenson vd. 2001)

Kiral vektördeki katsayıların değerine ve kiral açılara göre KNT'ler üç şekilde sınıflandırılır.

- Koltuk nanotüpler: (n,m) katsayıları ile gösterilen birim vektör katsayılarının birbirine eşit olduğu durumda (n=m) ortaya çıkan KNT yapısıdır. Eşitlik 2.3'den görülebileceği gibi koltuk nanotüplerin kiral açısı  $\pm 30^\circ$  olabilir (Thostenson vd. 2001, Terrones 2003).
- Zigzag nanotüpler: (n,m) katsayıları ile gösterilen birim vektörlerden n katsayılı birim vektörün sıfır dışında bir katsayıya (n $\neq$ 0), m katsayılı birim vektörün ise sıfır katsayısına (m=0) sahip olduğu nanotüp yapısıdır. Kiral açıları ise  $0^\circ$  olarak hesaplanır.

- Kiral nanotüpler: (n,m) katsayıları ile gösterilen birim vektörlerden m katsayılı vektörün sıfır dışında bir katsayı değerine sahip olduğu ( $m \neq 0$ ) nanotüp yapılarıdır (O'Connell 2006). Ayrıca m ve n katsayılarının birbirine eşit olmaması gerekmektedir. Bu tür nanotüplerin kiral açıları ise  $0^\circ$  ila  $30^\circ$  arasında değişmektedir.

Kiralliklerine göre KNT türleri şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Kiralliklerine göre KNT türleri (Terrones 2003)

(a) Koltuk KNT , (b) Zigzag KNT, (c) Kiral KNT

Yukarıda yapılan sınıflandırma özellikle nanotüplerin metalik özelliklerinin belirlenmesi açısından önem arz etmektedir. KNT'lerin metalik veya yarı iletken özellikten hangisini göstereceği, kiralliklerine göre KNT'leri sınıflandırmaya temel teşkil eden kiral vektör katsayıları ile oluşturulan bir eşitlik yardımı ile belirlenebilmektedir. Bahsi geçen eşitlik, eşitlik 2.4'te verilmiştir.

$$k = \frac{(2m+n)}{3} \dots\dots\dots 2.4$$

Eşitlik 2.4'e göre  $k$  bir tamsayı ise ( $k = 1, 2, 3, 4, \dots, n$ ) KNT metalik özellik göstermekte, aksi takdirde yarı iletken özellik göstermektedir (Terrones 2003). Eşitlik 2.4'e göre bütün koltuk nanotüpler metalik özellik gösterirken bütün zigzag nanotüpler yarı iletken özellik göstermektedir. Ancak kiral nanotüpler  $n$  ve  $m$  katsayılarına göre yarı iletken veya metalik özellik gösterebilmektedir.

Şekil 2.6'da grafen tabaka üzerinde KNT'lerin metalik veya yarı iletken özellik gösterdiği konumlar belirtilmiştir.



### 2.3 Karbon Nanotüplerin Özellikleri

KNT'ler bilinen diğer materyallere göre, mekanik ve elektronik özellikler açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. Crespi KNT'leri çelikten daha hafif, ancak 10 ila 100 kat daha kuvvetli, insanoğlunun bildiği en kuvvetli fiber olarak tanımlamaktadır (Rosso 2001). KNT'leri bu denli kuvvetli yapan özellik kafes yapısı içinde birbirine kuvvetli bir şekilde bağlanmış olan C – C bağlarıdır. Her bir karbon atomu 3 karbon atomuna kovalent bir şekilde bağlanmış halde bulunmaktadır (De Heer ve Martel 2000). Bu kararlı geometrik yapı, KNT'lerin mekanik özelliklerini oldukça arttırmaktadır.

KNT'ler özellikle çekme dayanımı, elastiklik gibi mekanik özellikler açısından; çelik, beton gibi bilinen yapı materyallerine göre son derece üstün özellikler göstermektedir. Bu ifadenin daha net anlaşılabilmesi için çelik ile KNT'yi ele alırsak çeliğin çekme dayanımı yaklaşık 62 GPa iken KNT'lerin çekme dayanımı 100 GPa değerine kadar çıkabilmektedir. Ayrıca KNT'lerin ısı iletkenlikleri ve elektriksel özellikleri de son derece ilgi çekicidir. çizelge 2.1'de KNT'lerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1 KNT'lerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Rosso 2001)

| Özellik                 | KNT Türü           | Değer                                       |
|-------------------------|--------------------|---------------------------------------------|
| Yoğunluk                | (10,10) Koltuk KNT | $1.33 \text{ g cm}^{-3}$                    |
|                         | (17,0) Zigzag KNT  | $1.34 \text{ g cm}^{-3}$                    |
|                         | (12,6) Kiral KNT   | $1.40 \text{ g cm}^{-3}$                    |
| Elektriksel direnç      | TDNT ve ÇDNT       | $10^{-4} \text{ Ohm cm}^{-1}$               |
| Maksimum akım yoğunluğu | TDNT ve ÇDNT       | $10^{13} \text{ A m}^{-2}$                  |
| Isıl iletkenlik         | TDNT ve ÇDNT       | $\sim 2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Young modülü            | TDNT               | $\sim 1 \text{ TPa}$                        |
|                         | ÇDNT               | $1.28 \text{ TPa}$                          |
| Çekme dayanımı          | TDNT ve ÇDNT       | $\sim 100 \text{ GPa}$                      |

KNT'ler mekanik açıdan bilinen en sağlam malzemelerdendir. Mekanik açıdan bir malzemenin üstün olup olmadığı temel olarak elastikiyet ve çekme dayanımı özelliklerine göre belirlenmektedir.

Bir malzemenin elastikiyeti Young modülüne bağlı olarak belirlenir. Young modülü bir malzemenin çekme dayanımının aynı malzemenin kopmadan uzayabileceği son nokta olarak ifade edilebilecek olan çekme deformasyonuna oranı olarak tarif edilmektedir (Govindjee ve Sackman 1999). Eşitlik 2.5'de Young modülü matematiksel olarak belirtilmiştir.

$$E = \frac{\text{Çekme dayanımı}}{\text{Çekme deformasyonu}} = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0} \dots\dots\dots 2.5$$

Literatürde KNT'lerin çekme dayanımı ve elastikliği ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Elastikliği belirleyen iki öğeden biri çekme dayanımı olduğu için öncelikle bu konunun irdelenmesi uygun olacaktır.

KNT'lerin boyutu nedeniyle çekme dayanımı testlerini gerçekleştirmek oldukça zor bir çalışmadır (Ruoff vd. 2003). Yu ve arkadaşları (Yu vd. 2000) KNT'lere gerilim yükleme testleri yapmış ve TDNT'ler için çekme dayanımını 13 ila 52 GPa değerleri arasında bulmuşlardır. ÇDNT'ler için ise çekme dayanımı 11 ila 63 GPa arasında hesaplanmıştır (Yu vd. 2000). Walters ve arkadaşları (Walters vd. 1999) ise KNT'lerdeki çekme dayanımını atomik kuvvet mikroskobu yardımıyla belirlemişlerdir. Bu çalışmada TDNT için çekme dayanımı  $45 \pm 7$  GPa olarak belirlemişlerdir. Wagner ve arkadaşları (Wagner vd. 1998) yaptıkları çalışmada TDNT için çekme dayanımını 55 GPa olarak bildirmişlerdir.

KNT'lerin elastikliklerinin ölçüsü olan Young modülü değerleri TEM görüntülerinden yararlanılarak belirlenebilmektedir. KNT'lerin Young modülü  $\sim 1$  TPa civarındadır. Literatürde çeşitli KNT'lerin Young modüllerini deneysel olarak hesaplanmasına ait çalışmalarda bulunmaktadır. Buna göre (10,10) koltuk nanotüpün Young modülü 640.3 GPa, (17,0) zigzag nanotüpün Young modülü 658.43 GPa, (12,6) kiral nanotüpün

Young modülü 673.94 GPa olarak belirlenmiştir (Rosso 2001). 1999 yılında Hernandez ve Rubio (10,10) TDNT'nin Young modülünü 1.22 TPa ve (20,0) kiral TDT'nin Young modülünü 1.26 TPa olarak belirlemiştir (Rosso 2001). Rubio'nun araştırma grubu, elastikliğin KNT'deki yapısal bozukluklarla ilişkili olduğunu da belirtmiştir (Rosso 2001). Walters ve arkadaşları ise TDNT'lerin Young modülünü 1.25 TPa olarak belirlemiştir (Ruoff vd 2003).

KNT'lerin bir diğer önemli özelliği ısı iletkenlikleridir. Aynı ortam şartları altında ısı iletkenliği en yüksek materyallerin başında KNT'ler gelmektedir. KNT'lerin ısı iletkenlikleri ortalama 6000 W/mK civarındadır (Rosso 2001). Ayrıca KNT'ler ısı açısından oldukça stabildir. Vakum ortamında 2800 °C, atmosferik şartlarda ise 750 °C sıcaklığa kadar bozunmadan kalabilirler. Diğer metalik iletkenler ise 600 – 1000 °C sıcaklıkta bozunmaktadırlar (Rosso 2001).

KNT'lerin elektriksel özellikleri kiralliğe, dolayısıyla kiral vektörü oluşturan birim vektörlerin m ve n katsayılarına bağlıdır. Temel olarak n ve m vektörlerinin toplamı üçe bölünüyorsa KNT metalik, bölünmüyorsa yarı iletken özellik göstermektedir. Elektriksel özelliğin detaylı olarak incelenebilmesi için eşitlik 2.4'e bakılmasında fayda vardır. Bu eşitliğe göre bütün koltuk nanotüpler metalik özellik gösterirken bütün zigzag nanotüpler yarı iletken özellik göstermektedir ancak kiral nanotüpler n ve m katsayılarına göre yarı iletken veya metalik özellik gösterebilmektedir. Çizelge 2.2'de KNT'lerin mekanik özelliklerinin bazı materyallerle karşılaştırılması verilmiştir. Çizelge 2.3'de ise KNT'lerin ısı ve elektrik iletkenlik özelliklerinin bazı materyallerle karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2.2 KNT'lerin ve bazı materyallerin mekanik özellikleri ([http://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum06/sum06\\_p23.pdf](http://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum06/sum06_p23.pdf), 2012)

| Materyal | Young Modülü, GPa | Çekme Dayanımı, GPa |
|----------|-------------------|---------------------|
| TKNT     | 1054              | 150                 |
| ÇDNT     | 1200              | 150                 |
| Çelik    | 208               | 0.4                 |
| Epoksi   | 3.5               | 0.005               |

Çizelge 2.3 Karbon nanotüplerin ısı ve elektrik taşınım değerlerinin bazı materyallerle karşılaştırılması ([http://www.nanocyl.com/en/CNT-ExpertiseCentre/Carbon Nanotubes](http://www.nanocyl.com/en/CNT-ExpertiseCentre/Carbon%20Nanotubes), 2012)

| Materyal             | Elektrik iletkenliği   | Isıl iletkenliği, $W m^{-1} K^{-1}$ |
|----------------------|------------------------|-------------------------------------|
| KNT                  | $10^6 - 10^7$          | $> 3000$                            |
| Bakır                | $6 \times 10^7$        | 400                                 |
| Karbon fiber – Pitch | $2 - 8.5 \times 10^6$  | 1000                                |
| Karbon fiber – PAN   | $6.5 - 14 \times 10^6$ | 8 – 105                             |

## 2.4 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

KNT’ler mekanik ve elektronik açıdan pek çok önemli avantaj sağladığından teorik olarak pek çok alanda kullanım imkanı yaratılabilecek materyallerdir. KNT’lerin en önemli kullanım alanı olarak tıp uygulamaları, hidrojen depolama üniteleri yapımı, KNT katkılı kompozit yapıların sentezi, elektronik devre parçaları üretimi gösterilebilir.

KNT kompozitlerinin en önemlisi olarak KNT – polimer kompozitler gösterilebilir. Bu tür kompozitlerle elektrik iletkenliği sağlayan malzemeler yapılabilmektedir. Polimer matrise bağlı olmak kaydıyla % 5 KNT yüklemesi yapılması durumunda malzemenin elektrik iletkenliği  $0.01 - 0.1 S cm^{-1}$  aralığında olmaktadır (Malik vd. 2008). KNT – polimer kompozitler pek çok alanda kullanılabilmektedir. Bunlara örnek olarak tıp, savunma, havacılık ve uzay sanayine yönelik uygulamalar gösterilebilir (Malik vd. 2008).

KNT’lerin mekanik ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra gözenekli yüzeylerinin sağladığı elektrokimyasal özelliklerden de yola çıkılarak KNT’ler elektrokimyasal cihaz yapımında da tercih edilen malzemeler arasına girmişlerdir. KNT’ler bu alanda elektrot ve süper kapasitör yapımında tercih edilmektedir (Malik vd. 2008).

KNT’ler geniş yüzey alanları nedeniyle hidrojen depolama sistemleri olarak da ön plana çıkmaktadırlar (Malik vd. 2008).

Ayrıca KNT'ler insan hücrelerinin boyutlarından daha küçük yapılar şeklinde elde edilebildikleri için tıp alanında hedefe ilaç taşıyıcı ajanlar ve enzimatik biyosensörler olarak kullanılabilme olanağına sahiptirler (Malik vd. 2008).

KNT'ler pek çok elektronik cihazın yapımında da kullanılabilme potansiyeline sahiptirler. Bu tür cihazlara gaz boşalım tüpleri, mikrodalga jeneratörleri ve düz ekranlar örnek olarak gösterilebilir (Malik vd. 2008).

## **2.5 Karbon Nanotüp Üretim Yöntemleri**

Karbon nanotüp üretimi için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar yöntemde uygulanan sıcaklık aralığı, basınç aralığı, kullanılan karbon kaynağı, katalizör türü, prosesin kesikli veya sürekli olması, üretim kapasitesi gibi pek çok özellikle alt sınıflara ayrılabilir. Ancak temel olarak üç nanotüp üretim yönteminden bahsetmek mümkündür. Bunlar;

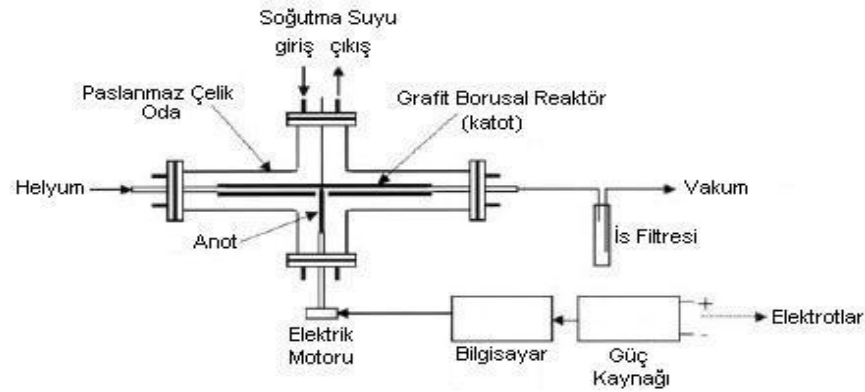
- Ark boşalım
- Lazer buharlaştırma
- Kimyasal buhar biriktirmedir.

### **2.5.1 Ark boşalım yöntemi**

KNT üretimi için ark boşalım yöntemi ilk kez Iijima tarafından kullanılmış ve bu yöntemle ÇDNT sentezi gerçekleştirilmiştir (Iijima 1991). Ark-boşalım yöntemi ile TDNT sentezinin gerçekleştirilebilmesi ise ancak 1993 yılında mümkün olmuştur (Iijima ve Ichihashi 1993, Bethune vd. 1993). Ark boşalım yöntemi KNT sentezi için geliştirilen ilk geçerli yöntem olmakla beraber halen en yaygın kullanılan KNT üretim yöntemlerinden biridir (Daenen vd. 2003).

Ark-boşalım yöntemi grafit elektrotlara inert gaz ortamında elektrik akımı uygulanmasına ve elektrotlar arasında ark oluşturularak grafitin buharlaştırılmasına

dayanmaktadır. İnert gaz olarak argon, helyum gibi gazlar kullanılabilir. Düşük gerilim (10 – 25 V) ve yüksek akım (50 – 120 A) uygulanan elektrotlar birbirlerine 1 – 2 mm mesafede sabit tutularak ark oluşumu gerçekleştirilmektedir (O’Connell 2006). Yüksek sıcaklıkta süblimleşen anot grafit soğuk reaktör çeperine is olarak yoğunlaşmakta ve bu is içinde, uygulanan deney parametrelerine bağlı olarak fullerenler ve/veya KNT’ler bulunmaktadır. Anot elektrotun bir kısmı katot üzerinde çökelti oluşturmakta ve bu çökelti yapısında yüksek oranda KNT bulunmaktadır. Bu şekilde elde edilen KNT’ler çok duvarlı yapıdadırlar (Iijima 1991, Ando vd. 2004). Şekil 2.7’de ark-boşalım reaktörünün şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.7 Ark boşalım reaktörünün şematik gösterimi (Sesli vd. 2005)

Ark boşalım yöntemi ile TDNT sentezleyebilmek için demir, nikel, kobalt gibi geçiş metali katalizörler gerekmektedir (Ando vd. 2004). Bu yöntemle TDNT’leri ilk olarak 1993 yılında Iijima ve Ichihashi, metan-argon ortamında Fe-C anot kullanarak (Iijima ve Ichihashi 1993) ve eşzamanlı olarak Bethune ve arkadaşları helyum ortamında Co-C anot kullanarak elde etmişlerdir (Bethune vd. 1993).

Ark boşalım yönteminde sıcaklık 5000 K seviyelerine çıktığı için KNT’lerin kristal yapıları da oldukça kusursuzdur. Ark boşalım yöntemi KNT üretimi için en uygun yöntemlerden biri olarak gösterilmekle birlikte, dezavantajları da mevcuttur. Yöntem temel olarak kesikli olup elektrotların harcanmasını takiben sistemin durdurulması gerekmektedir. KNT’ler is içinde olduğu için belirli bir yönlendirme gerçekleşmemektedir. Ürün karışık halde olup yüksek oranda safsızlık içerdiğinden gerekli saflaştırma işlemleri yöntemin maliyetini arttırmaktadır (O’Connell 2006).

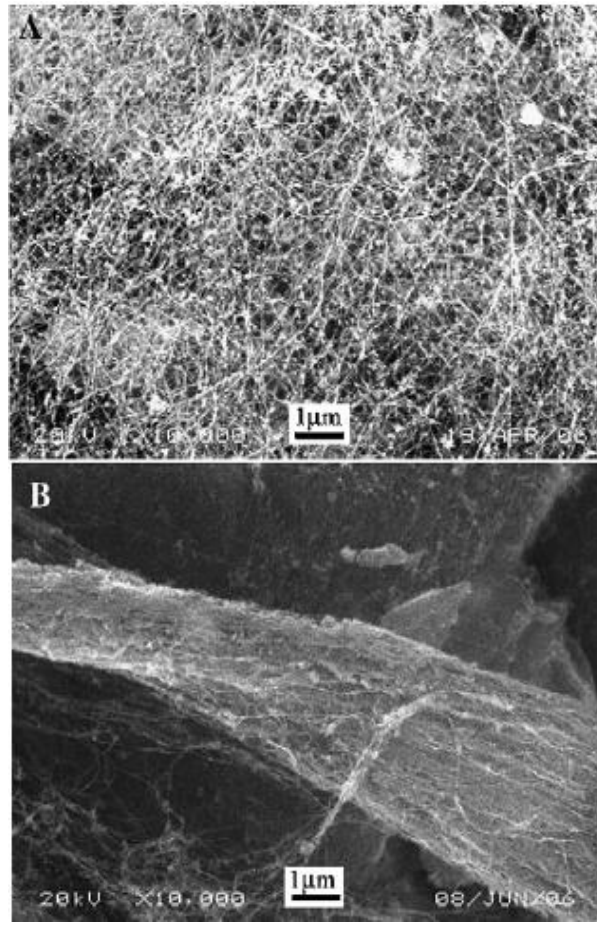
Iijima 1991 yılında ark boşalım tekniğiyle ilk ÇDNT sentezini 100 Torr basınçta argon gazı ile doldurduğu ark reaktöründen doğru akım (DC) geçirerek gerçekleştirmiştir. ÇDNT sentezi negatif uçlu elektrotta gerçekleşmiş olup, deney sonucu elde edilen iğne yapılı tüplerin iki ila elli katmandan oluşmakta olduğu belirlenmiştir. İğne yapılı tüplerden en az katman içeren iki katmanlı tüplerde tabakalar arasında 0.34 nm mesafe bulunmakta olduğu belirlenmiş ve elde edilen tüplerin çap dağılımının 4 ila 30 nm arasında olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca gözlemlenen en küçük iğne yapılı tüplerin iç çapının 2.2 nm olduğu da belirlenmiştir (Iijima 1991). Bu iğne yapılarına daha sonra karbon nanotüp adı verilmiştir.

Iijima ve Ichihashi 1993 yılında ark boşalım reaktöründe TDNT sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentez için dikey olarak yerleştirilmiş grafit çubuklar kullanılmıştır. Çubuklardan üste yerleştirilmiş olan anot 10 mm alta yerleştirilmiş olan katot ise 20 mm çapındadır. Katodun yüzeyi biraz oyulmuştur. Reaktöre 10 Torr metan, 40 Torr argon içeren gaz karışımı beslenmiş, deney 200 A doğru akım (DC) ve 20 V şartlarında gerçekleştirilmiştir. TDNT üretiminin gerçekleştirilebilmesi için katalizör olarak demir tozu kullanılmıştır. Demir tozu reaktörde buharlaştırılmış ve sentez esnasında üstü hafifçe oyulan katoda tutunarak TDNT sentezinde önemli bir rol oynamıştır. Deney sonucunda 0.7 ila 1.6 nm çapa sahip TDNT'ler elde edilmiştir (Iijima ve Ichihashi 1993).

Bethune ve arkadaşları ise 1993 yılında Iijima ve Ichihashi ile eş zamanlı olarak TDNT sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla ark reaktöründe kullandıkları 6 mm'lik elektrotlara 4 mm çapında delikler açarak, bu delikleri % 2 metal içeren (demir, kobalt veya nikel) grafit tozu – metal karışımıyla doldurmuşlardır. Reaktör 100 – 500 Torr helyum atmosferine getirilmiş ve 95 – 105 A değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Sadece kobalt katalizör ile gerçekleştirilen deneylerde TDNT yapıları gözlemlenmiştir. Elde edilen TDNT'ler  $1.2 \pm 0.1$  nm çap değerine sahiptirler (Bethune vd. 1993).

Sun ve araştırma grubu 2007 yılında yüksek saflıkta ve yüksek kalitede TDNT üretimi için ark boşalım reaktöründe farklı bir metod denemişlerdir. Anot çubuğun içini oyarak grafit tozu – metal karışımı doldurmuşlardır. Karışımda ağırlıkça % 12  $Fe_3O_4$  ve % 3

FeS bulunmaktadır. Karışımda FeS bulunmasının amacı kükürtün TDNT sentezini tetikleyen bir bileşen olmasıdır. Sistemin toplam basıncı 200 Torr olarak belirlenmiş ve bu basınç değerinde farklı H<sub>2</sub> – Ar karışımları reaktöre beslenmiştir. Reaktörden 70 – 100 A doğru akım (DC) geçirilerek TDNT sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda 1 – 1.5 nm çapında TDNT sentezi gerçekleştirildiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca EDX analizleri sonucu toplanan numunelerde ki karbon oranının yaklaşık % 82 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç yüksek saflıkta üretimin belirtisidir (Sun vd. 2007). Şekil 2.8’de araştırmacıların elde ettikleri TDNT ve ÇDNT’ler gösterilmiştir.

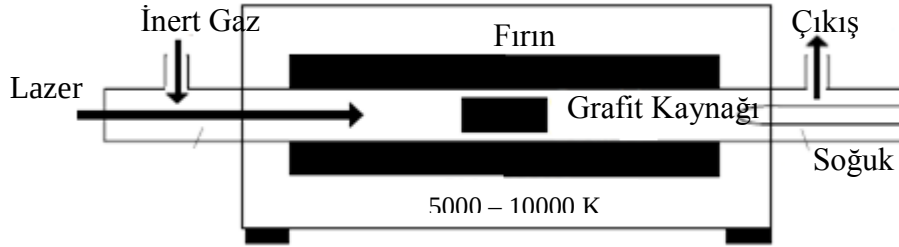


Şekil 2.8 Ark yöntemi ile üretilen KNT’lerin SEM görüntüleri (Sun vd. 2007)  
a. örtü yapılı KNT, b. ağ yapılı KNT

### 2.5.2 Lazer buharlaştırma yöntemi

Bu yöntemde ark boşalım yöntemine benzemektedir. Bu yöntemi ilk kullananlardan biri Smalley ve arkadaşlarıdır (Smalley vd. 1995). Bu sistemde 1000-1200 °C sıcaklığa ısıtılmış fırın içerisine genellikle kuvars olan reaktörler yerleştirilmektedir (O’Connell

2006). Reaktörün içine ise karbon kaynağı olarak grafit yerleştirilmektedir. Grafitin içine TDNT sentezi için ark boşalım sisteminde olduğu gibi katalizör karışımı eklenmektedir. Grafit kaynağa lazer dalgaları yollanarak her seferde kaynaktan parçalar koparılmaktadır. Koparılan parçalar lazer ışınının etkisiyle 5000 – 10000 K sıcaklığa ısınmış reaksiyon bölgesinde buharlaşır ve katalizör ile reaksiyona girerek KNT oluşumuna neden olur. Sistemde ark boşalımda olduğu gibi inert helyum (He) ve azot ( $N_2$ ) gazları, taşıyıcı gaz olarak kullanılır. Taşıyıcı gaz ile reaksiyon bölgesinde oluşan KNT'ler nispeten soğuk durumda olan fırın duvarlarına veya soğutulmuş numune toplayıcı tuzaklara taşınarak bu bölgelerde çökmeleri sağlanır. Şekil 2.9'da klasik bir lazer buharlaştırma sistemi gösterilmektedir.



Şekil 2.9 Lazer buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi (O'Connell 2006)

Bu yöntemin ark boşalımdan en önemli farkı ise nispeten daha sıcak koşullarda gerçekleşmesidir. Ark boşalım 2500-5000 K sıcaklıklarda gerçekleşirken lazer buharlaştırma yöntemi 10000 K sıcaklıkta gerçekleşebilmektedir. Sisteme uygulanan basınç ise 500 Torr civarındadır (O'Connell 2006).

Smalley ve araştırma grubu 1995 yılında lazer buharlaştırma yöntemi ile TDNT sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla 1200 °C sıcaklığa ısıtılmış bir fırına kuvars reaktör yerleştirilmiş ve reaktör basıncı argon gazı ile 500 Torr değerine ayarlanmıştır. Karbon ve katalizör kaynağı olarak grafit tozu ile metal karışımı kullanılmıştır. Çalışmada farklı oranlarda ve farklı türlerde katalizör ve ikili katalizör sistemleri denenmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen numuneler su soğutmalı bakır toplayıcılarda toplanmıştır (Smalley vd. 1995).

Deneyler sonucunda ÇDNT gözlemlenmemiş sadece TDNT ve/veya istenmeyen karbon yapıları gözlemlenmiştir. En başarılı sonuçlar nikel katalizör varlığında alınmıştır. Kobalt ve platin katalizörler de az miktarda TDNT görülmüştür. Ancak bakır ve niyobyum katalizör de KNT sentezi gerçekleşmemiştir. İkili katalizör sistemlerinden ise kobalt – nikel ve kobalt – platin katalizörler yüksek TDNT verimi vermiştir (Smalley vd. 1995).

### 2.5.3 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi

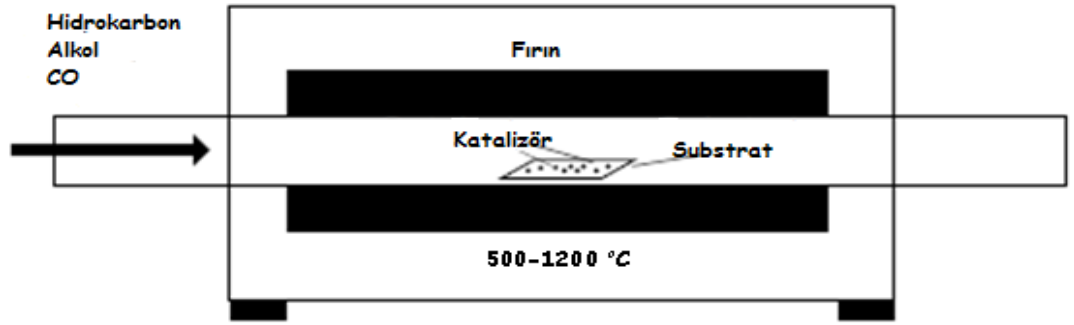
Genel olarak karbon bileşiklerinin sıcak bir fırın içerisinde termal parçalanmasına dayanan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi (Pierson 1999) uzun yıllardır bilinen ve uygulanan bir yöntem olmakla beraber ilk olarak Yacaman ve arkadaşları tarafından karbon nanotüp üretimi için kullanılmıştır (Yacaman vd. 1993).

Bu yöntem hem ark boşalım yöntemine hem de lazer buharlaştırma yöntemine göre daha ılıman koşullarda gerçekleşmektedir. Ayrıca bu yöntemde karbon kaynağı diğer iki yöntemde olduğu gibi katı olarak değil gaz olarak sisteme beslenmektedir. Yöntemin bir diğer önemli farkı ise karbon kaynağı olarak hidrokarbonlar ( $C_xH_y$ ), alkoller ( $C_xH_yOH$ ) veya karbon monoksit (CO) kullanılabilmesidir (O’Connell 2006).

Yöntemde karbonca zengin gaz karışımı bir inert gaz ile karıştırılarak sisteme beslenir. Gerekli olan katalizör ya katı halde bir substrat yüzeyine kaplanarak sistem içine yerleştirilir ya da besleme gazları ile birlikte sisteme gaz fazında taşınabilir. Karbon kaynağı ve katalizör oldukça çeşitlidir. Sıcaklığın diğer üretim yöntemlerine göre daha düşük olması, üretim maliyeti açısından oldukça önemlidir (Terranova vd. 2006). Üretim sırasında katalizör, destek katı, reaktöre beslenen gazlar, gazların akış hızları, sentez sıcaklığı ve basıncı gibi parametreler değiştirilerek elde edilen nanotüpün uzunluk, çap ve duvar sayısını belirleme çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir (Terranova vd. 2006).

CVD ile karbon nanotüp üretimi 300 – 700 Torr basınç ve 700 – 1200 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir (O’Connell 2006).

CVD yöntemi ile karbon nanotüp üretiminin en önemli avantajı daha önce de bahsedildiği gibi oldukça ılıman koşullarda gerçekleşmesidir. Yöntemin bir diğer önemli avantajı ise çok fazla sayıda karbon kaynağı ve katalizör kullanma seçeneği sunmasıdır. Bu yöntemin dezavantajları ise katalizörün belirli bir süre sonra deaktive olmasından dolayı, her üretimden önce substrat-katalizör karışımının değiştirilmesi nedeni ile bu yöntemin de diğer iki yöntem gibi kesikli proses olmasıdır. Şekil 2.10'da geleneksel bir CVD sistemi gösterilmiştir.



Şekil 2.10 CVD yönteminin şematik gösterimi (O'Connell, 2006)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi daha detaylı irdelendiği zaman KNT sentezinde temel olarak iki ana olgudan bahsedilebileceği gözlemlenmektedir. Bunlar;

- Katalizör hazırlama işlemleri
- KNT sentezi olarak sıralanabilir.

KNT sentezinde katalizör olarak görev yapan geçiş metallerinin ne denli önemli olduğundan bahsedilmişti. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde katalizörün KNT oluşum hızına ve elde edilen KNT verimine etkisi diğer üretim tekniklerine göre daha etkindir. Katalizör olarak Fe, Co, Ni gibi geçiş metalleri ayrı ayrı olarak kullanılabildiği gibi bu metallerin ikili karışımları da kullanılmaktadır. Bimetalik karışımların kullanılması durumunda KNT veriminin fazla olduğu ve bu durumda amorf karbon oluşumunun düştüğü iddia edilmektedir (Li vd. 2008).

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde KNT'ler katalizör yüzeyindeki tepkimeler ile oluşmaktadır. Katalizör yüzeyinde gerçekleşen tepkimeler için ise İngilizce vapor-

liquid-solid (VLS) adı verilen buhar-sıvı-katı mekanizması önerilmektedir (Wagner ve Ellis 1965). Öngörölmüş mekanizmada yürütücü kuvvet karbonun katalizör parçacığı üzerine difüzenmesidir. Bu mekanizmaya göre;

- Sisteme beslenen karbon kaynağı yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 500 – 600 °C’den itibaren) buhar haline gelir ve katalizör yüzeyinde atomik katalizör tanecikleri ile etkileşmeye başlar. Bu kısım mekanizmanın buhar (Vapor) kısmı olarak adlandırılır.
- Katalizör ile etkileşime giren atomik karbonlar karbür yapıları oluşturur (örnek olarak katalizör demir ise demir karbür  $\text{FeC}_{3(s)}$ ). Bu yapılar sıvı fazdadır. Bu kısım mekanizmanın sıvı (liquid) basamağını oluşturmaktadır.
- Sisteme karbon kaynağı beslemesi ve atomik karbon-katalizör etkileşimi devam ettiği sürece sistemde karbür oluşumu da devam etmektedir. Bu oluşum sırasında bir noktadan sonra ortamdaki karbon nano partiküller aşırı doymun hale gelir ve katı fazda çökelmeye başlayarak karbon nanotüp oluşumunu gerçekleştirir. Bu kısım, mekanizmanın katı (solid) kısmı olarak adlandırılmaktadır.

Ancak burada önemli olan husus, katalizörün yığın halde inaktif olmasıdır. KNT sentezinin katalizör tarafından katalizlenebilmesi için, katalizörün belirli bir boyutun altında olması gerekmektedir (Ermakova vd. 2001). CVD yönteminde katalizör, katalizör görevi gören bir geçiş metali ve  $\text{SiO}_2$  gibi bir alttaştan meydana gelmektedir. Alttaşın yüzeyine belirli kalınlıkta geçiş metali kaplanarak katalizör hazırlanmaktadır.

CVD yönteminde katalizör görevini görmesi için en çok kullanılan geçiş metalleri Fe, Co ve Ni ’dir. Bu üç metal arasında KNT sentezini katalizleme kuvveti sırasıyla  $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$  şeklinde belirlenmiştir (Öncel ve Yürüm 2006). Ancak üç metal arasında kristalinitesi en yüksek olan metal ise Fe olarak belirlenmiştir (Öncel ve Yürüm 2006). Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen ürünün katalizör değişimi yardımıyla duvar sayısı, kalınlığı gibi özellikleri değiştirilebilmektedir.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde katalizör olarak kullanılan geçiş metalleri genellikle  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , zeolit, silisyum gibi destek katılarının üzerine kaplanmaktadır.

Bu maddeler ile metal arasındaki ilişki ürünün özelliklerini tamamıyla değiştirmektedir. Metal ile katı destek arasındaki ilişki fiziksel ya da kimyasal olabilmektedir. Fiziksel etkileşim metal parçacığın çapını belirlerken, kimyasal etkileşimler ile destek ve katalizör arasında enerji aktarımına neden olmaktadır (Vander Wal vd. 2001). Destek – katalizör ilişkisi, katalizörün elektronik yapısını ve katalitik özelliklerini değiştirmektedir. Katalizörün karbon nanotüp üretimindeki etkisinin anlaşılabilmesi için, katalizörün morfolojisinin iyi anlaşılması gerekmektedir.

Destek katısı ile metal karışımından katalizör eldesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan ilki ve en yaygını sol-gel yöntemidir. Katalizörün heterojen sol-gel yöntemi ile üretilmesi, katı destek madde üzerine aktif bileşen olarak adlandırılan geçiş metalinin emdirilmesine dayanmaktadır. Bu yöntemde  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$  gibi katı destek maddelerinin kullanılmasının amacı aktif bileşenin yapısal kararlılığını korumak ve metal parçacıklarının topaklanarak birleşmesini önlemektir (Ermakova vd. 2001). Bu yöntemde kullanılan katı destek maddeleri sırasıyla TEOS, hekzan içerisinde alüminyum izopropilat, ksilen içerisinde titanyum etoksit ve zirkonyum nitratin sulu çözeltisi gibi kimyasallar kullanılarak hazırlanmaktadır (Ermakova vd. 2001). Destek maddeyi içeren çözeltiler, etanol gibi bir alkol ve su ile karıştırılmakta ve bir çözelti elde edilmektedir. Bu çözelti kullanılacak olan geçiş metalini içeren  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ya da  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gibi geçiş metali nitratları ile karıştırılmaktadır.

Son olarak sulu çözelti oda sıcaklığında kurutulmakta ve 400 °C ile 700 °C arasındaki bir sıcaklıkta vakumda kalsinasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Bu işlem 8 – 12 saat arasında zaman almaktadır. Kalsinasyonun amacı, istenmeyen yapıların ortamdan uzaklaştırılması ve katalizörün mekanik özelliklerinin iyileştirilmesidir. Son aşamada sistemden taşıyıcı gaz ile beraber  $\text{H}_2$  geçirilerek indirgeme işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu işlemin amacı ise metal taneciklerine bağlanan oksijenin ortamdan uzaklaştırılmasıdır.

Sol-gel yönteminde kullanılmakta olan katı destek maddeleri yardımı ile üretilen ürünün saflaştırılması için güçlü asitlerin kullanılması gerekmiştir. Bu nedenle katı destek maddesini ortamdan kolay bir şekilde uzaklaştırılmasını amaçlayan katalizör hazırlama teknikleri araştırılmıştır.

Bu amaçla eş indirgeme adı verilen bir diğer katalizör hazırlama tekniği oluşturulmuştur. Bu yöntemle oluşturulan katalizörden katı destek maddesi zayıf asit ilavesi ile ortamdan uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemde magnezyum ve kobalt nitratlar, üre ya da sitrik asit gibi organik bileşikler ve su ile karıştırılmaktadır. Sol-gel yönteminde indirgenmesi güç metal oksitler kullanılırken bu yöntemde metal nitratı ile indirgenen bir madde kullanılmaktadır. Hazırlanmış olan karışım ısıtılmakta ve ısıtma sırasında magnezyum, kobalt, demir gibi metaller eş olarak indirgenmektedir (Pinheiro vd. 2003). Bu işlem sonrası karışımda metal oksit parçacıkları oluşmakta ve oluşan parçacıklar katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bir diğer katalizör hazırlama yöntemi, emdirme yöntemidir. Bu yöntemde öncelikle demir okzalat gibi öncül, yani katalizör hazırlamak için gerekli olan birincil madde çözülerek katalizör çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiye alttaş görevi görecek olan madde daldırılıp çıkarılarak alttaşın katalizör çözeltisi ile kaplanması sağlanır (Ivanov vd. 1994). Çözelti ile kaplanan alttaşa buharlaştırma, kalsinasyon ve indirgeme işlemleri uygulanarak katalizör hazırlanır. Araştırmalarda alttaş olarak metal bileşiklerinin daha iyi yayılımını sağlayan  $\text{SiO}_2$  yaygın olarak kullanılmaktadır (Li vd. 2001, Venegoni vd. 2002).

Katalizör hazırlama yöntemlerinde fiziksel etkileşimden çok kimyasal etkileşimlerin kullanıldığı bir diğer yöntem, iyon adsorpsiyonu biriktirme yöntemidir. Yöntemde destek maddesi, içerisinde  $\text{Co}(\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gibi geçiş metali içeren besleme çözeltisi ile karıştırılır. Bu esnada katı desteğin yüzeyinde asit – baz reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda kobalt asetat gibi katı destek çöker. Başlangıçtaki besleme katalizör karışımının pH'ı ayarlanarak, reaksiyon kontrol edilir. Elde edilen numune kalsine edilir ve son üründe katalizör olarak kullanılan geçiş metalinin oksit formu kalır (Fonseca vd. 1996)

İyon değişim çöktürme yönteminde ise kobalt asetat (Fonseca vd. 1996) ya da kobalt nitrat (Ivanov vd. 1994) gibi başlangıç maddesi zeolit destek ile temas ettirilir. Başlangıç maddesinin anyonu ile zeolitın anyonu yer değiştirir ve böylece yeni bir başlatıcı elde edilir. Termal parçalanmayı kalsinasyon işleminde izler ve katalizör olarak kullanılan geçiş metalinin oksit hali elde edilir.

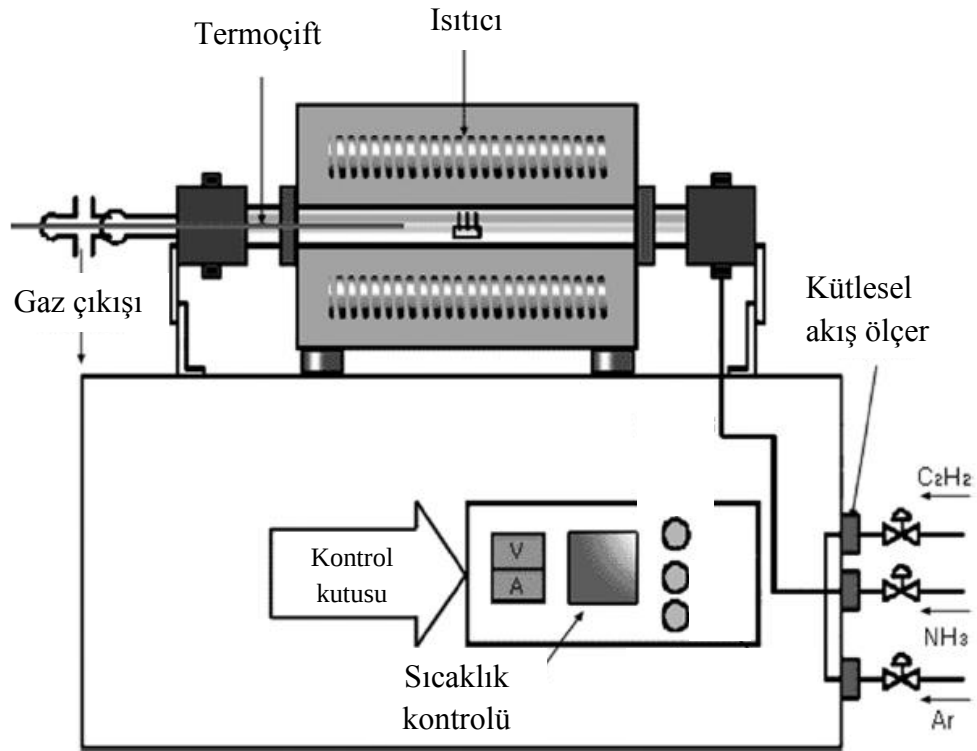
Karbonil komplekslerinin termal bozunması yöntemi de yığın üretime izin veren, ucuz, saflaştırılması kolay ve geniş yüzey alanına sahip olan  $Mg_{1-x}Co_xO$  katalizörünün hazırlanmasını sağlayan bir yöntemdir (Bacsa vd. 2002, Flahaut vd. 2004). Genel olarak (MgCo)O sistemleri HCl içerisindeki çözünürlüğü nedeniyle ilgi çekmektedirler (Bacsa vd. 2002). Bu kompozitler zayıf asit muamelesi ile kolaylıkla ayrılabilirler. Ayrıca üretim için gerekli olan reaktifler ucuz ve yığın üretim için uygun bileşiklerdir. Yöntemde karbonil karışım kompleksi eter çözeltisi içine eklenir ve sisteme oktanik asit gibi koruyucu maddeler ilave edilir. Koruyucu madde metal karışımının kümeleşmesini engellemek için ilave edilmektedir. Çözelti geri beslenerek beslemenin parçalanacağı sıcaklıkta nano parçacıklar elde edilir (Li vd. 2001).

CVD ile KNT sentezinde ikinci aşama olarak tepkimeden bahsedilebilir. Tepkime için hazırlanan katalizör bir reaktöre yerleştirilir. Sisteme taşıyıcı gaz (Ar, He veya  $N_2$ ) ile beraber karbon kaynağı olan gaz (hidrokarbon, alkol vb.) beslenir. Reaksiyon sırasında reaktör sıcaklığı 600 – 1200 °C aralığında, basınç ise 50-760 Torr civarında olabilir.

İlk bakışta CVD yönteminde gaz besleme yapılması nedeni ile sistem kesikli olmaktan uzaklaşmış gibi gözükabilir. Ancak sistemdeki katalizörün belirli bir aktivasyon süresi olduğundan ve katalizör deaktive olduktan sonra değiştirilmesi gerektiğinden CVD sistemi de kesikli bir sistemdir. Katalizör deaktivasyonu ise kullanılan yöntemlere göre, dakika veya saat mertebesinde olabilmektedir.

CVD için pek çok katalizör hazırlama yöntemi olduğu gibi, KNT üretimi gerçekleştirilebilen farklı tiplerde CVD reaktörleri de mevcuttur. Bu reaktörlerin işletimi temel hatlarıyla aynı olmakla beraber KNT sentezine çeşitli farklılıklar getirmektedirler.

KNT sentezi için kullanılan ilk ve en önemli CVD yöntemi termal CVD yöntemidir. Bu yöntem karbonca zengin maddelerin yüksek sıcaklıkta dekompozisyonuna dayanmaktadır. Karbonca zengin hidrokarbonların inert taşıyıcı gaz eşliğinde yüksek sıcaklıktaki reaktörde parçalanması ve reaktörün içerisindeki katalizör ile etkileşime girerek KNT oluşması amaçlanmaktadır. Reaktör genellikle atmosferik basınçta işletilmektedir. Termal CVD yöntemi ucuzluğu ve kolaylıkla ölçek büyütme olanağı sunmasıyla öne çıkan bir yöntemdir. Ancak KNT çökeltim bölgesinin ve oluşan KNT türünün öngörülmesindeki sorunlar ise bu tekniğin dezavantajları olarak ortaya çıkmaktadır (Terranova vd. 2006). Bu yöntem ile ilk KNT üretimi 1993 yılında Yacaman ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada asetilenin katı demir tanecikleri üzerine 700 °C'da parçalanması sonucunda ÇDNT'ler elde edilmiştir (Yacaman vd. 1993). Şekil 2.11'de geleneksel termal CVD sistemi gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Geleneksel termal CVD sistemi (Terranova vd. 2006)

Termal CVD sisteminin önemli dezavantajlarından bir diğeri ise katalizörün deaktive oldukça değiştirilmesinin gerekmesidir. Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak için

araştımacılar hareketli katalizör (Floating catalyst) tekniğini geliştirmişlerdir. Teknik termal CVD tekniğine çok benzemekle beraber, tek fark sisteme katalizörün önceden hazırlanarak yerleştirilmesi yerine karbon beslemesi gibi sisteme gaz fazda beslenmesidir.

Bu teknikte katalizör olarak ya metalosenler, demir pentakarbonil gibi organometalik bileşikler kullanılmakta (Glerup vd. 2003) ve bileşikler bir ön ısıtma fırınında süblimleştirilerek taşıyıcı gaz yardımıyla sisteme beslenmekte ya da organometalik bileşikler toluen, ksilen gibi hidrokarbonlarla karışım haline getirilerek (Andrews vd. 1999, Singh vd. 2003) taşıyıcı gaz vazıtasıyla fırınına beslenmektedir. Ön ısıtma fırınında katalizör kaynağını ihtiva eden çözelti buhar faza geçirilmekte, bu sırada ortamdaki hidrojen varlığı sayesinde buhar faza geöen bileşenin paröalanması sağlanmaktadır. Paröalanma sonucu oluşan metal tanecikleri katalizör görevi görmekte, karbon atomları ise KNT oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Hareketli katalizör yöntemi sayesinde göreceli olarak ucuz ve sürekli KNT sentezi sağlanabilmektedir. Hareketli katalizör sistemi halihazırdaki KNT üretim yöntemleri arasında sürekli üretime en uygun olan üretim yöntemi olarak kabul görmektedir.

Bu yöntemler dışında daha spesifik amaölarla öeşitli CVD teknikleri de geliştirilmiştir. Bunlardan plazma destekli CVD yöntemi KNT'lerin yönlendiş şekilde sentezlenmesinde son derece etkilidir (Bower vd. 2000). Su destekli CVD yöntemi ise katalizörün aktivasyon ömrünü önemli miktarda arttırmaktadır (Hata vd. 2004). Yüksek basınö karbon monoksit (HipCO) yönteminde ise řu ana kadar ki en saf KNT'ler, en yüksek verimle üretilmektedir (Bronikowski vd. 2001).

## **2.6 Karbon Nanotüp Karakterizasyon Yöntemleri**

KNT'ler nanoboyutta malzemeler oldukları için karakterizasyonları oldukça zor malzemelerdir. Karakterizasyon için kullanılabilen analiz teknikleri de oldukça sınırlıdır.

Bu tekniklerin başında elektron mikroskopları gelmektedir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yardımıyla KNT varlığı kanıtlanabilmektedir. Ayrıca çap ve uzunluk analizleri de yapılabilmektedir.

Elektron mikroskobu dışında, Raman spektroskopisi de KNT karakterizasyonun da sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde KNT'nin spesifik Raman piklerinden yararlanılarak numunede KNT varlığı kesin olarak belirlenebilmektedir.

Bu yöntemler dışında, x ışınlarının kırınımına dayanan XRD ve x ışını bombardımanı sonucu numuneyi oluşturan elementlerde meydana gelen elektron alışverişi sonucu açığa çıkan enerjiye göre numunede bulunan elementleri belirleyen EDX analizleri de KNT karakterizasyonunda kullanılmaktadır. Ancak temel olarak TEM, SEM ve Raman analizleri ile KNT karakterizasyonu gerçekleştirilmektedir.

### **2.6.1 Elektron mikroskopisi**

Mikroskoplar genel olarak üç tür olarak sınıflandırılabilir. Bunlar;

- Optik mikroskop
- Yüklü parçacık (elektron ve iyon) mikroskobu
- Taramalı prob mikroskobu

Ancak KNT karakterizasyonunda optik mikroskoplar kullanılmadığı için optik mikroskoplar üzerinde durulmamıştır.

Elektron ve iyon mikroskopları ışık yerine yüklenmiş parçacıkların ışınını ve parçacıklara odaklanmak için elektromanyetik ya da elektrostatik lensleri kullanılmaktadırlar. Böylece nanometre mertebelerinde görüntü elde edebilmektedir (Stadtländer 2007).

Elektron mikroskopisi (EM) bir numunenin görüntüsünü oluşturmak için elektronların saçılımından faydalanan, görüntüleme biliminin özel bir dalı olarak tanımlanabilir. EM vakumda çalışmakta ve elektron ışınlarına odaklanmaktadır. Elektron mikroskopu, görülebilen ışığın dalga boyu ( $\lambda=400-700$  nm) ile karşılaştırıldığında elektronun çok daha kısa dalga boyunun (50 kV hızlandırıcı voltajında  $\lambda=0,005$  nm) avantajını kullanmaktadırlar. EM’de hızlandırıcı voltaj arttıkça dalga boyu ve rezolüsyon azalmaktadır (Stadtländer 2007).

Taramalı prob mikroskopları ise numunenin üzerine değerek ya da yakınında durarak taramayı sağlayan mekanik olarak hareketli bir prob kullanmaktadır. Prob ve numune arasında meydana gelen etkileşim ve çeşitli kuvvetlerin haritasını çizerek görüntüyü oluşturmaktadır (Stadtländer 2007).

#### **2.6.1.1 SEM ve TEM**

Elektron mikroskoplarının taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskopu (TEM) olmak üzere iki temel türü vardır (Stadtländer 2007).

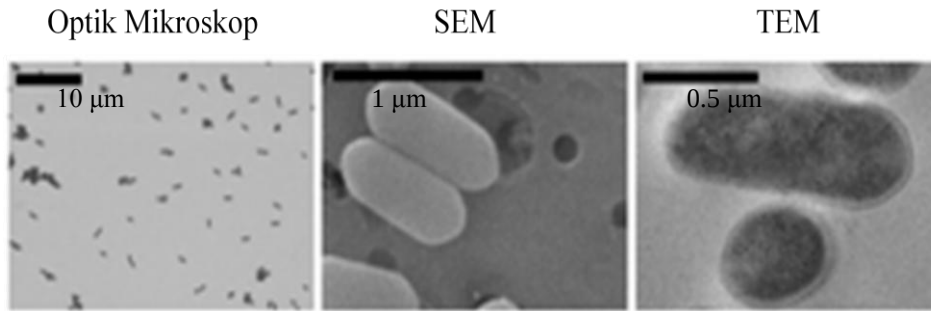
SEM, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. TEM ise cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır.

SEM ve TEM her ne kadar aynı on yıllık süre içerisinde keşfedilmiş olsalar da temel olarak kullanımları farklıdır. TEM, numunenin çok ince bir kesitinin içinden elektronları geçirerek iki boyutlu bir görüntü oluştururken SEM ikincil elektronların yardımı ile oluşturduğu görüntüye üç boyutlu bir görünüş etkisi vermektedir. Kullanılan cihaza bağlı olarak örnekler SEM ile yaklaşık olarak 10-100000 kat, TEM ile de 500-500000 kat büyütülebilmektedir.

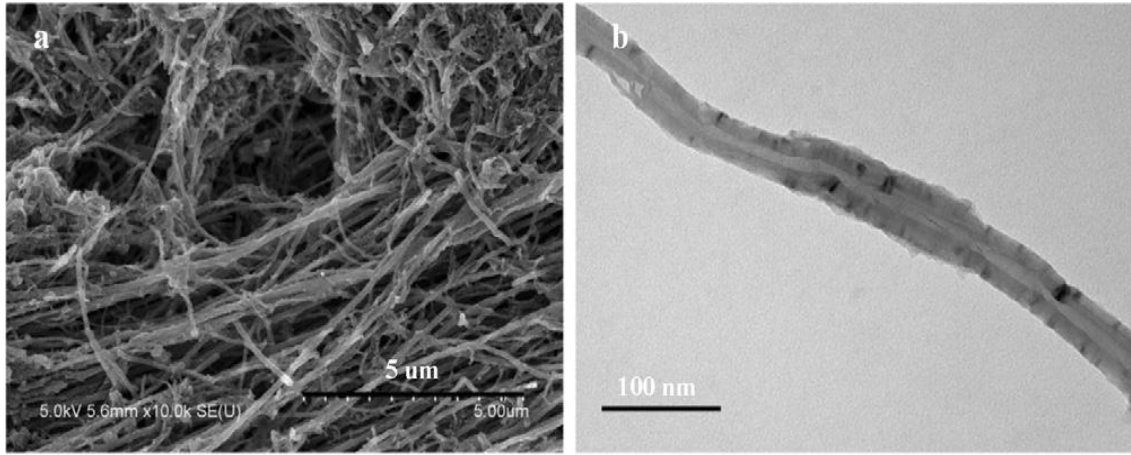
Bu iki temel elektron mikroskobunun yüksek büyütme aralığı, araştırmacıların örnekleri optik mikroskoba göre daha detaylı olarak görmelerini sağlamaktadır. Bu durum

elektron mikroskopunu, gözlenmek istenen çok küçük boyutlu maddelerin farklı yapısal özelliklerini test etmek için çok değerli bir araç yapmaktadır (Stadtländer 2007).

Şekil 2.12’de aynı numunenin optik mikroskop, SEM ve TEM ile görüntülendiğinde elde edilen görüntülerin farklılığının anlaşılması için bir mikroorganizma örneğine ait görüntüler verilmiştir. Şekil 2.13’te ise karbon nanotüplerin SEM ve TEM’de görüntülenmesinin farkı görülmektedir.



Şekil 2.12 Bir mikroorganizma örneğinin optik mikroskop, SEM ve TEM ile görüntülenme farklılığı (Wen vd. 2009)



Şekil 2.13 KNT’lerin: a. SEM, b. TEM görüntülerine ait örnekler (Li vd. 2012)

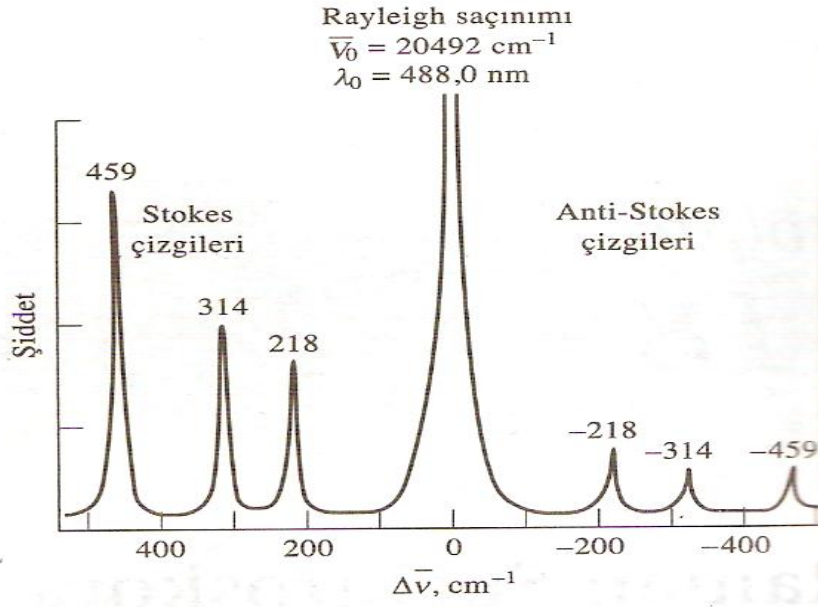
### 2.6.2 Raman spektroskopisi

Işın geçirgen bir ortamdan geçerken ortamdaki maddeler ışın demetinin bir kısmının saçılmasına neden olurlar. Raman spektroskopisi de ışığın saçılımına dayanmaktadır. 1929 yılında Hintli fizikçi C. V. Raman belirli moleküllerce saçılan ışığın ufak bir kesrinin dalga boyunun gelen ışığın dalga boyundan farklı olduğunu ortaya koymuştur.

Raman spektroskopisinde üç çeşit saçılım belirleyici olmaktadır. Bunlar Rayleigh, Stokes ve Anti-stokes saçılımlarıdır.

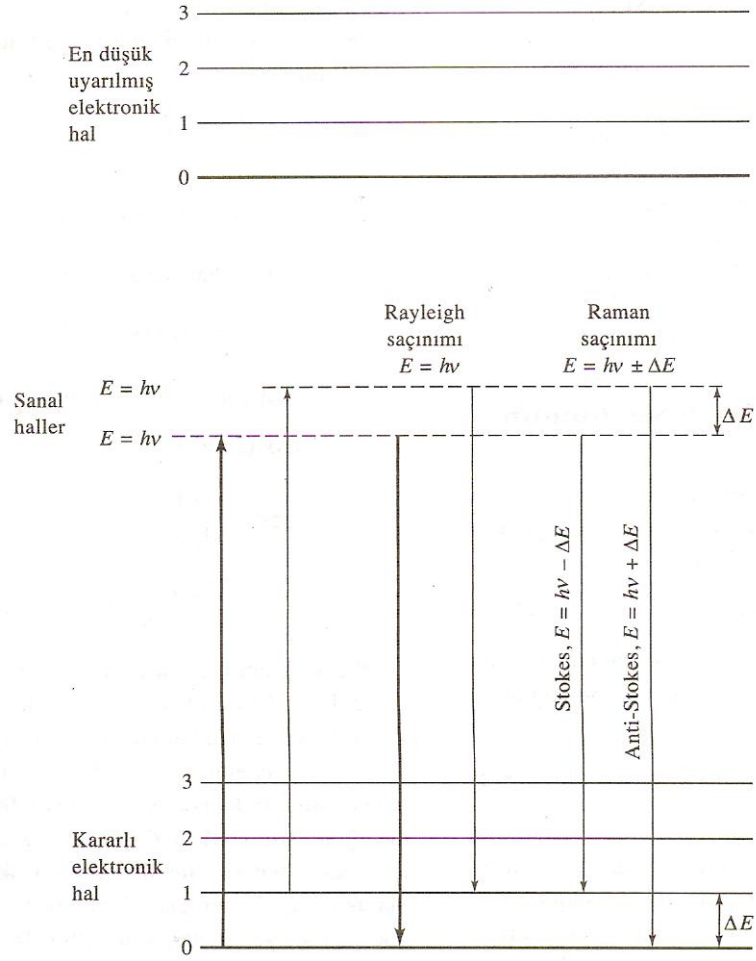
Rayleigh saçılması, saçılmaya neden olan parçacıkların boyutu ışığın dalga boyundan çok küçük ise ortaya çıkan bir olgudur. Bu saçılma türünde saçılma gözle görülemez. Rayleigh saçılmasında, saçılmanın dalga boyu ışık kaynağıyla aynıdır. Dalga boyunun değişmediği bu tür saçımlara esnek saçılım adı verilmektedir. Rayleigh saçılması diğer saçılma türlerinden çok daha şiddetli olmaktadır (Skoog vd. 1998).

Stokes ve Anti-stokes saçılmaları ise Raman saçılmaları olarak adlandırılmaktadır. Raman saçılmaları Rayleigh saçılımının aksine esnek olmayan saçımlardır. Raman saçılmalarında fotondan moleküle ya da molekülden fotona bir enerji aktarımı gerçekleşir. Fotondan moleküle enerji aktarımı varsa Stokes, molekülden fotona enerji aktarımı varsa Anti-stokes saçılımı gerçekleşmektedir. Raman spektrumlarında genellikle Stokes saçılımları Anti-stokes saçılımlarından daha şiddetli pikler vermektedirler. Şekil 2.14'te Raman spektrumundaki saçımlar gösterilmektedir.



Şekil 2.14 Raman spektrumunda gerçekleşen saçılmalar (Skoog vd. 1998)

Raman spektroskopisinde uyarma herhangi bir absorpsiyon pikinden uzakta dalga boyuna sahip olan ışınlarla yapılmaktadır. Şekil 2.15’de Rayleigh ve Raman saçılımlarının kısaca özetlendiği bir şema verilmiştir (Skoog vd. 1998). En soldaki ok molekülün enerji kaynağıyla etkileşime girdiği zaman moleküldeki enerji değişimini göstermektedir. Molekülün enerjisindeki artış foton enerjisine ( $h\nu$ ) eşittir. Ortadaki oklarda Rayleigh saçılımı gösterilmektedir. Rayleigh saçılımının elektrik alanı ( $E$ ) foton enerjisine ( $h\nu$ ) eşittir. Sağ tarafta ise Stokes ve Anti-stokes saçılımları görülmektedir. Her iki saçımda Rayleigh saçılımından  $\Delta E$  kadar farklıdır (Skoog vd. 1998).



Şekil 2.15 Rayleigh ve Raman saçılımlarının şematik gösterimi (Skoog vd. 1998)

Raman spektroskopisinin avantajları yanında bir takım dezavantajları da vardır. Raman spektumlarının tekrarlanabilirliğinin düşük olması bunların en önemlilerindendir (Giles vd. 1999). Işık kaynağı olarak kullanılan lazer, bölgesel ısınmalara, numunenin bölgesel yanmasına sebep olabilmektedir (Ferraro vd. 2003). Numunenin homojen olmadığı durumlarda hatalı sonuçlar elde edilebilmektedir çünkü Raman spektrumları sadece ışın kaynağı olan lazerin vurduğu bölgeden elde edilmektedir (Bugay 2001).

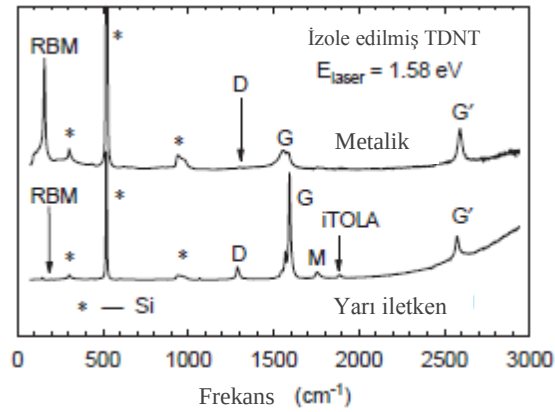
Raman spektroskopisiyle KNT analizlerinde karakterizasyonda rol oynayan yedi adet band vardır ancak bu bandlardan D bandı, G bandı ve RBM adı verilen radyal soluklanma modu belirleyici bandlardır. RBM bandı karbon atomlarının radyal doğrultuda yaptığı titreşimden kaynaklanmaktadır ve  $100 - 500 \text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlenmektedir (Mutlay vd. 2008).

RBM bandının bir önemli özelliği de gözlemlenen bu band ve geliştirilen bazı korelasyonlar sayesinde başka herhangi bir karakterizasyon yöntemi kullanmadan TDNT çapı hesaplanabilmesine olanak vermesidir. RBM'e bağlı olarak TDNT çapı hesaplanması eşitlik 2.6'da verilmiştir (Mutlay vd. 2008).

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{C_1}{d_r} + C_2 \dots\dots\dots 2.6$$

Bu eşitlikteki  $\omega_{\text{RBM}}$  RBM frekansı,  $C_1$  orantı katsayısı,  $d_r$  nanotüp çapı,  $C_2$  ise TDNT demetlerinin neden olduğu frekans kaymasıdır ki, izole nanotüpler de bu değer sıfır alınabilmektedir. Ancak ÇDNT'lerde RBM bandı olmayacağı için nanotüp çapı da bu yolla hesaplanamamaktadır (Mutlay vd. 2008).

Diğer önemli bantlardan D bandı KNT yapısındaki kristal kusurlardan kaynaklanmakta ve  $1250 - 1450 \text{ cm}^{-1}$  frekansında gözlemlenmektedir. G bandı ise grafit temelli maddelerin karakteristik bandıdır ve  $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında gözlemlenmektedir. G bandı ayrıca KNT'lerin metalik veya yarı iletken özellik göstermesine göre farklı eğrisel şekiller almaktadır (Mutlay vd. 2008). Şekil 2.16'da KNT'lerin Raman spektrumuna örnek bir spektrum verilmiştir.



Şekil 2.16 KNT'lere ait Raman spektrumu (Skoog vd. 1998)

## **2.7 KNT Sentezi Sırasında Gaz Faz Analizleri İçin Kullanılan Sistemler**

KNT sentezi sırasında gaz faz numuneler toplanması ve bunların incelenmesi sonucu özellikle CVD sisteminde etkin olan gaz faz bileşenlerin belirlenmesi mümkün olabilmektedir. Bu işlem için gaz fazda numune toplandıktan sonra gaz kromatografisi – kütle spektrometresi (GC-MS), gaz kromatografisi – Infrared spektrometresi (GC-FTIR) gibi sistemlerde analizlenmektedir. Gaz faz numunelerin analizlenmesinde en çok GC-MS sistemi tercih edilmektedir. GC numunedeki bileşenlerin ayrılmasında kullanılırken MS ile ayrılan bileşenler tayin edilmektedir.

### **2.7.1 Gaz kromatografi**

Gaz kromatografisi (GC), numunelerin içerdikleri bileşenlerin ayrılmasını amaçlayan bir ayırma tekniğidir. Burada numune gaz fazda olabildiği gibi sıvı numunelerin de gaz kromatografisinde analizi gerçekleştirilebilmektedir.

Gaz kromatografide temel ayırma parametresi, gazların kolon içerisinde bulunan dolgu maddesine olan çözünürlüğüdür. Bu parametreye sıcaklığın ciddi bir etkisi olduğu için sıcaklık da GC'deki temel ayırma parametresi olarak kabul edilebilir. GC'nin temeli gaz faz numunenin içerdği farklı moleküllerin kolondaki dolgu maddesine çözünmesidir. Sıcaklık yardımıyla numunedeki farklı moleküllerin kolondaki dolgu maddesine karşı farklı çözünürlük değerlerine sahip olması sağlanır ve bu sayede numunedeki farklı moleküllerin kolonda ayrılması hedeflenir. Çözünürlüğü yüksek olan maddelerin kolonda daha fazla zaman geçirmesi, çözünürlüğü az olan maddelerin ise kolondan son derece hızlı bir şekilde ayrılması ve bu şekilde numunedeki maddelerin ayrımının gerçekleşmesi hedeflenmektedir.

GC'de sıcaklığın yanı sıra kolonun içerdği dolgu maddesi ve kolon akış hızı da ayrımı etkilemektedir. Eğer uygun dolgu maddesi kullanılmaz ise numunenin içerdği bütün maddelerin ayrımı gerçekleştirilememektedir. Kolon akış hızı ise numunenin kolonda kalma süresini etkilemekte, dolayısı ile dolgu maddesi ile numunenin etkileşim süresi

değişmektedir. Eğer kolonda yeterli etkileşim süresi sağlanamaz ise numunedeki maddelerin ayırımı yetersiz olmakta hatta bazı durumlarda maddelerin ayırımı gerçekleştirilememektedir.

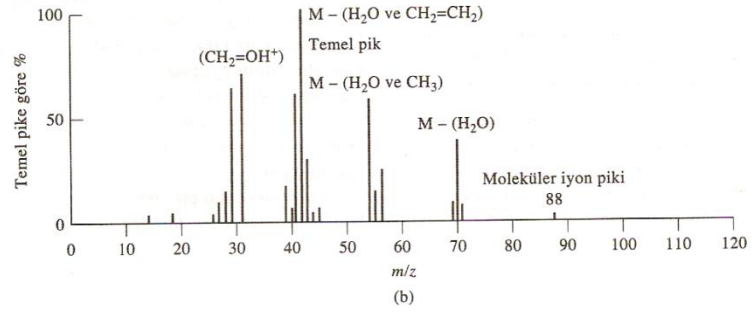
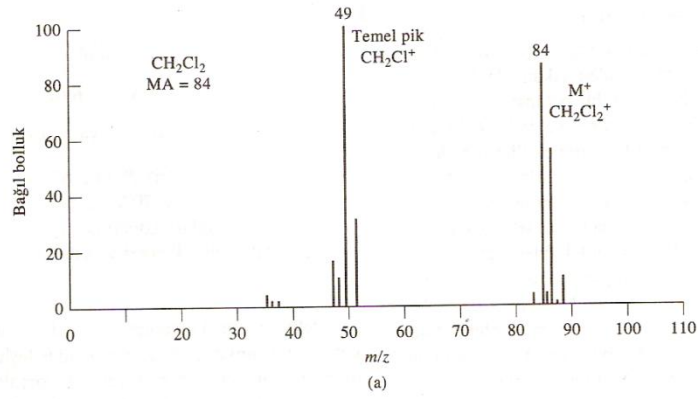
### 2.7.2 Kütle spektrometresi

Kütle spektrometri (MS) günümüzde kullanılan analitik yöntemler içinde en geniş uygulama alanına sahip olan analiz yöntemidir. MS ile maddelerin elementel bileşimleri belirlenebilir, moleküllerin yapısı aydınlatılabilir, numunedeki atomların izotop oranları belirlenebilir, kalitatif ve kantitatif analizler gerçekleştirilebilir (Skoog vd 1998).

MS tekniği, numunenin vakum ortamı altında elektron ile bombardıman edilmesine dayanmaktadır. Elektron bombardımanı sonucu madde elektron kaybetmekte ve radikalik hale geçmektedir. Radikalik durumda, radikal haldeki maddenin kütlesi orijinal numune ile aynıdır ancak reaksiyona girme yatkınlığı çok daha yüksektir. Elektron vererek radikalik hale geçen moleküllerin tekrar kararlı hale geçmesi genellikle parçalanma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle moleküller elektron bombardımanına maruz bırakıldığı zaman değişik kütlelere sahip parçalanma ürünlerine dönüşmektedirler. Parçalanma sonrası numuneden oluşan moleküllerin kütle/yük oranlarına göre tanımlanmaları gerçekleştirilerek kütle spektrumu elde edilir. Her kütle spektrumunda temel pik adı verilen parçalanma ürünleri arasında önemli bir belirginliğe sahip pik veya pikler meydana gelmektedir. Bu temel piklere göre numunede bulunan maddelerin tanımı yapılabilmektedir.

Vakumun başarılı bir şekilde yapılması MS sistemlerinde hayati öneme sahiptir. Bu işlem düzgün yapılmadığı takdirde elektron bombardımanı ve radikalik yapıya bağlı olarak ayrışma adımları başarılı bir şekilde gerçekleştirilememektedir. MS sistemlerinde istenilen vakum değerlerine ulaşılabilmesi için turbo vakum pompaları kullanılmaktadır.

Şekil 2.17’de örnek kütle spektrumu verilmiştir (Skoog vd. 1998).



Şekil 2.17 Elektron impakt kaynağı ile alınmış: a. metilen klorür, b. 1-pentanol spektrum örneği (Skoog vd. 1998)

### 3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatür araştırması temel olarak iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Bunlar;

- Asetilen pirolizi
- Karbon nanotüp üretiminde gaz fazın incelenmesi

#### 3.1 Asetilen Pirolizi

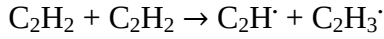
Asetilen pirolizi 1950'lerden beri sıklıkla incelenen ve literatürde oldukça geniş yer bulmuş bir konudur. Gerçekleştirilen tez çalışması esnasında asetilen pirolizi ile ilgili pek çok çalışma incelenmiştir. Ancak asetilen pirolizi ile ilgili fikir verebilmesi amacı ile tez çalışmasında konu ile ilgili incelenen çalışmalardan dört tanesinin detaylı incelemesine yer verilmiştir.

Bu makalelerden ilki 1971 yılında yayınlanan bir çalışmadır. Bu makalenin burada incelenmesinin amacı asetilen pirolizi ile ilgili ilk gerçekleştirilen çalışmalar hakkında bilgi sahibi olunmasının sağlanmasıdır. İkinci araştırmada ise asetilen pirolizi ve piroliz esnasında meydana gelen is oluşumu hakkında incelemeler gerçekleştirilmiştir. Üçüncü çalışmada ise asetilen ve farklı hidrokarbonların pirolizi ile ilgili bilgi verilmektedir. Dördüncü ve son çalışmada ise konu başlığından farklı olarak metan pirolizi incelenmiştir. Çalışmanın asetilen pirolizi ile ilgisi olmamasına karşın numune toplama yöntemi gerçekleştirilen tez çalışmasına benzer yönler içerdiği için ve çalışma piroliz temelli olduğu için çalışma bu kısımda incelenmiştir.

İncelenen ilk çalışma 1971 yılında Back'in yapmış olduğu çalışmadır (Back 1971). Bu çalışmada deneysel çalışma yapılmamış olup asetilen pirolizi esnasında gerçekleşen temel reaksiyonları aydınlatmaya yönelik literatürdeki bilgilerin derlenmesi amaçlanmıştır. Makale bu yönüyle 1971 öncesinde yapılan çalışmalar hakkında da bilgi vermektedir.

Back'in çalışmasına göre asetilen pirolizi üç temel sıcaklık bölgesinde incelenebilir. Bunlar yüksek sıcaklık bölgesi, orta sıcaklık bölgesi ve düşük sıcaklık bölgesidir. Düşük sıcaklık bölgesi 900 K ve altı olarak, orta sıcaklık bölgesi 900 - 1200 K aralığı ve yüksek sıcaklık bölgesi ise 1200 K üstü sıcaklık bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Her bölgede piroliz şartlarında en yüksek miktarda oluşan radikalik molekül ve bu molekülden oluşan ürün değişim göstermektedir.

Bu çalışmaya göre asetilen pirolizi iki asetilen molekülü arasında  $H^+$  transferi ile başlamaktadır.



Buradaki  $C_2H^\cdot$  ve  $C_2H_3^\cdot$  radikalleri asetilen pirolizinde önemli rol oynamaktadır. Yüksek sıcaklık bölgesi göz önüne alınırsa bu bölgede vinil radikalleri ( $C_2H_3^\cdot$ ) sıcaklık etkisi ile parçalanmakta ve hidrojen atomu ile beraber  $C_2H^\cdot$  radikallerini oluşturmaktadır. Oluşan  $C_2H^\cdot$  radikalleri ise bu bölgenin temel ürünü olan diasetileni ( $C_4H_2$ ) oluşturmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklık bölgesinde  $C_2H^\cdot$  radikallerinin etkin olduğu söylenebilir. Orta sıcaklık bölgesi ele alındığı zaman ise  $C_2H^\cdot$  ve  $C_2H_3^\cdot$  radikallerinin ikisi beraber etkin olmaktadır. Ancak bu radikallerin etkinliği yarışmalı şekilde gerçekleşmekte ve ortamda hangi radikalın konsantrasyonu yüksekse reaksiyon onun üzerinden yürümektedir. Orta sıcaklık bölgesinin temel ürünü vinilasetilen ( $C_4H_4$ ) olmaktadır. Düşük sıcaklık bölgesinde ise mekanizma tam olarak açıklanamamış olmakla beraber, temel piroliz ürünü poliaromatik hidrokarbonlardır (PAH).

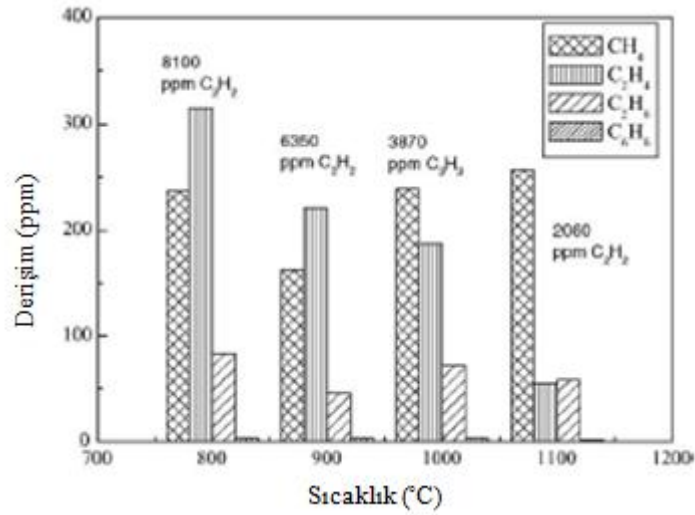
Sıcaklık bölgelerinden bağımsız bir şekilde temel ürünlere ek olarak hidrojen ( $H_2$ ), metan ( $CH_4$ ), etilen ( $C_2H_6$ ) ve bütadien ( $C_4H_6$ ) moleküllerine her sıcaklıkta rastlanmaktadır.

İkinci olarak asetilen pirolizi sırasında is oluşumuna ait çalışma incelenmiştir (Mendiara vd. 2005). Bu çalışmada asetilen pirolizi sonucu oluşan gaz faz ürünler, is ve çökelim üzerine sıcaklığın, besleme asetilen yüzdesinin ve kalma süresinin etkileri incelenmiştir.

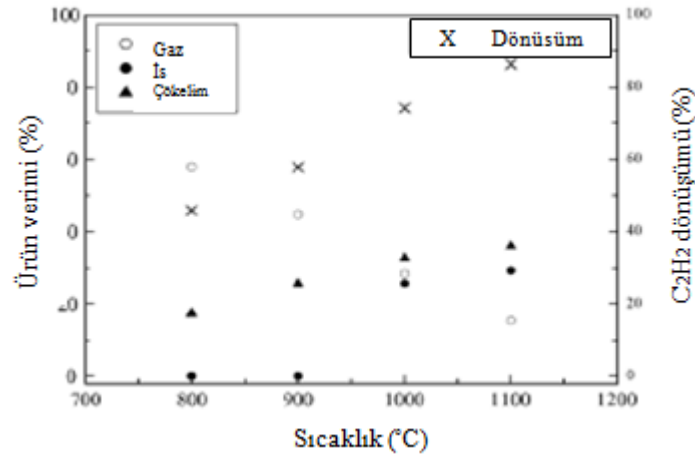
Gerçekleştirilen araştırmada incelenen sıcaklık aralığı 800 – 1100 °C, asetilen besleme yüzdesi ise % 1 - % 10 asetilen aralığında % 1, % 5 ve % 10 asetilen beslemesi olarak belirlenmiştir. Kalma süresinin etkisi ise sadece 8.1 ve 16.2 s olmak üzere iki değerde gerçekleştirilen çalışmalarla incelenmiştir.

Burada bahsi geçen is ile çökelim terimleri arasındaki farkı açıklamanın faydalı olacağı düşünülmüştür. İs hidrokarbonların pirolizi esnasında ortaya çıkan, genellikle poliaromatik hidrokarbonlardan (PAH) oluşan, C ve H atomları içeren safsızlık olarak tanımlanabilir. Özellikle yakma sistemlerinde is çevreyi kirletici ürün olarak ortaya çıkmaktadır ayrıca kanserojen özellikte göstermektedir. Çökelim olarak bahsi geçen yapı ise hidrokarbon pirolizi sonucu oluşan ve pirolitik karbon olarak adlandırılan yapıdır. Araştırmacılar yaptıkları analizlerde bu yapıyı ampirik olarak  $(C_{25}H)_n$  formülü ile nitelemişlerdir. Pirolitik karbon is yapısından farklı olarak manyetik özellik gösterebilmektedir.

Sıcaklık etkisi incelendiği zaman asetilen pirolizinde gaz fazda temel olarak metan, etan, etilen ve benzen moleküllerinin oluştuğu gözlenmiştir. Bu ürünlerden etilen 800 °C sıcaklıkta ortamda en yüksek derişime sahip ürün olarak gözlemlenmektedir, ancak sıcaklık arttıkça metan en yüksek derişime sahip ürün haline gelmektedir. Burada sıcaklık arttıkça oluşan metan miktarından ziyade etilenin yüksek sıcaklıkta parçalanarak veya radikalik gruplarla birleşerek başka bileşenler oluşturması, dolayısıyla etilen derişiminin azalış göstermesi metanın ortamda en yüksek derişime sahip hale getirmektedir. Ayrıca sıcaklık etkisine bakıldığı zaman benzenin sıcaklıktan bağımsız olarak hep çok düşük miktarda olduğu gözlenmiştir. Araştırmacılar buradan hareket ederek benzenin son asetilen gaz faz ürünü olduğunu öne sürmüş ve benzenden is oluşumunun gözlemlendiği ileri sürmüşlerdir. Dolayısıyla her sıcaklıkta benzen miktarının çok az olduğunu ancak sıcaklık arttıkça is miktarının arttığını iddia etmişlerdir. Şekil 3.1’de sıcaklıkla piroliz ürünlerinin derişimlerinin değişimi gözükmektedir. Şekil 3.2’de ise asetilen pirolizinde sıcaklıkla dönüşümün, gaz fazın, oluşan isin ve çökeliimin değişimi gösterilmiştir.

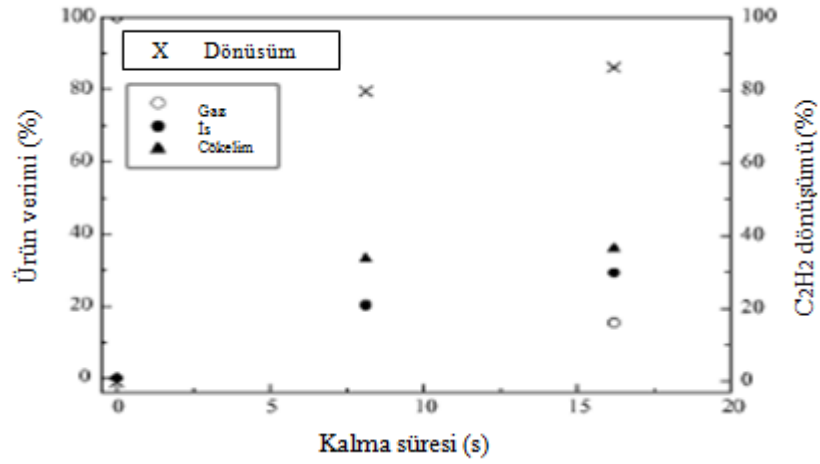


Şekil 3.1 Asetilen pirolizinde sıcaklık ile temel ürünlerin derişiminin değişimi(Mendiara vd. 2005)



Şekil 3.2 Asetilen pirolizinde sıcaklığın asetilen dönüşümüne, gaz ürün, is ve çökeltim miktarına etkisi (Mendiara vd. 2005)

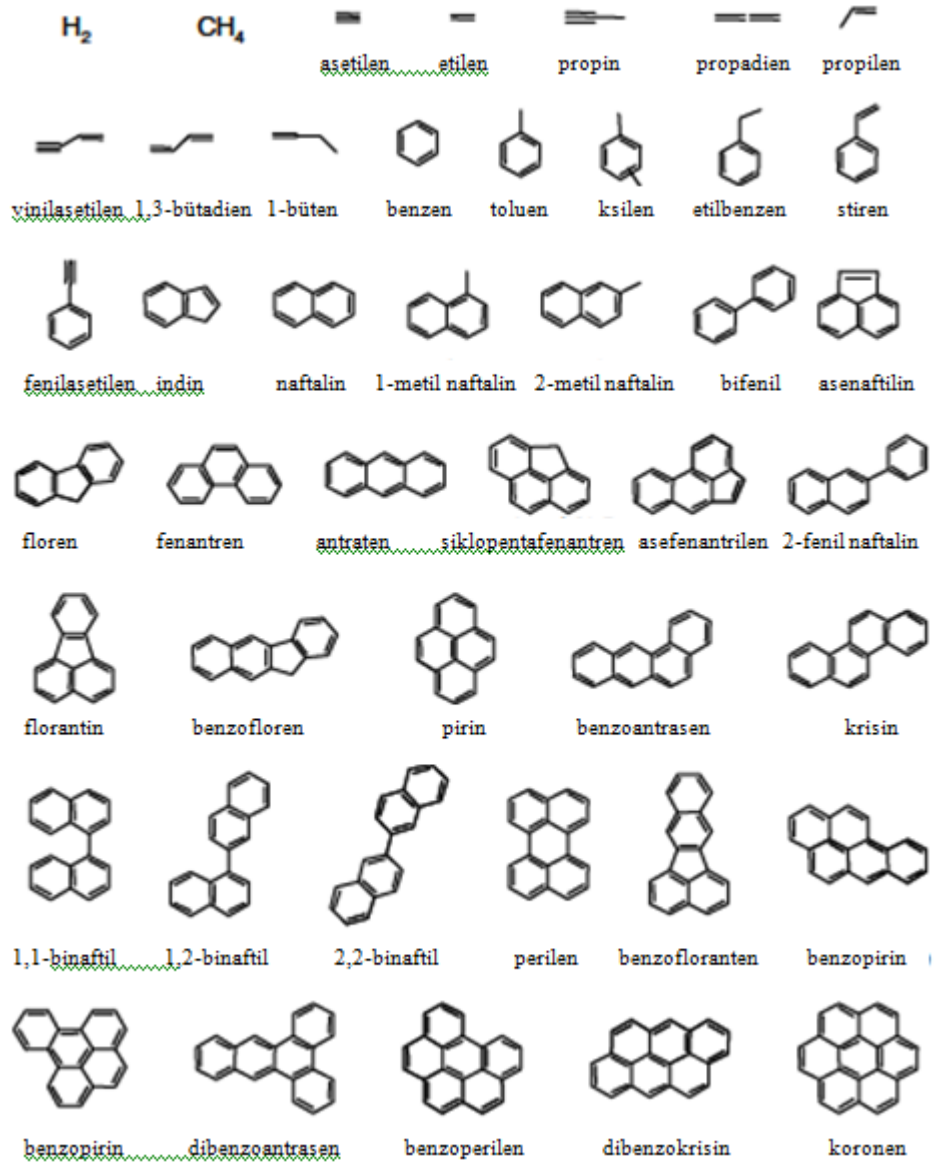
Çalışmanın diğer inceleme parametrelerinden kalma süresi incelendiği zaman kalma süresi arttıkça asetilenin sıcak bölgede daha fazla kaldığı ve daha fazla parçalandığı belirlenmiştir. Ayrıca kalma süresi arttıkça is ve çökeltim oluşumunun arttığı, dolayısıyla gaz faz ürün miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Şekil 3.3’de kalma süresinin asetilen dönüşümüne, gaz faz, is ve çökeltim miktarına etkisi gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Kalma süresinin asetilen dönüşümüne, gaz ürün, is ve çökelim miktarına etkisi (Mendiara vd. 2005)

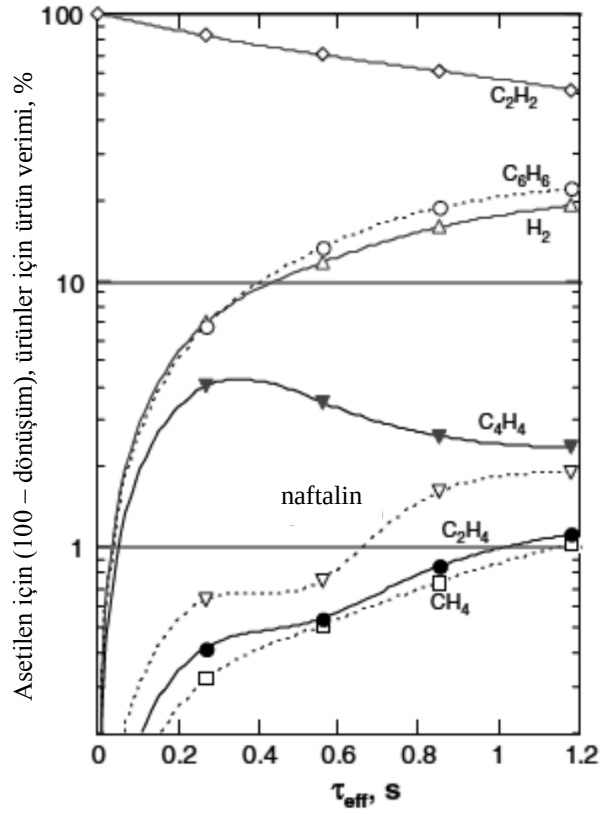
Asetilen besleme yüzdesinin asetilen pirolizine etkisi incelendiği zaman ise asetilen besleme yüzdesi arttıkça asetilen dönüşümünün arttığı gözlemlenmiştir. Gaz faz ürünlerin ortamdaki derişiminde ise asetilen beslemesi arttıkça düşüş gözlemlenmiştir. Ortamda daha fazla asetilen parçalanırken daha düşük derişimde gaz faz ürün oluşmasından hareket ile katı ürün miktarında artış beklemek doğru bir yaklaşım olacaktır. Araştırmacılar da katı ürün incelemelerini yaptıkları zaman asetilen besleme oranı arttıkça çökelimin yani pirolitik karbonun %1 besleme oranından % 5 besleme oranına kadar artış gösterdiğini ancak % 10 besleme oranında oluşan pirolitik karbon miktarında düşüş olduğunu gözlemlemiştir. Diğer katı ürün olan is oluşumunda ise pirolitik karbonun tam tersi bir durum gözlemlenmiştir. Karbon beslemesi arttıkça % 1 besleme oranından % 5 besleme oranına kadar oluşan is miktarında bir azalış, % 5 ile % 10 besleme oranı arasında ise oluşan is miktarında artış gözlemlenmiştir. Buradan hareketle araştırmacılar is oluşumu ile çökelimin birbiri ile yarışmalı reaksiyonlar olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Bir başka araştırmada asetilen, etilen ve propilen pirolizleri incelenmiştir (Deutschmann vd. 2006). Bu çalışmada üç karbon kaynağının pirolizi sonucu toplam 49 bileşen tespit edilmiştir. Ancak bu bileşenlerin tamamı her karbon kaynağının pirolizi sonucunda gözlemlenmemiştir. Bu sayı bütün karbon kaynakları sonucu gözlemlenen toplam bileşen sayısını ifade etmektedir. Şekil 3.4'te tespit edilen bileşenler toplu şekilde gösterilmektedir.



Şekil 3.4 Asetilen, etilen ve propilen pirolizleri sonucu tespit edilen bileşenler (Deutschmann vd. 2006)

Bu çalışmadaki asetilen pirolizi irdelendiği zaman karşımıza temel ürün olarak hidrojen, metan, etilen, vinilasetilen, benzen ve naftalin çıkmaktadır. Şekil 3.5’de kalma süresine karşı asetilen pirolizi sonucunda oluşan bileşenlerin değişimi gösterilmektedir.



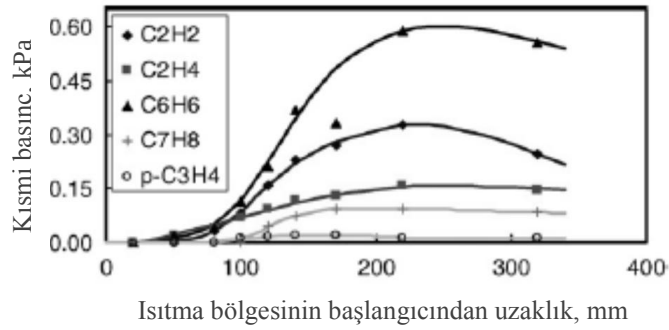
Şekil 3.5 Kalma süresine karşı asetilen pirolizinde oluşan ürünlerin değişimi (Deutschmann vd. 2006)

Şekil 3.5’de de görüldüğü üzere, vinil asetilen dışındaki bütün ürünlerin derişimi kalma süresi arttıkça artış göstermektedir. Vinil asetilen ise 0.4 s’de maksimum miktara ulaşmakta daha sonra azalma göstermektedir. Araştırmacılar buna neden olarak vinil asetilen ile benzenin reaksiyona girerek naftalin oluşturmasını göstermektedir. Naftalinin de 0.6 s’den sonra derişiminin artış göstermesi, bu görüşü destekler niteliktedir.

Yapılan bir başka çalışmada ise (Deutschmann vd. 2007) sadece çıkış gazından numune alınarak piroliz mekanizmasının tam olarak anlaşılamayacağını çünkü reaktör boyunca da değişik noktalarda değişik reaksiyonların gerçekleştiğini ve gaz faz mekanizmasının ancak bu reaksiyonların da aydınlatılmasıyla anlaşılabileceği ileri sürmüşlerdir.

Deutschmann ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada karbon kaynağı olarak metan kullanılmış ve reaktör boyunca gaz faz numune almak için bir prob tasarlanmıştır.

Teflon bağlantılarla bu probun sızdırmazlığı sağlanmış ve reaktör boyunca değişik noktalardan numuneler elde edilmiştir. Elde edilen numuneler GC/MS’de analizlenmiş ve metan piroliz ürünleri olarak; asetilen, etilen, benzen, toluen ve propin belirlenmiştir. Şekil 3.6’da metan pirolizinde, ısıtma bölgesinin başlangıcından uzaklığına karşı piroliz ürünlerinin kısmi basınçları gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Isıtma bölgesinin başlangıcından uzaklığa karşı piroliz ürünlerinin kısmi basıncı (Deutschmann vd. 2007)

Bu çalışmada benzen kısmi basıncı, asetilen kısmi basıncından daha yüksek bulunmuştur. Ancak literatürde asetilen kısmi basıncı benzen kısmi basıncından daha yüksek bulunmaktadır. Araştırmacılara göre, piroliz sonucu oluşan asetilen önce vinil asetilen oluşturmakta daha sonra vinil asetilene de asetilen eklenerek benzen oluşmaktadır. Bu nedenle piroliz sonucu oluşan asetilenin büyük kısmı harcanmakta ve bu nedenle benzen kısmi basıncı asetilen kısmi basıncından yüksek bulunmaktadır.

### 3.2 Karbon Nanotüp Üretiminde Gaz Fazın İncelenmesi

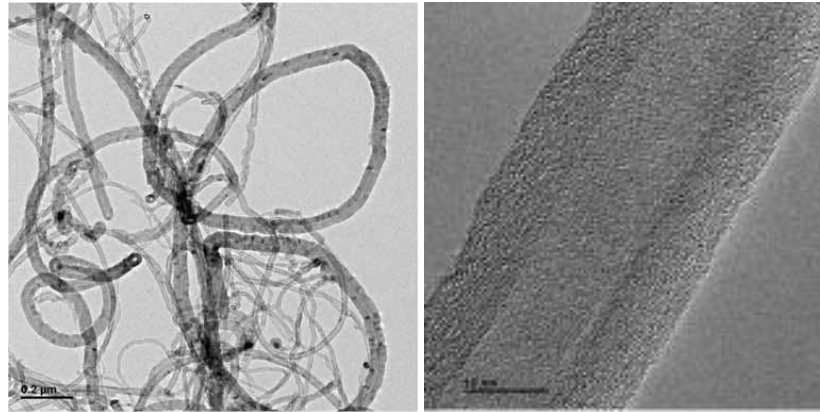
Karbon nanotüp üretiminde gaz fazın incelenmesi çalışmaları için literatür incelendiği zaman çok sınırlı sayıda çalışmaya ulaşılabilmektedir. Bunun nedeni günümüze kadar KNT üretimiyle ilgili çalışmaların büyük çoğunluğunun katı fazda gerçekleşen olayların aydınlatılmasına yönelik çalışmalar şeklinde gerçekleştirilmesi, araştırmacıların yüzey reaksiyonları üzerinde daha fazla durmuş olmasıdır. Bu durum KNT üretimi sırasında gaz fazda gerçekleşen olayların aydınlatılmasıyla ilgili literatürde bir boşluk oluşmuştur.

Yapılan araştırma sonucu konuyla ilgili bulunan çalışmalardan başlıca iki çalışmaya burada yer verilmiştir. Bunlardan ilkinde (Schmitt vd. 2006) asetilen karbon kaynağı olarak, Fe:Co:CaCO<sub>3</sub> ise katalizör olarak kullanılmıştır. Sabit sıcaklıkta CVD yöntemi ile KNT üretimi gerçekleştirilmiş ve bu esnada çıkış akımından numuneler alınarak GC/MS'de incelenmiş, gaz faz ürünler belirlenmiştir.

Bu çalışmada gaz faz numuneleri çıkış akımından alınmış ancak reaksiyonun gerçekleştiği zaman diliminin farklı aralıklarında numuneler alınarak kalma süresinin gaz faz mekanizmaya etkisi incelenmiştir.

KNT karakterizasyonu TEM, HRTEM ve Raman yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Gaz faz analizleri ise GC/MS, GC/TCD ve GC/FID ile gerçekleştirilmiştir. Burada GC/MS dört ve daha fazla karbon içeren bileşenlerin analizi için, GC/FID dört karbondan daha az karbon içeren hidrokarbonların analizi için ve GC/TCD hidrojen analizi için kullanılmıştır.

TEM görüntüleri nanotüp üretiminin gerçekleştiğini göstermektedir. HRTEM görüntüleri ise üretilen nanotüplerin çok duvarlı olduğunu göstermektedir. Şekil 3.7'de nanotüp üretimine ait TEM ve HRTEM görüntüleri verilmiştir.



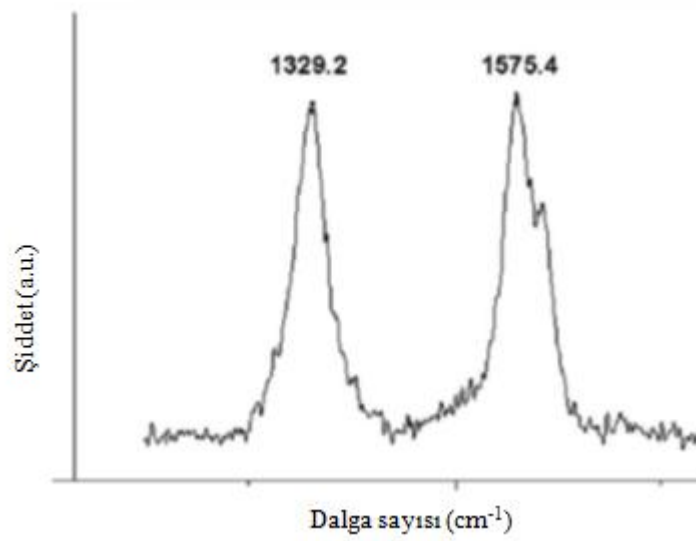
(a)

(b)

Şekil 3.7 Nanotüp üretimine ait: a. TEM görüntüsü, b. HRTEM görüntüsü

(Schmitt vd. 2006)

Ayrıca çalışmada yapılan Raman analizleri de nanotüp üretiminin gerçekleştirildiğini göstermektedir. Şekil 3.8’de numunelere ait Raman spektrumu verilmiştir. Bu şekilde yaklaşık  $1600\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında gözükten banda “G bandı” denilmektedir ve nanotüp, grafit gibi karbon yapılarının spesifik bandıdır. Ayrıca yaklaşık  $1300\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında gözükten banda da “D bandı” denilmektedir. Bu banda kusur yani “defect” teriminden dolayı D bandı denilmektedir ve çok duvarlı nanotüpler için spesifik banttır.



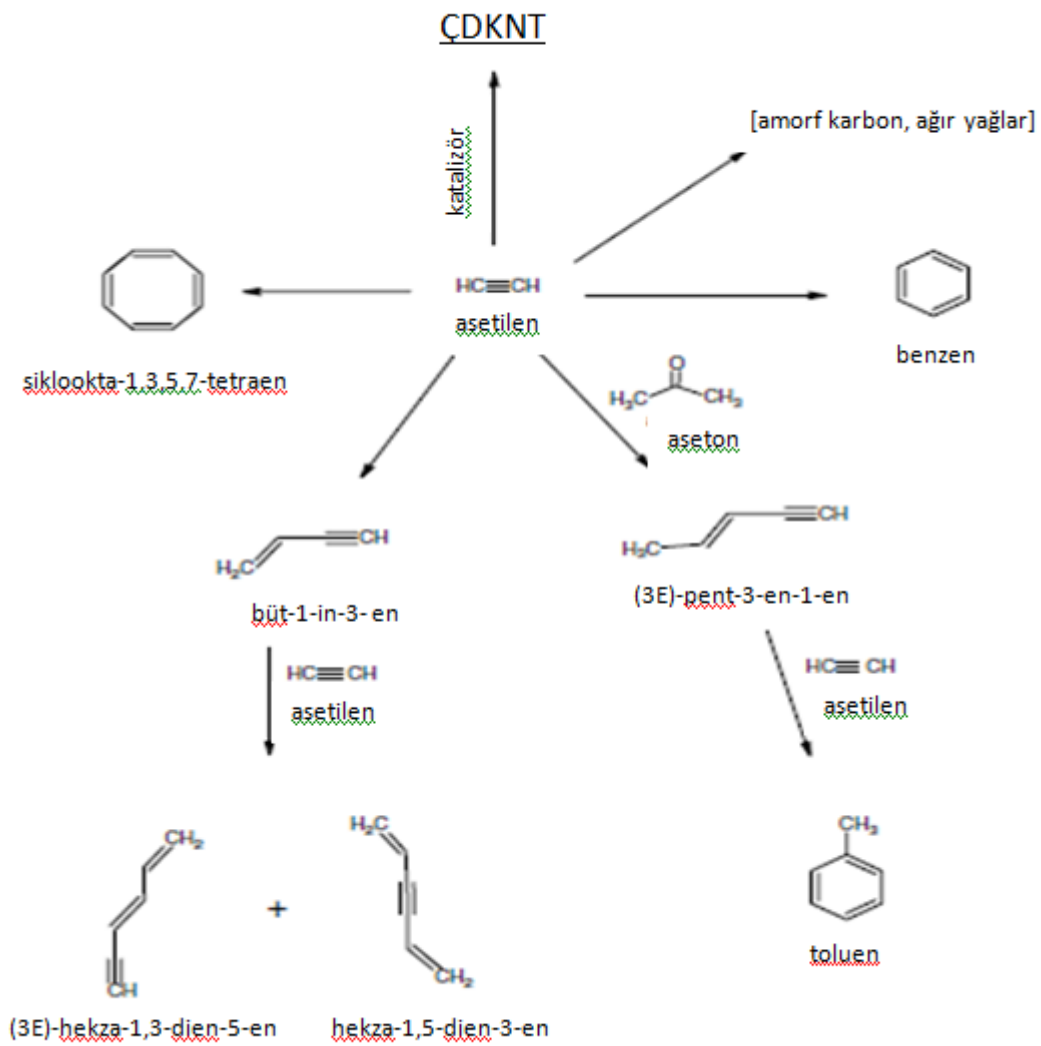
Şekil 3.8 Nanotüp numunelerine ait Raman spektrumu (Schmitt vd. 2006)

Çalışmada üretilen nanotüplerin dış çapları da TEM görüntüleri yardımıyla incelenmiştir. Nanotüplere ait çap dağılım grafiği çıkarılmıştır. Çap dağılım grafiğinden nanotüp çaplarının temel olarak iki bölgede toplanmış olduğu gözlenmiştir. Buna neden olarak, kullanılan Fe:Co:CaCO<sub>3</sub> katalizörün yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> kaybettiği ve ortamda Fe:Co:CaO şeklinde ikinci bir katalizörün oluşması gösterilmiştir.

Gaz faz analizleri incelendiği zaman ise temel ürün olarak benzen, toluen, metan, etilen ve aseton tespit edilmiştir. Bununla beraber heksadien gibi ara ürünler de tespit edilmiştir. Aseton ise piroliz ürünü olarak değil karbon kaynağı olarak gaz fazda asetilen kullanıldığı için tespit edilmiştir. Asetilen tüplerinin üretim tekniği nedeniyle asetilen tüplerinde asetilen yanında az miktarda aseton (hacmen % 1-3) da bulunması gerekmekte ve bu da ürün analizlerinde gözükmemektedir. Araştırmacılar analizlerinde H<sub>2</sub>

molekölünü tespit edememiştir ancak bu durumun ortamda  $H_2$  molekölü bulunmadığına kanıt olamayacağını sadece ortamda  $H_2$  molekülleri bulunuyor ise cihazlarının tespit sınırlarının altında olduğu sonucuna ulaşılabilceğini ifade etmişlerdir.

Araştırmacılar elde ettikleri sonuçlardan yola çıkarak karbon nanotüp üretimini ve ara ürün oluşumunu açıklayan ancak çok detaylı olmayan bir mekanizma önermişlerdir. Şekil 3.9’da önermiş oldukları mekanizma şeması görülmektedir.

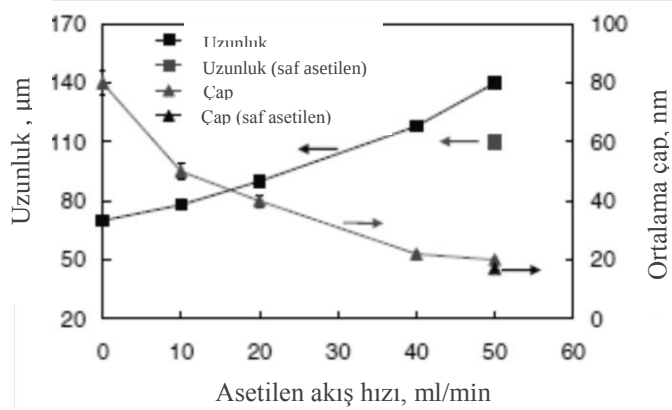


Şekil 3.9 Yol izi şeması (Schmitt vd. 2006)

Karbon nanotüp üretimi sırasında gaz fazda gerçekleşen olayları inceleyen bir başka çalışmada (Bai vd. 2010) değişik karbon kaynakları kullanılarak karbon kaynağının nanotüp üretimine ve gaz faz olaylara etkisi incelenmiştir.

Yapılan çalışmada ksilen, asetilen ve ksilen-asetilen karışımı karbon kaynağı olarak, ferrosen ise katalizör olarak kullanılmıştır. Bir prob yardımıyla reaktörün çeşitli noktalarından gaz faz numuneler alınarak gaz fazda gerçekleşen olaylar incelenmeye çalışılmıştır. Nanotüp karakterizasyonu için SEM ve TEM cihazları kullanılmıştır. Gaz faz numune analizleri ise GC/MS’de yapılmıştır.

Karbon kaynağının karbon nanotüp üretimine etkisi incelendiğinde sadece ksilen kullanıldığı zaman karbon nanotüp boylarının kısa ve dış çap değerlerinin de büyük olduğu belirlenmiştir. Ancak ksilene asetilen ilave edildikçe nanotüp boylarının uzadığı, dış çaplarının ise küçüldüğü belirlenmiştir. Şekil 3.10’da ksilen, asetilen ve değişik oranlardaki ksilen-asetilen karışımının nanotüp dış çapı ve boyuna etkisi gösterilmektedir.



Şekil 3.10 Karbon kaynağının nanotüp dış çapı ve boyuna etkisi (Bai vd. 2010)

Araştırmacılar asetilen ilavesinin karbon nanotüp üretimine etkisini de incelemişlerdir. Şekil 3.10’da ki sonuçlar incelendiği zaman araştırmacılar ortamda sadece ksilen molekülü bulunduğu zaman, ksilen büyük bir molekül olduğu için yüzey tepkimelerinin gerçekleştiği katalizör taneciklerinin arasına giremeyeceğini ve aralarında herhangi bir molekül olmadığı için birbirleri ile etkileşime girebilecek durumda olan katalizör taneciklerinin aglomere olarak birleşeceğini ve daha büyük çapa sahip katalizör

tanecikleri oluşturacağını söylemişlerdir. Dolayısıyla KNT çapının daha büyük olacağı ve oluşan KNT'lerin çapı büyüdükçe oluşum için daha fazla karbona ihtiyaç duyacağı için oluşan KNT boyların kısa kalacağı sonucuna ulaşmışlardır. Ancak asetilen varlığında asetilenin ksilen yanında çok daha küçük bir molekül olmasından dolayı katalizör tanecikleri aglomere olmadan taneciklerin arasına asetilen moleküllerinin girebileceği ve katalizör taneciklerinin büyümesini engelleyerek daha küçük çaplı katalizör taneciklerinin ortamda olmasını sağlayacağı bu nedenle de daha küçük çap değerlerine sahip ve daha uzun KNT'lerin oluşacağı sonucuna ulaşmışlardır.

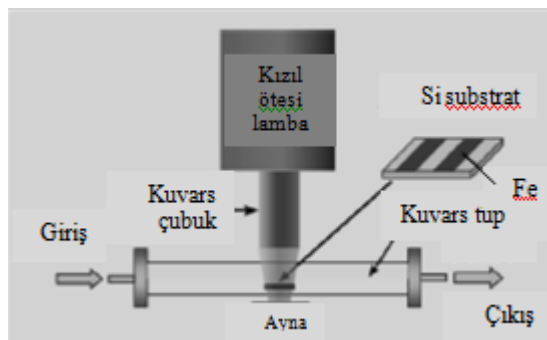
Yapılan çalışma sonucunda reaktör boyunca 5 cm aralıklarla alınan gaz faz numuneler incelendiği zaman ise sadece ksilen pirolizinde temel ürün olarak toluen, benzen ve metan'a rastlanmıştır. Ayrıca az miktarda asetilen, etilen, etan ve stiren belirlenmiştir. Sisteme sadece asetilen beslendiği zaman ise temel ürün olarak etilen, etan, ve benzen'e rastlanmıştır. Ayrıca az miktarda propen, vinil asetilen ve stiren belirlenmiştir. Ksilen-asetilen karışımı incelendiği zaman ise temel ürün olarak metan, toluen, benzen ve etilen belirlenmekle beraber az miktarda vinil asetilen, bütadien, naftalin, indin, diasetilen gibi ürünler de belirlenmiştir. Bu ara ürünlerden naftalinin benzenden, indinin ise toleneden kaynaklandığı düşünülmektedir. Araştırmada saf ksilen, saf asetilen ve ksilen-asetilen beslemesi için mol kesri değerleri ve bu değerlerin reaktör konumu ile değişimini veren profiller elde edilmiştir. Çalışmada oluşturulan bütün profiller GC-MS analizi sonucu elde edilen sonuçlara göre yapılan sayısal çözümler ile elde edilmiş olup sadece deneysel verileri değil deneysel ve sayısal çözüm verilerini ifade etmektedir.

Araştırmacılar nanotüp üretimine gaz fazın etkisini de incelemiş ve nanotüp üretiminde benzenin etkin olduğunu ileri sürmüşlerdir. Araştırmacılara göre oluşan benzen molekülleri dehidrojenasyona uğramakta ve hekzagonal karbon halkalarına dönüşmekte buradan da katalizör ile etkileşime girerek nanotüpleri oluşturmaktadır.

Gerçekleştirilen tez çalışması esnasında literatürdeki yeni gelişmelerin incelenmesi için gerçekleştirilen literatür taramalarında konu ile ilgili olabilecek üç yeni araştırma daha bulunmuştur.

Bunlardan iki tanesi aynı çalışma grubuna ait çalışmalardır. Bu çalışmalardan ilkinde (Ma vd. 2010) araştırma grubu lokal ısıtmalı CVD (LH-CVD) adını verdikleri bir yöntemle KNT sentezinde gaz ürünlerin ve yüzey tepkimelerinin etkisini araştırmayı amaçlamışlardır.

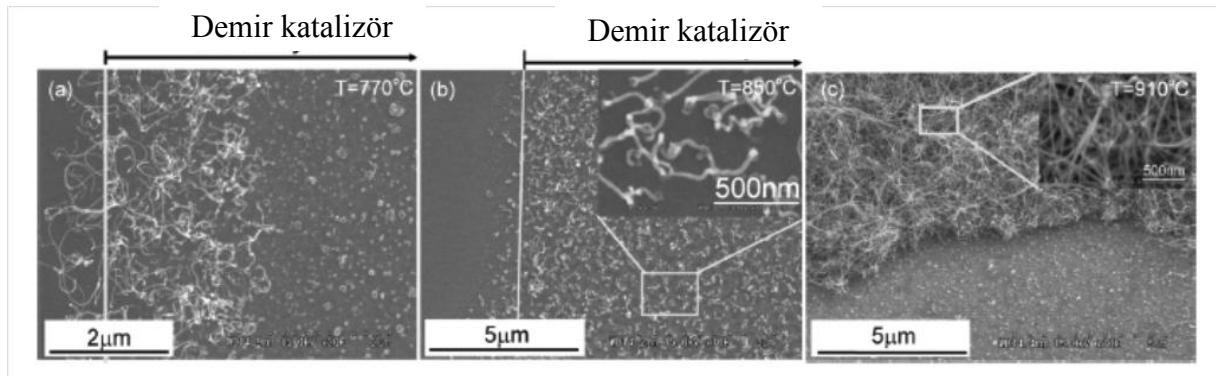
Çalışma, deneysel çalışma ve model çalışması olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Bunlardan deneysel aşamada 10 mm çap ve 90 mm uzunluğa sahip kuvars tüpün merkezine substrat yerleştirilmiştir. Katalizör Si substrat üzerine elektron ışını buharlaştırma yöntemiyle 4 nm kalınlık değerine sahip olacak şekilde kaplanan demir ile hazırlanmıştır. Demir deneyde katalizör görevi görmektedir. Kaplanan demir katalizörler şerit şeklinde kaplanmıştır. Araştırmada kaplamanın nasıl şerit şeklinde yapıldığından bahsedilmemekle beraber Si substratın demir kaplanmayacak bölgelerinin kaplama işleminden önce bant gibi bir malzeme ile kapatıldığı kaplama işleminden sonra ise bu bantların çıkarıldığı düşünülmektedir. Isıtma işlemi infrared lazer yardımıyla yapılmaktadır ve sadece substrat bölgesi ısıtılmaktadır. Taşıyıcı gaz olarak He, karbon kaynağı olarak  $C_2H_2$  kullanılmıştır. Toplam akış hızı 20 sccm ve akımdaki  $C_2H_2$  yüzdesi % 15 olarak belirlenmiştir. Substrat 700 – 950 °C sıcaklık aralığında ısıtılmıştır. 900 °C substrat sıcaklığında bile kuvars tüp sıcaklığı 70 °C olarak ölçülmüştür. Bu durum araştırmacılar tarafından sadece substratın ısıtıldığının kanıtı olarak görülmektedir. Şekil 3.11’de LH-CVD sisteminin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 3.11 LH-CVD sisteminin şematik gösterimi (Ma vd. 2010)

Model çalışmasında ise hem LH-CVD sisteminin modellenmesi hem de karşılaştırma yapılabilmesi için geleneksel CVD sistemi modellenmiştir. LH-CVD sisteminde kuvars tüp çapı 10 mm, duvar kalınlığı 1 mm, toplam akış hızı 20 sccm olarak alınmıştır. Substrat olarak  $5 \times 10 \text{ mm}^2$  Si substrat kullanılmıştır. Sıcaklık aralığı 700 – 1000 °C olarak seçilmiştir. Geleneksel CVD sisteminde ise 120 cm uzunluk ve 28 mm iç çapa sahip kuvars tüpün merkezine 70 cm uzunluğunda fırın yerleştirildiği kabul edilmiştir. Toplam gaz akış hızı 260 sccm olarak kabul edilmiştir. 600 – 900 °C sıcaklık aralığında modelleme çalışması gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda LH-CVD yöntemiyle substrat sıcaklığı 700 °C olduğu zaman herhangi bir KNT oluşumu gözlemlenmemiştir. Sıcaklık 770 °C olduğu zaman demir filmlerin sadece kenarlarında KNT oluşumu gözlemlenmiştir. Sıcaklık 850 °C olduğu zaman demir filmin her bölgede KNT sentezi gözlemlenmektedir. 910 °C sıcaklıkta ise 20 nm ortalama çap değerine sahip nanotüpler elde edilmiştir. Şekil 3.12’de deneylerden elde edilen SEM resimleri gösterilmektedir.



Şekil 3.12 Deneysel çalışma sonucu elde edilen SEM resimleri (Ma vd. 2010)

a. 770 °C, b. 850 °C, c. 910 °C

Araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda substrat sıcaklığının LH-CVD için önemli bir parametre olduğu gözlemlenmiştir. Substrat sıcaklığı 750 °C olmadan KNT oluşumunun gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık yüzey tepkimelerinin gerçekleşmesi için gereken sıcaklıktan büyüktür. Araştırmacılar bu nedenden ötürü yüzey tepkimelerinin yanı sıra gaz faz reaksiyonlarında KNT sentezinde önemli bir rolü olduğunu düşünmektedir. Asetilenin parçalanma reaksiyonları sonucu oluşan özellikle

dört karbonlu ara ürünlerin KNT sentezinde önemli bir rol oynadığı araştırmacılar tarafından iddia edilmektedir. Asetilen pirolizi sonucu oluşan ara ürünlerden özellikle  $C_4H_4$  molekülünün KNT sentezinde anahtar rol oynayabileceği düşünülmektedir.  $C_4H_4$  molekülünün üçlü bağ bulundurması bu iddiaya temel olarak gösterilmektedir. Bu üçlü bağ yüzey tepkimeleri sırasında kolaylıkla açılabilir durumda görülmüştür. Ayrıca  $C_4H_4$  molekülünün  $sp^2$  hibritleşmesi yapmış olması ve KNT'lerin de bu hibritleşme türünde oluşuyor olması da araştırmacıların bu düşüncüyü desteklemesine neden olmuştur.

Yapılan ikinci çalışmada ise (Ma vd. 2011) CVD sisteminde asetilen pirolizi ile KNT oluşumu sırasında gaz fazda ve yüzeyde gerçekleşen tepkimeleri ve gaz fazın bu tepkimeye etkisini teorik olarak incelemiştir. Yapılan çalışmada reaktör, işletim şartları ve gerçekleşen tepkimeler modellenmiş literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırmalar yapılmıştır.

Yapılan çalışmada 1.5 cm çap ve 50 cm uzunluğa sahip bir CVD reaktörü baz alınmıştır. Karbon kaynağı olarak  $C_2H_2$ , taşıyıcı gaz olarak Ar, reaksiyon sıcaklığı olarak 550 - 900 °C aralığı ve reaktör işletim basıncı olarak 1 atm seçilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiği tüp üç kısımda ele alınmıştır. Bunlardan 1. ve 3. kısımlar katalizör kaplanmamış 24.75 cm uzunluğa sahip kısımlardır. 1. kısım reaksiyon öncesi ön ısıtma bölgesi gibi 3. kısım ise reaksiyon sonrası atık gaz yolu gibi düşünülmüştür. 2. kısım ise diğer bölgeler arasında kalan 0.5 cm uzunluğa sahip ve katalizör kaplanmış yüzey reaksiyonlarının ve KNT sentezinin gerçekleştiği bölge olarak ele alınmıştır. Kaplama gerçekleştirilen bölgedeki katalizör, reaktörün iç duvarına homojen bir şekilde dağıtılarak kaplanmıştır ancak kaplama metodu ile ilgili araştırmada herhangi bir bilgi mevcut değildir. Reaksiyon için reaktöre Ar –  $C_2H_2$  karışımı gönderildiği ve bu karışımın  $C_2H_2$  derişimi değişmekle beraber toplam gaz akış hızının 260 sccm olduğu belirtilmiştir.

Sistemde gerçekleşen reaksiyonlar gaz fazda gerçekleşen reaksiyonlar ve yüzey tepkimeleri olarak iki grupta ele alınmıştır. Asetilenin gaz faz reaksiyonları için Colket'in çalışmasındaki veriler kullanılmıştır (Colket vd. 1988). Kullanılan reaksiyon

sistem 20 gaz faz bileşen ve 53 reaksiyondan oluşmaktadır. Model çalışması için bileşenlerin ileri ve geri hız sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan sabitlerin sayısal değerleri Colket'in çalışmasından alınmıştır (Colket vd. 1988).

Araştırmacılar ayrıca herhangi bir bileşenin üretim hızını hesaplamak için eşitlik 3.1'den yararlanmışlardır.

$$\dot{\omega}_n = \sum v_{ni} q_i \dots\dots\dots 3.1$$

Burada  $\dot{\omega}_n$  herhangi bir n bileşenin üretim hızı,  $v_{ni}$  n bileşeninin i'nci reaksiyonun stokiyometrik katsayısı,  $q_i$  ise n bileşeninin i'nci reaksiyonun tepkime mertebesidir. Sistemde bir bileşen birden fazla tepkimeye katılabileceği için tepkimelerin ayrımının yapılabilmesi için i'nci reaksiyon ifadesi kullanılmaktadır. Tepkime mertebesi ise eşitlik 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$q_i = k_{fi} \prod [X_n]^{v'_{ni}} - k_{bi} \prod [X_n]^{v_{ni}} \dots\dots\dots 3.2$$

Bu eşitlikte ise  $[X]$  gaz faz bileşenlerinin gaz fazdaki derişimini ya da yüzeydeki bileşenlerin yüzeydeki yoğunluğunu temsil etmektedir.

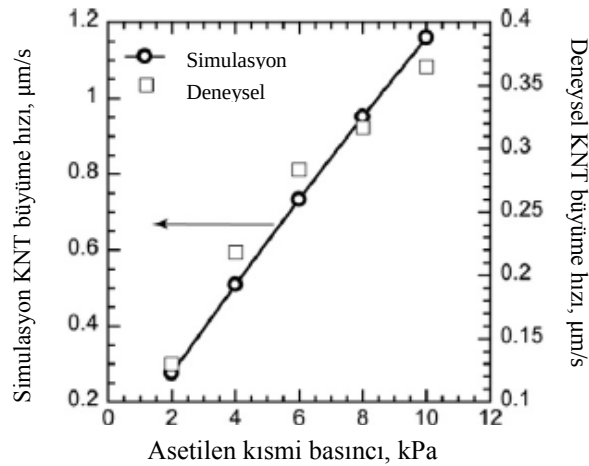
Araştırmacılar yüzey tepkimelerinin buhar – sıvı – katı modele göre gerçekleştiğini varsaymışlardır. Yüzey tepkimelerindeki aktivasyon enerjileri ve difüzyon katsayıları ise Puretzky ve grubunun çalışmasından alınmıştır (Puretzky vd. 2005). Yüzeyde dört tepkime gerçekleştiği varsayılmıştır. Yüzeyde gerçekleşen tepkimeler çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Yüzeyde gerçekleştiği varsayılan yüzey tepkimeleri (Ma vd. 2011)

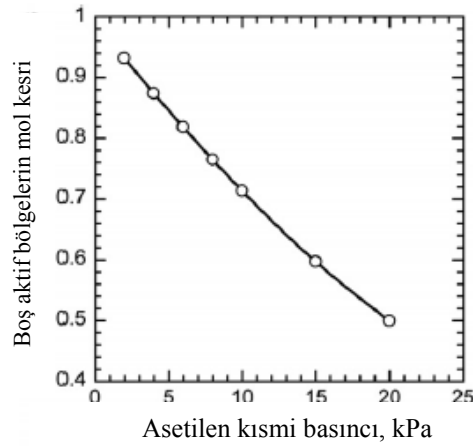
| Reaksiyon numarası | Reaksiyon                                      |
|--------------------|------------------------------------------------|
| r1                 | $C_2H_2 + O_{(s)} \rightarrow C_{2(s)} + H_2$  |
| r2                 | $C_4H_4 + O_{(s)} \rightarrow C_{4(s)} + 2H_2$ |
| r3                 | $C_{2(s)} \rightarrow 2C \text{ (KNT)}$        |
| r4                 | $C_{4(s)} \rightarrow 4C \text{ (KNT)}$        |

Yüzeyde gerçekleşen tepkimelerin reaksiyon hızları da çalışmada hesaplanmıştır.

Çalışmada  $C_2H_2$  kısmi basıncının KNT üretin hızına etkisi modellenmiştir. Model verileri ile Liu'nun çalışmasındaki deneysel veriler karşılaştırılarak modelin doğruluğu test edilmiştir. Şekil 3.13'te asetilen kısmi basıncının KNT üretim hızına etkisinin deneysel ve model verileri ile karşılaştırılması verilmiştir. Araştırmacılar % 20 asetilen beslemesinden sonra yüzeydeki aktif bölge miktarının % 50'sinin henüz kullanılmadığını öne sürmektedir. Buradan hareket ederek karbon kaynağı besleme oranının KNT üretiminde hız kısıtlayıcı basamak olduğunu iddia etmektedirler. Bu durum da asetilen kısmi basıncının KNT sentezinde ne denli önemli bir parametre olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 3.14'te beslemedeki asetilen kısmi basıncı ile katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin değişimi verilmiştir.

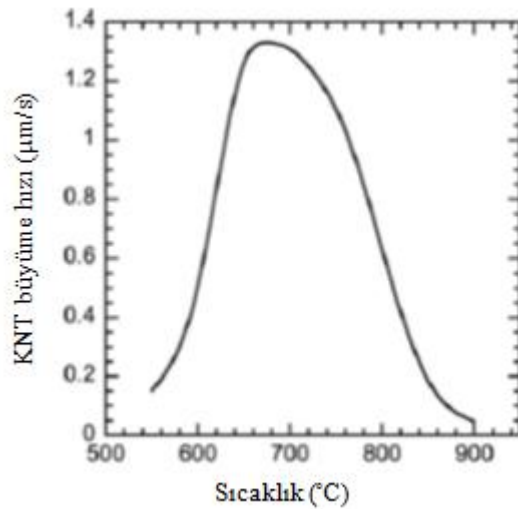


Şekil 3.13 Asetilen kısmi basıncının KNT üretim hızına etkisinin deneysel ve model verileri ile karşılaştırılması (Ma vd. 2011)



Şekil 3.14 Beslemedeki asetilen kısmi basıncının katalizördeki aktif yüzeylere etkisi (Ma vd. 2011)

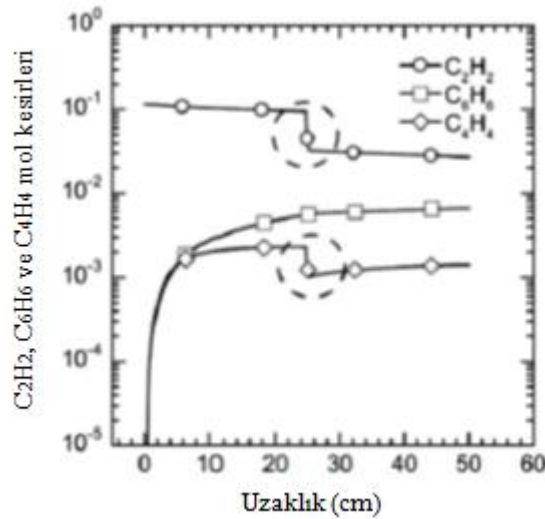
Araştırmada elde edilen model sonuçları sıcaklığında önemli bir parametre olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 3.15'te KNT büyüme hızının sıcaklık ile değişimi verilmiştir. Burada KNT büyümesi için optimum sıcaklığın 700 °C olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık 700 °C'tan aşağı inildikçe karbon ve katalizör tepkimeyi katalizleyecek kadar aktif olamamakta ve bu nedenle KNT büyümesi gerçekleşmemektedir. Sıcaklık 700 °C'tan yükseldikçe gaz faz tepkime hızları artmakta ayrıca katalizör tanecikleri parçalanarak Fe-Si yapıları oluşturmaktadır. Bu nedenle hem KNT üretimi için yüzeyde gerekli aktif bölgeler azalmakta hem de gaz faz reaksiyonlar arttığı için KNT büyümesini gerçekleştirebilecek karbon atomları azalmaktadır.



Şekil 3.15 Sıcaklığın KNT büyüme hızına etkisi (Ma vd. 2011)

Araştırmada katalizör çapı da önemli bir parametre olarak öne çıkmaktadır. Katalizör çapı arttıkça boş aktif bölgeler azalmakta ve/veya daha KNT büyümesi gerçekleşmeden dolmaktadır. Ayrıca katalizör çapı arttıkça katalizör üzerinden büyüyecek KNT çapı da artacağı için bir tane KNT büyümesinde daha fazla karbon kaynağı gerektireceğinden, büyüyecek KNT sayısı azalacaktır.

KNT büyümesinde sisteme beslenen karbon kaynağı ve piroliz sonucu oluşan ürünlerinde etkisinin büyük olduğu araştırmacılar tarafından düşünülmektedir. Özellikle asetilen ve vinil asetilenin KNT büyümesinde oldukça önemli olduğu araştırmacılar tarafından öne sürülmektedir. Ayrıca araştırmacılar benzenden sonra poliaromatik hidrokarbon (PAH) büyümesi olacağını ve bu moleküllerin KNT büyümesinde önemli bir etkisinin olmadığını düşünmektedirler. Bu nedenle modellerinde de oluşabilecek PAH bileşiklerini dikkate almamışlardır. Şekil 3.16'da reaktör boyunca bazı gaz faz bileşenlerin mol kesirleri modellenmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere reaktör boyunca azalan bir eğilimle de olsa benzen artışı devam etmektedir. Ancak asetilen ve vinil asetilende özellikle 25 cm civarında ciddi bir azalış vardır. 25 cm civarı reaktörün katalizör kaplı bölgesini temsil etmektedirler. Araştırmacılar bu durumun her iki bileşenin yüzeyde katalizör ile yüzey tepkimesine girdiklerine ve KNT büyümesinde bu iki bileşenin önemli rol oynadıklarına dair iddialarının güçlendiğini öne sürmektedirler.

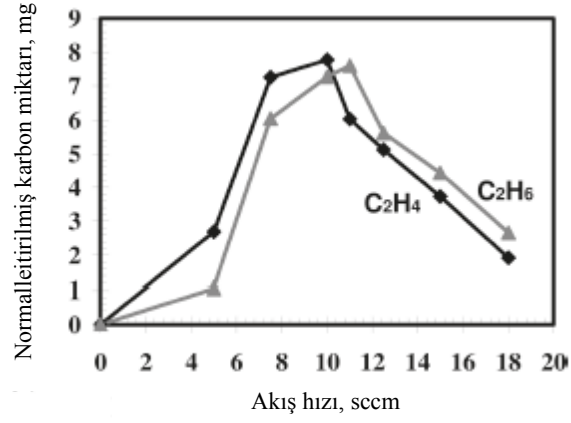


Şekil 3.16 Reaktör boyunca bazı gaz faz bileşenlerin mol kesirlerinin değişimi (Ma vd. 2011)

İncelenen son çalışmada (Shukla vd. 2010) KNT sentezinde gerçekleşen gaz faz tepkimelerden ziyade spesifik olarak hangi gaz faz ara ürünün KNT sentezinde etkin olduğu üzerinde durulmuştur. Özellikle  $C_2H_4$  ve  $C_2H_6$  moleküllerinin karbon kaynağı olarak kullanıldığı durumlar irdelenmiştir.

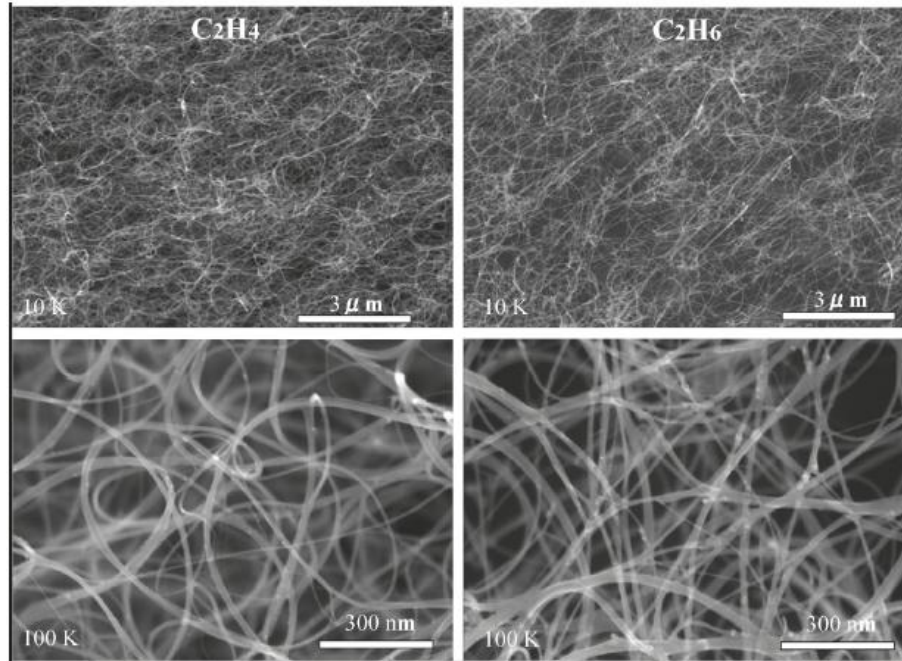
Deneyssel çalışmada 120 cm uzunluğa ve 52 mm iç çapa sahip seramik reaksiyon tüpü kullanılmıştır. KNT sentezi için CVD yöntemi uygulanmıştır. Tüpün merkezine 61 cm uzunluğunda ısıtma sistemine sahip fırın monte edilmiştir. Beslemeye katalizör olarak ferresen ve katkı olarak tiyofen ilave edilmiştir. Ayrıca bazı deneylerde sisteme toluen ve hidrojen ilavesi de yapılmıştır. Deneylerde karbon kaynağı olarak ayrı ayrı olmak şartı ile  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  ve  $CH_4$  kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı olarak 1200 °C seçilmiştir. Reaksiyon kalma süresi 2.3 s olarak belirlenmiştir. Elde edilen katı numunelerin SEM, TEM ve TGA analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Gaz faz numunelerin analizleri ise vakum ultraviyole (VUV) – tek foton iyonizasyon (SPI) – kalma süresi kütle spektrometresi (Time Of Flight - MS) ile gerçekleştirilmiştir.

Yapılan analizler sonucu özellikle  $C_2H_4$  ve  $C_2H_6$  moleküllerinin akış hızları ile karbon çökelim miktarları birbirine çok benzer bulunmuştur. Şekil 3.17’de her iki molekül akış hızları ile oluşan karbonlu ürünler arasındaki ilişki verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi karbonlu ürün oluşum profilleri birbirine son derece benzerdir. Ayrıca maksimum karbonlu ürün oluşumunun gerçekleştiği akış hızları da birbirine çok yakın bulunmuştur.  $C_2H_4$  ve  $C_2H_6$  molekülleri için sırasıyla 11 sccm ve 10 sccm.



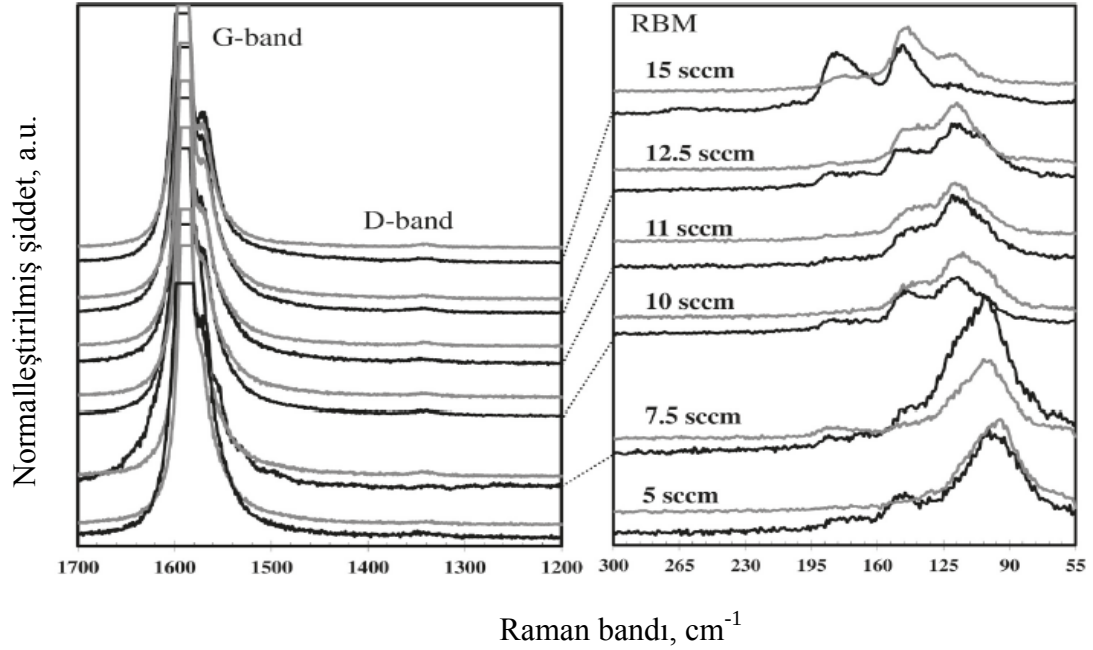
Şekil 3.17 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> moleküllerinin akış hızı ile toplam karbonlu ürün oluşumu arasındaki ilişki (Shukla vd. 2010)

SEM, TEM ve TGA analizleri de bu durumu doğrular niteliktedir. Özellikle TGA analizlerinde her iki karbon kaynağı da neredeyse aynı profile sahip bulunmuştur. Şekil 3.18’de üretilen KNT’lere ait SEM resimleri gösterilmektedir.



Şekil 3.18 Deneysel çalışmada C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (10 sccm) ve C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (11 sccm) karbon kaynakları ile üretilen KNT’lerin SEM görüntüleri (Shukla vd. 2010)

Ayrıca Raman analizleri ile KNT karakterizasyonu da gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.19’da KNT’lere ait Raman analizi sonuçları verilmiştir. Görülebileceği üzere her iki karbon kaynağında da neredeyse aynı pikler elde edilmiştir sadece pik şiddetleri farklıdır.



Şekil 3.19 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (siyah çizgi) ve C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (gri çizgi) karbon kaynakları ile gerçekleştirilen deneylerin Raman analizleri (Shukla vd. 2010)

Analiz sonuçlarına bakıldığı zaman araştırmacılar üç olası senaryo belirlemişlerdir. Bunlardan ilkinde her iki karbon kaynağının da KNT oluşumundan sorumlu olan son ara ürün olabileceği iddiası öne sürülmektedir. İkinci senaryoda her iki karbon kaynağından da üretilen etkin son ara ürün aynıdır fakat derişimleri her karbon kaynağında farklı miktardadır. Son olası senaryoda ise iki karbon kaynağından birinin diğerine dönüştüğü ve gaz faz reaksiyonların bu karbon kaynağından yürüdüğü olasılığı üzerinde durulmuştur.

Bu üç olası senaryodan ilki için literatür bilgileri göz önüne alınırsa KNT sentezinde sp<sup>2</sup> hibritleşmesi yapan maddeler sp<sup>3</sup> hibritleşmesi yapan maddelerden daha etkindir. Oysa ki her iki karbon kaynağında neredeyse aynı oranda karbonlu ürün profili elde edilmiştir. Bu nedenle ilk senaryonun pek olası olmadığı düşünülmektedir.

Diğer olası iki senaryonun geçerliliğinin anlaşılabilmesi için her iki karbon kaynağının da parçalanma reaksiyonlarını irdelenmesi araştırmacılar tarafından kaçınılmaz bir gereklilik olarak görülmüştür. Bu amaçla çıkış akımından numuneler alınarak kalma süresi kütle spektrometresi (Time of Flight – MS) analizleri yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle sadece toluen varlığında, toluen + ferrosen varlığında ve toluen + ferrosen + tiyofen varlığında deneyler yapılarak TOFMS analizleri gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç karbon kaynakları dışındaki maddelerin etkilerini aydınlatarak sadece karbon kaynaklarının davranışını inceleyebilmektir. Her üç deneyde de benzen ana ürün olarak göze çarpmaktadır. Elde edilen karbonlu ürün sayısı her üç deneyde de aynıdır sadece tiyofenli deneylerde karbon dışı grup içeriğinden dolayı ilave olarak  $H_2S$  gözlemlenmiştir. Buradaki önemli bilgi katalizör varlığının olup olmamasının MS sonuçlarında gözle görülür bir etki göstermemesidir. KNT sentezinin katalizör varlığında gerçekleşebildiği düşünülürse buradaki MS sonuçları henüz KNT sentezinin başlamadığının göstergesidir bu da henüz KNT senteziyle sorumlu olan son ara bileşenin ortamda bulunmadığını göstermektedir.

Daha sonra her iki karbon kaynağıyla ayrı ayrı yapılan deneylerde çıkış gazları kalma süresi kütle spektrometresi (Time of Flight – MS)'ne gönderilmiş ve analizlenmiştir. MS sonuçlarına göre araştırmacılar her iki karbon kaynağında da aynı ürünleri belirlemişlerdir. Ancak bu ürünler  $C_2H_6$  beslemesi yapıldığı zaman  $C_2H_4$  beslemesine göre daha az derişime sahip bulunmuşlardır. Ayrıca CHEMKIN-4 programı yardımıyla 68 bileşen ve 334 reaksiyondan oluşan bir model de karbon kaynaklarının gaz fazda gösterdiği davranışları karşılaştırmak için oluşturulmuştur. Burada da  $CH_4$  dışındaki ürünle de  $C_2H_4$  ile elde edilen dönüşüm miktarı daha fazla bulunmuştur.  $CH_4$  oluşumunun  $C_2H_6$  ile daha fazla gerçekleşmesinin nedeni ise  $CH_3$  radikalleri olarak düşünülmektedir. Ayrıca  $C_2H_6$  beslemesinde ortamda kalan  $C_2H_4$  miktarı da daha yüksek bulunmuştur.

Bütün bu bilgiler ışığında araştırmacılar her iki karbon kaynağında da aynı son ara ürünün KNT sentezinden sorumlu olmasından ziyade etanın ( $C_2H_6$ ) parçalanması sırasında önce etilene ( $C_2H_4$ ) dönüştüğünü daha sonra parçalanma tepkimelerinin etilen üzerinden yürüdüğünü düşünerek iki karbon kaynağının birbirine dönüşmesi ve daha sonra KNT oluşumunun gerçekleşmesi ihtimalinin daha yüksek olduğunu düşünmektedirler.

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Deney Sistemi

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda CVD yöntemi ile KNT sentezinin gerçekleştirilmiş, sentez sırasında gaz faz numuneler toplanarak KNT büyümesine gaz faz etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Gerek CVD yöntemi ile analizin gaz fazda numune almayı kolaylaştırması, gerekse bu yöntemin sürekli ve ılıman şartlarda üretime yatkın olması çalışmada CVD yönteminin tercih edilme nedenleri olarak ön plana çıkmaktadır. Laboratuvarımızda ark boşalım sistemi de mevcut olmakla beraber ark sisteminde sistem sıcaklığının 5000 °C seviyelerine ulaşması uygun bir prob ile gaz faz numuneler almayı oldukça güç hale getirmektedir. CVD yönteminde ise gaz faz numune almak son derece kolaydır. Ayrıca kalma süresine karşı inceleme yapma şansı veren sistemde CVD sistemidir diğer sistemler kesikli reaktör şeklinde olduğu için sadece zamana karşı veri alma olanağı vardır. Dolayısıyla hedeflenen çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için CVD yönteminin daha uygun bir yöntem olduğu düşünülmüş ve deneyler bu yöntem ile gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasına başlanmadan önce laboratuvarımızda kurulu olan CVD sistemi üzerinde gerçekleştirilecek tez çalışması için gerekli modifikasyon çalışmaları yapılmış ve deneysel çalışmaya bu şekilde devam edilmiştir. Laboratuvarımızda kurulu olan CVD sisteminin gerçek görüntüsü ve şematik gösterimi sırasıyla şekil 4.1–4.2’de gösterilmektedir. Bu deney sisteminde karbon kaynağı olarak asetilen ( $C_2H_2$ ), taşıyıcı gaz olarak azot ( $N_2$ ) kullanılmaktadır. Ayrıca sisteme indirgeme işlemi için hidrojen ( $H_2$ ) beslemesi de yapılabilmektedir. Sistemde gaz akışı kütleli akış ölçerler ile sağlanmaktadır. Reaksiyon bölgesi sıcaklığı ise sıcaklık kontrollü bir fırın ile sağlanmaktadır. Fırının içine 36 mm iç çap ve 80 cm uzunluğa sahip kuvars bir tüp yerleştirilmiştir. Sisteme beslenen karbon kaynağı bu tüpünden geçerken termal parçalanmaya maruz kalmaktadır. Kuvars tüpün sızdırmazlığı ise teflon bağlantı elemanları ile sağlanmaktadır. Katalizör ise kuvars bir küvette hazırlanmakta ve bu küvet tüpün içine yerleştirilerek reaktörde termal parçalanmaya uğrayan gazların katalizör ile etkileşime girerek KNT büyümesini gerçekleştirmesi amaçlanmaktadır.



Şekil 4.1 Tez çalışmasından önce laboratuvarımızda kurulu olan CVD sisteminin fotoğrafı (Soysal 2009)

Deney sisteminde deneyin gerçekleştirilebilmesi için öncelikle katalizör çözeltisi hazırlanmaktadır. Hazırlanan katalizör çözeltisi kuvars küvete alınarak kurutulmakta ve sonrasında küvet fırına yerleştirilerek kalsinasyon ve indirgeme işlemlerine tabii tutulmaktadır.

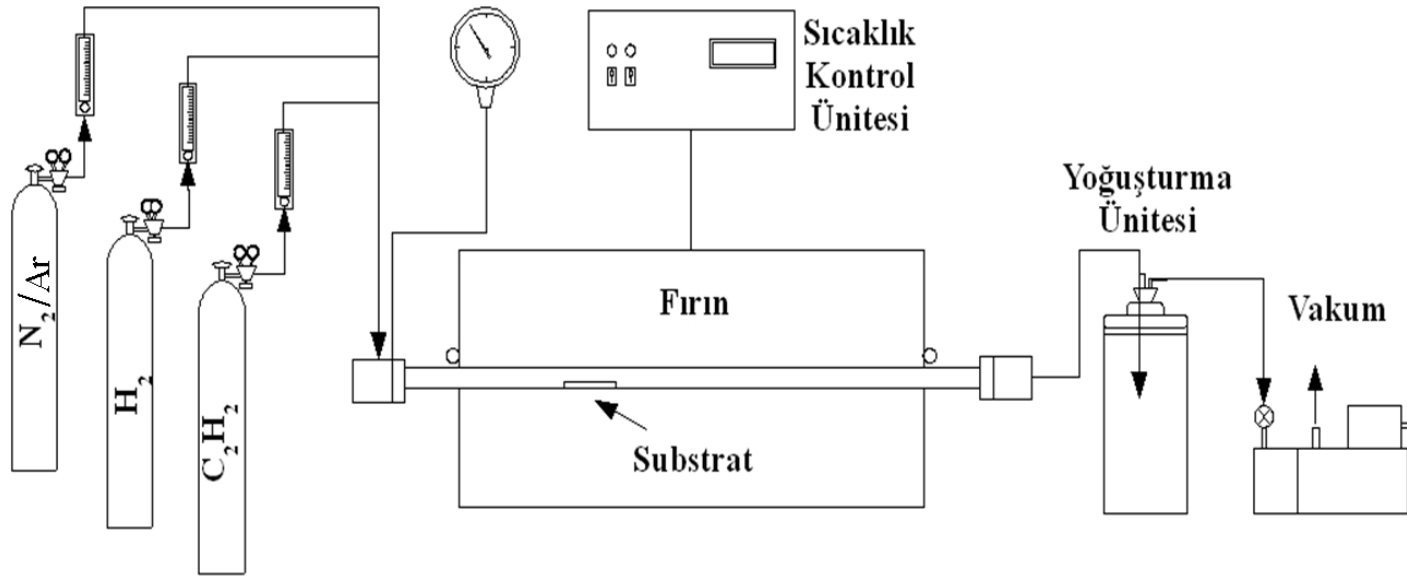
Katalizör çözeltisi hazırlandıktan sonra taşıyıcı gaz ve karbon kaynağı istenilen akış hızı değerlerinde sisteme beslenmekte ve KNT oluşumu için belirli bir süre beklenmektedir. Daha sonra fırın soğutulmakta ve kuvars küvet fırından alınarak çökelti incelenmektedir. Bu sistemdeki amaç sadece KNT büyümesini gerçekleştirebilmektir. Katalizör hazırlanmasından ve deney işletim parametrelerinden daha sonra detaylı şekilde bahsedileceği için bu kısımda çok fazla detaya girilmemiştir.

#### 4.2 CVD Sistemine GC-MS Bağlantısı Yapılması

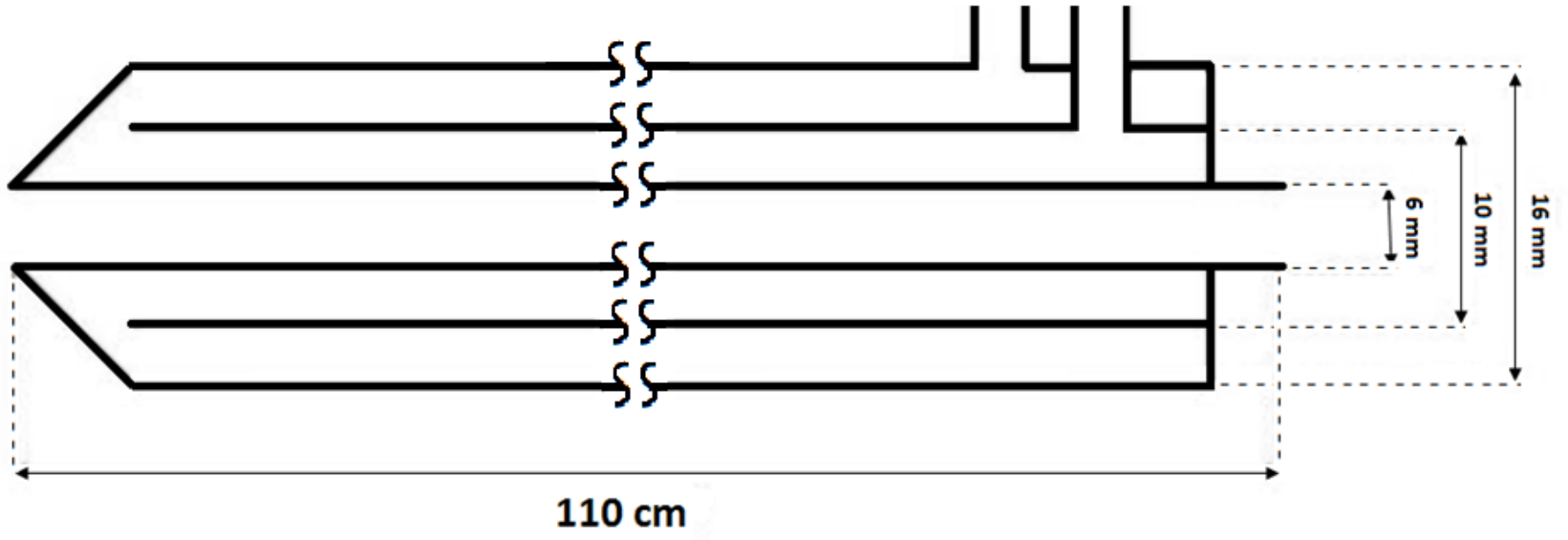
Tez kapsamında KNT sentezi sırasında gaz faz bileşenlerin derişim profillerinin incelemesini yapabilmek için GC-MS sistemi kullanılması amaçlanmıştır. Bunun nedeni GC-MS sisteminin son derece hızlı ve etkili bir şekilde çok bileşenli karışımları ayırıp tanımlayabilmesidir.

Laboratuvarımızda kurulu bulunan ve daha önce kısaca çalışma prensibi anlatılmış olan CVD sisteminin reaktör çıkışı bağlantı elemanları yardımıyla GC-MS sistemine bağlanmıştır. Gaz faz analizlerin yapılabilmesi için CVD reaktörünün çıkışına reaktörün istenilen konumuna konumlandırılabilen bir prob entegre edilmiş ve bu prob vasıtası ile alınan numuneler 16 numunenin saklanabildiği numune toplama kutusuna aktarılmıştır. Buradan numuneler GC-MS sistemine gaz fazda gönderilmektedir.

Şekil 4.3'te sistemde numune toplamak için kullanılan probun şematik gösterimi verilmiştir. Burada bahsi geçen prob eş merkezli içten dışa sırasıyla 6, 10 ve 16 mm dış çap değerine sahip 3 paslanmaz çelik silindir tüpden oluşmaktadır. En içteki tüpden numune taşınmakta diğeri iki tüp ise soğutucu akışkanın giriş ve çıkışını sağlamaktadır. Burada soğutucu akışkanın görevi alınan numunenin sıcaklığını hızlı bir şekilde düşürmek ve numunenin alındığı andan sonra da gaz faz reaksiyonlara devam etmesini önlemektir.



Şekil 4.2 Tez çalışmasından önce laboratuvarımızda kurulu olan CVD sisteminin şematik gösterimi (Yağlıkçı vd. 2011)



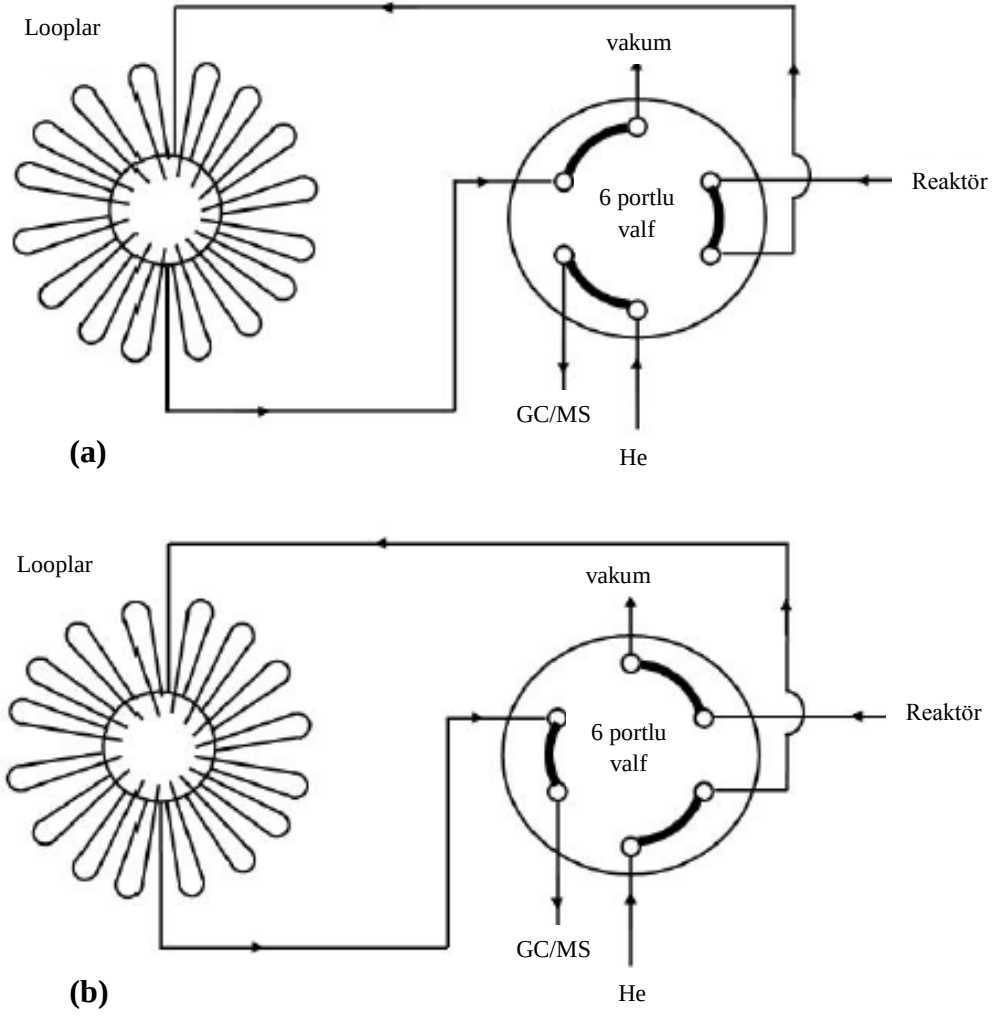
Şekil 4.3 Numune toplama probunun şematik gösterimi (Yalın 2009)

Prob yardımıyla elde edilen numuneler Şekil 4.4'te şematik olarak gösterilmekte olan numune toplama kabına aktarılmaktadır. Numune toplama kabında her biri 0.5 ml hacime sahip olan 16 adet "loop" adı verilen numune haznesi vardır. Ayrıca numune toplama kabı saklanan numunelerin GC-MS analizleri yapılana kadar geçen sürede yoğunlaşmalarını engellemek için 100-150 °C sıcaklığa kadar ısıtma olanağı sağlanabilecek şekilde tasarlanmıştır.

Şekilden görülebileceği üzere looplar, reaktör çıkışı ve GC-MS girişi valfler yardımı ile birbirine bağlanmıştır. Valf konumu değiştirilerek ya reaktör çıkışından numune toplama kabına aktarım sağlanmakta ya da numune toplama kabından GC-MS'e aktarım sağlanmaktadır. Valfler (a) konumunda iken reaktör çıkış akımı numune toplama kutusundaki loopları dolaşıp sistemi terk etmektedir. Bu sayede numunelerin looplara dolumu yapılmaktadır. Bu esnada GC-MS sisteminde taşıyıcı gaz olarak kullanılan He ise doğrudan GC-MS'e gönderilmektedir. Bu konuma dolum konumu adı verilmektedir. Valfler (b) konumuna getirildiği zaman ise reaktör çıkışı direk olarak vakum pompası ve atık hattına bağlanmaktadır. He ise öncelikle loop kutusuna giderek loopları dolaşmakta bu esnada looptaki numuneyi de beraberinde sürükleyerek GC-MS'e gitmektedir. Bu konuma ise analiz konumu adı verilmektedir.

#### **4.3 Tez Çalışması İçin Deney Sisteminde Yapılan Modifikasyonlar**

Tez ile ilgili olan deneysel çalışmalara başlanmadan önce deney sisteminin araştırılması amaçlanan parametreleri incelemeye uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla sistemin istenilen hale getirilmesi için çeşitli ön denemelerin yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu bölümde deney sisteminde yapılan ön denemeler ve bu denemelerden elde edilen bilgiler ışığında sistemde yapılan değişimler ve işletimle ilgili alınan kararlar hakkında bilgi verilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 4.4 Numune toplama kabının şematik gösterimi (Yalın 2009)

a. Reaktörden numune toplama konumu, b. numune toplama kabından GC-MS'e aktarım konumu

#### 4.3.1 Kütlesel akış ölçerde yapılan çalışmalar

Deney sisteminde gazların akış hızlarının ölçümü için üç adet “Alicat Scientific MC 16” serisi kütlesel akış ölçer kullanılmıştır. Bahsi geçen akış ölçerlerde basınç farkı yaratılarak gaz akımından ufak bir miktar, referans akım olarak, akış ölçer bünyesine alınmakta ve bu bölgede çeşitli birimler vasıtasıyla laminer akış profili oluşturulmaktadır. Lamimer akım sayesinde basınç düşüşü ile akış hızı arasında lineer bir ilişki oluşturulmakta ve buna göre hat üzerinden geçen akış ölçülmektedir. Sonuçlar kullanıcı tercihinine göre kütlesel veya hacimsel akış hızı olarak verilmektedir. Eşitlik 4.1’de akış hızının belirlenmesi için cihazda kullanılan formül ifade edilmiştir.

$$Q = \frac{(P_1 - P_2) \pi r^4}{8 \eta L} \dots\dots\dots 4.1$$

Burada Q hacimsel akış hızını,  $P_1$  numune bölgesinin giriş basıncı,  $P_2$  numune bölgesinin çıkış basıncı, r numune bölgesinin çapı, L numune bölgesinin uzunluğunu,  $\eta$  ise akışkanın 25 °C sıcaklıktaki viskozitesini ifade etmektedir. Görüldüğü üzere akış hızı, hacimsel akış hızı olarak belirlenmekte ancak istenirse cihaz tarafından kütlesel akış hızına çevrilerek kullanıcıya gösterilebilmektedir.

Cihaz akış hızı birimi olarak ise kullanıcıya LPM ve SLPM olmak üzere iki seçenek sunmaktadır. Burada LPM akışkanın dakikada akış ölçerden geçen miktarını litre cinsinden ifade etmektedir. SLPM ise standart koşullarda akışkanın dakikada akış ölçerden geçen miktarını litre cinsinden ifade etmektedir. İlk bakışta bu çok önemli bir farkmış gibi gözükmebilir ancak akış ölçer çalışma prensibi incelenirse akış hızı belirlenirken hangi birimin seçileceğinin deney koşullarında önemli değişimler yaratacağı görülecektir. Eşitlik 4.1’den de görülebileceği üzere akışkan viskozitesinin akış hızı hesaplanmasında etkisi oldukça önemlidir. Numune bölgesinin çap, uzunluk gibi değerlerinin sabit olduğu düşünülürse akış hızı basınç farkının ve viskozitenin fonksiyonu olmaktadır. Viskozite üzerinde ise sıcaklığın önemli bir etkisinin olduğu bilinmektedir. Gazlarda sıcaklık arttıkça viskozite artmaktadır. Basıncın ise viskozite üzerine önemli bir etkisi bulunmamaktadır (Geankoplis vd. 2006).

Bütün bunlar göz önüne alınırsa cihazın akış hızı hesaplamasında standart koşullarla günlük koşulların hangisinin kullanılacağına belirlenmesi oldukça önemli bir hal almıştır. Zira LPM birimi seçilerek günlük sıcaklık ve basınç koşulları göz önüne alınırsa günden güne akış hızlarında çeşitli farklılıklar ortaya çıkacaktır çünkü cihaz kullandığı eşitlikte 25 °C sıcaklığa göre viskozite hesaplaması yapacaktır. Ancak günlük sıcaklığa bağlı olarak gerçekteki viskozite dolayısıyla gerçek akış hızı standart koşullardan farklı olacaktır. Bu nedenle gerçekteki akış hızı göstergede okunan akış hızından farklı olacaktır. Eğer SLPM birimi seçilecek olursa akış hızı göstergede de standart koşullardaki duruma göre kullanıcıya gösterileceği için günlük değişimlerden etkilenmesi minimize edilmiş olacaktır. Kısacası SLPM seçeneği kullanıcıya günlük ortam koşullarının akış hızındaki etkisini minimize eden düzeltme faktörü görevi görmektedir. Bütün akış hızı değerleri gerçek değerden standart koşullardaki akış hızı değerine çevrilmiş olacaktır.

Bu nedenden dolayı deneysel çalışmada akış hızı parametrelerinin değerleri SLPM biriminde seçilmişlerdir. Aksi takdirde sabit akış hızında yapılmak istenilen deneylerde akış ölçerin her gün aynı değere set edildiği düşünülse bile ortam koşullarının etkisinden dolayı farklı akış hızları ile deney gerçekleştirilme ihtimali bulunmaktadır. Bu durumda deneylerde elde edilen sonuçların güvenilirliğini etkileyebilecektir. Bu durumdan kaçınmak için akış hızı parametreleri SLPM cinsinden seçilmiştir.

Akış ölçerle ilgili bir diğer önemli konu akış ölçerin yapmış olduğu hesaplamanın doğruluğu ve güvenilirliğidir. Bu amaçla “Agilent optiflow 650” marka hacimsel akış ölçer cihazı ile kalibrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ikinci cihaz temel olarak bir köpüklü akış hızı ölçüm cihazıdır. Sabunlu su çözeltisi hazırlanarak cihazın haznesine konmakta burada köpük oluşturularak gaz akışının köpüğü yukarı taşınmasından faydalanılmaktadır. Taşınan köpük yukarı doğru hareket ederken hareket yoluna yerleştirilmiş lazer temelli sistem ile gazın akış hızı hesaplanmaktadır.

Karşılaştırma için kütleli akış ölçer hızı ayarlanmış buradan çıkan akım dijital akış ölçere yönlendirilmiştir. Dijital akış ölçer sonuçları için her akış hızında 10 adet ölçüm

yapılmış ve hesaplamalar bu sonuçların ortalama değerlerine göre yapılmıştır. Her iki akış ölçer cihazdan elde edilen ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması Ek 1’de verilmiştir.

Sonuçlardan incelendiği zaman her iki cihazdan da elde edilen sonuçların birbiri ile tam olarak örtüşmediği belirlenmiştir. Özellikle akış hızı arttıkça her iki cihaz arasındaki okunan değer farkı artış eğilimi göstermiştir. Ancak cihazlar arasındaki okuma farkı maksimum % 4 – 5 aralığının üzerine çıkmamıştır. Bu nedenden ötürü kütleli akış ölçer cihazının deney sisteminde kullanılmasında bir sakınca görülmemiştir.

#### **4.3.2 Fırına yerleştirilen kuvars reaktörün çapının belirlenmesi için yapılan çalışmalar**

Deney sisteminde sisteme beslenen karbon kaynağının termal parçalanmaya uğradığı ve katalizörle etkileşime girerek KNT büyümesini gerçekleştirdiği yer fırının içine yerleştirilmiş kuvars reaktördür.

Mevcut deney sisteminde fırına 36 mm iç çap ve 80 cm uzunluğa sahip bir kuvars reaktör yerleştirilerek KNT büyümesinin bu reaktörde gerçekleşmesi sağlanmıştır. Deneysel çalışmalara başlandığı zaman öncelikle kuvars reaktör üzerinde herhangi bir değişiklik yapılmadan deneylerin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla hem katalizörsüz ortamda sadece termal parçalanma etkisinin hem de katalizörlü ortamda termal parçalanmanın yanı sıra yüzey tepkimelerinin etkisinin GC-MS’de gözlemlenebilmesi için deneyler yapılmış, gaz faz numuneler toplanmış ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan analizler sonucunda elde edilen GC-MS kromatogramlarında hem katalizörsüz hem de katalizörlü deneyler de en baskın gaz faz ürün olarak benzen belirlenmiştir. Ancak burada daha önemli olan bir sonuca ulaşılmıştır. Elde edilen kromatogramlar karşılaştırıldığı zaman gerek katalizörlü gerekse katalizörsüz deneylerde neredeyse aynı kromatogramlar elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar ışığında yapılan analizlerde yüzey tepkimelerinin gaz faz profiline herhangi bir etki göstermediği yorumu yapılabilir. Ancak bu çok doğru bir yaklaşım

değildir zira deney sonucu sadece katalizör yüzeyi gözle incelendiğinde dahi katalizör yüzeyinde gözlemlenen kararmalar sonucunda, KNT büyümesi gerçekleşsin veya gerçekleşmesin katalizör yüzeyinde bir takım tepkimelerin gerçekleştiği sonucuna varılabilir. Bu nedenle yüzey tepkimelerinin gaz faz profili üzerinde etkisi olmadığı düşüncesinden ziyade yüzey tepkimelerinin gaz faz profili üzerine gösterdiği etkinin gözlemlenemediği yorumunu yapmak daha doğru bir yaklaşım olacaktır.

Bu düşüncüyü irdelemek için reaktörün yüzey alanı ve hacim değerlerine bakmak faydalı olacaktır. Yüzey tepkimelerinin etkin bir şekilde gerçekleşebilmesi için yüzey alanının yüksek olması gerekmektedir. Ayrıca bu tepkimelerin sistemde belirgin bir etki gösterebilmesi için sistemin yüzey alanı / hacim oranının olabildiğince yüksek olması gerekmektedir. Deney sisteminde kullanılan reaktörün kuvars tüp olduğu dolayısıyla reaktörün silindir geometrisine sahip olduğu bilgisine dayanarak reaktörün hacim ve yüzey alanı değerleri hesaplanabilir. Bu durumda reaktörün sahip olduğu yüzey alanı eşitlik 4.2, hacim ise eşitlik 4.3 ile ifade edilmektedir.

$$A = 2 \times \pi \times r \times (r + h) \dots\dots\dots 4.2$$

$$V = \pi \times r^2 \times h \dots\dots\dots 4.3$$

Burada A yüzey alanını, V hacmi, r reaktör yarıçapını, h ise reaktör boyunu ifade etmektedir.

Yukarıdaki eşitliklerden faydalanılarak 36 mm iç çap (18 mm iç yarıçap) ve 80 cm uzunluğa sahip olan reaktörün yüzey alanı / hacim değeri eşitlik 4.4'te hesaplanırsa;

$$\left( \frac{\text{yüzey alanı}}{\text{hacim}} \right)_{\text{reaktör}} = \frac{2 \times \pi \times 18 \text{ mm} \times (18+818)\text{mm}}{\pi \times 18^2 \text{ mm}^2 \times 800 \text{ mm}} \cong 0.036 \text{ mm}^{-1} \dots\dots\dots 4.4$$

Eşitlik 4.4'ten elde edilen sonuç irdelenecek olursa reaktör hacminin yüzey alanına göre oldukça büyük olduğu görülecektir. Buradan hareketle düşük yüzey alanında gerçekleşen yüzey tepkimelerinin büyük reaktör hacmi içinde gaz fazda gerçekleşen termal parçalanma tepkimelerinin yanında hissedilemeyecek kadar az etkili olacağı

sonucuna ulaşılabilecektir. Ayrıca reaktörün tamamının katalizörle kaplı olmadığı sadece küçük kuvars küvetin katalizör içerdiği de göz önüne alınırsa yüzey tepkimelerinin etkisinin daha da düşük kalacağı sonucuna kolayca varılabilir. Kısacası reaktörün bu halinde yığın fazda gerçekleşen tepkimeler yüzeyde gerçekleşen tepkimeleri maskeleymektedir. Bu durumdan kurtulmak için yüzey alanı / hacim oranı daha yüksek reaktör kullanılması gerekmektedir.

Yüzey alanı / hacim oranını arttırmak için kuvars reaktörün çapının küçültülmesi yoluna gidilmiş, yeni reaktör olarak 1.5 mm iç çap ve 60 cm uzunluğa sahip kuvars reaktör kullanılmıştır. Bu durumda elde edilen yüzey alanı / hacim oranı  $2.67 \text{ mm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu değer bir önceki reaktörün 50 katından fazladır. Ayrıca bu sefer reaktörde katalizörün bir küvete yerleştirilmesi yerine reaktörün bütün yüzeyi katalizör ile kaplanarak yüzey alanı / hacim değeri daha da yüksek bir orana getirilmiştir. Bu sayede yığın faz tepkimelerinin etkisi azaltılarak yüzey tepkimelerinin mekanizmaya etkisinin gözlemlenmesi hedeflenmiştir.

Yapılan literatür araştırmasında yeni reaktörle elde edilen yüzey alanı / hacim değerinin literatür açısından da oldukça yüksek bir yüzey alanı / hacim değeri olduğu görülmüş ve bu olgu yapılan çalışmanın özgünlüğünü artırıcı bir etken olarak değerlendirilmiştir.

#### **4.3.3 Numune toplamada kullanılan prob üzerinde yazılan çalışmalar**

Deney sistemine GC-MS bağlantısı yapıldığı zaman reaktör çıkışından gaz faz numuneleri toplayabilmek için prob tasarımı yapıldığından daha önceki kısımlarda bahsedilmişti. Ancak mevcut deney sisteminde reaktör olarak kullanılan kuvars tüpün çapının küçültülmesine karar verilince yeni bir prob tasarımının yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır

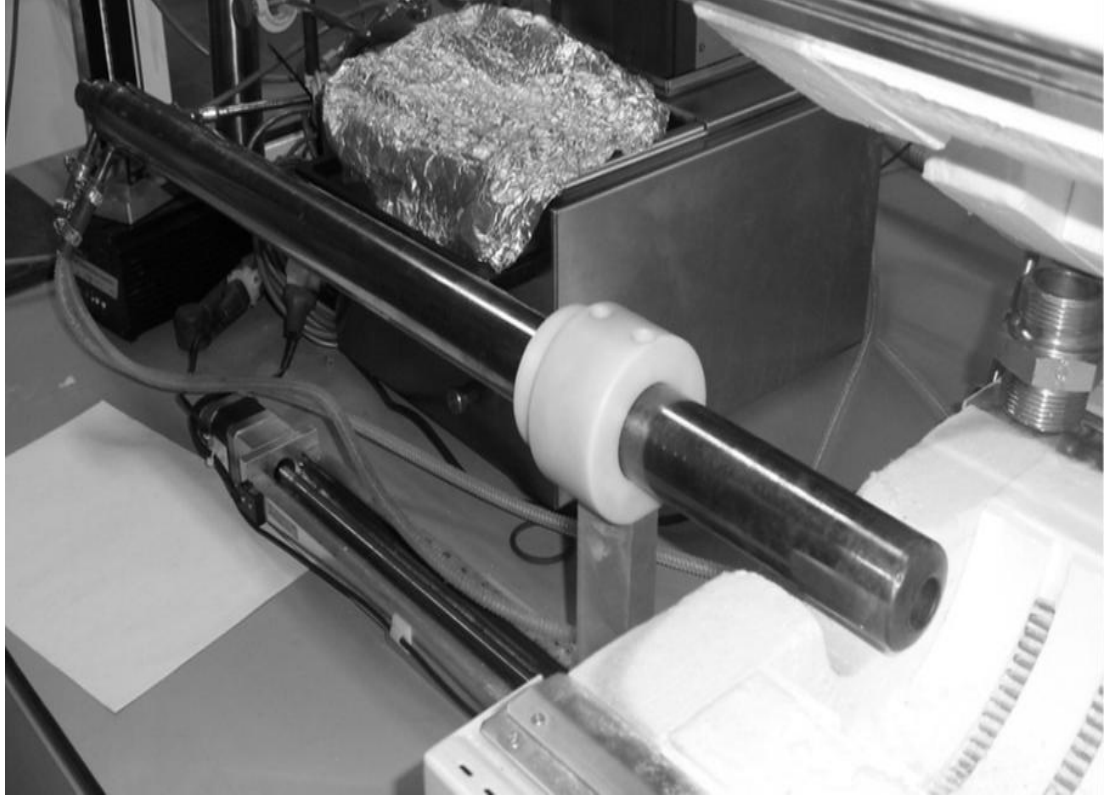
Ayrıca reaktörün içine böyle bir probun yerleştirilmesi durumunda probun geometrik yapısından dolayı gaz akımının prob yüzeyine temas eden bölgelerinde “eddy”ler oluşacağı ve reaktördeki akış rejiminin bozulabileceği düşünülmüştür. Bu durum da göz önüne alınarak yeni tasarımında reaktörün çıkışından prob yardımı ile numune alma düşüncesinden vazgeçilmiş, reaktör çıkışı bağlantı elemanları ile numune toplama

kutusu ve GC-MS'e bağlanmış numuneler direkt olarak reaktör çıkışından analizlenmiştir.

Reaktör çevresine ise hareket ettirilebilen soğutucu ceket tasarımı yapılmıştır. Bu ceket paslanmaz çelikten imal ettirilmiş olup 18 mm iç çap, 43 mm dış çap ve 80 cm uzunluk değerlerine sahiptir. Ceketin içinden soğutucu akışkan geçirilerek ceketin reaktörün çevresini sardığı bölgenin soğuk kalması bu bölgede herhangi bir reaksiyonun gerçekleşmemesi hedeflenmiştir. Bu sayede hem yüzey reaksiyonlarının hem de termal parçalanma reaksiyonlarının gerçekleştiği reaktörün sıcak olan bölgesinin sınırlandırılması amaçlanmıştır. Reaksiyon bölgesinin sınırlandırılması aynı zamanda kalma süresinin sınırlandırılmasını da beraberinde getirmektedir ve bu sayede farklı ceket konumlarında farklı kalma sürelerinin incelenmesi olanaklı hale gelmektedir. Çalışmada kullanılan kalma sürelerinden ilerleyen kısımlarda detaylı olarak bahsedilecektir.

Deney düzeneğinde deneye başlamadan önce ceket reaktörün tamamını kaplayacak şekilde konumlandırılmakta, bu konumda bütün reaktör soğuk olacağı için herhangi bir reaksiyon gerçekleşmediği varsayılmakta daha sonra ise ceket geri çekilerek reaksiyon bölgesi dolayısıyla kalma süresi arttırılmakta ve farklı kalma sürelerinde numuneler alınarak analizler yapılmaktadır. Tasarımı yapılan ceketin görünümü şekil 4.5'te verilmiştir.

Ceketin konumunun değiştirilmesi için deney sisteminde Velmex Inc. firmasının MA 2500 serisi tek kızaklı sonsuz vida düzeneğine entegre edilmiş adım motoru ve VMX serisi adım motoru kontrolörü kullanılmaktadır. Bu düzenek yardımı ile ceket reaktörün istenilen herhangi bir noktasına getirilebilmektedir. Cekette soğutucu akışkan olarak su kullanılmıştır. Cekette herhangi bir tıkanıklığa neden olmaması amacıyla saf su tercih edilmiştir. Cekete saf su beslemesi için Huber CC-208B tipi sirkülatör kullanılmıştır. Cekete beslenen soğutucu akışkanın reaktörün sıcaklığını düşük tutmak için fırının sisteme sağlamış olduğu ısıнын belirli bir miktarını alacağı düşünülürse soğutucu akışkanında belirli bir süre sonra ısınacağı aşıkardır. Bu durumun önüne geçilebilmesi amacıyla sirkülatörün içine bakır bir serpantin eklenmiş ve içerisinden şebeke suyu geçirilerek soğutucu akışkanın sıcaklığı da sabit tutulmuştur.



Şekil 4.5 Deney sistemi için tasarımı yapılan ceket sisteminin görünümü

#### 4.3.4 Fırın sıcaklığının belirlenmesi için yapılan çalışmalar

Kimyasal buhar çökelimi yönteminde KNT büyümesi sisteme beslenen karbon kaynağının termal parçalanmaya maruz kalması sonucu ortaya çıkan radikalik bileşenlerin katalizör ile etkileşime girmesi sonucu gerçekleşmektedir. Bundan dolayı, reaktör sıcaklığının reaktöre beslenen karbon kaynağının termal parçalanmaya (piroliz) maruz kalmasına olanak sağlayacak kadar sıcak olması gerekmektedir. Bu durumda reaktörü maksimum oranda ısıtıp termal parçalanmanın gerçekleşme olasılığını maksimize etmek mantıklı bir yaklaşım gibi gözükebilir. Sıcaklık arttıkça termal parçalanmanın gerçekleşme oranının arttığı da yadsınamaz bir gerçektir ancak sıcaklık arttıkça reaktörde is oluşumu da artış eğilimi göstermektedir. Is oluşumunun katalizör yüzeyindeki aktif bölgeleri kapatarak KNT büyümesi engellediği ise bilinen bir gerçektir. Bu nedenle reaktör sıcaklığının termal parçalanmaya yetecek kadar yüksek ancak is oluşumunu en az düzeyde tutacak kadar da düşük olması gerekmektedir.

Bu şartlar altında reaktör sıcaklığının belirlenmesi için “ıs deneyleri” adı verilen bir dizi ön deneme yapılmıştır. Bu ön denemelerde katalizörsüz ortamda deney sistemine sadece karbon kaynağı beslenmiş ve herhangi bir gaz faz analizi yapılmadan sadece gözlem ile ıs oluşumu incelenmiştir. Bu denemelerde ıs oluşumunun gözlemlenmesi termal parçalanmanın gerçekleştiğinin bir kanıtı olarak kabul edilmiştir. Is oluşumunun yoğunluğu ve renk koyuluğu ise termal parçalanmanın ne kadar şiddetli gerçekleştiğinin anlaşılması için gözlemlenmiştir.

Bu ön denemelerde 600 – 850 °C sıcaklık aralığında değişik oranlarında Ar – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gaz karışımı sisteme beslenmiş ve 15 dakika sonra reaktör durumu gözlemlenmiştir. Çizelge 4.3’de 600 °C sıcaklıkta yapılan ön denemelerin şartları belirtilmiştir.

Çizelge 4.3’deki şartlar aynı kalmak koşuluyla deneyler 600, 650, 700, 750, 800 ve 850 °C sıcaklık değerleri için yapılmış ve sonuçlar incelenmiştir. Deney koşullarında da anlaşılabilceği gibi bu konuyla ilgili 100’den fazla deney gerçekleştirildiği için deney sonuçlarının hepsine burada yer verilmemiştir. Ancak sonuçların yorumlanması hakkında bir fikir vermesi açısından şekil 4.6’da değişik koşullar altında gerçekleştirilen deneylerden bazılarının sonuçları verilmiştir.

Yapılan değerlendirmeler sonucunda termal parçalanmanın gözle görülür şekilde gerçekleştiği en düşük sıcaklık olan 650 °C ve en yoğun termal parçalanmanın gözlemlendiği 850 °C ön deneyler sonucunda tez çalışmasında incelenmesi düşünülen sıcaklık parametreleri olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu iki değerin arasında bir değer olan 750 °C sıcaklık değerinin de üçüncü bir sıcaklık parametresi olarak incelenmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.3 600 °C sıcaklık altında yapılan is deneylerinin koşulları

| Sıcaklık,<br>(°C) | Ar akış hızı,<br>(SLPM) | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> akış hızı,<br>(SLPM) | Karışımındaki C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> yüzdesi,<br>(%) |
|-------------------|-------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 600               | 0.1                     | 0.06                                               | 37.50                                                       |
| 600               | 0.1                     | 0.07                                               | 41.18                                                       |
| 600               | 0.1                     | 0.08                                               | 44.44                                                       |
| 600               | 0.1                     | 0.09                                               | 47.36                                                       |
| 600               | 0.2                     | 0.06                                               | 23.07                                                       |
| 600               | 0.2                     | 0.07                                               | 25.93                                                       |
| 600               | 0.2                     | 0.08                                               | 28.57                                                       |
| 600               | 0.2                     | 0.09                                               | 31.03                                                       |
| 600               | 0.3                     | 0.06                                               | 16.67                                                       |
| 600               | 0.3                     | 0.07                                               | 18.92                                                       |
| 600               | 0.3                     | 0.08                                               | 21.05                                                       |
| 600               | 0.3                     | 0.09                                               | 23.08                                                       |
| 600               | 0.4                     | 0.06                                               | 13.04                                                       |
| 600               | 0.4                     | 0.07                                               | 14.89                                                       |
| 600               | 0.4                     | 0.08                                               | 16.67                                                       |
| 600               | 0.4                     | 0.09                                               | 18.36                                                       |
| 600               | 0.5                     | 0.06                                               | 10.71                                                       |
| 600               | 0.5                     | 0.07                                               | 12.28                                                       |
| 600               | 0.5                     | 0.08                                               | 13.79                                                       |
| 600               | 0.5                     | 0.09                                               | 15.25                                                       |
| 600               | 0.6                     | 0.06                                               | 9.09                                                        |
| 600               | 0.6                     | 0.07                                               | 10.44                                                       |
| 600               | 0.6                     | 0.08                                               | 11.76                                                       |
| 600               | 0.6                     | 0.09                                               | 13.04                                                       |

Her ne kadar tez çalışmasında üç farklı sıcaklık parametresi belirlenmiş olsa da daha önce bahsi geçen soğutucu ceket tasarımından sonra bu kararın revize edilmesi gerekmiştir. Çünkü ceket tasarımı yapıldıktan sonra ceket bütün reaktörü çevreleyecek şekilde yerleştirilmiş ve bu şartlar altında reaktörün ısıtılabilirdiği maksimum sıcaklık denenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda ceket reaktörü tam çevreler konumunda iken fırının sağlıklı olarak çıkabildiği maksimum sıcaklığın 760 °C olduğu belirlenmiştir. Teknik imkanların el verdiği sıcaklık şartları göz önüne alındığı zaman tez çalışmasında daha önceden belirlenen 750 ve 650 °C sıcaklık parametrelerinin kullanılmasına bu iki parametre arasında çok büyük bir sıcaklık farkı olmadığı için 850 °C yerine üçüncü bir parametrenin incelenmemesine karar verilmiştir.

Ancak tek başına is deneyleri ile KNT sentezinin gerçekleştirilmesinin hedeflendiği bir sistemin sıcaklık parametrelerinin belirlenmesi doğru bulunmamıştır. Bu nedenle daha önce laboratuvarımızda CVD sisteminde başarılı bir şekilde KNT sentezinin gerçekleştirildiği bir çalışma incelenmiş ve bu çalışmada KNT sentezinin 750 – 950 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildiği belirlenmiştir (Soysal, 2009). Bu çalışmada, seçilen sıcaklık aralığının KNT sentezini gerçekleştirmek için uygun olduğunu göstermektedir. Bahsi geçen çalışmada gerçekleştirilen KNT sentezi ile ilgili detaylı bilgi daha sonra verilecektir.



Şekil 4.6 İs deneylerinden elde edilen sonuçların bazıları: a. 850 °C - 0.1 SLPM Ar – 0.08 SLPM C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, b. 850 °C - 0.5 SLPM Ar – 0.08 SLPM C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, c. 750°C - 0.1 SLPM Ar – 0.09 SLPM C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, d. 750 °C - 0.6 SLPM Ar 0.09 SLPM C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>



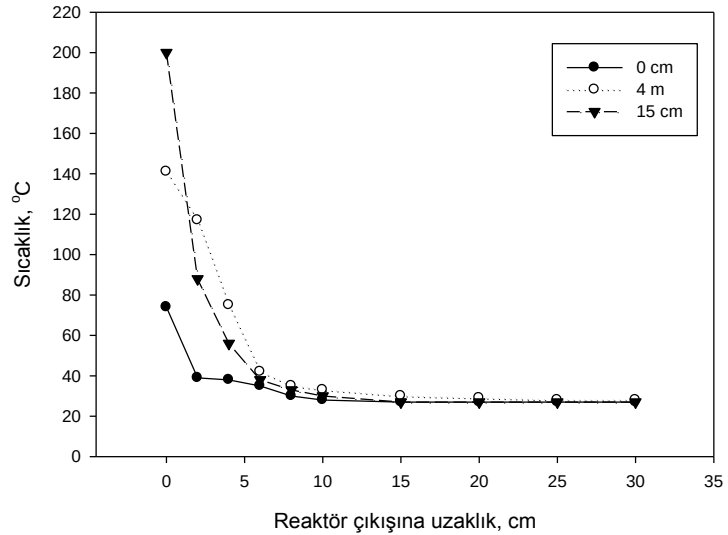
Şekil 4.6 İş deneylerinden elde edilen sonuçların bazıları: a. 850 °C - 0.1 SLPM Ar  
– 0.08 SLPM C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, b. 850 °C - 0.5 SLPM Ar – 0.08 SLPM C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, c. 750°C -  
0.1 SLPM Ar – 0.09 SLPM C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, d. 750 °C - 0.6 SLPM Ar 0.09 SLPM C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (devam)

#### 4.3.5 Reaktör boyunca sıcaklık profili elde etmek için yapılan çalışmalar

Tasarlanan deney sisteminde numune toplama probu yerine reaksiyon bölgesinin belirlenebilmesi için soğutucu ceket tasarımı yapıldığından bahsedilmiştir. Ancak deneylerin sağlıklı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi açısından, tasarlanan ceketin reaktörü sardığı bölgenin istenildiği şekilde soğuk kaldığının ispatlanması gerekliliği görülmüştür. Aksi takdirde ceketin sardığı bölgenin sıcak olması durumunda gerçekleşebilecek reaksiyonlar deney sonuçlarının güvenilirliğini tehlikeye düşürecektir.

Bu bağlamda tez çalışmasına konu olan esas deneylere başlanılmadan önce soğutucu ceketin içerisine kuvars reaktör yerine sadece termocift bağlanarak, reaktör boyunca sıcaklık profili çalışmaları yapılmıştır.

Bu amaçla soğutucu ceket sırasıyla; reaktör çıkışına, reaktör çıkışına 4 cm mesafeye ve reaktör çıkışına 15 cm mesafeye konumlandırılmış ve reaktör boyunca sıcaklık profilleri elde edilmiştir. Elde edilen sıcaklık profilleri şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekli 4.7 Reaktör boyunca sıcaklık profilleri

Sonuçlardan görülebileceği üzere bütün reaktör ceket tarafından çevrelendiği zaman sıcaklık en sıcak bölgede dahi 100 °C değerine ulaşmamaktadır. Ceket reaktör girişine

yaklaştırıldıkça elde edilen maksimum sıcaklık artmakla beraber en son 200 °C seviyeleri tespit edilebilmiştir. Asetilenin 500 – 550 °C sıcaklık değerine ulaşmadan önce pirolize uğramayacağı düşünülecek olursa tasarlanan soğutucu ceketin amacına uygun olarak konumlandırıldığı bölgede termal reaksiyonları engelleyeceği sonucuna ulaşılabilir.

#### **4.3.6 Numune toplama sisteminin sızdırmazlığının test edilmesi için yapılan çalışmalar**

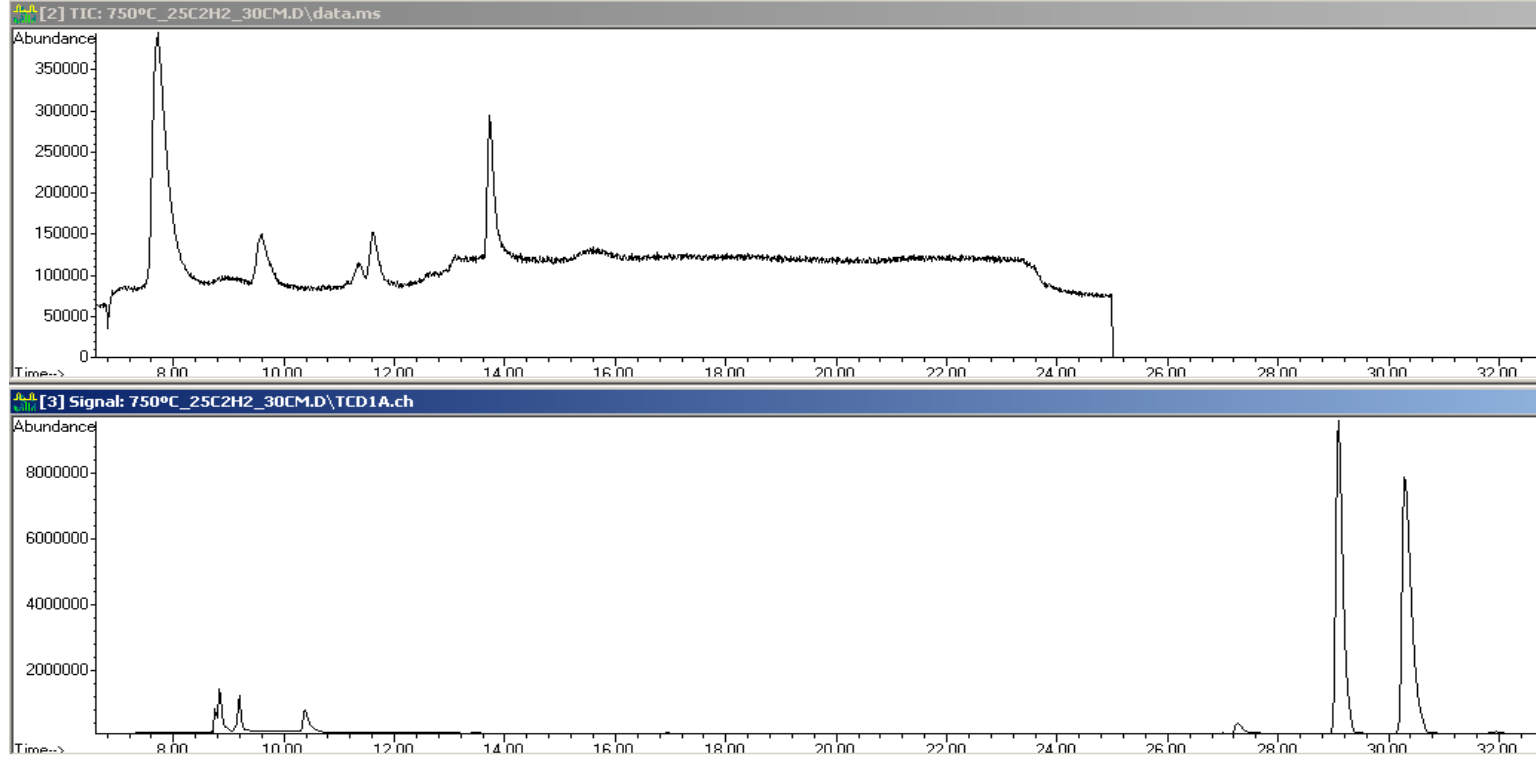
Deney sistemi reaktör tasarım çalışmaları yapıldıktan sonra kullanılacak reaktörün GC-MS sistemine bağlanması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. GC-MS analizlerinde numunelerin analiz anına kadar saklanacağı numune toplama kabının GC-MS sistemine hazır bir bağlantısı mevcuttur. Deneysel çalışmaların gerçekleştirilebilmesi için yapılması gereken reaktör ile numune toplama kabı arasında bağlantı sağlanmasıdır. Bu amaçla pirinç ve çelik bağlantı elemanları ile reaktör numune toplama kabına bağlanmıştır. Bağlantısı yapılan hatta numune dolum basıncını kontrol etmek için basınç sensörü ve ayar vanası ile sıcaklık kontrolü için termoçift de yerleştirilmiştir. Ancak bahsi geçen bütün elemanların bir hat boyunca bağlanması sonucu oldukça büyük bir hat elde edilmiştir. Bu nedenle hatta hava kaçağı olması son derece olasıdır ve deney sonuçlarının güvenilirliği açısından hatta kaçak olmadığından emin olunması gerekmektedir.

Bağlantı hattında kaçak olup olmadığını tespit etmek için en çok kullanılan yöntem olan köpük testi bütün hat boyunca her bağlantı elemanında gerçekleştirilmiş ve gerekli önlemler alınmıştır. Ancak hat boyunca kaçak olmadığından emin olmak için GC-MS sisteminden de faydalanılmıştır.

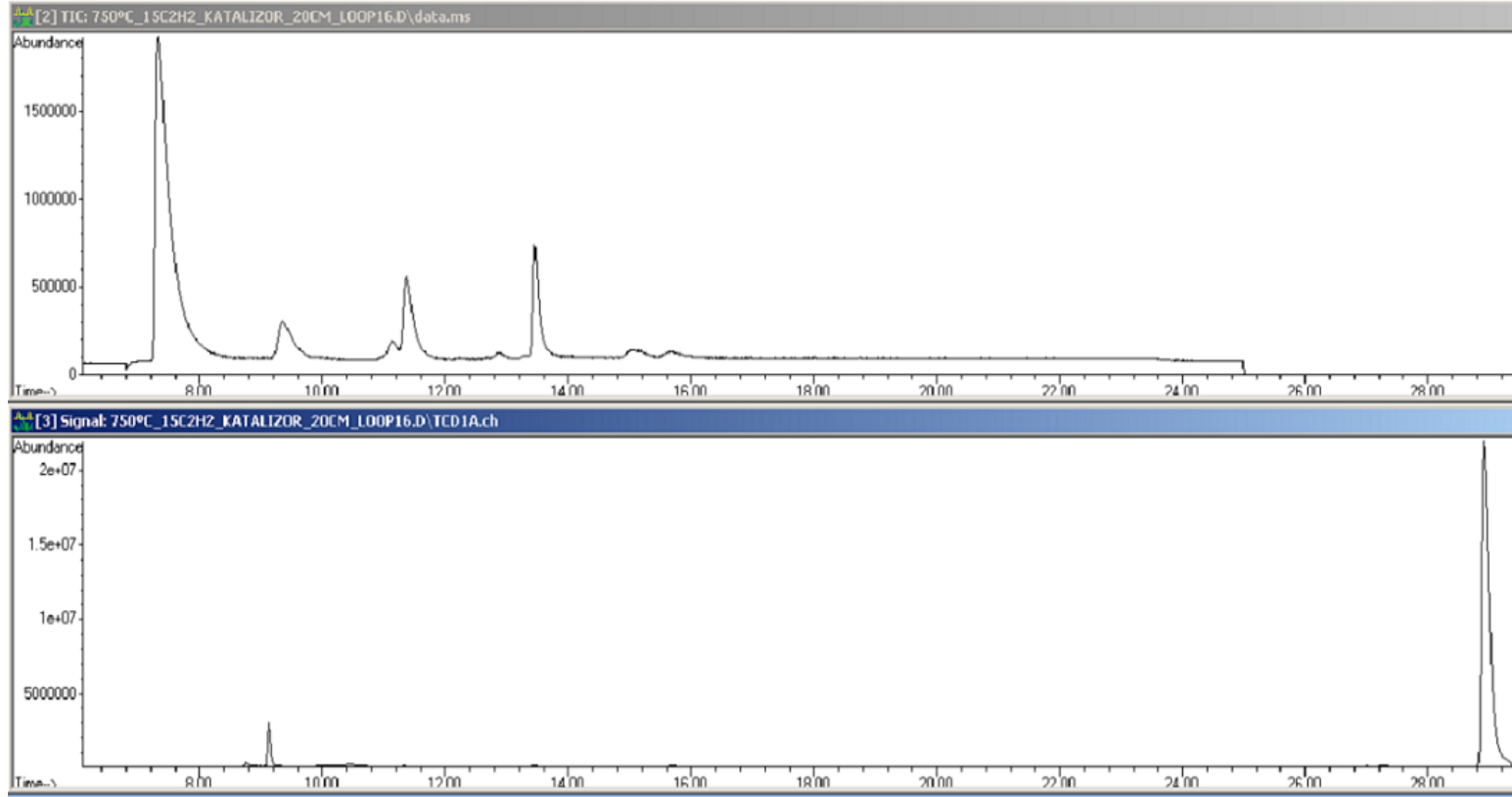
Hatta hava kaçağı olması durumunda sistemden toplanan numuneler GC-MS’de analizlendiği zaman havanın iki bileşeni olan  $O_2$  –  $N_2$  moleküllerine ait piklerin muhakkak görülmesi gerekmektedir. Deney şartlarında her iki molekülün de sistemde bulunması ayrıca sistemde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu bir miktar  $O_2$  molekülü oluşabilmesi ihtimal dahilinde olmakla beraber, eğer hatta kaçak varsa her iki moleküle ait piklerin de kromatogramda oldukça dominant olması beklenmektedir. Bu

düşünmeden yola çıkarak deney sisteminden alınan numuneler GC-MS’de analizlenmiştir. Şekil 4.8–4.9’da hava kaçağı olduğu ve olmadığı durumda GC-MS’den alınan kromatogram örnekleri verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere hava kaçağı olan durumda ortamda bol miktarda azot molekülü olacağı için kromatogramda 30. dakika civarında ortamdaki azot molekülünü ifade eden azot piki belirgin bir şekilde argon pikinin yanında görülmektedir. Hava kaçağı olmayan durumda ise 30. dakika civarında kromatogramda sadece argon piki gözükmemektedir.

Yukarıda bahsi geçen analizlerin deney sisteminde belirli aralıklarla yapılması ve sistemde hava kaçağı tespit edildiği zaman gerekli önlemlerin alınması ile sistemde sızdırmazlık sorununun önüne geçildiği düşünülmektedir.



Şekil 4.8 Hava kaçağı olduğu durumda GC-MS kromatogramı

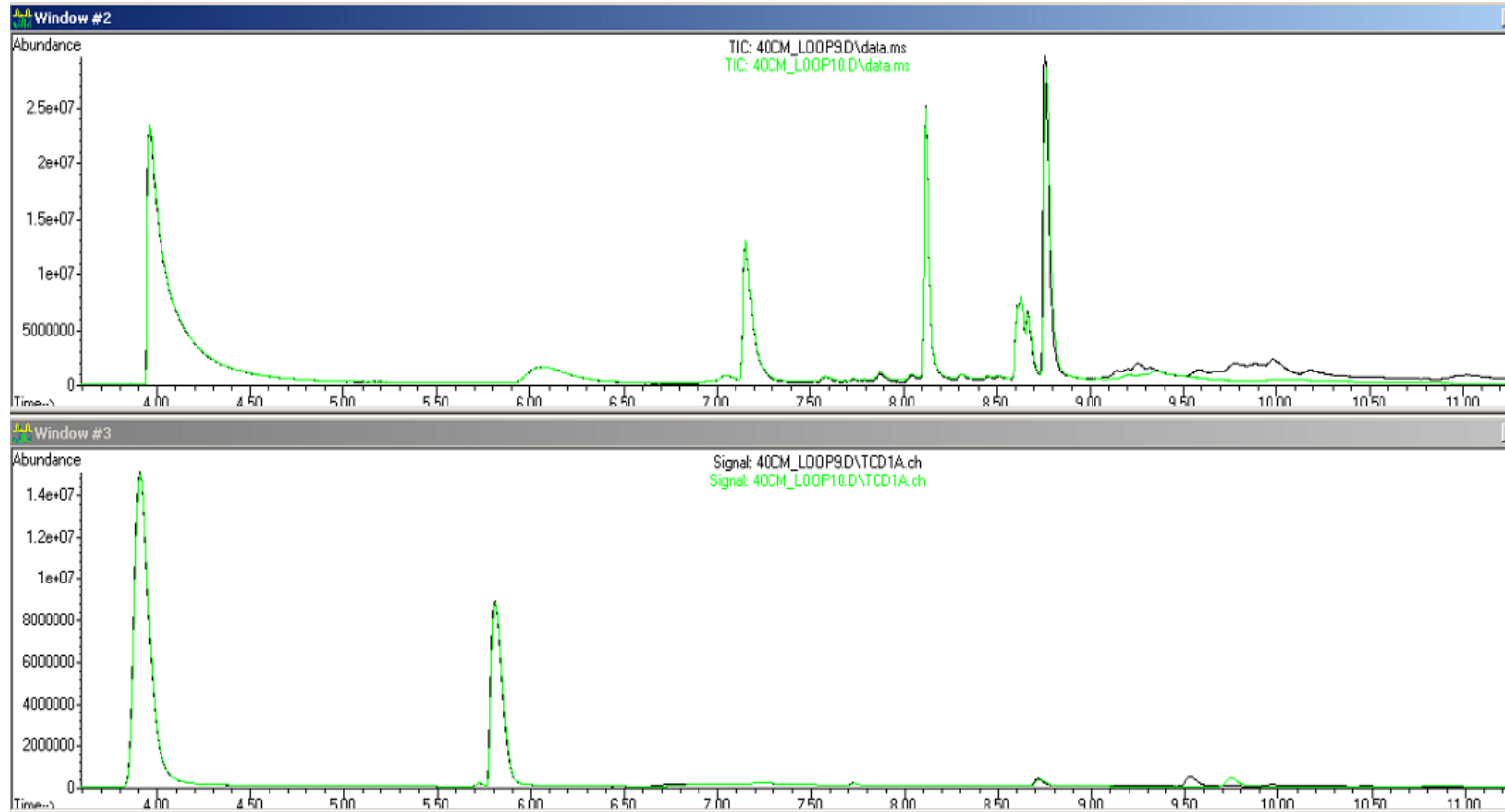


Şekil 4.9 Hava kaçağı olmadığı durumda GC-MS kromatogramı

#### **4.3.7 Numune toplama süresinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar**

Deney sistemi tasarım çalışmaları yapıldıktan sonra son olarak numune toplanması için gerekli olan sürenin belirlenmesi amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Burada göz önüne alınması gereken iki husus bulunmaktadır. Bunlardan birincisi numune toplama süresinin sistemde gerçekleşen reaksiyonların etkisini gösterebilecek kadar uzun olmasını gerektirmesidir. İkincisi ise numune toplama süresinin çok uzun olması durumunda katalizör zehirlenmesi nedeni ile katalizörün deaktive olması ve deney sonuçlarının hatalı elde edilecek olmasıdır. Bu amaçla aynı şartlar altında bir dizi deney yapılmış ve reaktör aynı ceket konumuna getirilerek 5, 15, 30 ve 60 saniye süreyle numuneler toplanmıştır. Toplanan numuneler GC-MS’de analizlenmiştir. Yapılan analizler sonucu elde edilen kromatogramlardan biri örnek teşkil etmesi amacı ile şekil 4.10’da verilmiştir.

Yapılan analizler sonucunda elde edilen kromatogramlarda çok küçük farklılıklar dışında neredeyse aynı sonuçlar elde edilmiştir. Buradaki küçük farklılıkların ise numune toplama süresinden ziyade deneyin yapıldığı anlık koşullardan kaynaklanan deney hataları olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle numune toplama süresinin deney sonuçları üzerinde ciddi bir etkisinin olmadığı düşünülmektedir. Bu nedenle, numune toplama süresi, hem katalizör deaktivasyonu şansını ortadan kaldırmak hem de sistemde oluşan etkinin gözlemlenmesi garanti altına almak adına, yapılan denemelerdeki orta değer olan 30 saniye olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10 30 ve 60 saniye numune toplama sürelerinde GC-MS sonuçları

#### **4.4 Deney Sisteminin Son Hali ve Sistemin İşletim Şartları**

##### **4.4.1 Kullanılan reaktifler**

Çalışmada reaktöre gaz beslemesi sağlanabilmesi için OKSAN firmasından temin edilen saf hidrojen, yüksek saflıkta argon ve asetilen tüpleri kullanılmıştır.

Katalizör çözeltisinin hazırlanabilmesi içinse Merck firmasından temin edilen analiz saflığında etanol ve analiz saflığında demir(III)nitratnonahidrat ile Sigma Aldrich firmasından temin edilen % 98 saflıktaki tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanılmıştır. Saf su ise Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden temin edilmiştir.

##### **4.4.2 Deney sisteminin işletimi**

Deney sistemi ile ilgili ön çalışmalar ve sistem üzerinde gerekli görülen değişiklikler yapıldıktan sonra sistem tez çalışmasının gerçekleştirilmesine hazır hale getirilmiştir.

Hazır hale getirilen deney sisteminde karbon kaynağı olarak  $C_2H_2$ , taşıyıcı gaz olarak Ar ve katalizörlü deneylerde indirgeyici olarak  $H_2$  gazı kullanılmaktadır. Karbon kaynağı olarak  $C_2H_2$  seçilmesinin nedeni ise gerek pek çok karbon kaynağına göre daha düşük sıcaklıklarda piroliz tepkimeleri gerçekleştiriyor olması gerekse yapısındaki hidrojen bağlarının kolaylıkla kopabiliyor olmasıdır. Bu sayede daha ılıman koşullarda KNT büyümesi sağlanmakta ve KNT üretimi için gerekli olan karbon atomları daha kolay elde edilebilmektedir.

KNT üretimi için 1.5 mm iç çap ve 60 cm uzunlukta bir kuvars reaktör kullanılmakta ve reaktör bir fırın yardımı ile 500-750 °C arasında istenilen sıcaklığa ısıtılmaktadır. Sistem basıncında herhangi bir işlem yapılmamış ve atmosferik basınç şartlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kuvars reaktörün çevresinde soğutucu bir ceket bulunmaktadır ve bu ceket istenilen konuma getirilerek reaktörün belirli uzunluğu soğuk tutulmakta, bu

bölgede parçalanma ve yüzey reaksiyonları engellenmekte ve bu sayede reaksiyon bölgesi dolayısıyla kalma süresi değiştirilmektedir. Deney sırasında soğutucu ceket oynatılarak değişik reaksiyon bölgeleri yaratılmakta ve bu bölgelerden gaz faz numuneler alınarak GC/MS’de analizlenmektedir.

Yapılan deneysel çalışma katalizör hazırlama işlemleri, CVD sistemi ile KNT büyümesinin sağlanması ve GC-MS analizleri olarak üç başlık altında ele alınabilir. Bu konu başlıkları aşağıda kısaca irdelenmiştir.

Yapılan çalışmada, katalizörlü deneylerde yani KNT oluşumunun gözlemlendiği deneylerde, katalizör olarak demir kullanılması tercih edilmiştir. Literatürde katalizör olarak kullanılan geçiş metallerinin KNT verimini etkilediği belirtilmektedir (Yürüm ve Öncel 2006). Bu bağlamda demir, nikel ve kobalt gibi geçiş metallerinden daha düşük KNT oluşum verimine sahiptir ve sadece bu açıdan bakıldığında zaman tercih edilmesi pek doğru gözükmemektedir. Ancak literatürde KNT oluşumu sırasında gaz faz olaylarını inceleyen neredeyse tüm çalışmalarda demir katalizör kullanılmıştır. Kullanılan katalizör gaz faz davranışlarını da büyük ihtimalle değiştireceği için tez çalışmasında elde edilen verilerin literatür verileriyle karşılaştırılabilmesi için demir katalizör kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmüştür.

Çalışmada katalizörlü deneyler için katalizör hazırlama işleminde sol-gel yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde katalizör olarak  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , yüzey aktif madde ve destek katısı olarak TEOS, sol – gel yöntemindeki sol yani çözelti kısmının oluşması için ise saf su ile etil alkol kullanılmıştır. Bütün bu maddeler belirli oranlarda alınarak çözelti hazırlanmış ve hazırlanan çözelti homojen hale getirilmek için Branson 1510 tipi sonikatörde 15 dakika sonikasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Katalizör hazırlanması için kullanılan maddelerin miktarları Ek 2’de verilmiştir.

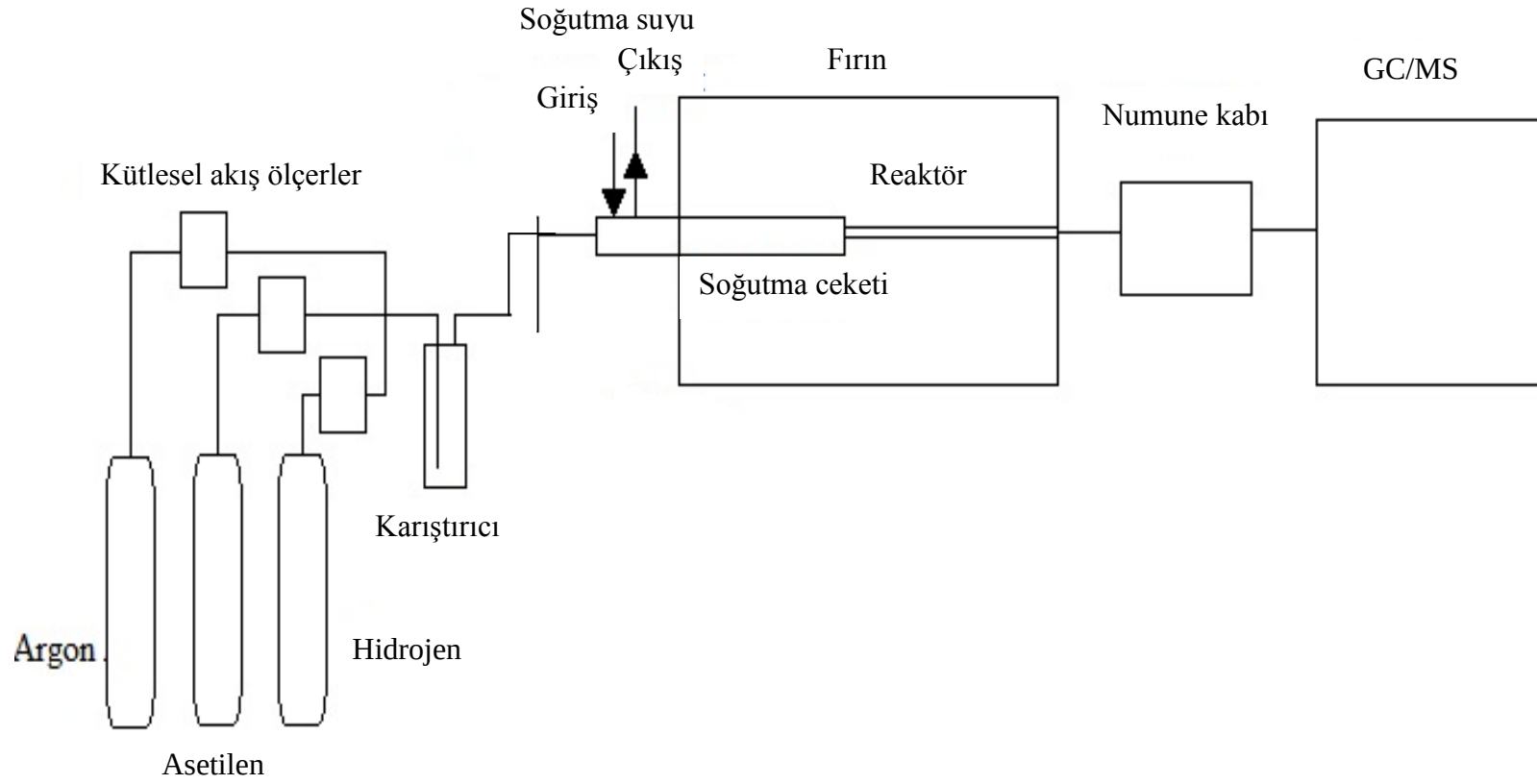
Katalizör karışımı homojen hale getirildikten sonra çözelti 1.5 mm iç çaplı reaktöre alınmış ve reaktör yaklaşık 1 saat kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra reaktör fırına alınmış ve 450 °C sıcaklık ve vakum şartları altında 10 saat kalsinasyon

işlemine maruz bırakılmıştır. Çalışmada kalsinasyon işleminin gerçekleştirilmesi amacıyla deney sistemindeki fırından başka bir fırın kullanılmıştır.

Fırında kalsinasyon işlemi gerçekleştirilen, katalizör kaplanmış reaktör daha sonra CVD deney sistemine bağlanarak burada 30 dakika süre ile içerisinde 500 °C sıcaklık ve vakum şartları altında % 90 Ar - % 10 H<sub>2</sub> gaz karışımı geçirilmek sureti ile indirgeme işlemine maruz bırakılmıştır.

Katalizör hazırlama kısmından sonra deneysel çalışmanın ikinci kısmı olan KNT üretimi kısaca özetlenecek olursa öncelikle karbon kaynağı ve taşıyıcı gaz tüpleri açılarak sisteme gaz beslemesi sağlanır. Burada gaz akış hızları elektronik kütle akış kontrol cihazları ile sağlanmaktadır. Sisteme kütsel akış hızı ölçerlerden toplam gaz beslemesi 1 slpm olacak şekilde gaz beslenmektedir. Sisteme beslenen gazlar öncelikle paslanmaz çelik bir karıştırıcıya gelmekte ve burada gazların homojen bir karışım oluşturması sağlanmaktadır. Sistemin homojen akış sağlayabilmesi için istenilen gaz karışımı deneye başlamadan yaklaşık bir saat sisteme beslenmektedir. İşlemin bu kadar uzun sürmesinin nedeni bu çalışma kapsamı dışında olan ancak aynı deney sisteminin kullanıldığı KNT büyümesine su etkisinin incelendiği başka bir çalışmada sisteme su buharı beslemek için kullanılan yıkama şişesinin oldukça büyük bir hacim değerine sahip olmasıdır. Yıkama şişesi ve hattın geri kalanının her noktasında aynı kompozisyonda gaz karışımı olması için yaklaşık bir saat beklemenin yeterli olduğu yapılan denemeler sonucu belli olmuştur.

Homojen gaz karışımı sisteme beslendikten sonra bu gaz karışımından reaktöre 20 sccm akış hızında gaz beslemesi yapılmaktadır. Gaz karışımının fazla miktarı ise sisteme bağlantısı yapılan atık hattı ile sistemden uzaklaştırılmaktadır. Reaktör kısmı ısı kontrollü bir fırın ile ısıtılmakta ve istenilen reaksiyon sıcaklığı sağlanmaktadır. Isıtılmış reaktöre gönderilen gaz karışımı burada havasız ortamda termal parçalanmaya maruz kalmakta ve katalizörlü/katalizörsüz deney olmasına göre is ve/veya KNT elde edilmektedir. Şekil 4.11’de deney sisteminin şematik gösterimi verilmiştir. Deney esnasında soğutucu ceket konumu değiştirilerek değişik reaktör uzunluklarında çıkış gazından örnekler alınmakta ve bu örnekler yaklaşık 0.5 ml hacimli looplarda saklanmaktadır.



Şekil 4.11 CVD deney sisteminin şematik gösterimi (Yağlıkçı vd. 2011)

Looplara alınan numuneler 300 Torr sabit basınç altında looplara doldurulmakta ve saklanmaktadır. Basıncın düşük tutulmasının nedeni looplarda yoğunlaşmanın önlenmesidir. Reaktör çıkışından numune alınması ve numune toplama kabından GC-MS'e aktarılması için ikili bir valf sisteminden yararlanıldığından ve bu sistemin nasıl çalıştığından daha önce bahsedilmiştir. Şekil 4.12'de deney sisteminin fiziksel hali gösterilmektedir.

Deneysel çalışmanın son kısmında ise toplanan numuneler numune toplama kabından GC/MS'e gönderilmekte ve analizlenmektedir. Numunelerin reaktör çıkışından GC/MS'e aktarımına kadar numunelerde herhangi bir yoğunlaşma olmaması için reaktör çıkışından loop kutusuna kadar sıcaklık yaklaşık 100 °C, loop kutusu sıcaklığı 135 °C ve loop kutusu GC/MS arası 145 °C sıcaklık değerinde tutulmaktadır.

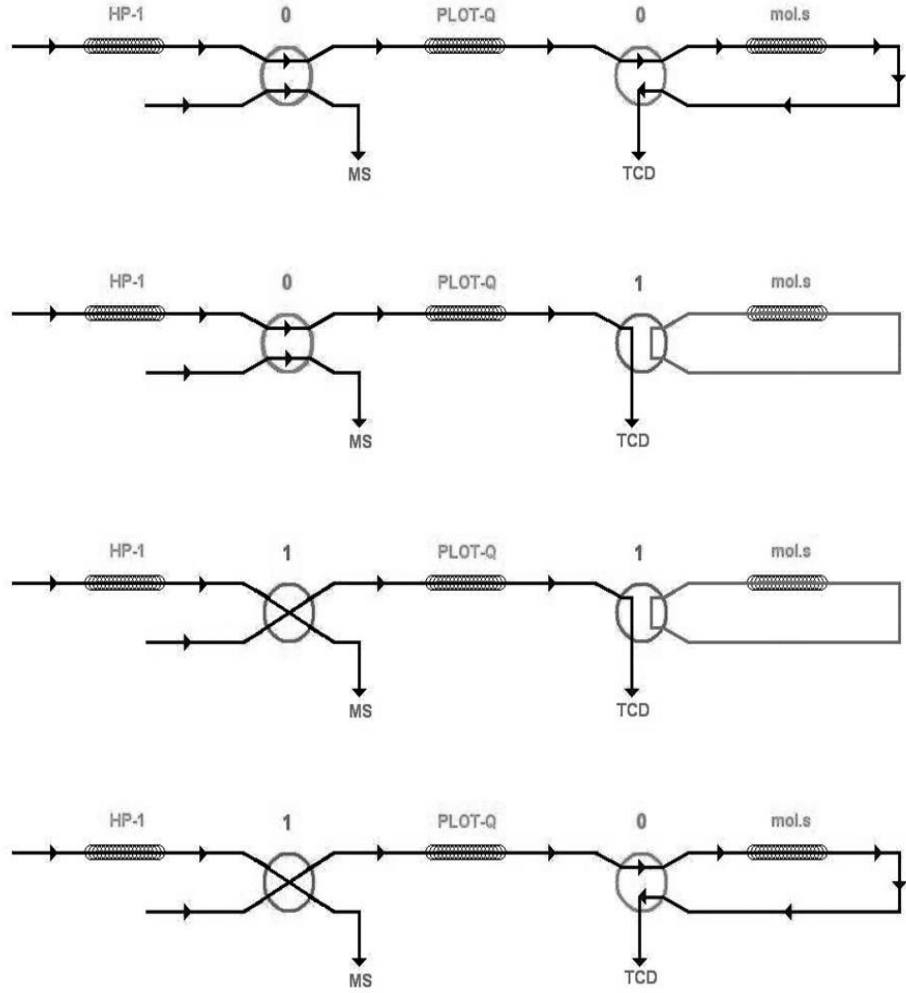
Deneysel çalışmada gaz faz numunelerin GC/MS ile analizlenebilmesi için Agilent Technology Inc.'e ait 7890 GC sistemi ve 5975C MS sisteminden oluşan GC/MS cihazı kullanılmıştır. Bahsi geçen sistemde ayırma işlemleri için kullanılan GC kısmında termal iletkenlik dedektörü (TCD) bulunmaktadır.

Cihazda gaz faz numunedeki bileşenleri ayırmak için üç tür kolon kullanılmaktadır. Bunlardan HP-1 altı karbon ve daha yüksek karbon içeren bileşenleri ayırmak için kullanılmaktadır. Plot-Q altı karbondan daha az karbon içeren bileşenlerin ayrılması mol-s ise CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ve Ar gibi ufak moleküllerin ayrılması için kullanılmaktadır.

Deney sırasında analiz için hangi kolonun nasıl kullanılacağı valfler yardımıyla belirlenmektedir. Şekil 4.13'te analizlerde kullanılan kolon ve valf konfigürasyonları gösterilmiştir.



Şekil 4.12 Deney sisteminin fiziksel görünüşü



Şekil 4.13 Analizlerde kullanılan kolon ve valf konfigürasyonları

Buna göre ilk olarak numune cihaza gönderildiğinde cihazdaki her iki valf de kapalı konumda tutulur (valf konumları 0) ve numune her üç kolondan da geçerek TCD'ye gider bu esnada MS'den ise He gazı geçmektedir. Bu konum sayesinde hızlı olan küçük moleküller öncelikle mol-s'e gitmektedir.

İkinci aşamada ikinci valf açılır (2. valf konumu 1) ve numune HP-1 ve Plot-Q'dan geçerek TCD'ye gider bu esnada mol-s kapalı konumdadır ve herhangi bir gaz akışı yoktur. Bu sayede küçük moleküller mol-s'e hapsedilmiş olur.

Üçüncü aşamada her iki valf de açık konuma getirilir (valf konumları 1) ve HP-1'den alınan altı karbon ve üstü bileşenlerin MS'e gönderilerek analizlenmesi sağlanır. He gazı ise Plot-Q'da kalan altı karbon altı bileşenlerin TCD'ye gönderilip analizlenmesini sağlar.

Dördüncü ve son aşamada birinci valf açık (valf konumu 1) ikinci valf kapalı (valf konumu 0) konuma getirilir ve mol-s'de hapsedilen küçük moleküllerin TCD'de analizlenmesi sağlanır.

Ayrırma ve tanımlama işlemlerinin başarı ile gerçekleştirilebilmesi için deneysel çalışmaya başlanmadan önce GC-MS'e ait uygun ayırma ve tanımlama programının belirlenmiş olması gerekmektedir. Bu amaçla program hazırlama çalışması yapılmış asetilenin CVD reaktöründe termal bozunması incelenmiş ve termal parçalanma sonucu ortaya çıkan bileşenlerin tespiti ve tanımlanması için gerekli kolon akış hızı, kolon sıcaklığı ve valf değişim süreleri ayarlanmıştır. GC-MS'e ait işletim programı Ek-3'de verilmiştir.

Katalizörlü deneyler için ayrı bir program yapılmasına gerek duyulmamıştır. Çünkü termal parçalanma esnasında katalizörlü ortama göre çok daha fazla gaz faz ürün açığa çıkacağı düşünülmüş ve termal bozunma şartlarında ayırma ve tanımlama yapabilen programın yüzey tepkimeli sistemde de ayırma ve tanımlama yapabileceği varsayılmıştır.

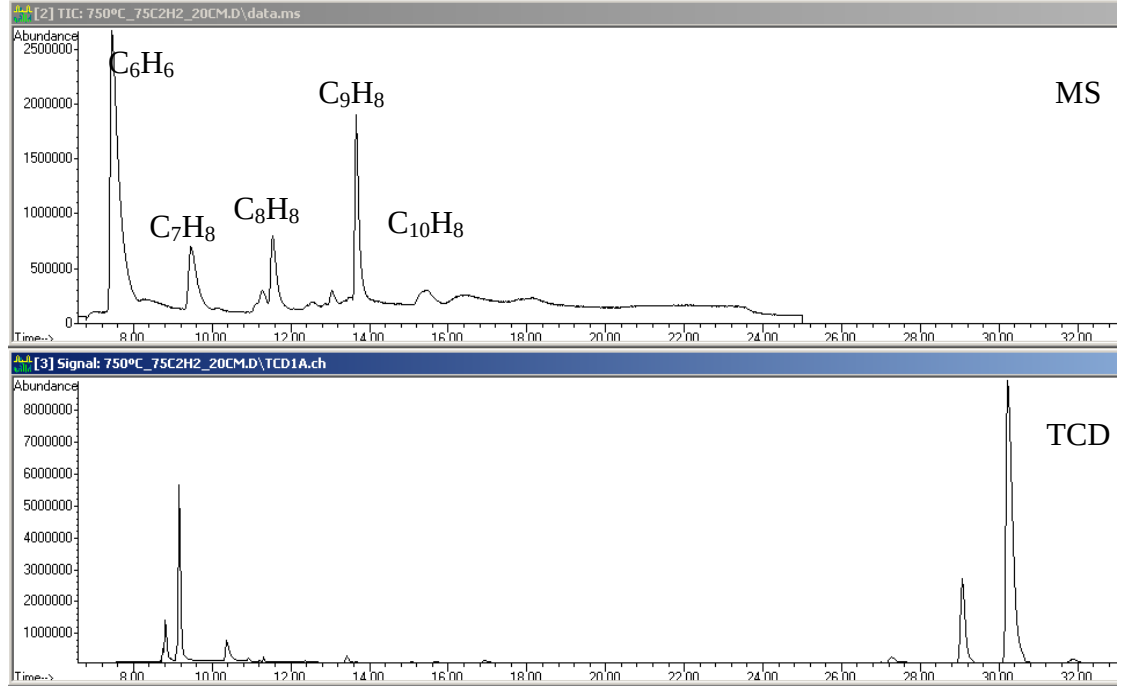
Yapılan analizlerde MS’de analizlenen maddelerin aynı zamanda tanımlanması da yapılabilmektedir ancak TCD’de analizlenen maddelerin sadece ayrılması gerçekleştirilmekte, tanımlaması yapılamamaktadır. TCD’de analizlenen maddelerin tanımlanabilmesi için ilerleyen safhalarda kolon bağlantıları değiştirilerek Plot-Q ve mol-s’den geçen bileşenlerin MS’e gönderilmesi sağlanmıştır. GC-MS’de kullanılan program her analiz için sabit olduğu için ayrılan maddelerin her analizde aynı sürede pik vereceği varsayımına dayanılarak MS’de tanımlanmaları yapılmış ve analizlerde tanımlanan maddelerin gelme sürelerine göre hangi madde olduklarına karar verilmiştir.

#### **4.5 Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalar**

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalara öncelikle katalizörsüz ortamda sadece asetilen pirolizi sonucu oluşan gaz faz ürünlerin tespiti ile başlanması düşünülmüş ve piroliz çalışmaları tamamlanmıştır. Öncelikle piroliz çalışmasının yapılmasının amacı katalizörsüz yani KNT oluşumunun gözlemlenemeyeceği ortamda oluşan gaz faz ürün ve ara ürünlerin aydınlığa çıkarılmasıdır. Bu sayede deneylerde katalizör kullanıldığı zaman elde edilen verilerle karşılaştırılabilecek, KNT büyümesi gerçekleştiği zaman ne gibi değişiklikler oluştuğunu saptayabilecek bir referans oluşturulması sağlanmıştır.

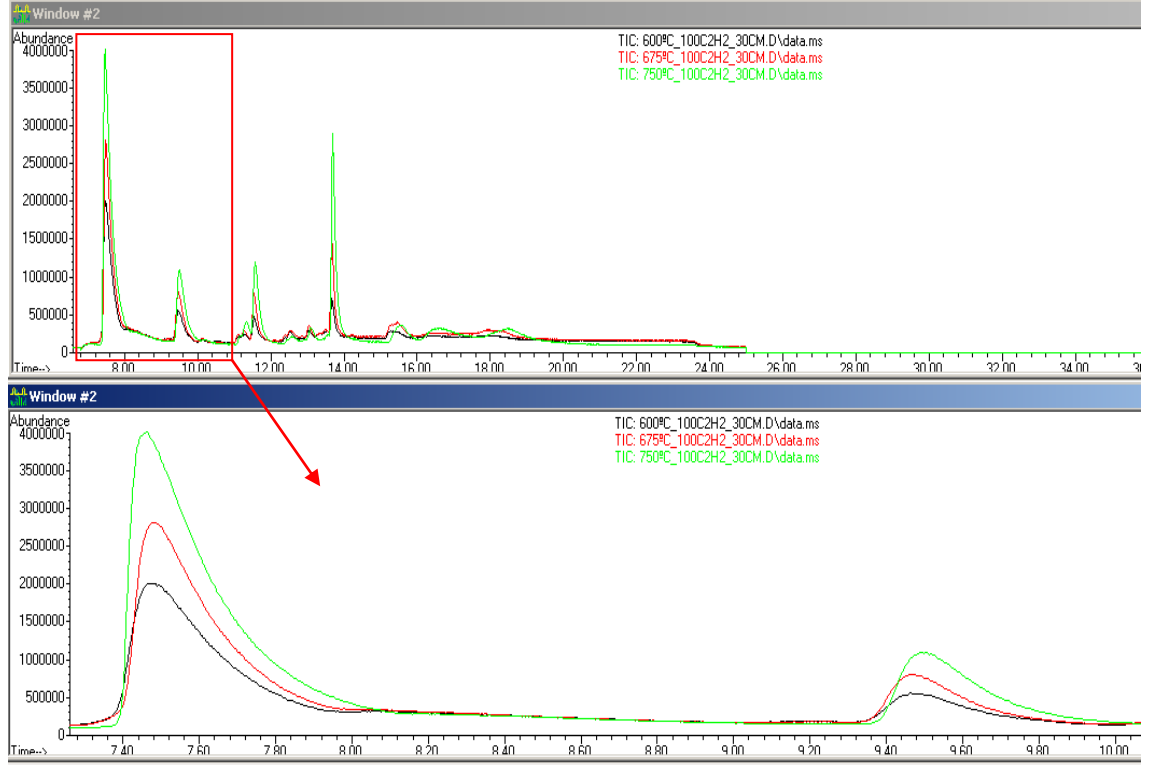
Bu kapsamda öncelikle katalizörsüz ortamda değişik sıcaklık ve değişik asetilen besleme yüzdelerinde piroliz ön deneme deneyleri adı verilen deneyler gerçekleştirilmiştir. Piroliz ön deneme deneylerine ait deney seti Ek 4’te verilmiştir.

Gerçekleştirilen deneyler sonucu şekil 4.14’te gösterilen örnek MS ve TCD sonuçları elde edilmiş ve MS’den alınan bileşikler tanımlanmıştır.



Şekil 4.14 750 °C - % 75 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> koşullarında 20 cm reaksiyon bölgesinden asetilen pirolizi sonucu elde edilen örnek MS ve TCD sonuçları

Şekil 4.14’de üstteki spektrum MS sonuçlarına aittir ve gözüken pikler sırasıyla benzen, toluen, stiren, indin ve naftaline aittir. Aşağıdaki kromatogram ise TCD’den elde edilmiştir. TCD’den gözlenen ürünlerin tanımlanmasından daha sonra bahsedilecektir. Yukarıdaki sonuç sadece bir sıcaklık ve yüzde asetilen değerine ait olup sadece reaktörün bir konumuna ait verileri içermektedir. Ancak yapılan çalışma sonucunda sonuçlar topluca da elde edilip ister sıcaklık etkisi, ister yüzde asetilenin etkisi istenirse de reaktör konumunun ürün profillerine etkisi incelebilmektedir. Şekil 4.15’te ürün profiline sıcaklığın etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.15 % 100 asetilen beslemesi ve 35 cm reaksiyon bölgesinde sıcaklığın ürün profiline etkisi

Piroliz ön denemeleri yapıldıktan sonra elde edilen sonuçlar incelenmiş ve hem katalizörsüz ortamda sadece termal parçalanmanın hem de katalizörlü ortamda KNT büyümesine yönelik deneylerin gerçekleştirilebilmesi için çizelge 4.4'teki deney seti çıkarılmıştır. Yapılan her deney sırasında ceketin konumlandırılması sonucu numune alınmasına karar verilen farklı reaksiyon bölgeleri ise çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deney seti

| Katalizörsüz      |                                                              |                                                                  | Katalizörlü       |                                                              |                                                                  |                   |                                                              |                                                                  |
|-------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Sıcaklık,<br>(°C) | Beslemedeki<br>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> yüzdesi,<br>(%) | Çözeltideki<br>Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> miktarı,<br>(g) | Sıcaklık,<br>(°C) | Beslemedeki<br>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> yüzdesi,<br>(%) | Çözeltideki<br>Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> miktarı,<br>(g) | Sıcaklık,<br>(°C) | Beslemedeki<br>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> yüzdesi,<br>(%) | Çözeltideki<br>Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> miktarı,<br>(g) |
| 650               | 4                                                            | 0                                                                | 650               | 4                                                            | 0.7                                                              | 650               | 4                                                            | 1.4                                                              |
| 650               | 10                                                           | 0                                                                | 650               | 10                                                           | 0.7                                                              | 650               | 10                                                           | 1.4                                                              |
| 650               | 17                                                           | 0                                                                | 650               | 17                                                           | 0.7                                                              | 650               | 17                                                           | 1.4                                                              |
| 650               | 23                                                           | 0                                                                | 650               | 23                                                           | 0.7                                                              | 650               | 23                                                           | 1.4                                                              |
| 750               | 4                                                            | 0                                                                | 750               | 4                                                            | 0.7                                                              | 750               | 4                                                            | 1.4                                                              |
| 750               | 10                                                           | 0                                                                | 750               | 10                                                           | 0.7                                                              | 750               | 10                                                           | 1.4                                                              |
| 750               | 17                                                           | 0                                                                | 750               | 17                                                           | 0.7                                                              | 750               | 17                                                           | 1.4                                                              |
| 750               | 23                                                           | 0                                                                | 750               | 23                                                           | 0.7                                                              | 750               | 23                                                           | 1.4                                                              |

Çizelge 4.5 Tez çalışması sırasında numune alınmasına karar verilen reaksiyon bölgeleri

| Deney türü   | Reaksiyon bölgesi, cm |    |    |    |    |    |    |    |
|--------------|-----------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| Katalizörsüz | 5                     | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | –  | –  |
| Katalizörlü  | 2                     | 4  | 6  | 8  | 10 | 15 | 20 | 25 |

Tez çalışmasında çizelge 4.4 ve çizelge 4.5’den de görülebileceği gibi farklı sıcaklık, asetilen besleme yüzdesi ve katalizör miktarlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca soğutucu ceket konumu değiştirilerek farklı konumlardan numuneler toplanmıştır. Ek 5’te deneylere verilen isimlendirmeler ve deney şartları verilmiştir.

Deneyisel çalışmada neden iki farklı sıcaklık altında inceleme yapıldığından daha önce bahsedildiği için bu konunun tekrar tartışılmasına gerek görülmemiştir. Ancak diğer parametrelerin seçimi konusunun irdelenmesinde fayda görülmektedir.

Deneyisel çalışmada piroliz ön denemelerinde % 100 asetilen beslemesine kadar deneyler gerçekleştirilmiş olsa da esas deneylerde % 5 - % 25 asetilen beslemesi ile çalışmanın gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Ön denemelerde mümkün olan bütün koşulların incelenmesi öngörülmüş ve her koşulda piroliz sonucu toplanan numunelerden GC-MS sonucu alınabildiği görülmüştür. Bu sayede sisteme beslenen asetilen besleme miktarının seçiminde herhangi bir deneyisel kısıtlama olmadığı görülmüştür. Tez çalışmasını oluşturan ana deneylerde ise bu kadar geniş bir aralık yerine incelemenin daha gerçekçi yapılabileceği küçük bir aralıkta çalışılmasının daha verimli olacağı düşünülmüştür. Çalışmada % 5 - % 25 aralığının seçilmesinin nedeni ise literatürde KNT büyümesinin gerçekleştirildiği pek çok sistemde yüksek  $C_2H_2$  besleme oranları yerine düşük besleme oranlarında çalışıldığı gözlenmiştir. Ma ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada da % 20  $C_2H_2$  beslemesinden yüksek besleme değerlerinde yüzey tepkimelerinin etkinliğinin azaldığı belirtilmektedir (Ma vd. 2011). Bu durum da KNT büyümesini negatif etkileyecek bir durumdur. Bu nedenlerden ötürü, çalışmanın gerçekleştirileceği küçük aralık % 20  $C_2H_2$  besleme değerinin etrafında oluşturulmuş bu değerden daha yüksek ve daha düşük beslemeler yapılarak bu etki de incelenmiştir.

Çalışmada ayrıca katalizörlü deneyler iki farklı katalizör çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç KNT büyümesine ve bu sırada gerçekleşen gaz faz olaylara katalizörün içeriğinin etkisinin incelenbilmesidir. Ancak burada dikkat edilmesi gereken konu farklı katalizör miktarları ile incelenmek istenilenin çözeltideki demir miktarı olmadığıdır. Çözeltiler farklı demir miktarları ile hazırlanarak çözeltinin içerdiği demir miktarına bağlı olarak çözelti içinde oluşan demir moleküllerinin çapının

etkisinin incelenmesi hedeflenmektedir. Buradaki temel düşünce çözelti içerisinde ne kadar çok demir bulunursa, çözeltide aglomerasyonun o kadar artacağı ve daha büyük çap değerlerine sahip demir moleküllerinin çözeltide bulunacağıdır. Katalizör çapının KNT büyümesine direkt olarak etki ettiği ise literatürden bilinmektedir (Ma vd. 2011).

Deneysel çalışmada katalizör çözeltileri hazırlanırken sadece çözeltideki katalizör miktarı değiştirilmiş, diğer şartlar sabit bırakılmıştır. Deneysel çalışmada hazırlanan katalizör çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan maddeler ve miktarlarının Ek-2’de verildiği daha önce belirtilmiştir.

Deneysel çalışmada numune alınan reaksiyon bölgelerinin katalizörlü ve katalizörsüz deneylerde farklı olduğu da çizelgelerden görülmektedir. Deneysel çalışmada öncelikle piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu aşamadan sonra sonuçlar incelendiği zaman katalizörlü deneylerde yüzey tepkimelerinin gaz fazdaki etkisinin daha iyi incelenebilmesi için daha kısa inceleme aralıkları ile inceleme yapılması gerektiğine karar verilerek numune toplanan reaksiyon bölgeleri arasındaki mesafe azaltılarak numune toplanan reaksiyon bölgelerinin sayısı artırılmıştır. Piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlardan oluşturulan derişim profillerinin sistemi ifade etmede yeterli olacağı düşünülerek yeni reaksiyon bölgeleri için piroliz deneyleri gerçekleştirilmemiş, ilk yapılan deneylerle tez çalışması yürütülmüştür.

Deneysel çalışmalarda reaktöre beslenen gaz karışım miktarı her deney için 20 sccm olarak belirlenmiştir. Bu seçime neden olan, mevcut literatür bilgisidir. 20 sccm besleme hızında KNT büyümesinin verimli bir şekilde gerçekleşeceği bilgisi literatürde mevcuttur (Ma vd. 2010). Hatta pek çok karbon kaynağının 10 – 30 ml/min akış hızında sisteme beslenmesi halinde KNT büyümesinin gerçekleşebildiği bildirilmiştir (Öncel ve Yürüm 2006).

Reaktöre gaz beslemesinin sağlanması için reaktör çıkış hattının basıncı ile oynanarak ayarlama yapılmıştır. Bunun için reaktör çıkışından çıkan gaz karışımını atık hattına ileten vakum pompasına bir regülatör bağlanmış ve çıkış hattının basıncı bu regülatör ile değiştirilmiştir. İstenilen besleme akış hızının elde edilmesi için çıkış hattının hangi

basınç değeriinde olması gerektiğinin belirlenebilmesi için ön denemeler yapılmış ve buradan elde edilen sonuçlara göre reaktör çıkış hattının basıncı ayarlanmıştır. Çıkış hattının basıncı ayarlandıktan sonra giriş ile çıkış arasındaki basınç farkından dolayı beslemenin 20 sccm'lik kısmı reaktöre girmekte, geri kalan kısmı ise atık hattından uzaklaştırılmaktadır. Akış hızının belirlenmesi için yapılan ön deneme koşulları ve elde edilen akış hızları Ek 6'da verilmiştir.

#### 4.5.1 KNT karakterizasyonu

Deneysel yöntemde bahsi geçen yöntem ve şartlarda deneyler gerçekleştirilerek KNT sentezi sırasında gaz fazda gerçekleşen olaylar incelenmiştir. Ancak incelenen olgunun KNT büyümesi sırasında gerçekleştiğinin ispatlanması gerekmektedir.

Bu amaçla gaz faz ile ilgili deneyler yapıldıktan sonra son deneysel çalışma olarak mevcut sistemde KNT sentezinin gerçekleştirilebildiğinin kanıtlanabilmesi amacı ile küçük bir deney setiyle mevcut deney sisteminde KNT karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan deney seti çizelge 4.6'da verilmektedir.

KNT karakterizasyonu SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri TESCAN Vega 3 marka SEM cihazında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.6 KNT karakterizasyonu için tasarlanan deney seti

| Deney | Sıcaklık,<br>(°C) | Asetilen beslemesi,<br>(% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) | Çözeltideki (FeNO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O miktarı,<br>(g) |
|-------|-------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| A     | 750               | 17                                                        | 0.7                                                                              |
| B     | 750               | 23                                                        | 1.4                                                                              |
| C     | 750               | 17                                                        | 1.4                                                                              |
| D     | 650               | 17                                                        | 1.4                                                                              |

KNT karakterizasyonu amacı ile yapılan deneylerde de reaktör katalizör ile kaplanmış ve reaksiyonlar CVD fırınında gerçekleştirilmiştir. Burada mevcut yöntemden farklı olan tek nokta, bütün deney boyunca soğutucu ceketin reaktör dışında tutulması ve bütün reaktörün sıcak kalmasının sağlanmasıdır. Böyle bir yöntem izlenmesinin nedeni, bu deney setinde gaz faz olaylarla ilgilenilmemesi, sadece kullanılan deney sisteminde KNT büyümesinin gerçekleştirilip gerçekleştirilemediğinin anlaşılmasıdır.

#### **4.5.2 Gaz faz karakterizasyonu**

Deneyler yapıp, gaz faz numuneler toplandıktan sonra bu numunelerin GC-MS analizlerinin gerçekleştirildiğinden daha önce bahsedilmiştir. Bu analizlerde öncelikle gaz faz bileşenlerin karakterizasyonu hedeflenmiştir. Bilindiği üzere MS sistemleri bileşen tanımlamaya yönelik geliştirilen sistemlerdir. Ancak GC sistemleri, sadece mevcut karışımı ayırmaya yararlar.

Yapılan analizlerde sadece altı karbon ve üstü bileşenlerin MS'e gönderildiği bilinmektedir. Bu sayede yapılan analizlerde öncelikle altı karbon ve üstü bileşenler karakterize edilmiştir. Ancak halen TCD'den çıkan altı karbondan küçük bileşenler karakterize edilmemiştir.

MS analizlerinden sonra altı karbondan küçük moleküllerin karakterizasyonu için oldukça basit bir yöntem geliştirilmiştir. TCD ve MS bağlantıları ters çevrilerek TCD'den çıkan ürünlerinde MS'den geçmesi sağlanarak tanımlanmaları yapılmıştır. Burada akla gelebilecek tek sorun, valf bağlantıları değiştirilince elde edilen sonuçların normal deney yöntemi ile örtüşüp örtüşmeyeceğidir.

GC'de uygulanan program aynı kaldığı sürece kolonlardan çıkan moleküllerin ayrılma sırası ve kolonda kalma süresinin aynı olacağı bilinmektedir. Bu nedenle, valf bağlantılarının değiştirilmesi sadece ayrılan moleküllerin çıkış yapacağı sistemi (GC veya MS) değiştirecek, kolondan çıkma sırasını ve süresini değiştirmeyecektir. Bu yöntem ile gaz faz karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

#### **4.5.3 Gaz faz moleküllerin mol sayılarının belirlenmesi için yapılan çalışmalar**

Gaz faz karakterizasyonu gerçekleştirildikten sonra gaz fazda tespit edilen bileşenlerin reaktör boyunca derişim profillerinin çıkarılması hedeflenmiştir. Bu amaçla öncelikle GC-MS analizlerinden belirlenen moleküllerin pik alanları belirlenmiştir.

Ancak sadece GC-MS'den alınan alan değerleri ile bu analizi yapmak mümkün değildir. Kantitatif analiz yapılabilmesi için belirlenen bileşenlerin mol sayılarına ihtiyaç vardır.

Bir maddenin mol sayısını belirleyebilmek için ise iki yöntem mevcuttur. Bunlardan ilki belirlenen maddelerin saf hallerinin analizinin yapılması ve kalibrasyon doğrusunun oluşturulmasıdır. Bu amaçla saf maddelerin belirli derişimlerde veya belirli karışım oranlarında hazırlanması kalibrasyon doğrusunun oluşturulmasının ilk adımıdır. Daha sonra hazırlanan karışımlar analizin yapıldığı mevcut cihaza, mevcut analiz şartlarında enjekte edilir ve elde edilen alan değerlerinden kalibrasyon doğrusu elde edilir.

İkinci yöntem ise bazı ampirik yaklaşımlarla mol sayısının hesaplanmaya çalışılmasıdır. Her ne kadar deneysel çalışmalarda ilk yöntem daha geçerli olsa da, saf halleri temin edilemeyen maddeler için ikinci yöntem uygun bir yaklaşımdır.

Deneysel çalışmada ilk yöntem ile asetilen – argon maddelerinin kalibrasyonu yapılmıştır. Sisteme belirli karışım oranlarında argon asetilen gazı beslenmiş ve kalibrasyon doğrusu oluşturulması amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan deney seti çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Asetilen – argon kalibrasyonu için elde edilen veriler

| Asetilen yüzdesi,<br>(%) | Argon yüzdesi,<br>(%) |
|--------------------------|-----------------------|
| 0                        | 100                   |
| 40                       | 60                    |
| 60                       | 40                    |
| 80                       | 20                    |
| 100                      | 0                     |

Alan verileri elde edildikten sonra mol sayısının alanla ilişkisinin ortaya konması gerekmektedir. Bunun yapılabilmesi için ise GC-MS'e enjekte edilen numunenin toplam mol sayısının hesaplanabilmesi gerekmektedir.

Numune toplama kaplarının alabileceği mol sayılarının belirlenmesinde ideal gaz yasasından faydalanılmıştır. İdeal gaz yasası eşitlik 4.5'de verilmiştir.

$$P \times V = n \times R \times T \dots\dots\dots 4.5$$

Denklemde n mol sayısını, T mutlak sıcaklığı, P basıncı, V ise hacmi, R ise ideal gaz sabitini ifade etmektedir. Denklem mol sayısını hesaplamak için düzenlenmiş ve eşitlik 4.6'da verilmiştir.

$$n = \frac{P \times V}{R \times T} \dots\dots\dots 4.6$$

Mol sayısı hesaplanırken hacim (V) değeri olarak numune toplama kabının hacmi olan 0.5 ml değeri alınmıştır. Basınç değeri olarak numunelerin looplara toplanma basıncı olan 300 Torr değeri basınç değeri olarak alınmıştır. Sıcaklık ise numune toplama kabının sıcaklığı olan 135 °C'un mutlak sıcaklık cinsinden eşiti olan 408 K olarak alınmıştır. Bu değerler denklemde yerlerine konduğu zaman GC-MS'e analizlenmesi için gönderilen toplam numunenin mol sayısı  $5.9 \times 10^6$  olarak belirlenmiştir.

Bu noktadan sonra sisteme beslenen toplam mol sayısı ve beslemedeki bileşenlerin molce yüzdeleri belli olduğu için alan değerleri ile mol sayıları arasında bir ilişki kurulması mümkün hale gelmiştir. Bu ilişkiyi ortaya koyabilmek adına kalibrasyon grafikleri oluşturma çalışmaları yapılmış ve deneylerden elde edilen asetilen ve argon alanlarından bu grafiklere göre mol sayısı hesabı yapılmıştır.

Asetilen ve argon kalibrasyonu gerçekleştirildikten sonra diğer moleküllerin mol sayılarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda daha önce laboratuvarımızda aynı sistem ile kalibrasyon çalışmaları gerçekleştirilen benzen ve toluen moleküllerinin kalibrasyon eğrileri (Yalın 2009) bu çalışmada da kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda belirlenen diğer bileşenlerin saf halleri mevcut olmadığı için ampirik yöntemler ile mol sayılarının hesaplanması yöntemine gidilmiştir. Ampirik olarak moleküllerin mol sayılarının nasıl hesaplanacağı Ek 7’de anlatılmıştır. Bu hesaplama göre argon, asetilen, benzen ve toluen dışındaki moleküllerin mol sayıları hesaplanmıştır.

#### **4.5.4 Gaz faz moleküllerin derişimlerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar**

Gerçekleştirilecek tez çalışmasında derişim profillerinin belirlenmesi hedeflendiği için gaz fazda belirlenen bileşenlerin derişimlerinin hesaplanması gerekmektedir.

Gaz faz moleküllerin derişimleri eşitlik 4.7 yardımı ile hesaplanabilir.

$$C = \frac{n}{V} \dots\dots\dots 4.7$$

Burada C derişimi (mol/dm<sup>3</sup>), n mol sayısını (mol) ve V hacmi (dm<sup>3</sup>) ifade etmektedir.

Bu hesaplamanın yapılabilmesi için kısım 4.5.3’de hesaplanması anlatılan bileşenlere ait mol sayılarından ve numune toplanan loopların hacim değerinden faydalanılmıştır.

#### 4.5.5 Reaktör boyunca kalma süresinin hesaplanması için yapılan çalışmalar

Gerçekleştirilecek tez çalışmasında derişim profillerinin reaktör boyunca çıkarılması hedeflenmektedir. Ancak bahsi geçen derişim profillerinin reaktör boyu yerine yine reaktör boyunca değişimi ifade eden ancak kalma süresi ile ifade edilmesinin daha doğru olacağı düşünölmüştür.

Kalma süresi eşitlik 4.8 ile ifade edilmektedir.

$$\tau = \frac{V}{Q_0} \dots\dots\dots 4.8$$

Burada  $\tau$  kalma süresini (s), V hacmi ( $\text{cm}^3$ ) ve  $Q_0$  başlangıç hacimsel akış hızını ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ) ifade etmektedir.

Kalma süresinin hesaplanmasına ait örnek hesaplama için aşağıda soğutucu ceketin reaktör çıkışından 4 cm uzaklıkta konumlandırıdığı, dolayısıyla 4 cm'lik reaksiyon bölgesinin olduğu konum ele alınmıştır. Reaktör boyunca kalma süreleri ise Ek 8'de verilmiştir.

$$Q_0 = 20 \text{ sccm} = 20 \text{ cm}^3/\text{min} = 0.33 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$V = \pi \times r^2 \times h = \pi \times (0.075)^2 \times 4 = 0.0707 \text{ cm}^3$$

$$\tau = \frac{V}{Q_0} = \frac{0.0707}{0.33} = 0.214 \text{ s}$$

## **5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA**

Gerçekleştirilen deneysel çalışmada pek çok konu incelenmiştir. KNT karakterizasyon çalışmaları, KNT büyümesi sırasında gaz fazda ortaya çıkan ürün ve ara ürünlerin belirlenmesi çalışmaları, belirlenen gaz faz bileşenlerin reaktör boyunca derişim profillerinin çıkarılması çalışmaları ve deney parametrelerinin gaz fazda gerçekleşen olaylara olan etkisinin incelenmesi çalışmaları yukarıda bahsi geçen inceleme konularının başlıcalarıdır. Bu kısımda incelemesi yapılan konulara ait bilgiler ve sonuçlar aktarılmaya çalışılacaktır.

### **5.1 Karakterizasyon Çalışmaları**

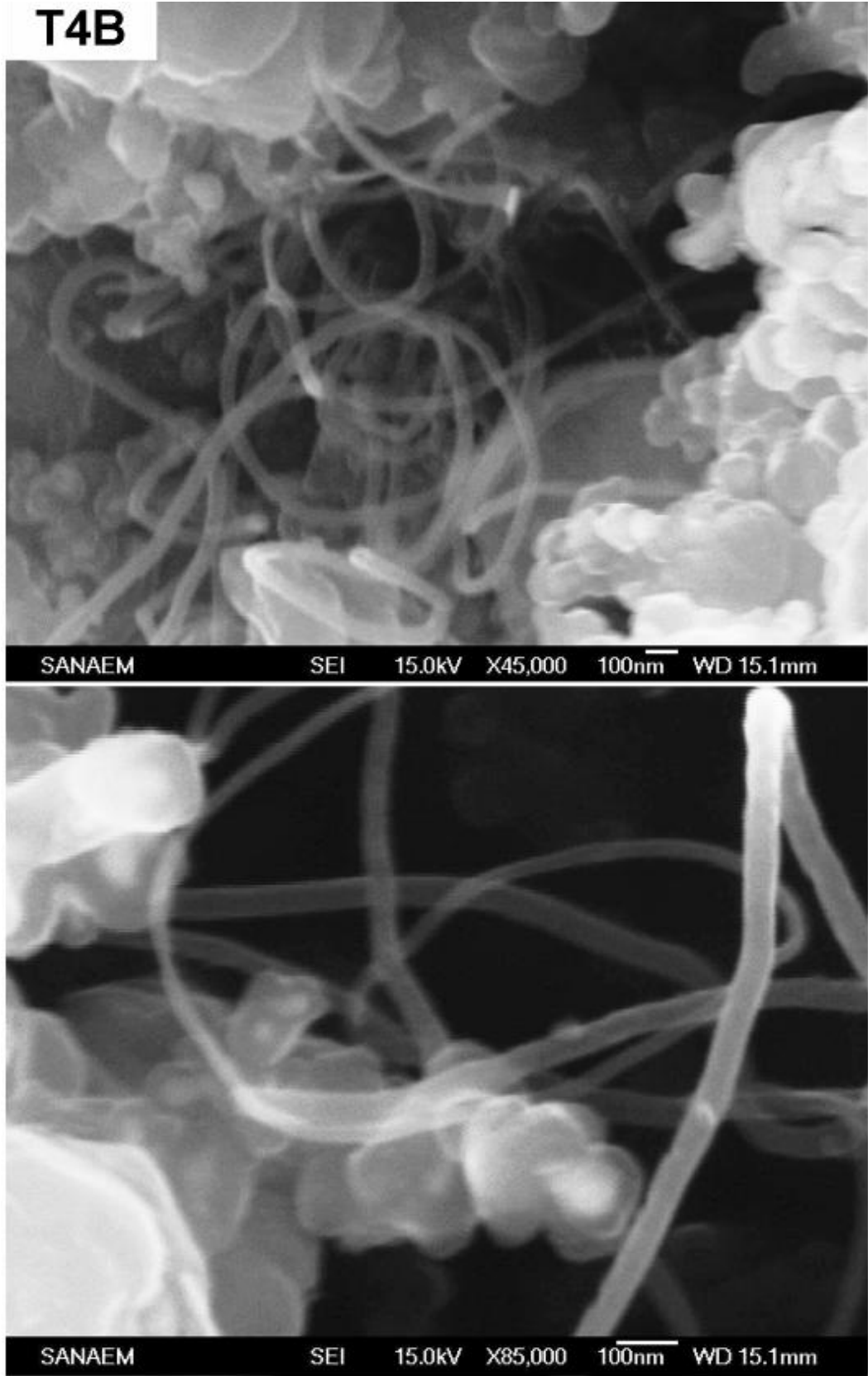
Karakterizasyon çalışmaları temel olarak katı faz yani KNT karakterizasyonu ve gaz faz karakterizasyonu olmak üzere iki kısımda ele alınmıştır.

#### **5.1.1 KNT karakterizasyon çalışmaları**

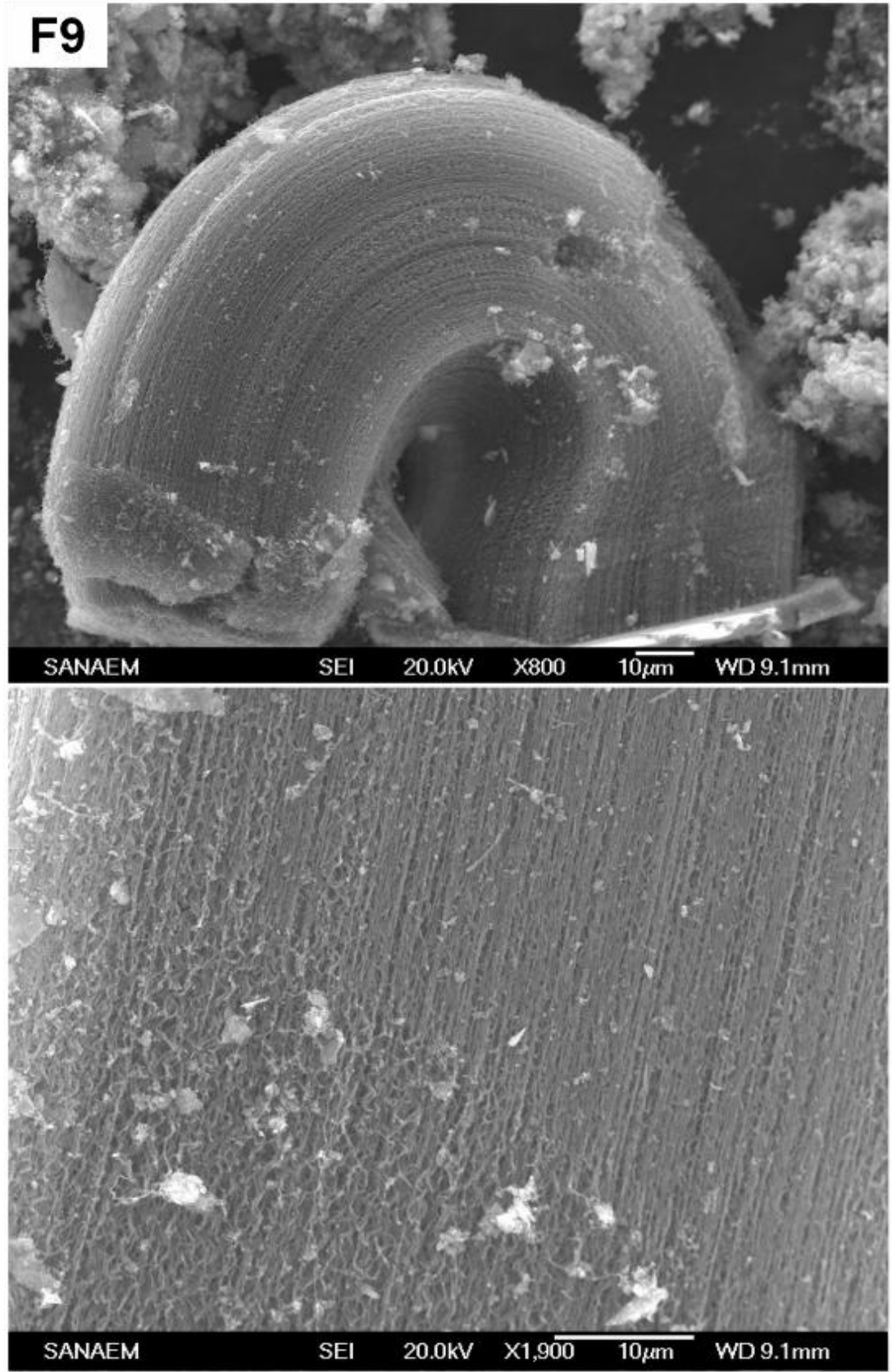
KNT karakterizasyon çalışmaları ile ilgili yapılan çalışmaların sonuçlarına geçilmeden önce KNT sentezi için, sıcaklık parametresinin seçiminde yararlanılan çalışmanın (Soysal, 2009) sonuçlarından bahsedilmesinde fayda görülmektedir.

Bahsi geçen çalışmada KNT sentezinin gerçekleştirilmesi ve KNT sentezi üzerine etki eden parametrelerin optimum şartlarının belirlenmesi üzerine deneyler gerçekleştirilmiştir. Ancak bu kısımda sadece KNT sentezinin belirlenen sıcaklık şartlarında gerçekleştirildiğinin gösterilmesi üzerinde durulacaktır.

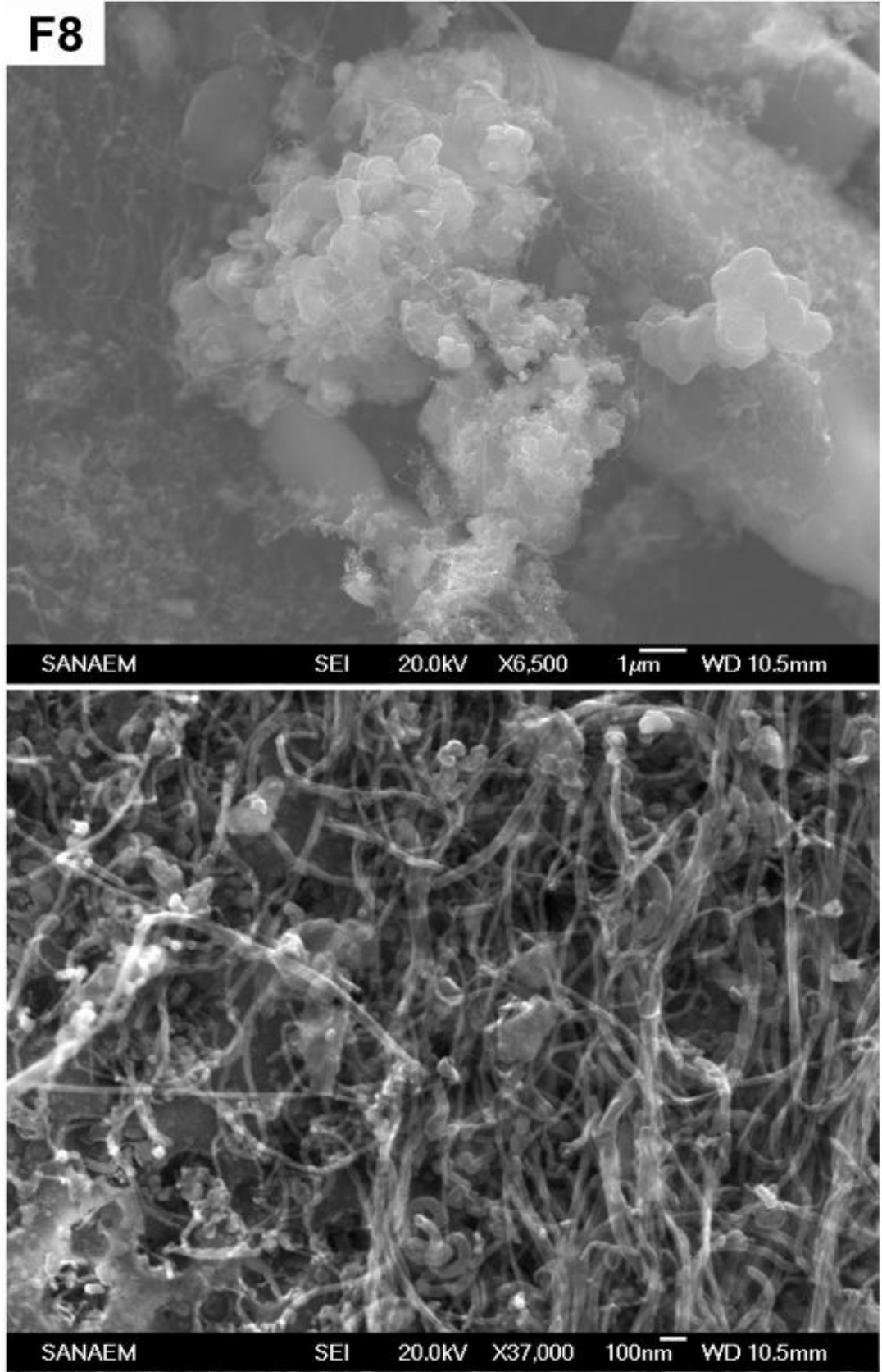
Soysal yapmış olduğu çalışmada belirli sıcaklık şartlarında CVD sisteminde KNT sentezini gerçekleştirmiştir. KNT karakterizasyon çalışmalarını ise SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Soysal'ın yapmış olduğu çalışmada sentezlediği KNT'lere ait SEM görüntüleri şekil 5.1 – 5.4'te verilmiştir.



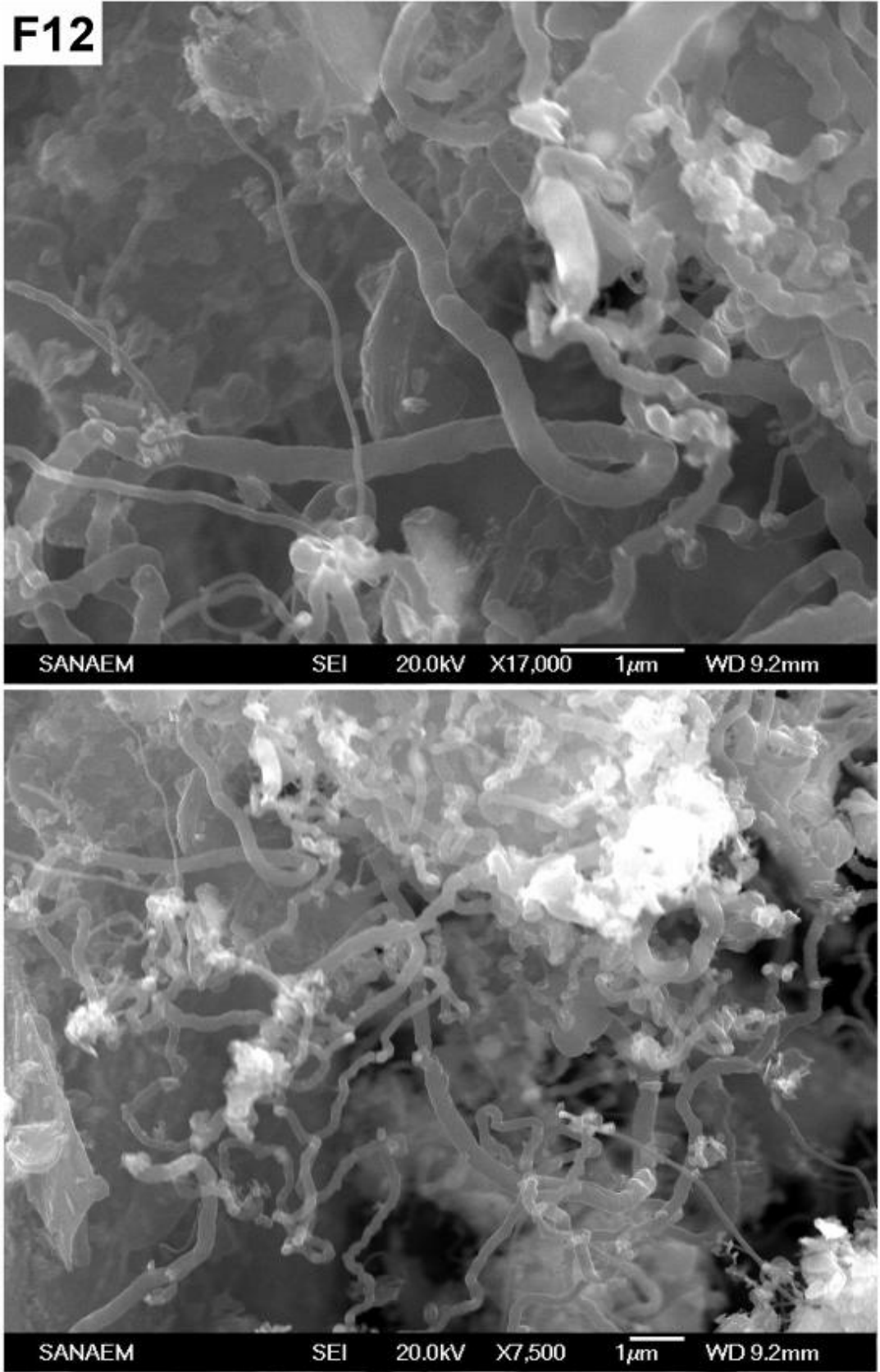
Şekil 5.1 800 °C sıcaklık değerinde gerçekleştirilen KNT sentezi (Soysal 2009)



Şekil 5.2 875 °C sıcaklık değerinde gerçekleştirilen KNT sentezi (Soysal 2009)



Şekil 5.3 900 °C sıcaklık değerinde gerçekleştirilen KNT sentezi (Soysal 2009)



Şekil 5.4 950 °C sıcaklık değerinde gerçekleştirilen KNT sentezi (Soysal 2009)

Gerçekleştirilen çalışmalarda SEM görüntülerinden de görülebileceği üzere KNT sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar üzerinde yapılan çap ölçümlerinde, 800 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen T4B deneyinde 19 – 48.5 nm çap değerine sahip KNT'lerin üretildiği belirlenmiştir. 875 °C sıcaklığında gerçekleştirilen F9 deneyinde çap dağılımının 100 – 200 nm aralığında, 900 °C sıcaklığında gerçekleştirilen F8 deneyinde 0 – 80 nm aralığında, 950 °C sıcaklığında gerçekleştirilen F12 deneyinde ise 20 – 200 nm aralığında olduğu yapılan ölçümlerle belirlenmiştir (Soysal, 2009).

KNT sentezi için seçilen parametreler ile CVD sisteminde KNT sentezinin gerçekleştirilebildiği gösterilmiştir. Ancak bu şartlarda KNT sentezinin tez çalışmasının yapıldığı sistemde de gerçekleştirildiğinin gösterilmesi gerekmektedir. Ayrıca gerçekleştirilen çalışmada KNT sentezinin gerçekleştiğinin bilindiği sıcaklık değerlerinin altında da çalışmalar gerçekleştirildiği için bu sıcaklık parametresinde de KNT oluşumunun gözlemlenip gözlemlenmediğinin belirlenmesi gerekmektedir.

Tez çalışmasının gerçekleştirildiği sistemde KNT karakterizasyonun gerçekleştirilmesi amacıyla, KNT oluşumuna etki edebilecek her parametrenin KNT oluşumu üzerindeki etkisinin incelenbilmesine olanak sağlayın bir deney seti planlanmış ve KNT karakterizasyonu amacıyla deneylerden alınan numunelerin SEM analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon çalışması için gerçekleştirilen deney seti çizelge 4.6'da verilmiştir.

Deney setine bu kapsamda bakıldığı zaman A – C deneyleri katalizör miktarının, B – C deneyleri beslemedeki asetilen miktarının, C – D deneyleri ise sıcaklığın etkisinin karşılaştırılabilmesi olanağını sağlamaktadır.

Deneyler gerçekleştirildikten sonra reaktör çıkışından başlanarak reaktör girişine doğru 24 cm'lik kısım 4 cm uzunlukta bölümlere kesilmiş, bu noktalardan toplam 6 katı numune toplanmış ve SEM analizleri yapılmıştır. Numune analizlerine ait simgelemelerin neyi ifade ettiğine dair bilgi verilebilmesi amacıyla, A deneylerine ait analiz bilgileri çizelge 5.1'de verilmiştir. Diğer deneylerde de aynı simgeleme kullanılmıştır. Bütün SEM analizlerinde aynı simgelemeler kullanılmıştır.

Çizelge 5.1 A deneylerine ait SEM analiz bilgileri

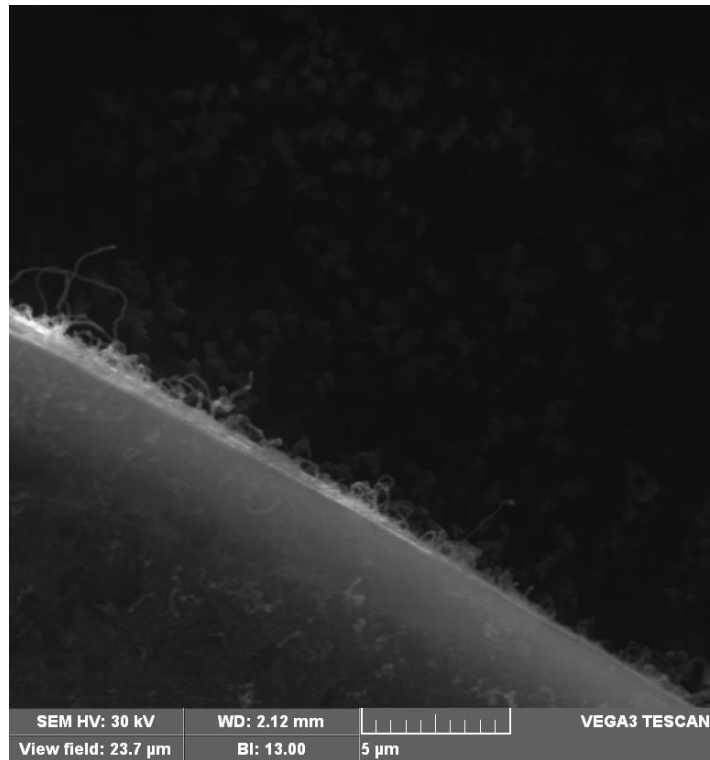
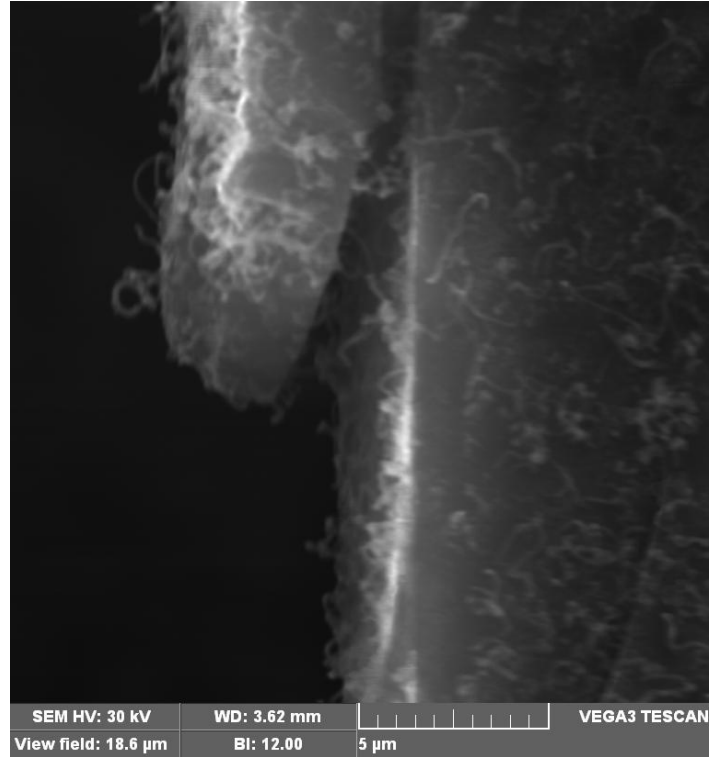
| Deney | Simgeleme | Reaktör girişinden uzaklık,<br>(cm) |
|-------|-----------|-------------------------------------|
| A     | A1        | 0-4                                 |
|       | A2        | 4-8                                 |
|       | A3        | 8-12                                |
|       | A4        | 12-16                               |
|       | A5        | 16-20                               |
|       | A6        | 20-24                               |

Bu bilgiler ışığında KNT sentezinin gerçekleştirildiğinin gösterilmesi amacıyla numunelere ait SEM analiz sonuçları şekil 5.5 – 5.7’de gösterilmiştir.

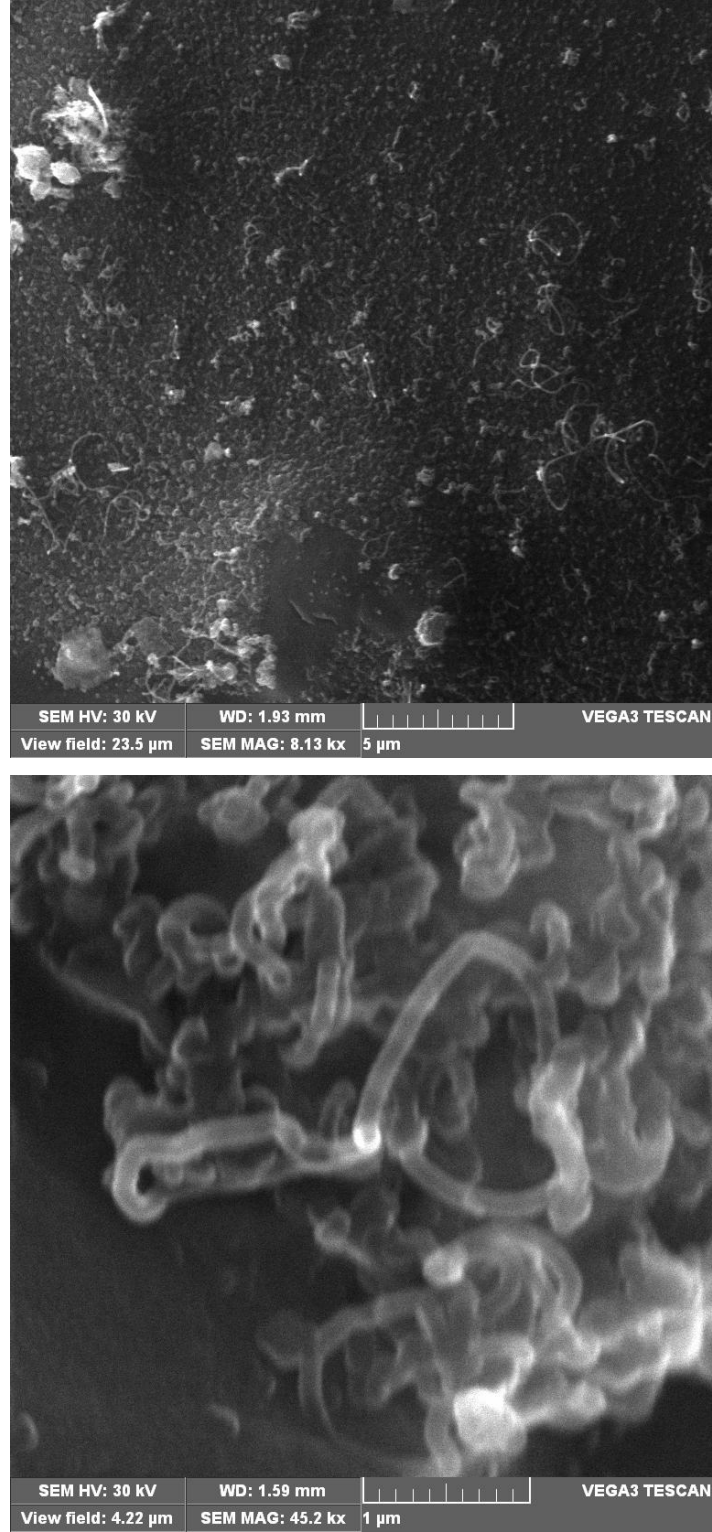
Şekiller incelendiği zaman A deneyinde KNT büyümesinin gerçekleştirildiği görülmektedir. Bütün reaktör boyunca KNT büyümesi gözlemlendiği düşünülmekle beraber, özellikle reaktör çıkışına doğru görüntülerdeki KNT yoğunluğunun arttığı tespit edilmiştir. Reaktöre girişine yakın olan özellikle ilk 8 cm’lik bölgede ise daha kısa boyda ve daha az KNT büyümesinin gerçekleştiği düşünülmektedir.

A deneyinden sonra, B deneyine ait numuneler incelenmiş ve B deneyinde de KNT büyümesinin gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Ancak A deneyinden farklı olarak B deneyinde her bölgede KNT oluşumu gözlemlenmemiştir. A deneyinde özellikle reaktör sonuna doğru KNT yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Ancak B deneylerinde bu durumun tam tersi olarak, reaktör girişine yakın bölgelerde KNT büyümesinin gerçekleştiği düşünülmektedir. Özellikle 0-8 cm’lik bölgede KNT büyümesi gözlemlenmektedir. B3 bölgesinde ise KNT’ye benzer yapılar ile KNT’den daha farklı yapılar iç içe gözlemlenmiştir. Bu bölgeden sonra ise KNT oluşumu gözlemlenmemiştir.

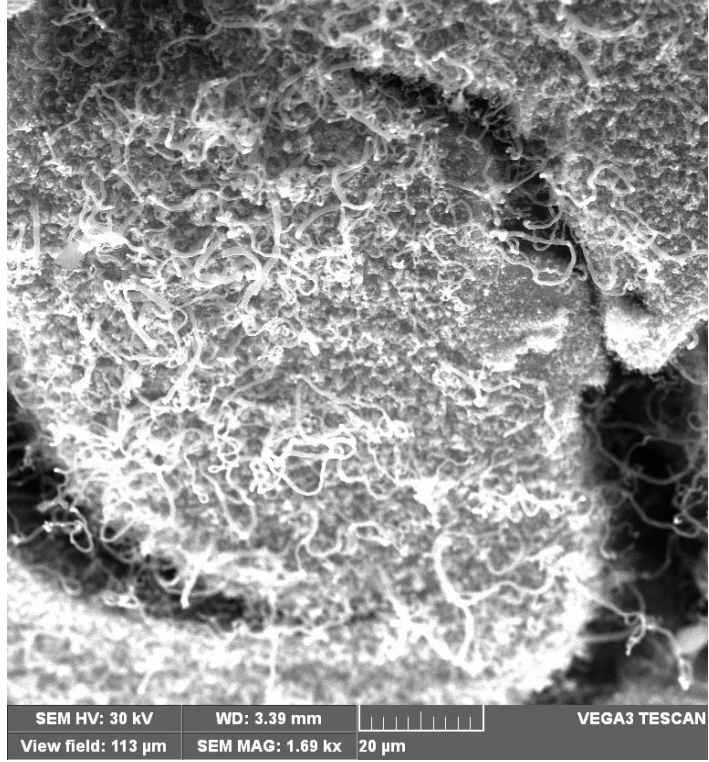
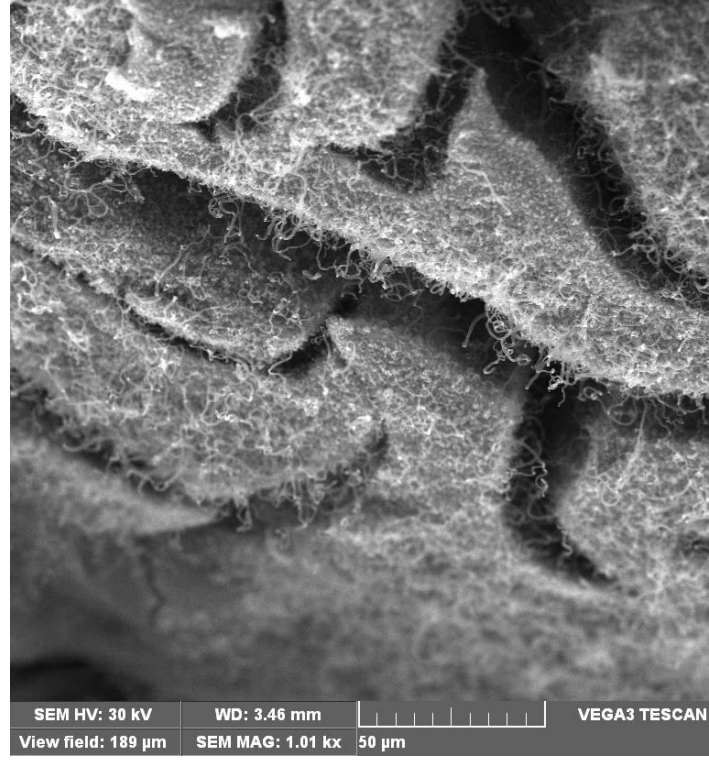
C deneyine ait numuneler incelendiği zaman bu deneyde de KNT büyümesi gözlemlenmekle beraber bu deneyden oldukça ilginç sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5.5 A deneyine ait SEM görüntüleri



Şekil 5.6 B deneyine ait SEM görüntüleri

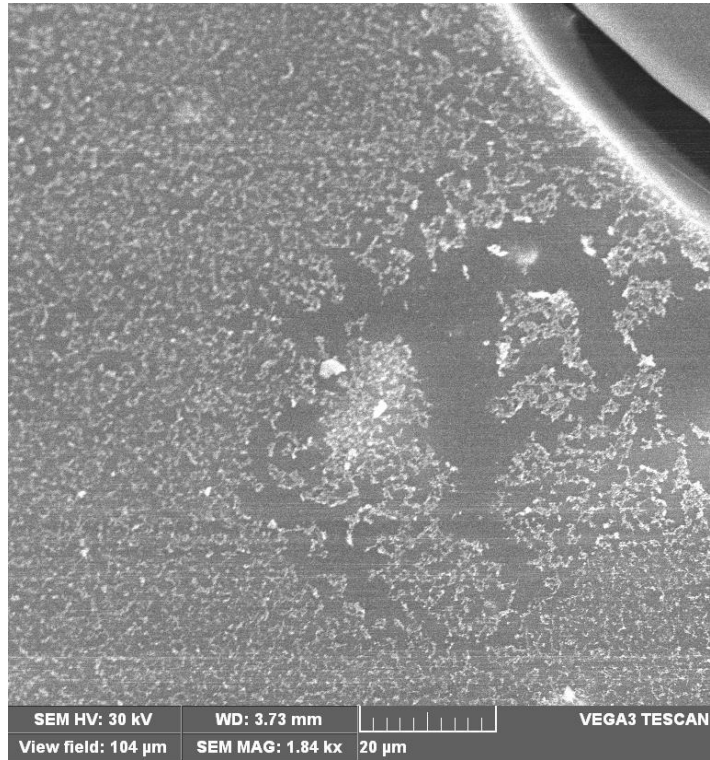
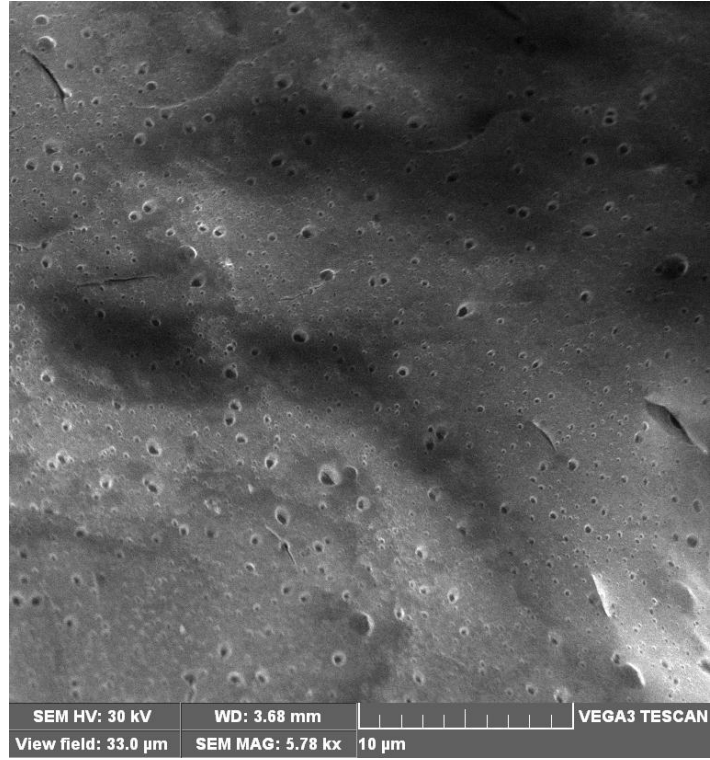


Şekil 5.7 C deneyine ait SEM görüntüleri

A deneyinden farklı olarak C deneyinde de B deneyinde olduğu gibi reaktör başında yoğun KNT büyümesi tespit edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Ancak B deneyinden farklı olarak bu büyüme sadece reaktör girişine en yakın bölge olan ilk 4 cm'lik bölgede gözlemlenmiştir. C2 deneyinde ise az miktarda ve kısa boylu KNT oluşumu gözlemlenmiştir. Reaktörün geri kalanında ise KNT oluşumu gözlemlenmemiştir. C3 ve C5 bölgelerinden yeterli miktarda numune toplanamamış ve bu nedenden ötürü SEM analizi yapılamamıştır. Ancak C6 ve C4 numuneleri incelendiği zaman KNT büyümesi gözlemlenmemekle beraber yüzey incelendiği zaman çekirdekleşmenin başladığı veya başlamak üzere olduğu izlenimi edinilmiştir.

Son olarak D deneyine ait numuneler incelendiği zaman en ilginç sonuçlara ulaşılmıştır. Çünkü D deneyi görüntülerine bakıldığı zaman herhangi bir KNT oluşumu gözlemlenmemiştir. Sadece reaktör girişine yakın bölgelerde yüzey pürüzlenmeleri gözlemlenmiş ve bu bölgede çekirdekleşmenin sadece başlangıç safhasının gerçekleşmiş olabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu bölgede herhangi bir KNT oluşumu gözlemlenmediği için SEM görüntüleri detaylı olarak verilmemiştir ancak KNT oluşumu gözlemlenmediğini göstermek açısından iki adet SEM görüntüsü şekil 5.8'de verilmiştir.

Elde edilen tüm sonuçlar bir bütün olarak ele alınacak olursa farklı parametrelerin KNT oluşumu üzerindeki etkisi hakkında bir takım ipuçları elde edilebilir.



Şekil 5.8 D deneyine ait SEM görüntüleri

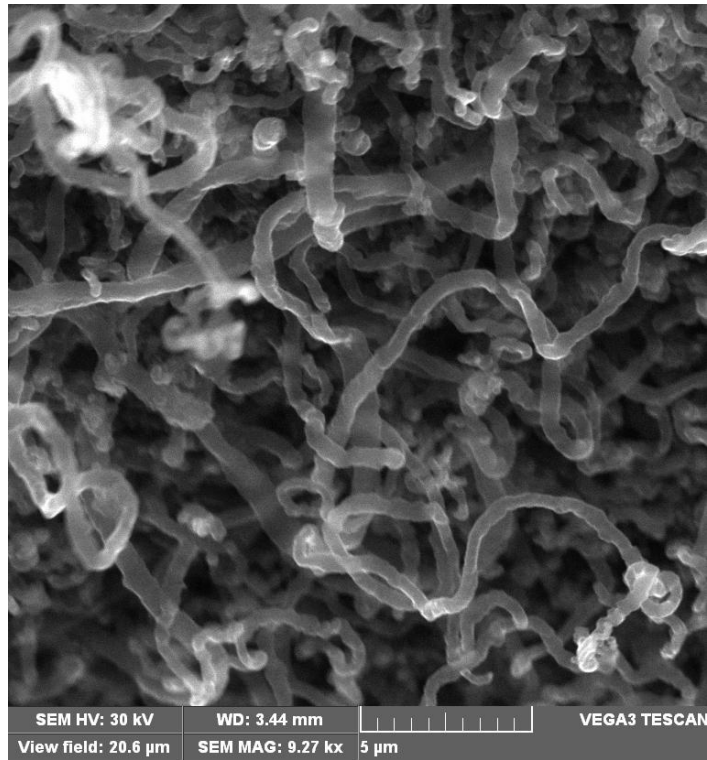
Öncelikle A deneyi ile B ve C deneyi karşılaştırılırsa KNT büyümesi açısından tam tersi sonuçlar elde edildiği görülecektir. A deneyinde reaktör sonuna doğru diğer iki deneyde ise reaktör girişine doğru daha yoğun KNT büyümesi gözlemlenmiştir. Bu deneyler arasındaki en önemli farkın katalizör çözeltisi içindeki demir miktarı olduğu görülmektedir. Katalizör çözeltisinde az miktarda demir kullanıldığı durumda reaktörün neredeyse her bölgesinde KNT oluşumu gözlemlenmiştir buna karşın fazla miktarda demir içeren çözeltilerle hazırlanan katalizörlerin kullanıldığı deneylerde reaktörün sadece giriş bölgesinde KNT oluşumu gözlemlenmekte özellikle reaktörün ortasını ifade eden 12 cm değerinden sonra KNT oluşumu gözlemlenmemektedir. Bu nedenle elde edilen sonuçlar ışığında katalizör içeriğindeki metal miktarının, KNT mekanizmasını etkilediği açıkça görülmektedir. Bu sonuç ışığında Katalizör çözeltisinde daha az miktarda demir kullanıldığı zaman daha yoğun bir KNT oluşumu gözlemlenebileceği sonucuna ulaşılabilir ancak bu sonucun başka veriler ile desteklenmesi gerekmektedir.

B ve C deneyleri incelendiği zaman her iki deneyde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak C deneyinde özellikle reaktör girişinden hemen sonra KNT büyümesi kesilmiştir. Bunun nedeninin iki deney arasındaki asetilen besleme yüzdesi olduğu düşünülmektedir. Sisteme beslenen asetilenden meydana gelen karbon radikalleri, özellikle C deneyinde, reaktör girişinde yüzey tepkimelerini gerçekleştirmekte ve karbon kaynağı yetersiz olduğu için reaktörün daha ileri bölgelerinde yüzey tepkimelerini gerçekleştirmek için gerekli olan karbon kaynağı bu bölgelere ulaşmadığı, dolayısıyla KNT oluşumunun bütün reaktörde gözlemlenemediği düşünülmektedir. Bu düşüncüyü B deneyinde daha fazla karbon kaynağı beslemesi olması ve reaktörün daha büyük bölümünde KNT oluşumu gözlemlenmesi destekler niteliktedir.

Burada sisteme zaten sürekli karbon kaynağı beslemesi yapıldığı ve karbon kaynağının yetersiz olduğu tezinin geçersiz olacağı düşüncesi akla gelebilir. Ancak unutulmamalıdır ki, deney sisteminde kapiler bir borudan oldukça hızlı bir şekilde gaz akışı olmaktadır ve bundan dolayı, reaktörde kalma süresi çok kısadır. Reaktördeki en uzun kalma süresi 1.6 s'dir. Bu nedenle bekleme süresi belirli bir değere gelene kadar

sürekli karbon beslemesi olmasına karşın yüzey tepkimeleri sürekli besleme şartlarına uygun olarak gerçekleşmeyebilir.

Her ne kadar beslenen karbon kaynağının yetersiz olabileceğinden bahsedilse de, özellikle C1 deneyinde oldukça yoğun KNT büyümesi elde edilmiştir. Şekil 5.9’da bu büyümeye örnek teşkil edebilecek SEM görüntüsü verilmiştir. Bu nedenle sadece karbon kaynağı yetersizliğinden ziyade yoğun KNT oluşumu sırasında özellikle sıcaklık etkisiyle oluşabilecek olan is ve diğer karbon temelli ürünlerin reaktör yüzeyini kaplayarak aktif katalizör bölgelerini kaplayabileceği ve yüzey tepkimelerini engelleyebileceği ihtimalini de göz ardı etmemekte fayda vardır. Ayrıca KNT büyümesi sırasında eş anlı olarak gerçekleşen gaz faz reaksiyonlarda oluşabilecek olan büyük moleküllü poliaromatik hidrokarbon (PAH)’ların oluşumu esnasında ortamda bulunan radikallerin derişiminin azalabileceği ve reaktör çıkışından uzak bölgelerde KNT büyümesini sağlayacak karbon radikallerinin ortamda yeteri kadar bulunamayacağı da ihtimal dâhilindedir.



Şekil 5.9 Yoğun KNT oluşumu elde edilen C1 deneyine ait SEM görüntüsü

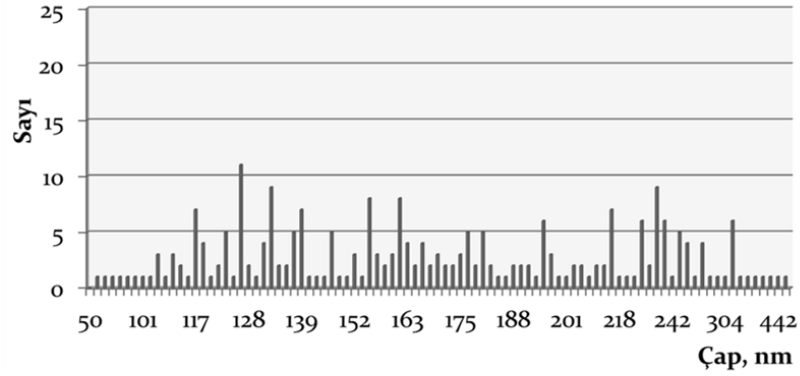
Son olarak D deneyi incelendiği zaman, sıcaklığın KNT oluşumunu önleyici bir parametre olabileceği gözlemlenmiştir. Belirli bir sıcaklık değerinin altında KNT büyümesi gerçekleşmemiş ve KNT oluşumu için belirli bir sıcaklık değerinin üstünde çalışılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu durum Ma ve ark. gerçekleştirmiş olduğu ve substratın 750 °C sıcaklık değerine ulaşmadan KNT oluşumunun gerçekleşmeyeceğini önerdiği çalışmayı destekler niteliktedir (Ma vd. 2010).

Görüntüler incelendiği zaman, özellikle reaktör girişine yakın olan bölgelerdeki yüzey pürüzlülükleri baz alınarak belirli bir süre beklenmesi durumunda KNT büyümesinin gözlemlenebileceği düşünülmüştür. Düşük sıcaklıklarda karbon atomlarının katalizör içinde çözünürlüğü azalma gösteriyor olabilir. Bu durumda katalizör taneciği ile karbon taneciklerinin oluşturmuş olduğu demir karbür yapısının aşırı doymuş hale gelip KNT oluşumunu gerçekleştirmesi için gerekli sürenin artacağı beklenmektedir. Bu bilgiler ışığında mevcut tepkime süresi KNT oluşumu için yetersiz kalmış ve KNT oluşumunun gözlemlenememesine neden olmuş olabilir. Kısacası KNT oluşumuna engel olan parametre sıcaklık değil, kalma süresi de olabilir. Bu durumun da göz ardı edilmemesi gerektiği düşünülmektedir.

Ayrıca D deneyi ile diğer deneyler karşılaştırıldığı zaman sıcaklığın KNT oluşumunu etkileyen önemli bir parametre olduğu kaçınılmaz şekilde ortaya çıkmaktadır. Sonuçlardan da görülebileceği üzere her sıcaklık değerinde KNT büyümesi sağlanamamaktadır. Ancak literatürde CVD sisteminde mevcut deneylerde kullanılan sıcaklık değerlerinin altında da KNT büyümesi gerçekleştirildiği bilgisi mevcuttur.

KNT'lerin gözlemlenmesinden sonra elde edilen görüntüler üzerinde KNT çaplarının belirlenmesi çalışması da yapılmıştır. Bu amaçla görüntüler üzerinden ölçüm yapılabilmesine olanak veren ve ücretsiz olarak temin edilebilen “JMicroVision” programı kullanılmıştır. Bahsi geçen program kullanıcısına resimdeki piksel hesabına dayanan bir sistemle ölçüm yapabilme olanağı vermektedir.

Alınan ölçümler listelenerek çap dağılım histogramları elde edilir. Bu histogramlar KNT çapına karşılık o çap değerinde ölçülen KNT sayısı şeklinde hazırlanmaktadır. Yapılan deneylerden elde edilen histogram şekil 5.10’da verilmiştir.



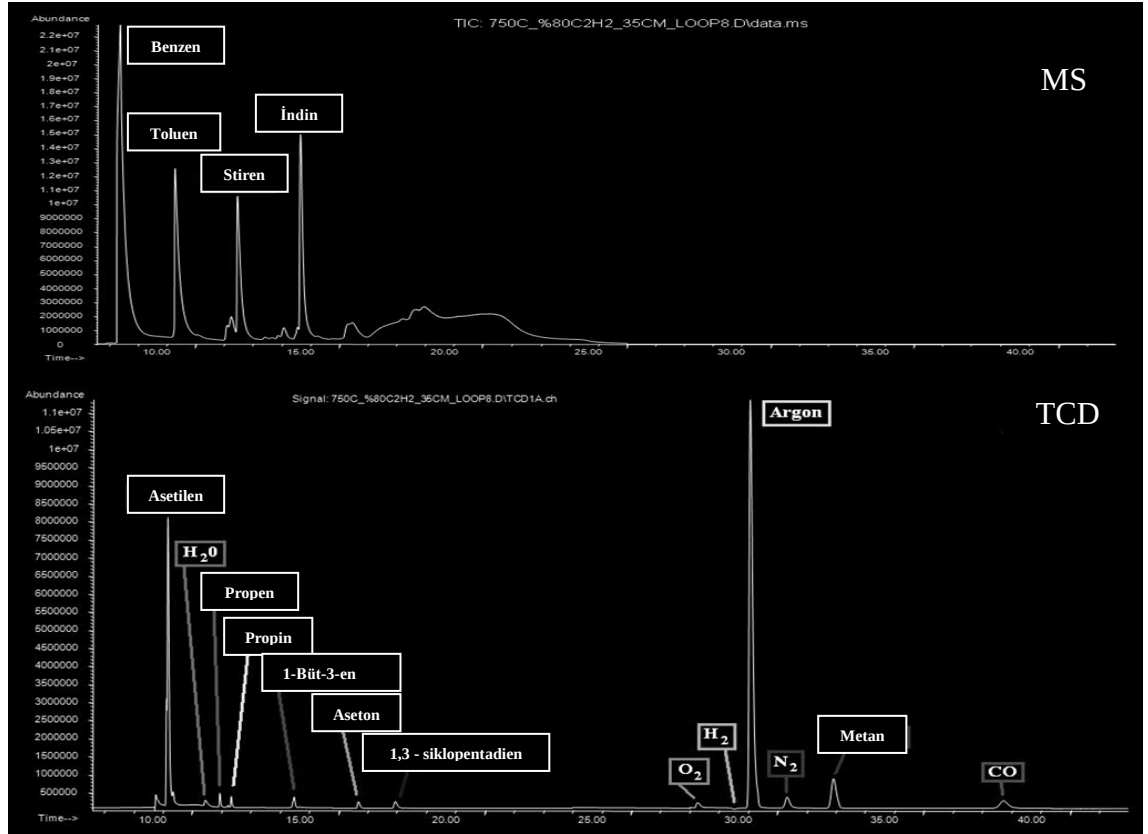
Şekil 5. 10 Ölçümler sonucu elde edilen KNT çap histogramı

Buradan da görülebileceği üzere elde edilen KNT’lerin 115 – 140 ve 150 -180 nm aralığında yoğunlaştığı görülmektedir. Ayrıca 220 nm civarında da yoğunlaşan ölçümler olmaktadır. Ancak literatürde ÇDNT’lerin çaplarını 10 – 200 nm arasında olduğu bilgisi mevcuttur. Bu nedenle bu bölgede elde edilen sonuçlar dikkate alınmamıştır.

Elde edilen KNT çap değerleri literatürdeki mevcut yöntemlerle elde edilen KNT çaplarından daha büyük bulunmakla beraber bu durumun tamamen katalizör çapına bağlı olduğu düşünülmektedir. Deneysel çalışmalarda katalizör çapının belirli bir değerde tutulmasına dair herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Eğer katalizör çapının belirli ve düşük aralıklarda tutulmasına dair bir çalışma yapılırsa, elde edilen çap değerlerinin rahatlıkla daha düşük değerlere gelebileceği düşünülmektedir.

## 5.2 Gaz Faz Bileşenlerin Karakterizasyonu

GC-MS analizleri ile ilk olarak gaz fazda ortaya çıkan ürün ve ara ürünler tespit edilmiştir. Gaz faz ürünlerin karakterizasyonu için kullanılan örnek GC-MS çıktısı şekil 5.11’de verilmiştir. Bu şekilde üstteki çıktı MS spektrumu, alttaki çıktı ise GC kromatogramıdır. Yapılan analizler sonucunda belirlenen gaz faz bileşenler ise çizelge 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.11 Gaz faz karakterizasyonu için kullanılan örnek GC-MS çıktısı

Çizelge 5.2 GC-MS analizleri sonucu gaz fazda belirlenen bileşenler

| Molekül         | Formül                          | Molekül            | Formül                          |
|-----------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Hidrojen        | H <sub>2</sub>                  | Di asetilen        | C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>   |
| Metan           | CH <sub>4</sub>                 | Vinil asetilen     | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>   |
| Su              | H <sub>2</sub> O                | 1,3-Bütadien       | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>   |
| Asetilen        | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>   | 1-Büten            | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>   |
| Azot            | N <sub>2</sub>                  | Aseton             | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O |
| Karbon monoksit | CO                              | 1,3-Siklopentadien | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>   |
| Oksijen         | O <sub>2</sub>                  | Furan              | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O |
| Argon           | Ar                              | Benzen             | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>   |
| Propin          | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>   | Toluen             | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>   |
| Propen          | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>   | Stiren             | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>   |
| Siklopropan     | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>   | İndin              | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>   |
| Karbon dioksit  | CO <sub>2</sub>                 | Naftalin           | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>  |
| Asetaldehit     | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O |                    |                                 |

Bu listede bulunan bileşenlerden sadece asetona ait özel bir durumdan bahsedilmesinde fayda görülmüştür. Deneyde karbon kaynağı olarak kullanılan asetilen tüplerinin üretim yönteminde asetilenin stabil şekilde saklanabilmesi için belirli bir oranda (hacimce % 1-3) aseton ihtiva etmesi gerekmektedir. Bu nedenle, sisteme beslenen karbon kaynağı zaten aseton içermektedir. Dolayısıyla gaz faz reaksiyonlar sonucu bir miktar aseton açığa çıkabileceği ihtimal dahilinde olmakla beraber, analizlerde belirlenen aseton molekülüne gaz faz reaksiyonlar sonucu oluşan bir ürün olarak değerlendirmek çok doğru olmayacaktır.

### **5.3 Gaz Faz Bileşenlerin Reaktör Boyunca Derişim Profillerinin Belirlenmesi**

Gaz faz bileşenlerin reaktör boyunca derişim profillerinin çıkarılabilmesi için GC-MS sonuçlarından faydalanılmıştır. GC kromatogramları ve MS spektrumları üzerindeki pikler integre edilmiş ve her bileşen için alan değerleri elde edilmiştir.

Hidrojen yapısı itibarı ile KNT oluşumu için önemli olabilecek bileşenlerden biri olarak görülmesine rağmen reaktör boyunca profil belirleme çalışması yapılmamasının nedeni yapılan analizlerden sadece birkaçında hidrojen piki gözlemlenmiş olmasıdır. Benzer şekilde analizlerden elde edilen naftaline ait veriler de incelendiği zaman belirli numunelerde naftalin piki gözlemlenmekte ancak bazı numunelerde de gözlemlenememektedir. Ancak naftalin ele alındığı zaman hidrojenden farklı olarak mevcut analiz cihazı ve yönteminde rahatlıkla naftalin pikinin gözlemlenebildiği kesin olarak bilinmektedir. Bu durumda bazı maddelerin her deneyde gözlemlenememesinin deneysel veya analiz yönteminden kaynaklanan bir hata olmasından ziyade mekanizmayla ilgili olduğunu destekleyen bir kanıttır.

Deney sisteminde asetilen, benzen, toluen, stiren, indin, propen, propin, 1,3-siklopentadien ve vinil asetilene ait düzenli veriler elde edilmiş ve bu bileşenlerin reaktör boyunca profil belirleme çalışmaları yapılmıştır. Q7 deneyinde, kalma süresinin 0.536 s olduğu durumda alınan numunenin analizlenmesi sonucu elde edilen pik alanları örnek olarak çizelge 5.3’de diğer sonuçlar ise Ek 10’da verilmiştir.

Çizelge 5.3 Kalma süresinin 0.536 s olduğu durumda Q7 deneyinden elde edilen numuneye ait alan değerleri

| Bileşen            | Alan Değeri |
|--------------------|-------------|
| Asetilen           | 2.23E+08    |
| Benzen             | 1.33E+08    |
| Toluen             | 7.12E+06    |
| Stiren             | 2.16E+07    |
| Indin              | 1.55E+07    |
| Propene            | 7.44E+05    |
| Propylene          | 3.04E+05    |
| Vinil asetilen     | 5.90E+06    |
| 1,3-Siklopentadien | 6.64E+05    |

### 5.3.1 Alan değerlerinden mol sayılarının belirlenmesi için yapılan çalışmalar

Deneylerden elde edilen gaz faz numuneler analizlendikten ve kalitatif analizleri yapıldıktan sonra kantitatif analiz kısmına geçilmiştir.

Bu amaçla saf olarak elde edilebilen maddelerin kalibrasyon çalışmaları deneysel olarak gerçekleştirilmiş, diğer maddeleri kalibrasyonları için ampirik eşitlikler kullanılmıştır. Kullanılan ampirik eşitlikler Ek-6'da detaylı olarak verilmiştir.

Derişim profili çıkarılmasına karar verilen ancak saf halleri elde olmadığı için mol sayıları ampirik yöntemle belirlenen moleküllerin hesaplanan mol sayılarına örnek olması için, Q8 deneyine ait hesaplanan mol sayıları çizelge 5.4'te verilmiştir. diğer sonuçlar ise Ek 11'de verilmiştir

Mol sayıları hesaplandıktan sonra moleküllerin reaktör boyunca derişim profilleri belirlenmiştir. Derişim profilleri çıkarılırken bu çalışmada sıcaklık, reaktöre beslenen akımdaki asetilen besleme yüzdesi ve katalizör miktarı temel alınmıştır. Ancak kısım 5.1.2'de de bahsedildiği üzere 650 °C sıcaklık koşulunda KNT oluşumu gözlemlenemediği için sıcaklık parametresinin incelemesi gerçekleştirilmemiştir. Çalışmalar sabit sıcaklık ve katalizör miktarı koşullarında karbon kaynağının etkisinin

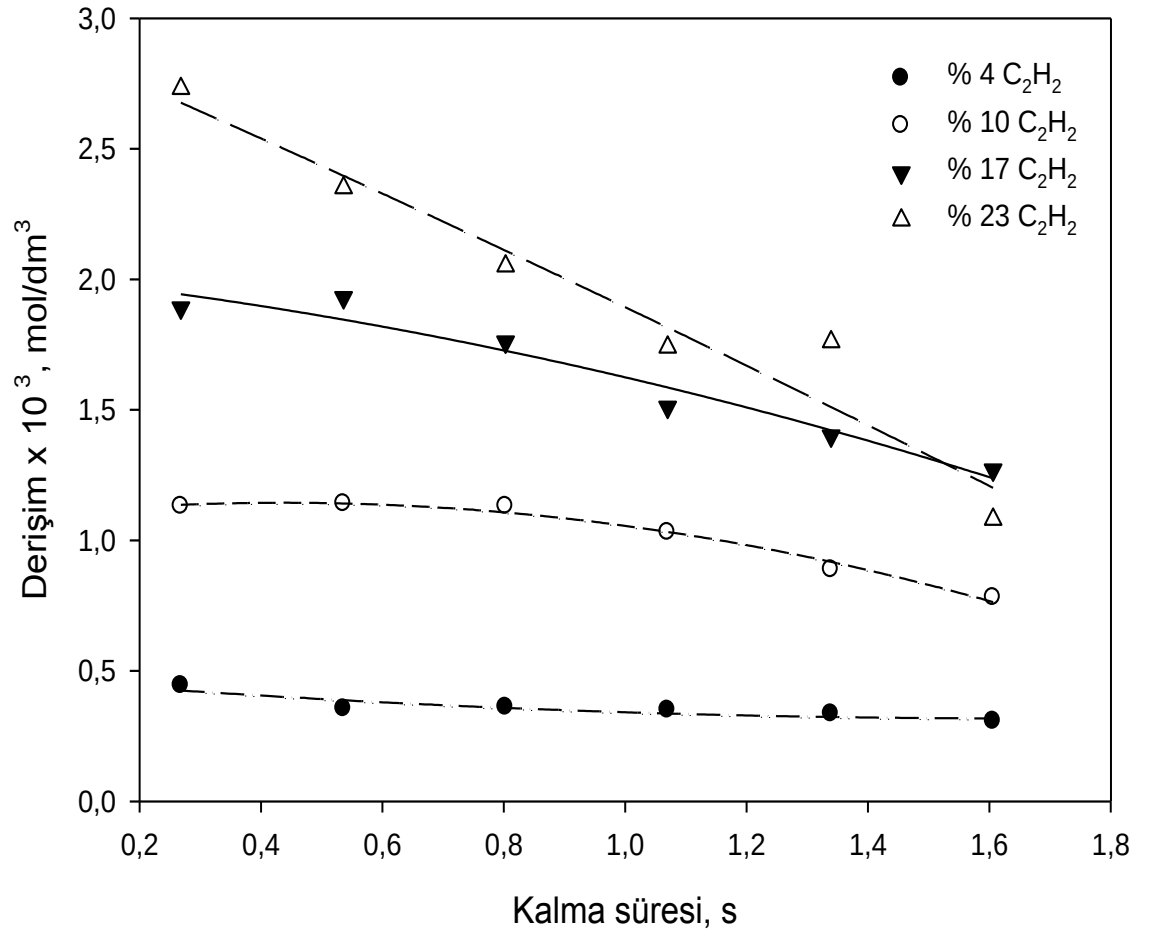
incelenmesi ve sabit sıcaklık ve karbon kaynağı oranında katalizör miktarının etkisinin incelenmesi olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir.

### **5.3.2 Asetilenin reaktör boyunca derişim profilinin belirlenmesi çalışması**

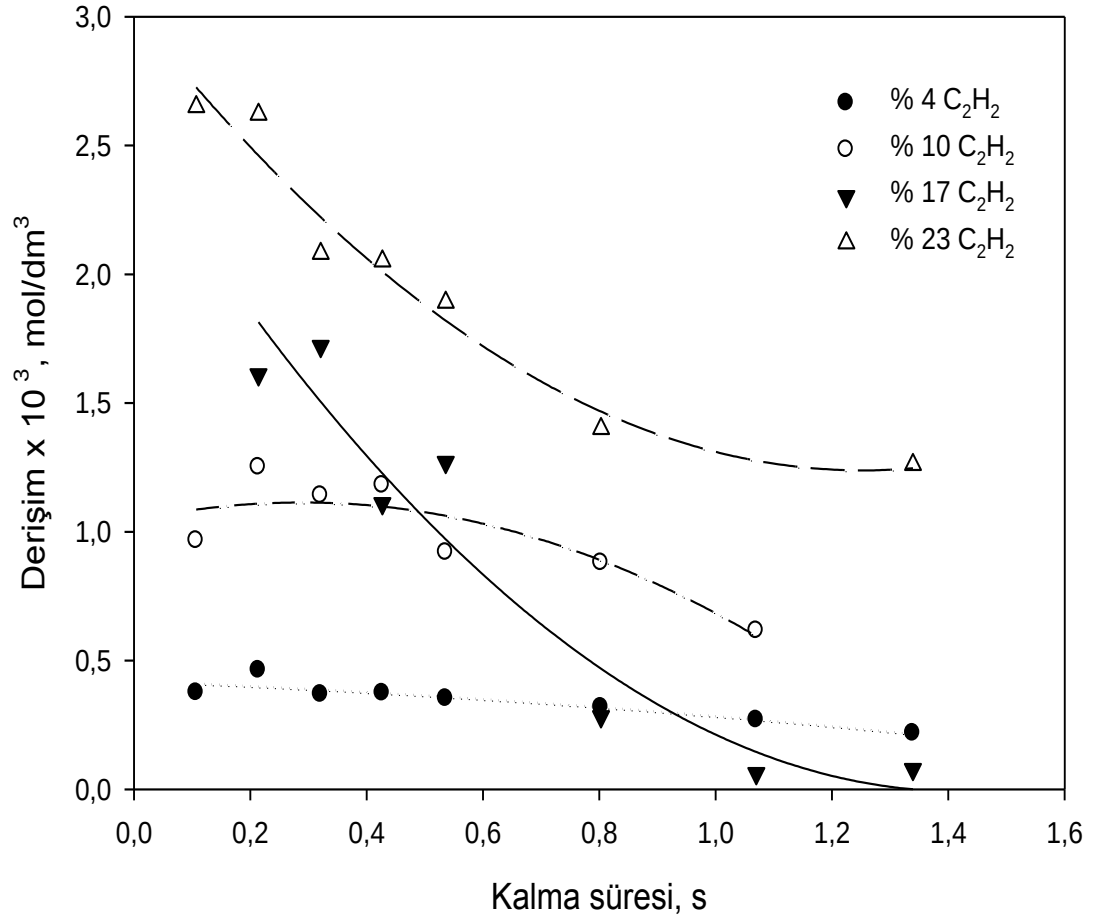
Gerçekleştirilen deneyler sonucunda gaz fazda gerçekleşen olayların anlaşılabilmesi için yapılan kalitatif hesaplamalara, asetilen molekülünün derişim profilinin belirlenmesine yönelik hesaplamalar ile başlanılmıştır. Asetilen derişim profiline, beslemedeki asetilen oranının farklı katalizör miktarlarında etkisi şekil 5.12 – 5.14’de verilmiştir. Burada bahsi geçen katalizörsüz deneyler KNT oluşumunun gözlemlenmediği sadece termal parçalanmanın gözlemlendiği deneyleri ifade etmektedir.

Çizelge 5.4 Q8 deneyine ait moleküllerin mol sayıları

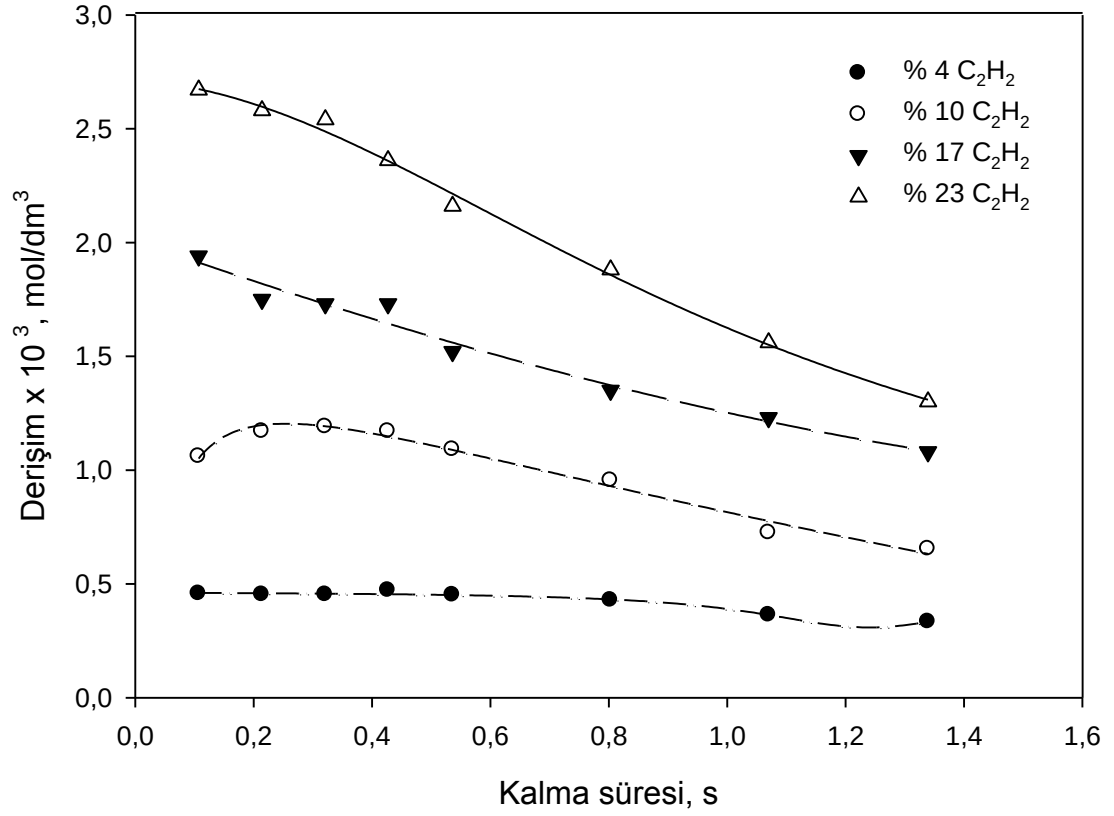
| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>Cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 1.31E-06                      | 1.43E-08                      | 8.92E-11                      | 2.30E-08                      | 3.24E-08                      | -                             | 2.21E-10                      | 3.73E-09                      | 5.16E-10                      |
| 4 cm                            | 1.33E-06                      | 1.65E-09                      | 8.24E-11                      | -                             | 5.93E-10                      | -                             | 1.04E-10                      | 1.01E-10                      | 7.36E-12                      |
| 6 cm                            | 1.29E-06                      | 3.05E-08                      | 2.43E-10                      | 5.13E-10                      | 4.38E-10                      | 4.63E-11                      | 1.93E-10                      | 2.27E-09                      | 9.10E-11                      |
| 8 cm                            | 1.27E-06                      | 4.37E-08                      | 7.85E-10                      | 2.53E-09                      | 1.34E-09                      | 1.99E-10                      | 1.95E-10                      | 4.70E-09                      | 1.96E-10                      |
| 10 cm                           | 1.18E-06                      | 6.16E-08                      | 1.76E-09                      | 6.86E-09                      | 3.76E-09                      | 5.74E-10                      | 2.46E-10                      | 6.70E-09                      | 4.13E-10                      |
| 15 cm                           | 1.08E-06                      | 7.12E-08                      | 4.32E-09                      | 1.34E-08                      | 7.32E-09                      | 1.26E-09                      | 3.79E-10                      | 7.93E-09                      | 6.28E-10                      |
| 20 cm                           | 9.42E-07                      | 8.16E-08                      | 1.06E-08                      | 2.16E-08                      | 1.51E-08                      | 2.57E-09                      | 4.49E-10                      | 8.09E-09                      | 1.02E-09                      |
| 25 cm                           | 7.81E-07                      | 9.32E-08                      | 2.15E-08                      | 2.87E-08                      | 2.73E-08                      | 3.17E-09                      | 3.18E-10                      | 7.27E-09                      | 1.40E-09                      |



Şekil 5.12 750 °C ve katalizörsüz ortamda farklı asetilen besleme oranlarının asetilen parçalanmasına etkisi



Şekil 5.13 750 °C ve 0.7 g demir içeren katalizör çözeltisi varlığında farklı asetilen besleme oranlarının asetilen parçalanmasına etkisi



Şekil 5.14 750 °C ve 1.4 g demir içeren katalizör çözeltisi varlığında farklı asetilen besleme oranlarının asetilen parçalanmasına etkisi

Şekillerden de görülebileceği gibi her üç deney setinde de kalma süresi arttıkça, yani reaksiyon bölgesi büyütüldükçe asetilen parçalanmasında artış gözlemlenmektedir. Bahsi geçen artış, özellikle kalma süresi arttıkça daha şiddetli olmaktadır. Bu durum beklenen bir durumdur. Reaktöre beslenen asetilenin reaktörde kalma süresi arttıkça termal parçalanmaya uğraması kaçınılmazdır. Yapılan deneylerde gözlemlenen yüzdece asetilen parçalanma oranları toplu olarak çizelge 5.5'te verilmiştir.

Beslemedeki asetilen miktarı arttıkça asetilen parçalanmasının daha da şiddetli gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Sadece 0.7 g demir içeren katalizör çözeltisi kullanılırken % 10 asetilen beslemesi ile gerçekleştirilen deneyde yukarıda ki durumun aksi bir sonuç elde edilmiştir.

Asetilen parçalanması arttıkça ortamda gerek gaz faz reaksiyonları gerçekleştirmek için gerekse yüzey tepkimelerine katılmak için daha fazla radikal bileşen oluştuğunu düşünmek doğru bir yaklaşım olacaktır. Bu nedenle reaktöre beslenen akımdaki asetilen oranı KNT büyümesinde önemli bir parametre olarak görülmektedir.

Bu grafiklerde önemli olan bir diğer nokta ise katalizörlü deneyler ile katalizörsüz yani piroliz deneyleri arasındaki farklardır. Grafikler ve çizelge 5.5 incelendiği zaman katalizörlü deneylerde katalizörsüz deneylere oranla daha fazla parçalanma gerçekleştiği gözlemlenecektir. Aynı karbon besleme oranı ile gerçekleştirilen deneylerde piroliz sonuçları ile katalizör sonuçları arasında fark olması ancak yüzey tepkimeleri ile açıklanabilir. Çünkü piroliz deneylerinde ortamda herhangi bir metal taneciği olmadığı için KNT büyümesi gerçekleşmeyecek sadece gaz faz parçalanma tepkimeleri gerçekleşecektir. Ancak ortamda katalizör varlığında gaz faz parçalanma tepkimelerinin yanı sıra KNT oluşumunun da gerçekleştiği yüzey tepkimeleri gerçekleşecektir. Elde edilen bulgular da katalizörlü deneyler esnasında yüzey tepkimeleri gerçekleştiği için daha fazla asetilenin parçalandığının bir göstergesidir. Bu duruma istisna oluşturan tek olgu ise % 23 asetilen beslemesi ile gerçekleştirilen deneylerdir. Bu besleme oranında dönüşüm diğer deneylere benzer şekilde gözlenmekle beraber dönüşen asetilen yüzdesi KNT büyümesi gerçekleşen deneylerden daha fazla gözlenmektedir.

Çizelge 5.5 750 °C sıcaklık koşulunda değişik asetilen besleme oranları ve katalizör miktarlarında gerçekleştirilen deneylerde asetilenin parçalanma yüzdeleri

| Sıcaklık, °C | Katalizör durumu             | Reaktöre beslenen asetilen oranı, % | Reaktör çıkışında kalan asetilen oranı, % | Dönüşen, % | Dönüşüm, % |
|--------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|------------|------------|
| 750          | Katalizörsüz                 | 4                                   | 2.60                                      | 1.4        | 29.03      |
| 750          | Katalizörsüz                 | 10                                  | 6.61                                      | 3.39       | 24.83      |
| 750          | Katalizörsüz                 | 17                                  | 10.76                                     | 6.24       | 30.00      |
| 750          | Katalizörsüz                 | 23                                  | 9.15                                      | 13.85      | 35.29      |
| 750          | 0,7 g demir içeren katalizör | 4                                   | 1.84                                      | 2.16       | 54.02      |
| 750          | 0.7 g demir içeren katalizör | 10                                  | 5.21                                      | 4.79       | 47.88      |
| 750          | 0.7 g demir içeren katalizör | 17                                  | 2.39                                      | 14.61      | 96.01      |
| 750          | 0.7 g demir içeren katalizör | 23                                  | 10.76                                     | 12.24      | 53.67      |
| 750          | 1.4 g demir içeren katalizör | 4                                   | 2.82                                      | 1.18       | 29.45      |
| 750          | 1.4 g demir içeren katalizör | 10                                  | 5.53                                      | 4.47       | 44.66      |
| 750          | 1.4 g demir içeren katalizör | 17                                  | 9.15                                      | 7.85       | 46         |
| 750          | 1.4 g demir içeren katalizör | 23                                  | 11.02                                     | 11.98      | 52.21      |

Ancak piroliz deneylerinde kalma süresinin KNT büyümesinin gerçekleştiği deneylere göre daha fazla olduğu unutulmamalıdır. Eğer kalma süreleri eşit alınırsa piroliz deneyinde dönüşen miktarın KNT büyümesinin gerçekleştiği deneylere göre daha az olduğu görülmektedir. Dönüşüm değerleri ise aynı kalma süreleri için hesaplandığından dönüşüm oranlarında genellikle eğilime farklı olan bir durum gözlemlenmemiştir.

Bir diğer önemli nokta ise katalizörlü deneyler arasında da asetilen parçalanmasının farklı şekilde gözlemlenmesidir. Piroliz sonuçları ile KNT büyümesi gözlemlenen deneyler arasındaki sonuçlar incelendiği zaman elde edilen sonuçlar arasındaki farkın nedeninin yüzey tepkimeleri olduğu düşünülmektedir. Bu durumda katalizörlü deneyler arasındaki asetilen dönüşüm oranı farkı da yüzey tepkimelerinin ne denli etkili olduğu ile açıklanabilir. Katalizör çözeltisinde daha az demir içeren deneylerde daha fazla asetilen parçalanması gözlemlenmiştir. Bu durumda ortamda daha az demir taneciği ile hazırlanan bir katalizör çözeltisi varken yüzey tepkimelerinin daha yoğun bir şekilde gerçekleştiği dolayısıyla daha fazla asetilen parçalanmasının gerçekleştiğini göstermektedir. Az miktarda demir içeren çözelti ile hazırlanan katalizörün kullanıldığı deneylerde yüzey tepkimelerinin daha yoğun gerçekleşmesi ise yüzeyde daha çok aktif konumun bulunması ile açıklanabilir. Eğer yüzeyde daha fazla aktif konum bulunursa yüzey tepkimesinin gerçekleşmesine olanak sağlayacak daha fazla bölge olacaktır. Bu aktif konumlara yüzey tepkimesi gerçekleştiren karbon atomları gelerek yüzeyde metal taneciği ile etkileşime girerek yüzey tepkimesini gerçekleştirecektir. Yüzeyde daha fazla aktif konum olabilmesi içinse hazırlanan katalizör çözeltisinin daha küçük çap dağılımına sahip olması gerektiği düşünülmektedir. Ancak bahsi geçen dönüşüm farkları oldukça küçük olduğu için bu sonucun diğer bileşenlerin derişim profilleri ile desteklenmesi gerekmektedir.

Asetilen derişim profilleri incelendiği zaman elde edilen bulgular özetlenecek olursa bütün deney şartlarında asetilen parçalanması gözlenmiştir. Beslemedeki karbon miktarı arttıkça bahsi geçen parçalanma daha şiddetli olmaktadır.

Deneyleerde katalizör kullanıldığı zaman da piroliz deneyleerine göre daha fazla miktarda parçalanma gözlenmektedir. Bu durum da katalizör varlığında yüzey tepkimeleri gerçekteştiğinin kanıtı olarak düşünölmektedir. Bu duruma ilave olarak demir içerikleri farklı olan katalizör çözeltilerinde de farklı parçalanma oranları gözlenmiştir, Bu da katalizör çözeltilisindeki metal miktarının da yüzeyde gerçekteşen olaylara etkisinin olduğunu göstermektedir.

### 5.3.3 Asetilen Parçalanması için gerçekteştirilen Kinetik Hesaplamalar

Gerçekteştirilen deneyleerden elde edilen sonuçlar ışığında asetilen parçalanmasının kinetik incelemesinin yapılmasının da faydalı olacağı düşünölmüştür.

Bu amaçla bazı varsayımlarla tepkime mertebesinin rahatlıkla hesaplanabildiği, “Fractional Life” adı verilen yöntem kullanılmıştır (Levenspiel 1999). Bu yöntem ile ilgili detaylı bilgi Ek 9’da verilmiştir.

Bahsi geçen yöntem esas itibarı ile kesikli sistemlerde kullanılabilmektedir. Kesikli sistemlerde temel parametre bilindiği üzere zamandır. Ancak yoğunluk değişiminin dolayısı ile, hacim değişiminin olmadığı sürekli sistemlerde de zaman yerine kalma süresi alınarak bu yöntem kullanılabilmektedir (Levenspiel 1999).

Gerçekteştirilen çalışmada ise gaz faz reaksiyonlar gerçekteştiği için reaktör boyunca hacim değişimi olması kaçınılmaz bir durumdur. Bu duruma rağmen sistemde hacim değişimi olmadığı varsayımı yapılarak bahsi geçen yöntem kullanılmış, katalizörlü ve katalizörsüz durumlar için tepkime mertebeleri hesaplanmıştır.

Hesaplamaların gerçekteştirilmesinde eşitlik 5.1’den faydalanılmıştır.

$$\tau_F = \frac{F^{1-\alpha} - 1}{k(\alpha - 1)} C_{A0}^{1-\alpha} \dots\dots\dots 5.1$$

Burada F tepkimede harcanmadan ortamda kalan reaktant derişiminin sisteme beslenen taze besleme derişimine oranını ifade etmektedir (  $F = \frac{C_A}{C_{A0}}$  ).  $C_{A0}$  taze besleme derişimini,  $\tau_F$  ise taze besleme derişiminden istenilen F değerine ulaşılması için gerekli olan tepkime kalma süresini ifade etmektedir.  $\alpha$  tepkime mertebesini, k ise tepkime hız sabitini ifade etmektedir.

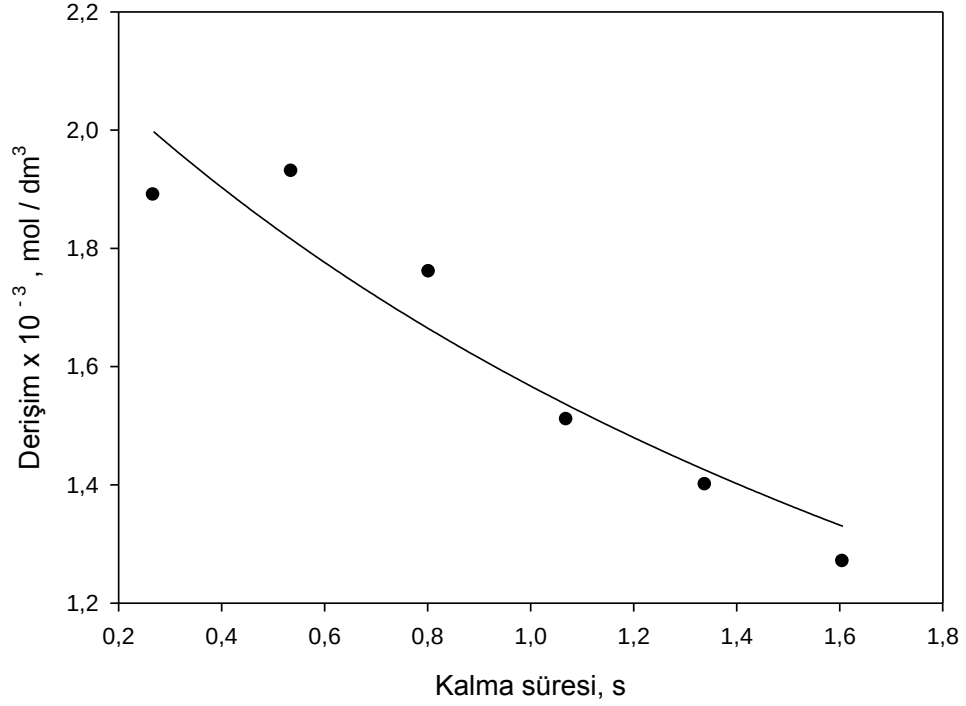
Eşitlik 5.1'in her iki tarafının da logaritması alınırsa eşitlik 5.2 elde edilir;

$$\log \tau_F = \log \frac{F^{1-\alpha} - 1}{k(\alpha - 1)} + (1 - \alpha) \log C_{A0} \dots\dots\dots 5.2$$

Burada  $\log C_{A0} - \log \tau_F$  grafiğe geçirilir ve grafikteki noktalardan doğrusal bir eğilim çizgisi geçirilirse, geçirilen doğrusal çizgiyi ifade eden denklemin eğimi  $(1 - \alpha)$  değerine eşit olacaktır ve buradan tepkime mertebesi kolaylıkla hesaplanabilmektedir.

Gerçekleştirilen hesaplamalarda F değeri 0.8 olarak seçilmiştir. Ancak bu değerin yapılan hesaplamaları değıştirmediğinden emin olmak için öncelikle % 17 asetilen beslemesi ve 750 °C sıcaklık şartlarında elde edilen asetilen piroliz verileri üzerinde farklı F değerlerinde hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla öncelikle kalma sürelerine karşı asetilen derişim değerleri grafiğe geçirilmiş ve bu grafikteki noktalardan uygun bir eğri geçirilmiştir. Bu amaçla oluşturulan grafik şekil 5.15'de verilmiştir.



Şekil 5.15 % 17 asetilen beslemesi ve 750 °C sıcaklık koşullarında  $\tau - C_A$  grafiği

Elde edilen grafikten belirli derişim değerleri seçilerek bu değerlerin öncelikle % 20'sinin harcanacağı yani % 80'inin harcanmadan kalacağı durumu ifade eden kalma süreleri bulunmuştur. Burada ifade edilen durum  $F = 0.8$  anlamına gelmektedir. Buna benzer şekilde  $F = 0.85$  ve  $0.9$  değerleri için de hesaplamalar yapılmıştır.  $F = 0.85$  için yapılan hesaplamalar örnek teşkil etmesi amacıyla çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6  $F = 0.85$  değeri için yapılan hesaplamalar

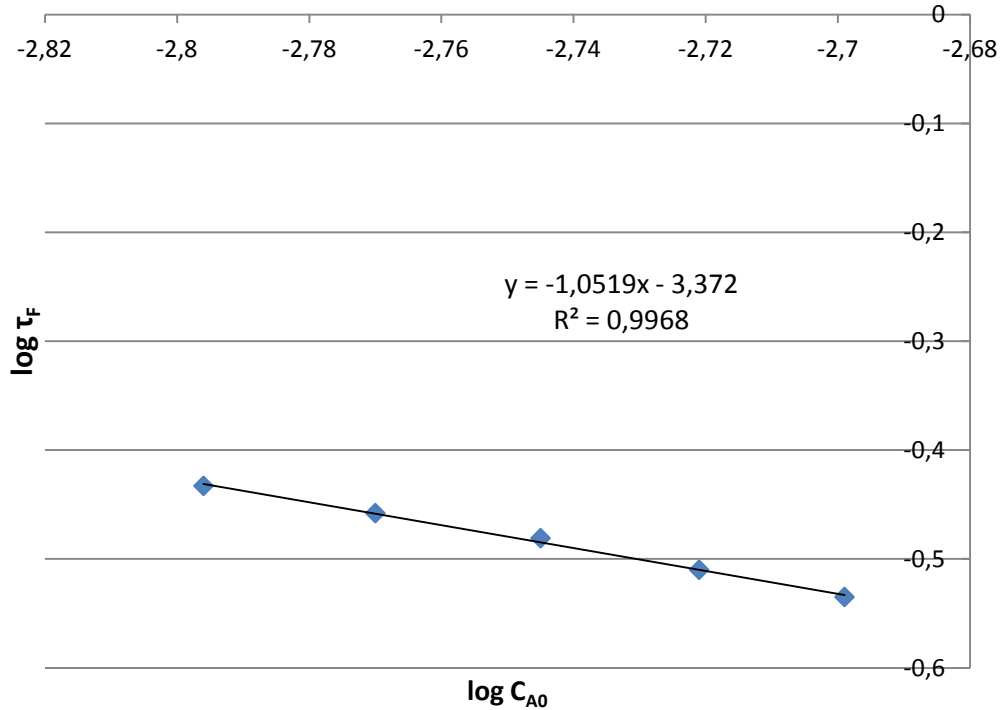
| $C_{A0}$ , mol/dm <sup>3</sup> | $\tau_0$ , s | $C_A$ , mol/dm <sup>3</sup> | $\tau$ , s | $\tau_F$ , s | $\log C_{A0}$ | $\log \tau_F$ |
|--------------------------------|--------------|-----------------------------|------------|--------------|---------------|---------------|
| $2.000 \times 10^{-3}$         | 0.267        | $1.700 \times 10^{-3}$      | 0.733      | 0.466        | - 2.699       | - 0.332       |
| $1.900 \times 10^{-3}$         | 0.404        | $1.615 \times 10^{-3}$      | 0.890      | 0.486        | - 2.721       | - 0.313       |
| $1.800 \times 10^{-3}$         | 0.559        | $1.530 \times 10^{-3}$      | 1.081      | 0.522        | - 2.745       | - 0.282       |
| $1.700 \times 10^{-3}$         | 0.733        | $1.445 \times 10^{-3}$      | 1.296      | 0.563        | - 2.770       | - 0.249       |
| $1.600 \times 10^{-3}$         | 0.928        | $1.360 \times 10^{-3}$      | 1.517      | 0.589        | - 2.796       | - 0.230       |

Çizelgedeki son iki sütun grafiğe geçirilir ve elde edilen noktalardan en uygun doğru geçirilirse  $y = - 1.0519x - 3.372$  denklemi elde edilir. Bahsi geçen grafik şekil 5.16’da verilmiştir. Burada  $- 1.0519$  değeri eğim değerine eşittir ve aynı zamanda  $(1 - \alpha)$  değerini ifade etmektedir. Bu durumda  $F = 0.85$  için tepkime mertebesi  $\alpha = 2.0519$  olarak bulunur.

Aynı hesaplamalar diğer  $F$  değerleri için de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Farklı  $F$  değerlerinde % 17 asetilen beslemesi ve  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta gerçekleştirilen asetilen pirolizi için hesaplanan mertebe değerleri

|                |        |        |        |
|----------------|--------|--------|--------|
| F              | 0.9    | 0.85   | 0.8    |
| A              | 2.1024 | 2.0519 | 2.0331 |
| R <sup>2</sup> | 0.9984 | 0.9968 | 0.9978 |



Şekil 5.16 % 17 asetilen beslemesi ve  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  için  $\log C_{A0} - \log \tau_F$  grafiği

Sonuçlardan da görülebileceği üzere seçilen değişik F değerlerinde hesaplanan mertebe değerleri arasında çok büyük farklılıklar bulunmamaktadır. Bu nedenle seçilen F değerinin yapılan hesaplamaları değiştirecek bir öneme sahip olmadığı sonucuna varılmış ve bundan sonraki hesaplamalara  $F = 0.8$  değeri ile devam edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çizelge 5.8’de topluca verilmiştir.

Çizelge 5.8 Gerçekleştirilen kinetik analiz sonucu elde edilen tepkime mertebeleri

| Sıcaklık, °C | Katalizör çözeltisinin demir içeriği | Asetilen Beslemesi, % | n      |
|--------------|--------------------------------------|-----------------------|--------|
| 750 °C       | Katalizörsüz, (Piroliz)              | % 4                   | 1.8388 |
| 750 °C       | Katalizörsüz, (Piroliz)              | % 10                  | 2.0137 |
| 750 °C       | Katalizörsüz, (Piroliz)              | % 17                  | 2.0331 |
| 750 °C       | Katalizörsüz, (Piroliz)              | % 23                  | 2.0800 |
| 750 °C       | 1.4 g Fe içeren çözelti              | % 4                   | 1.9970 |
| 750 °C       | 1.4 g Fe içeren çözelti              | % 10                  | 1.9710 |
| 750 °C       | 1.4 g Fe içeren çözelti              | % 17                  | 2.0100 |
| 750 °C       | 1.4 g Fe içeren çözelti              | % 23                  | 1.9897 |
| 750 °C       | 0.7 g Fe içeren çözelti              | % 4                   | 2.1003 |
| 750 °C       | 0.7 g Fe içeren çözelti              | % 10                  | 1.9891 |
| 750 °C       | 0.7 g Fe içeren çözelti              | % 17                  | 1.9157 |
| 750 °C       | 0.7 g Fe içeren çözelti              | % 23                  | 2.0261 |

Eğer hesaplanan reaksiyon mertebeleri incelenecek olursa % 4 asetilen beslemesi ile gerçekleştirilen deney dışında katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen piroliz deneylerinde tepkime mertebesi iki civarında bulunmuştur. Hesaplanan piroliz tepkime mertebesi ile literatürde verilen asetilen pirolizine ait tepkime mertebe verileri karşılaştırıldığı zaman hesaplanan verilerin literatürle örtüşmediği gözlemlenmektedir. Literatürde asetilen pirolizi sonucu tepkime mertebesinin üç civarında hesaplandığı çalışmalar mevcuttur (Deutschmann vd. 2006). Ancak bu çalışmalarda gerçekleştirilen hesaplamalara sistemdeki hacim değişimi etkisi de ilave edilmiştir. Dolayısıyla sistemde gerçekleştirilen hesaplamaların literatürde bulunan tepkime mertebesi değerlerinden farklı bulunmasının nedeni olarak hacim değişiminin ihmal edilmesi düşünülmektedir.

Hesaplamalar incelendiği zaman genellikle piroliz deneylerinde elde edilen tepkime mertebeleri, KNT oluşumunun gözlemlendiği deneylerde elde edilen tepkime mertebelerinden büyük olmaktadır. Ancak bu duruma aykırı olan sonuçlar da elde edilmiştir.

Ayrıca KNT oluşumunun gözlemlendiği katalizörlü deneyler incelendiği zaman da genellikle içeriğinde daha az metal olan çözelti ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen tepkime mertebelerinin daha fazla metal içeren çözelti ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen tepkime mertebelerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ancak bu duruma aykırılık oluşturan deney verileri de mevcuttur.

Dolayısıyla bütün hesaplamalar incelendiği zaman gerek KNT oluşumunun gözlemlendiği deneyler ile gözlemlenmediği deneyler arasında gerekse de KNT oluşumunun gerçekleştiği ancak katalizör çözeltisi içeriğindeki metal miktarı açısından farklılık gösteren deneylere ait bir genelleme yapılamayacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Genel olarak gerçekleştirilen kinetik hesaplamalara bakılacak olursa ortamda katalizör varlığının tepkime mertebesinde değişime yol açtığı gözlemlenmiştir. Ancak elde edilen değişimler çok büyük farklılıklar oluşturmamaktadır. Tepkime mertebesinin 2 olması ile 1.97 veya 2.02 olması arasında çok önemli bir fark olmadığı düşünülmektedir. Ayrıca gerçekleştirilen bütün hesaplamalarda  $R^2$  değerlerinin de yaklaşık olarak 0.99 mertebesinde olması da tepkime mertebesinin çok değişmediğini desteklemektedir. Dolayısıyla tepkime mertebesi deneylerde değişmekle beraber pratik olarak asetilen parçalanması sonucunda tepkime mertebesinin iki olarak kabul edilebileceği söylenebilir.

Bu yöntemle elde edilen sonuçlar ışığında bütün deneylerde asetilen parçalanma tepkimesinin mertebesi iki olarak kabul edildikten sonra integral yöntemle de hesaplamalar yapılarak sonuçların teyit edilmesi amaçlanmıştır.

İntegral yöntemde tepkime mertebesinin belirlenebilmesi için öncelikle mertebe varsayımı yapılır. Buna göre tepkimeye ait hız ifadesi ve reaktör için kütle korunum denklemi çıkarılır. Elde edilen denklemler ortak çözülür ve integre edilir. Son olarak integre edilen denklem doğrusal bir ilişki elde edilebilecek şekilde grafiğe geçirilir ve deneysel verilerin bir doğru verip vermediğine bakılır. Eğer doğrusal bir ilişki elde edilebilirse mertebe varsayımı doğru olarak kabul edilir ancak doğrusal bir ilişki elde edilemez ise sadece tepkimenin varsayılan mertebede olmadığı sonucuna ulaşılabilir (Levenspiel 1999). Daha sonra tekrar mertebe varsayımı yapılarak işlemlere devam edilmesi gerekmektedir ve bu oldukça zaman alıcı bir iş haline gelmektedir. Ayrıca bu yöntem sadece tepkime mertebesi sıfır, bir ve iki olduğu zaman faydalı sonuçlar verebilmektedir. Bu yönüyle de yöntem kullanım aralığı dar olan bir yöntem görünümü vermektedir.

Yapılan hesaplamalar da tepkime mertebesi bütün deneylerde iki olarak kabul edildiği için integral yöntemle bu varsayımın kontrol edilmesinde bir sakınca görülmemiştir.

İntegral yöntemde hesaplamaların yapılabilmesi için öncelikle reaktörde kütle dengliği kurulması gerekmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda reaktörün piston akış rejimine sahip olduğu varsayılmıştır. Bu durum da reaktörde ki kütle dengliği eşitlik 5.3'deki gibi olacaktır;

$$\frac{dF_A}{dV} = -r_A \dots\dots\dots 5.3$$

Burada  $F_A$  molar akış hızıdır ve mol/s birimi ile ifade edilmektedir. Molar akış hızı aynı zamanda eşitlik 5.4'deki şekli ile de ifade edilebilmektedir.

$$F_A = Q \times C_A \dots\dots\dots 5.4$$

Bu eşitlikte  $Q$  hacimsel debiyi ifade etmektedir ve  $\text{dm}^3/\text{s}$  birimine sahiptir.  $C_A$  ise derişim terimidir ve  $\text{mol}/\text{dm}^3$  ile ifade edilmektedir.

Eşitlik 5.4'teki molar akış hızı terimi yerine eşitlik 5.5'deki ifade yazılırsa;

$$\frac{d(Q C_A)}{dV} = r_A \dots\dots\dots 5.5$$

Denklem düzenlenirse;

$$\frac{d(C_A)}{d(V/Q)} = \frac{d(C_A)}{d\tau} = r_A \dots\dots\dots 5.6$$

Tepkime mertebesi yapılan hesaplamalar sonucu iki olarak belirlendiği için hız ifadesinde bu değer yerine yazılırsa;

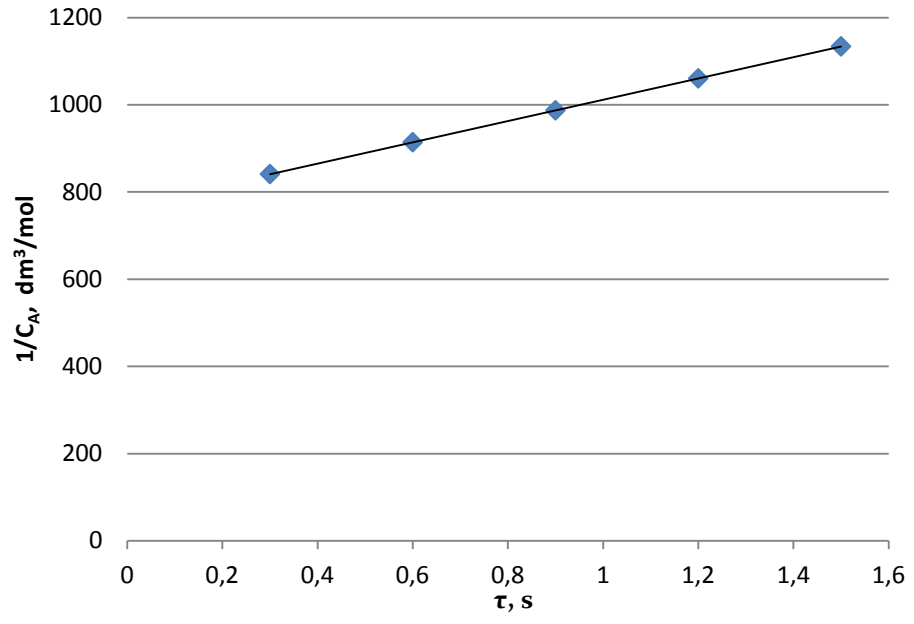
$$-\frac{d(C_A)}{d\tau} = k C_A^2 \dots\dots\dots 5.7$$

Eşitlik 5.7'deki integral çözülürse;

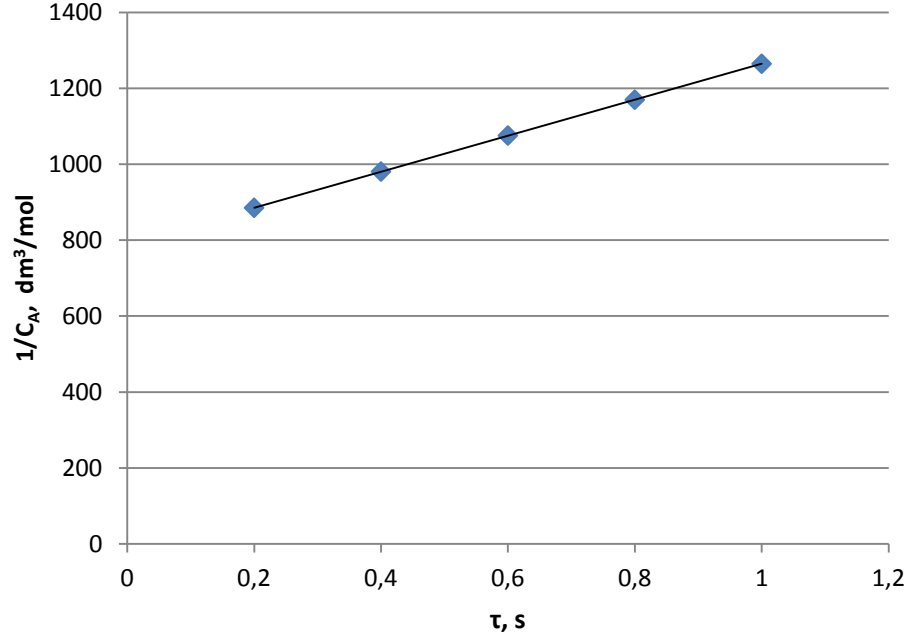
$$\frac{\int_{C_{A0}}^{C_A} C_A^{-2} dC_A}{\int_0^\tau \tau} = k \Rightarrow \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k\tau \dots\dots\dots 5.8$$

İntegral yöntemde  $1/C_A$ 'ya karşı  $\tau$  değerleri grafiğe geçirilir, sıfırdan geçmeyen yani kayması olan ve doğrusal bir doğru elde edilirse tepkimenin ikinci mertebe olduğu sonucuna varılmaktadır. Aksi taktirde tepkime mertebesinin iki olmadığı söylenebilir ancak tepkime mertebesi ile ilgili başka bir yorum yapılamaz.

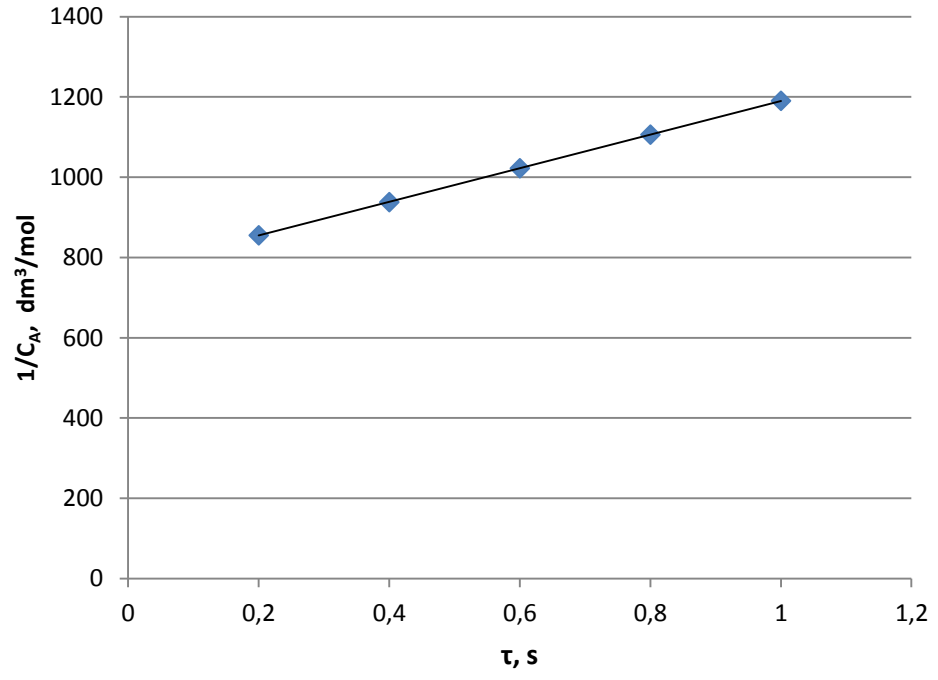
Bu noktadan sonra % 10 asetilen beslemesi ile yapılan deneylere ait veriler yardımı ile integral yöntem çalışmaları yapılmış ve şekil 5.17 – 5.19'da elde edilen sonuçlar verilmiştir. Sonuçlardan da görülebileceği üzere her üç şekilde de doğrusal ilişki elde edilmiş ve tepkime mertebesinin iki olduğu kabulünün doğru olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.17 % 10 asetilen beslemesi ile gerçekleştirilen P deneyi için uygulanan integral yöntem sonucu elde edilen grafik



Şekil 5.18 % 10 asetilen beslemesi ile gerçekleştirilen K deneyi için uygulanan integral yöntem sonucu elde edilen grafik



Şekil 5.19 % 10 asetilen beslemesi ile gerçekleştirilen Q deneyi için uygulanan integral yöntem sonucu elde edilen grafik

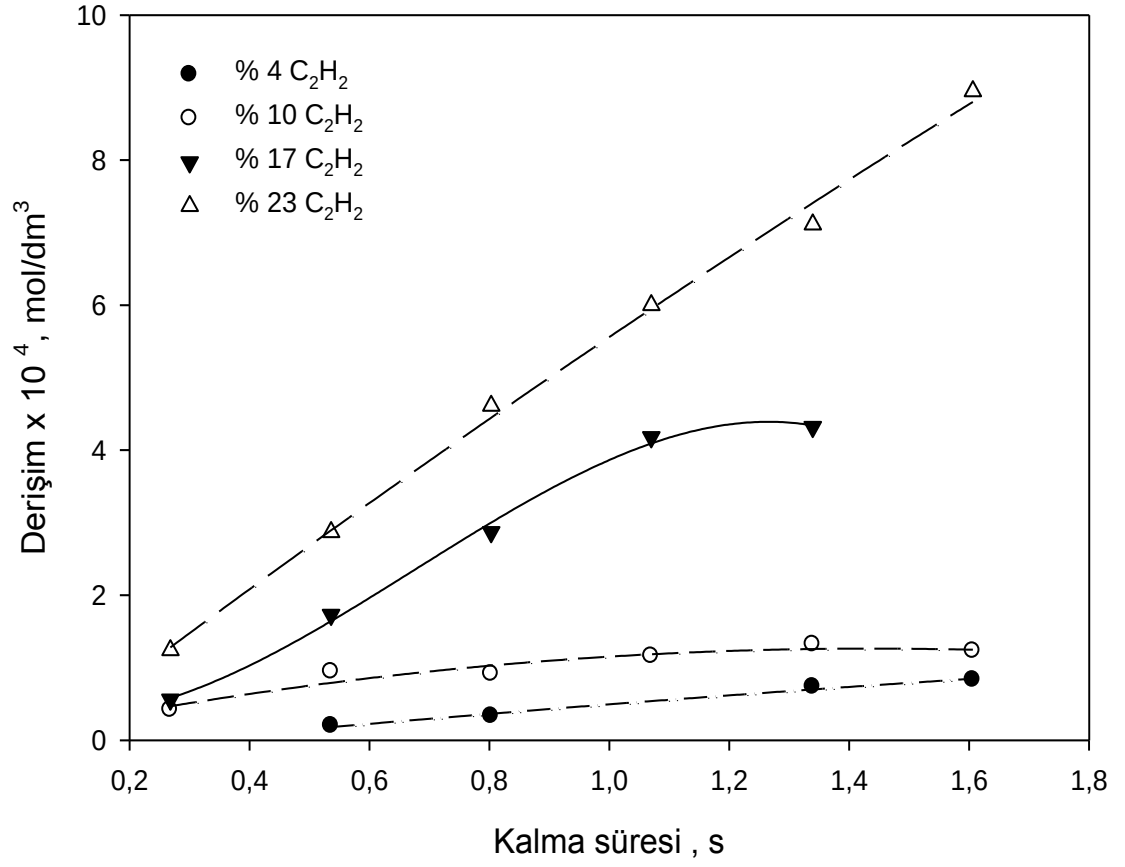
#### 5.3.4 Büyük moleküllerin derişim profillerinin belirlenmesi çalışması

Bu çalışmada büyük molekül olarak adlandırılan ve derişim profilleri çıkarılan moleküller benzen, toluen, stiren ve indindir. Bahsi geçen moleküllerin hepsi poliaromatik hidrokarbon (PAH) olarak adlandırılmaktadır.

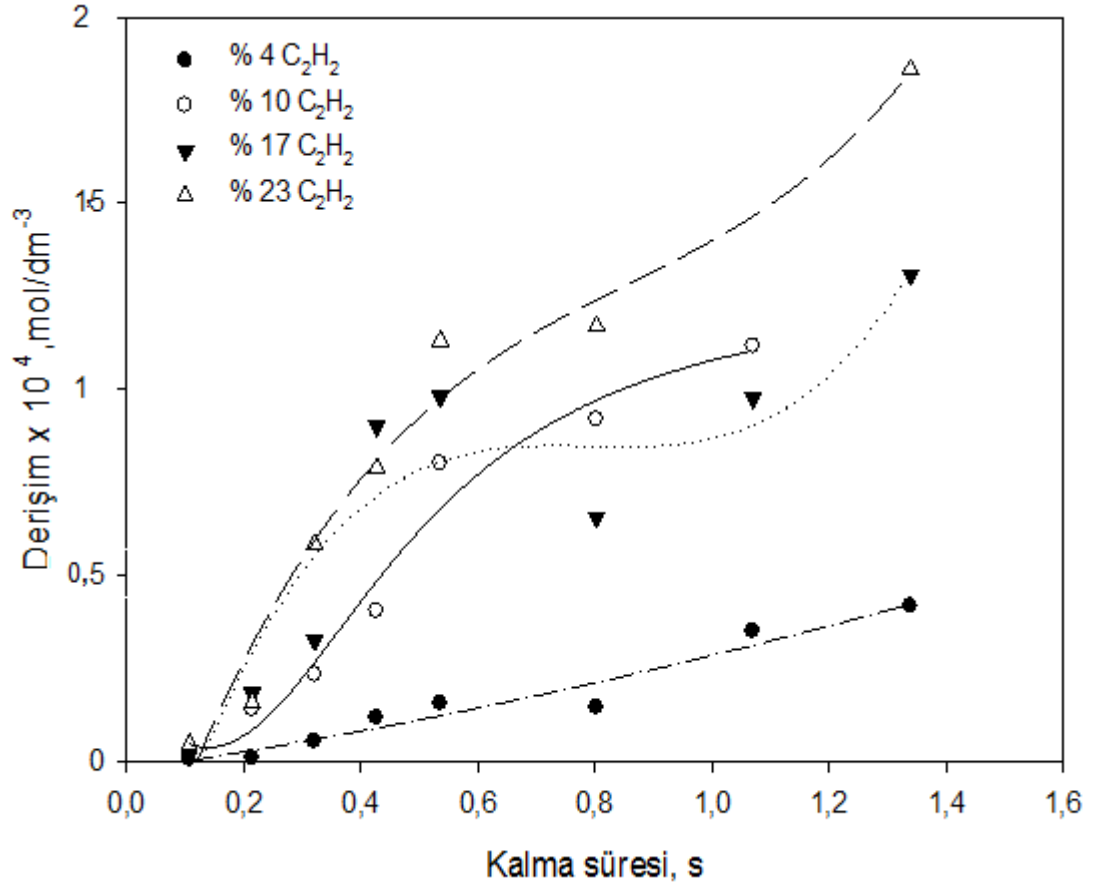
Deneyisel çalışma sonucunda elde edilen verilerle derişim profili belirlemeye yönelik hesaplamalara bu moleküller içinde en küçük olan benzen molekülü ile başlanmıştır. Şekil 5.20 – 5.22’de ortamda farklı katalizör çözeltileri olduğu durumda benzen derişiminin reaktörde kalma süresi ile değışimi verilmiştir.

KNT büyümesinin gözlenmediğı P deneyleri incelendiğı zaman tüm asetilen besleme oranlarında kalma süresi arttıkça benzen derişiminde artış gözlenmektedir. Özellikle yüksek asetilen besleme oranlarında benzen oluşum miktarında ciddi bir artış gözlenmektedir. % 23 asetilen beslemesinde 1.6 s kalma süresinde benzen derişimi aynı şartlarda % 4 asetilen beslemesi yapıldığı durumda ortamda bulunan benzen derişiminin yaklaşık 10 katı kadardır.

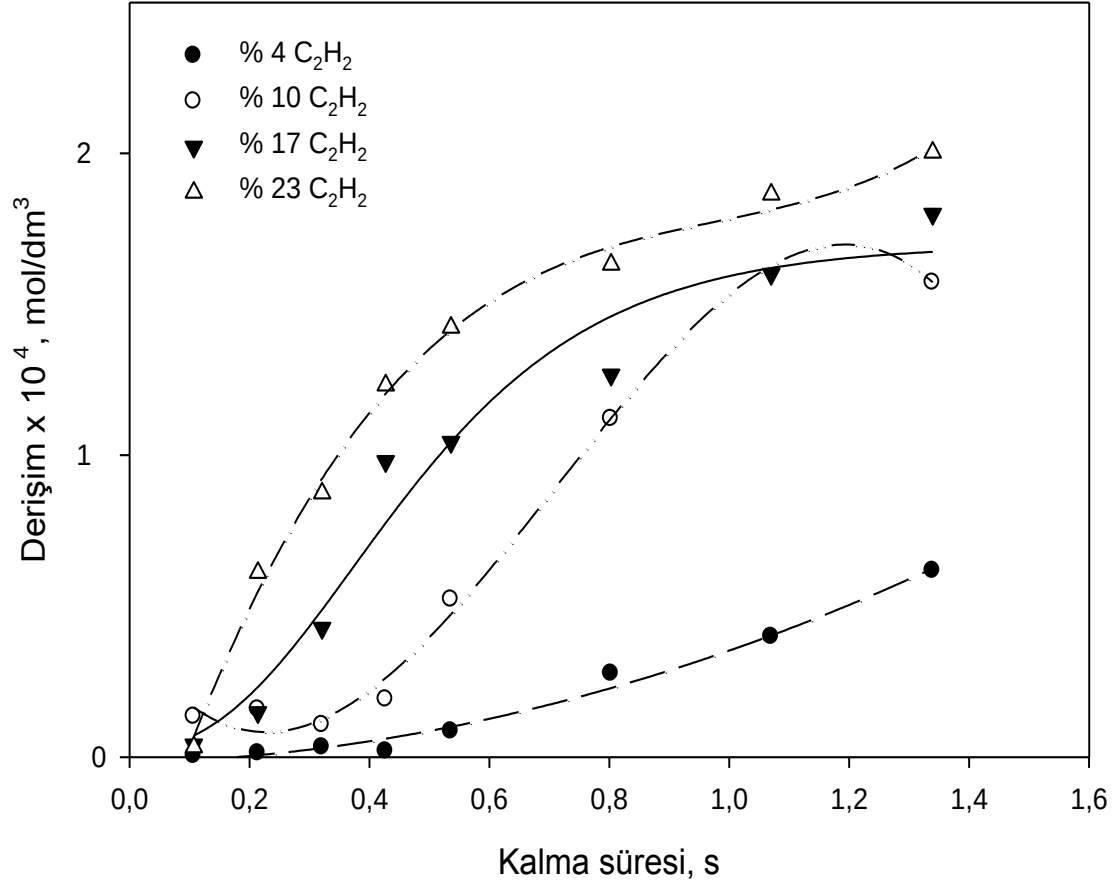
Ancak P deneyine ait grafik incelendiğı zaman kalma süresi 1.0 s değerinden daha büyük duruma geldiğı zaman benzen derişimde artış gözlenmeye devam etmekle beraber artış hızında bir düşüş gözlenmektedir. Bu durumun nedeni olarak ise daha büyük PAH’ların benzen üzerinden büyümesi ve bu nedenle oluşan benzenin bir kısmının PAH oluşumunda harcanıyor olması gösterilebilir. Ancak bu durumun kanıtlanabilmesi için diğer PAH’lara ait derişim profillerinin de incelenmesi gerekmektedir.



Şekil 5.20 Katalizörsüz deneylerde (P deneyleri) benzen derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.21 0.7 g demir içeren katalizör çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde (K deneyleri) benzen derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.22 1.4 g demir içeren katalizör çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde (Q deneyleri) benzen derişiminin kalma süresi ile değişimi

KNT büyümesinin gerçekleştiği deneylere bakıldığı zaman da kalma süresi yaklaşık 0.6 s değerine gelene kadar benzen derişiminde ciddi bir artış eğilimi gözlenmektedir. Ancak bu noktadan sonra özellikle kalma süresi 1.2 s değerine gelene kadar benzen derişiminin artış hızında bir azalma gözlenmiştir. Bu durum benzenin oluşmadığı anlamına gelmemektedir. Sadece bu bölgede kalma süresi arttıkça daha az miktarda benzen oluşmaktadır. Benzen derişiminin artış hızında gözlemlenen bu azalma özellikle % 17 ve % 23 asetilen beslemesinin olduğu deneylerde daha çok kendini göstermektedir. K deney seti içerisinde % 23 asetilen beslemesi ile gerçekleştirilen deneyin sonuçlarına örnek olarak bakılacak olursa ilk 0.6 s kalma süresine kadar ortamdaki benzen derişimi sıfır değerinden  $1.1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> değerine kadar çıkmıştır. Ancak bu noktadan 1.2 s kalma süresine kadar ortamdaki benzen derişimi sadece  $1.5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> civarına kadar yükselebilmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre düşük asetilen beslemelerinde daha düşük derişimde benzen oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak yüksek asetilen besleme oranlarında benzen oluşum hızında daha yüksek bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Gözlemlenen bu azalışın gaz faz tepkimelerin benzenden daha büyük moleküllü PAH'ların oluşumuna doğru gitmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ortamda daha fazla asetilen bulunması durumunda tepkime ortamında daha fazla miktarda karbon bulunacağından dolayı PAH oluşumunun tetiklendiği düşünülmektedir.

Katalizör açısından incelendiği zaman ise benzen derişim profillerinden oldukça önemli bilgiler elde edilmektedir. Asetilen besleme oranından bağımsız olarak piroliz deneylerine nazaran katalizörlü deneylerde benzen derişiminin oldukça düşük kaldığı gözlemlenmiştir. Düşük besleme oranlarında piroliz ile katalizörlü deneyler arasındaki benzen derişim farkı 1-2 kat arasındadır ancak asetilen beslemesi arttıkça bu fark çok daha belirgin bir hal almaktadır. % 23 asetilen beslemesinde katalizörlü ve katalizörsüz deneyler arasındaki benzen derişim farkı 4 kattan fazla olmaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda gaz fazda en çok oluşan ürünün benzen olduğu bilgisini de bu noktada açıklamanın faydası vardır. Gaz fazda en dominant olan bileşendeki bu ciddi azalışın sadece gaz faz tepkimelerle açıklanmasının pek olanaklı olmadığı

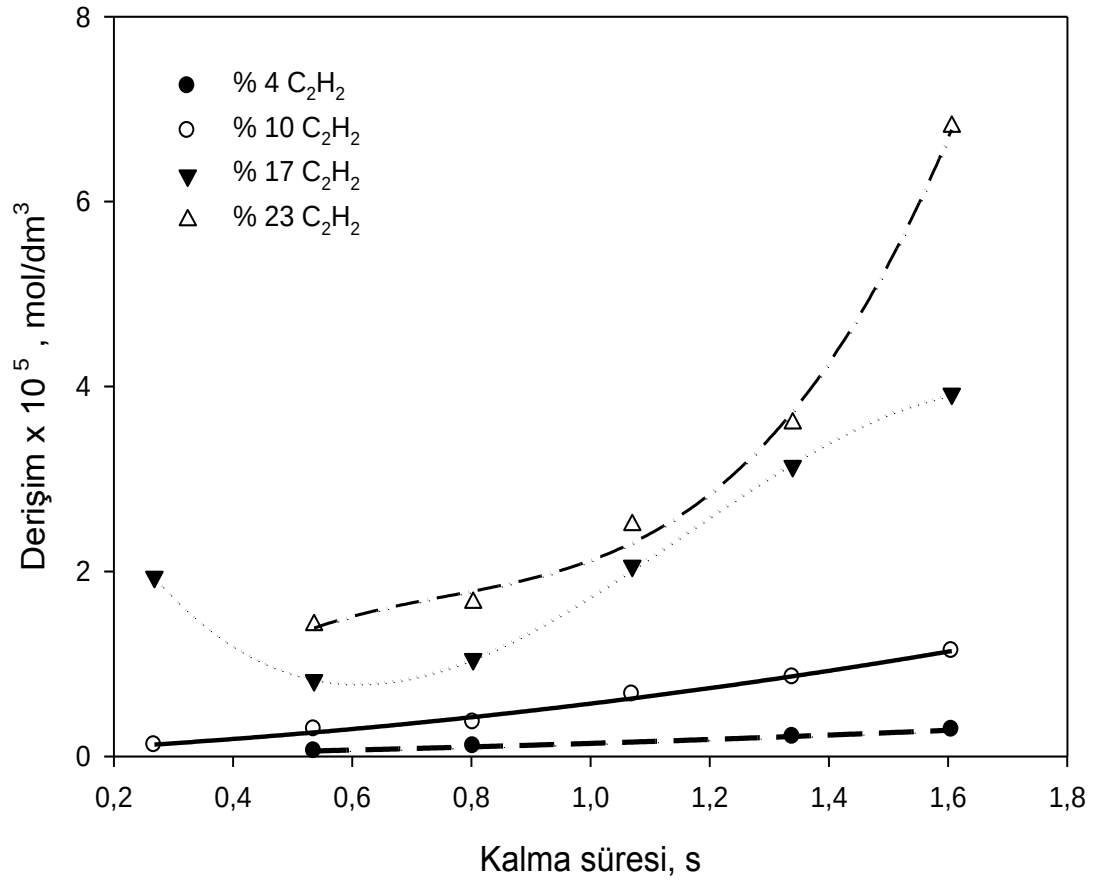
düşünülmektedir. Bu nedenden dolayı benzenin KNT büyümesinde son derece önemli bir bileşen olduğu düşünülmektedir. Literatürde bulunan mevcut çalışmalarda (Bai vd. 2010) benzenin doğrudan KNT büyümesine katıldığı tezini ortaya atan çalışmalar mevcut bulunmaktadır. Bu bulgu da bu durumu destekler niteliktedir. Ancak benzendeki azalışın KNT büyümesinden kaynakladığı savını öne sürebilmek için diğer moleküllerin derişim profillerinin de incelenmesi gerekmektedir.

KNT büyümesi gerçekleşen deneylerde benzen derişimi açısından kendi arasında farklılık göstermektedir. 1.4 g demir içeren Q deneylerinde 0.7 g demir içeren K deneylerinden daha yüksek derişimde benzen oluşmaktadır. Bu durumda katalizör çözeltisinin içerdiği metal miktarının yüzey tepkimelerini etkilediği düşüncesini kuvvetlendiren bir bulgudur. K deneylerinde yüzey tepkimelerinin daha aktif olduğu ve benzen derişimindeki azalmanın yüzey tepkimelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

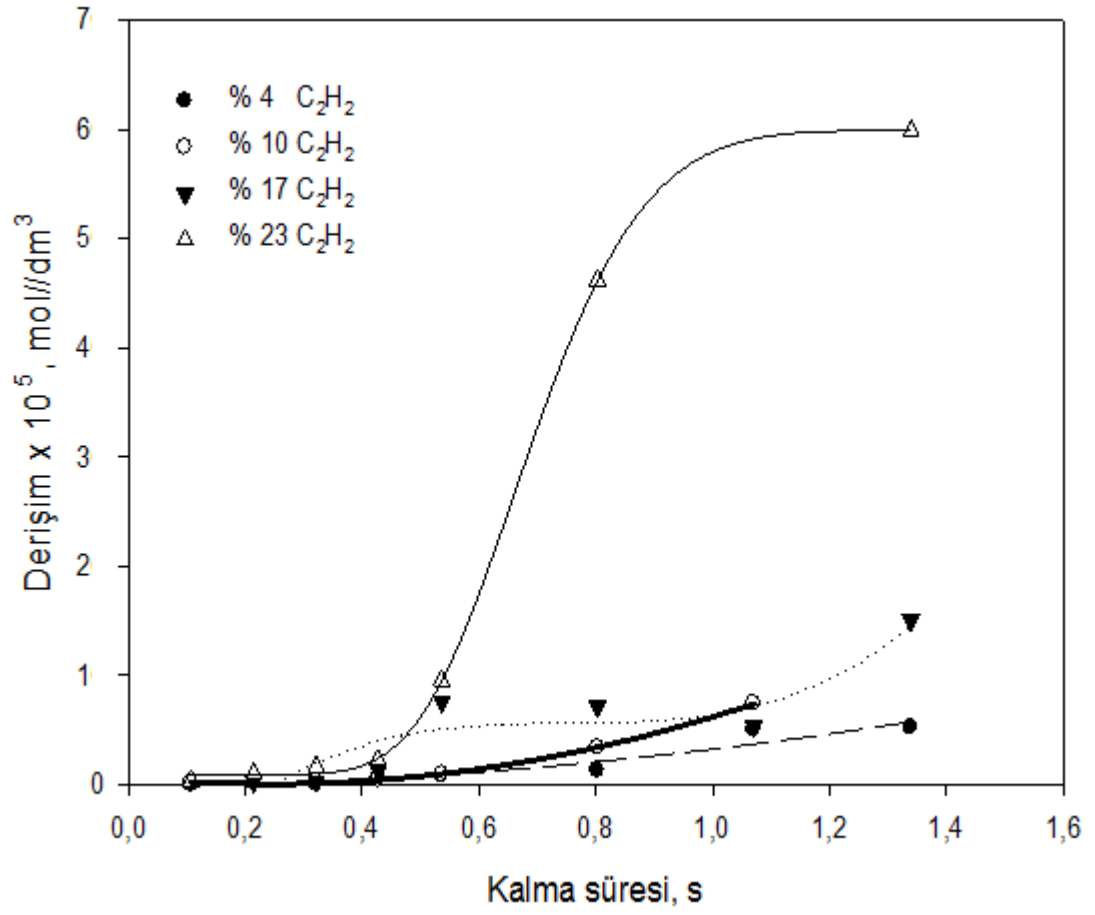
Benzenden sonra toluen molekülünün derişim profili hesaplamalarına geçilmiştir. Şekil 5.23 – 5.25’te ortamda farklı katalizör çözeltileri olduğu durumda toluen derişiminin reaktörde kalma süresi ile değişimi verilmiştir.

Şekillerden görülebileceği üzere her asetilen besleme oranında kalma süresi arttıkça ortamda ki toluen derişiminde artış gözlenmiştir. Kalma süresi arttıkça ortamda ki benzen derişimde artış gözlemlenmiş olduğu göz önüne alınırsa benzenden sonra oluşması en muhtemel ikinci PAH olan toluen miktarında da artış gözlenmesi beklenen bir durumdur. Katalizörlü deneylerde de bu davranış gözlemlenmiştir. Q deneylerinde özellikle kalma süresi 0.6 s değerini geçtikten sonra toluen derişiminde hızlı bir artış gözlemlenmiştir. Toluen derişiminde artış eğilimi olan kalma sürelerinde benzen derişiminin artış hızında azalma gözlenmektedir. Bu durumda oluşan benzenin bir kısmının toluen oluşumuna harcandığının, bu nedenle benzen oluşum hızının azaldığının bir göstergesi olarak düşünülmektedir.

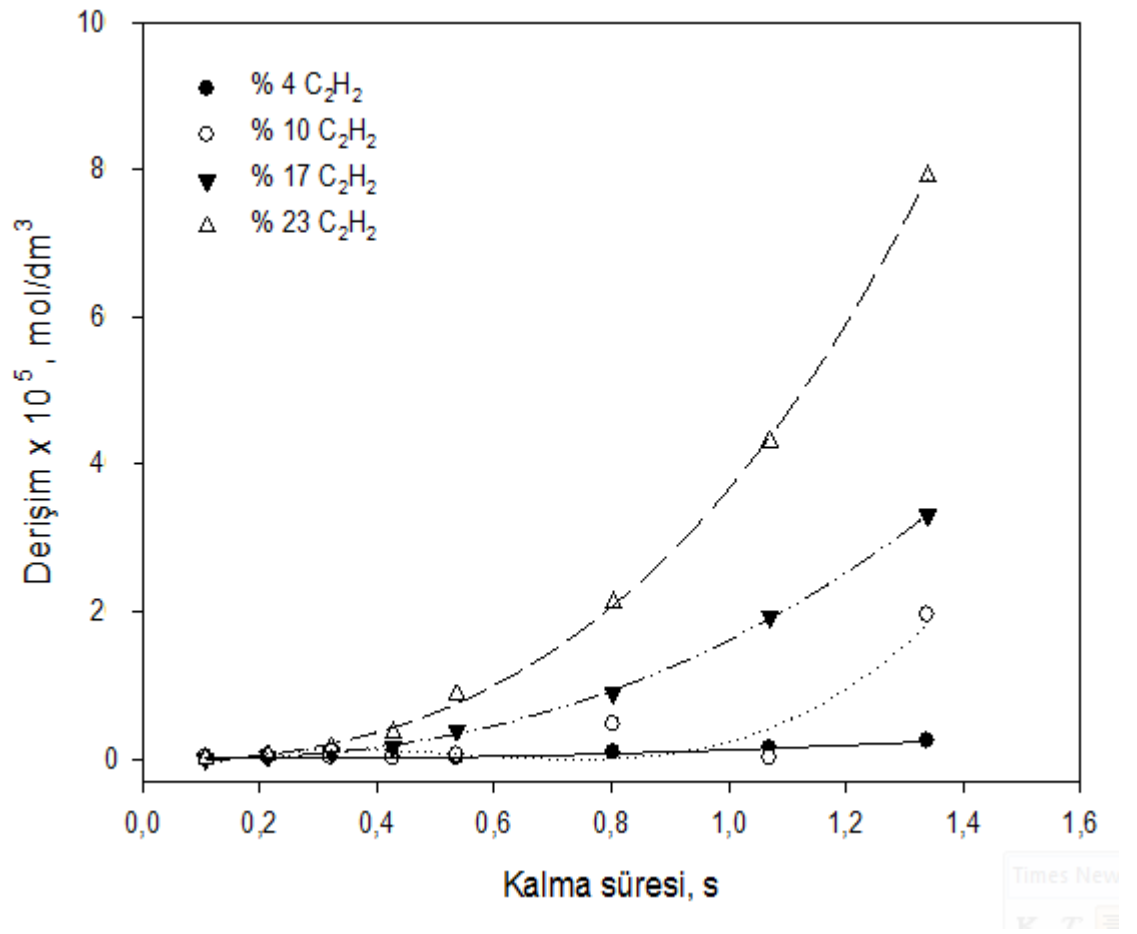
K deneylerine bakıldığı zamanda benzer bir manzara ile karşılaşılmaktadır. Toluen derişimi kalma süresi arttıkça artış eğilimi göstermektedir.



Şekil 5.23 P deneylerinde toluen derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.24 K deneylerinde tolüen derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.25 Q deneylerinde tolüen derişiminin kalma süresi ile değişimi

P, K ve Q deneyleri incelenecek olursa ortamda katalizör valığında oluşan toluen miktarı ile katalizörsüz ortamda oluşan toluen miktarı arasında fark olduğu görülecektir. Kalma süresi özellikle 0.6 s değerini geçtikten sonra özellikle yüksek asetilen beslemelerinin gerçekleştirildiği katalizörlü deneylerde oluşan tolueenin derişimi katalizörsüz deneylere göre daha yüksek bulunmaktadır. Bu duruma örnek olarak % 23 asetilen beslemesi ve 1.4 s kalma süresinde sırasıyla K ve Q deneylerinde  $5.9$  ve  $7.9 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> olan tolueen derişiminin aynı şartlarda ki P deneyinde  $4 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> değerine sahip olması gösterilebilir.

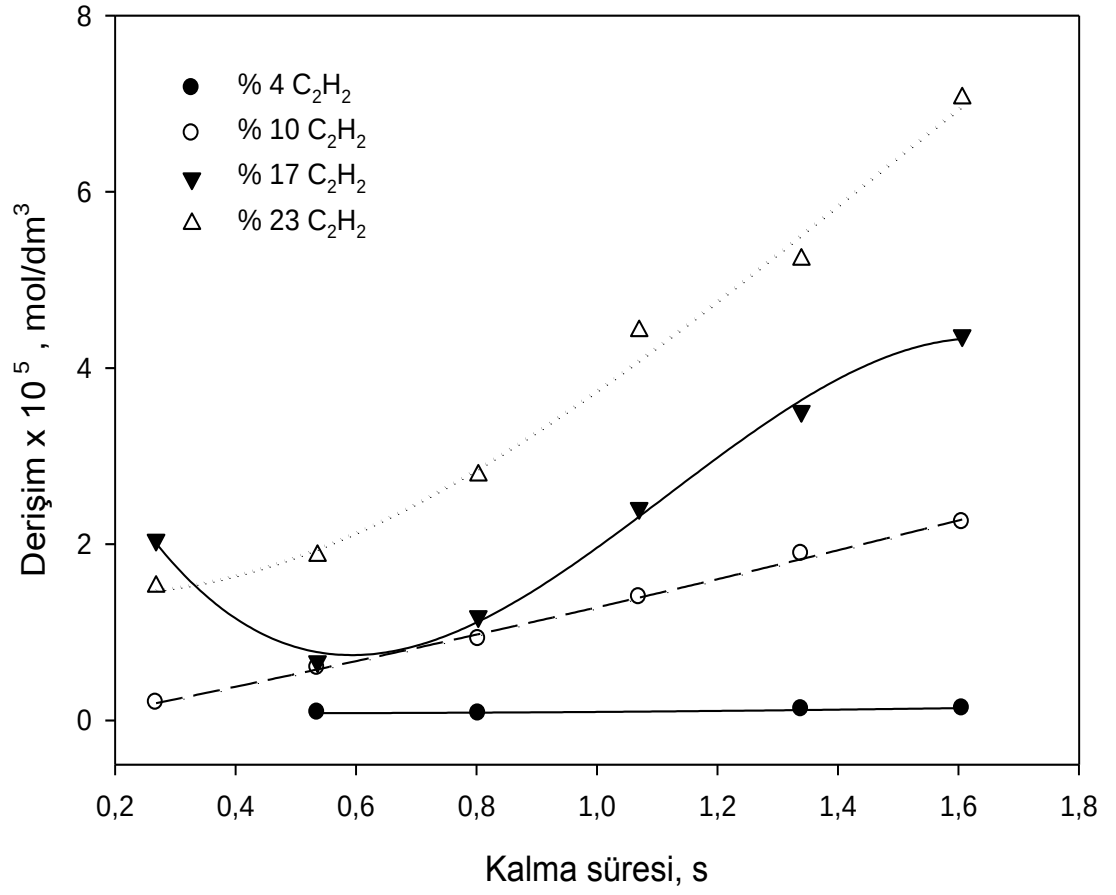
Toluen molekülünün analizleri sonucu elde edilen bu bilgiler tolueen ile benzen molekülleri arasındaki ilişki hakkında ipucu vermektedir. Özellikle yüksek asetilen beslemeleri ile gerçekleştirilen Q deneylerinde benzen oluşum hızı azalırken tolueen derişiminin hızlı bir şekilde arttığı gözlemlenmektedir. Bu durumda benzenden tolueen oluştuğu görüşünü destekleyici bir olgudur. Benzer durum P deneylerinde de gözlemlenmektedir.

Bütün sonuçlar incelendiği zaman benzen ile tolueen arasındaki ilişki olduğu düşünülmektedir. Elde edilen veriler ışığında gaz fazda benzenden tolueen oluşumunun gerçekleştiği söylenebilir. Zaten bu ilişki literatür araştırmaları sonucu beklenen bir durumdur.

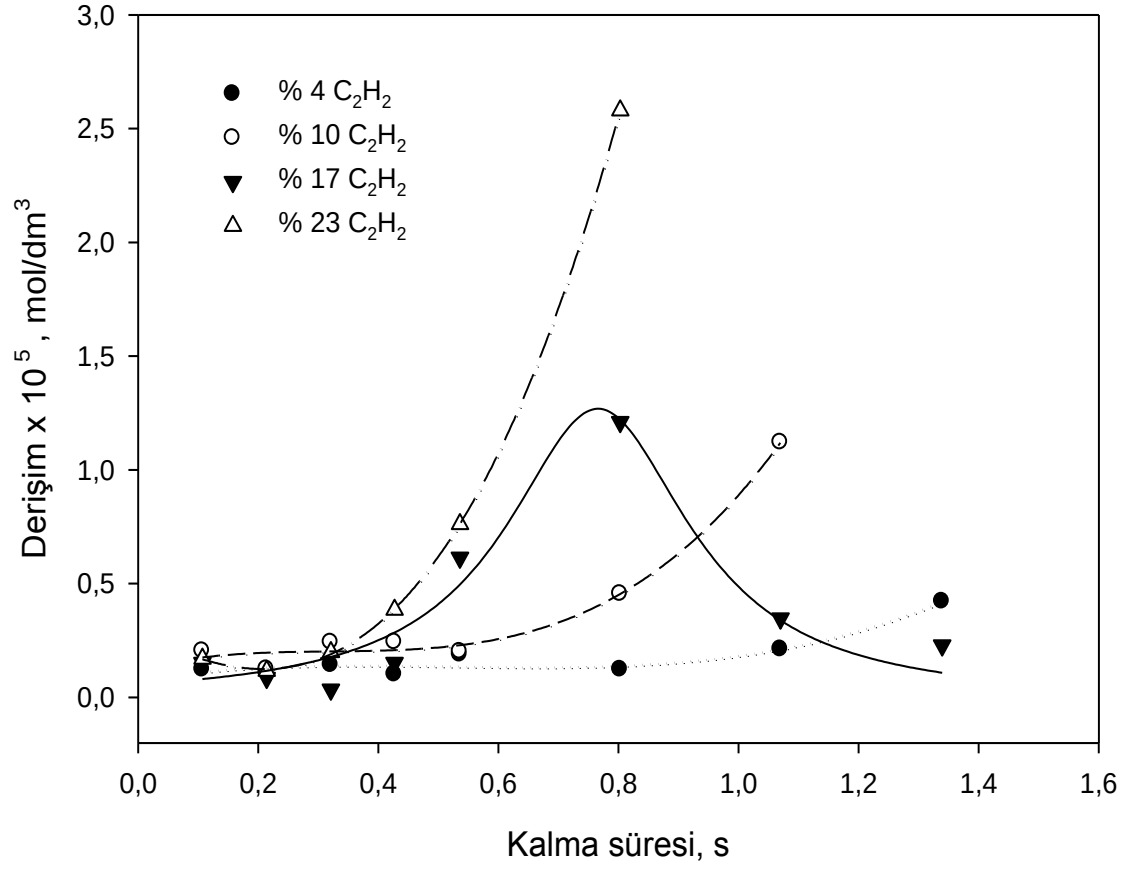
Burada önemli olan bir nokta ise oluşan tolueen derişimidir. Gerçekleştirilen bütün deneylerde benzene göre oldukça düşük miktarda tolueen oluştuğu gözlemlenmiştir. Benzenin piroliz ile katalizör deneyleri arasında gözlenen derişim farkı düşünülecek olursa elde edilen tolueen mol sayısı değerlerinin bu farkı kapatmanın çok uzağında olduğu görülecektir. Bu durum da benzenin azalışının gaz faz tepkime mekanizmasından bağımsız olduğu görüşünü kuvvetlendiren bir olgudur.

Toluenden sonra stiren yerine indin molekülünün derişim profilinin çıkarılması çalışması yapılmıştır. Çünkü tolueen üzerinden oluşabilecek en muhtemel ürün indindir.

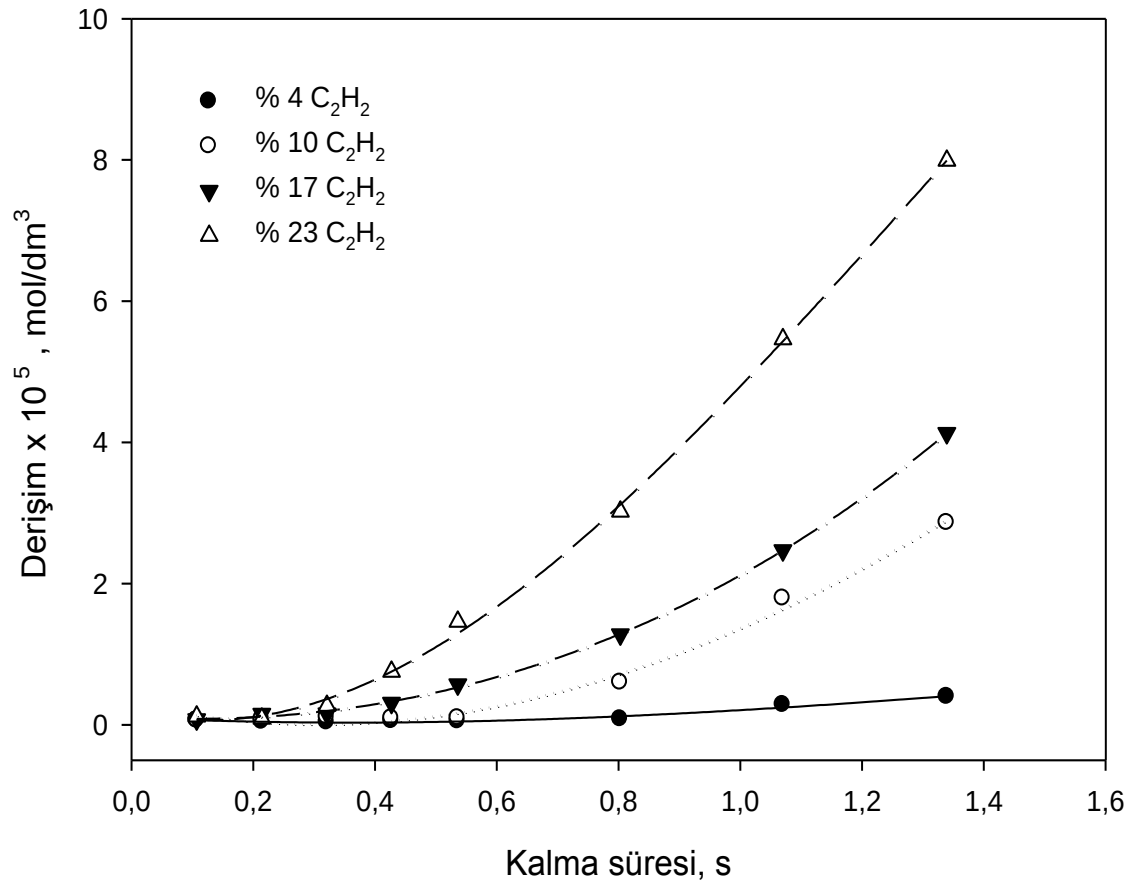
Şekil 5.26 – 5.28’de ortamda farklı katalizör çözeltileri olduğu durumda indin derişiminin reaktörde kalma süresi ile değişimi verilmiştir.



Şekil 5.26 P deneylerinde indin derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.27 K deneylerinde indin derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.28 Q deneylerinde indin derişiminin kalma süresi ile değişimi

Derişim profilleri incelendiği zaman neredeyse bütün deneylerde asetilenin reaktörde kalma süresi arttıkça indin derişiminde artış gözlemlenmektedir. Bu durumu sadece K deneylerinden % 17 asetilen beslemesi ile gerçekleştirilen deney uyum göstermemektedir. Elde edilen bulgular beslemedeki asetilen derişimi arttıkça indin oluşumunun tetiklendiğini göstermektedir.

Özellikle piroliz deneylerinde oluşan toluen derişimi ile indin derişimi sayısal değer olarak birbirine yakın gözlenmiştir. Bu durum özellikle yüksek asetilen içerikli beslemelere daha belirgin olmaktadır. Q deneylerine bakıldığı zaman indin derişim profili ile toluen derişim profilinde önemli benzerlikler göze çarpmaktadır. Bu bulgular toluen ile indin arasında bir ilişki olabileceğini göstermektedir. Buna benzer bir yaklaşım K deneylerinin geneli için yapılamamaktadır. Ancak % 17 asetilen içeren beslemede toluen derişimin profili ile indin derişim profili arasında ilişki kurulabileceği düşünülmüştür. Bahsi geçen deneyde indin derişimi 0.6 s değerinden sonra ciddi bir artış göstermektedir. Aynı kalma süresi aralığında toluen derişiminin artış hızı ise azalma eğilimine girmiştir hatta 0.9 s değerinden itibaren ortamdaki toluen derişimi değişmemektedir. Bunun nedeninin de toluenden indin oluşması olabileceği düşünülmektedir. 0.6 s değerinden sonra toluenden oluşan indin miktarı ile ortamda oluşan toluen miktarının birbirini dengelediği ve bu nedenle toluen derişiminin bir noktadan sonra değişmediği düşünülmüştür. Ancak K deneylerinde toluen ile indin arasında açık bir ilişki gözlemlenememiştir.

Indin profiline katalizör etkisi incelendiği zaman beslemedeki asetilen oranı % 4 olduğu zaman K ve Q deneylerinde P deneyine göre indin derişiminin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ancak beslemedeki asetilen derişimi arttırıldıkça bu durumdan uzaklaşmaya başlanmıştır. % 10 ve % 17 asetilen içeren beslemelerle gerçekleştirilen Q deneylerinde P deneylerine göre daha yüksek miktarda indin derişimini elde edilmiştir. % 23 asetilen içeren besleme ile gerçekleştirilen deneylerle ise hem K hem de Q deneylerinde indin derişimi P deneylerine göre daha yüksek bulunmuştur. Bu durum yüzey tepkimelerinin indin oluşumunu etkilediğini ancak beslemedeki asetilen derişimi arttıkça ortamda daha fazla karbon atomu bulunacağı için gaz faz tepkimelerin

yüzey tepkimelerinin etkilerini göstermeyecek kadar etkin hale geldiğini göstermektedir.

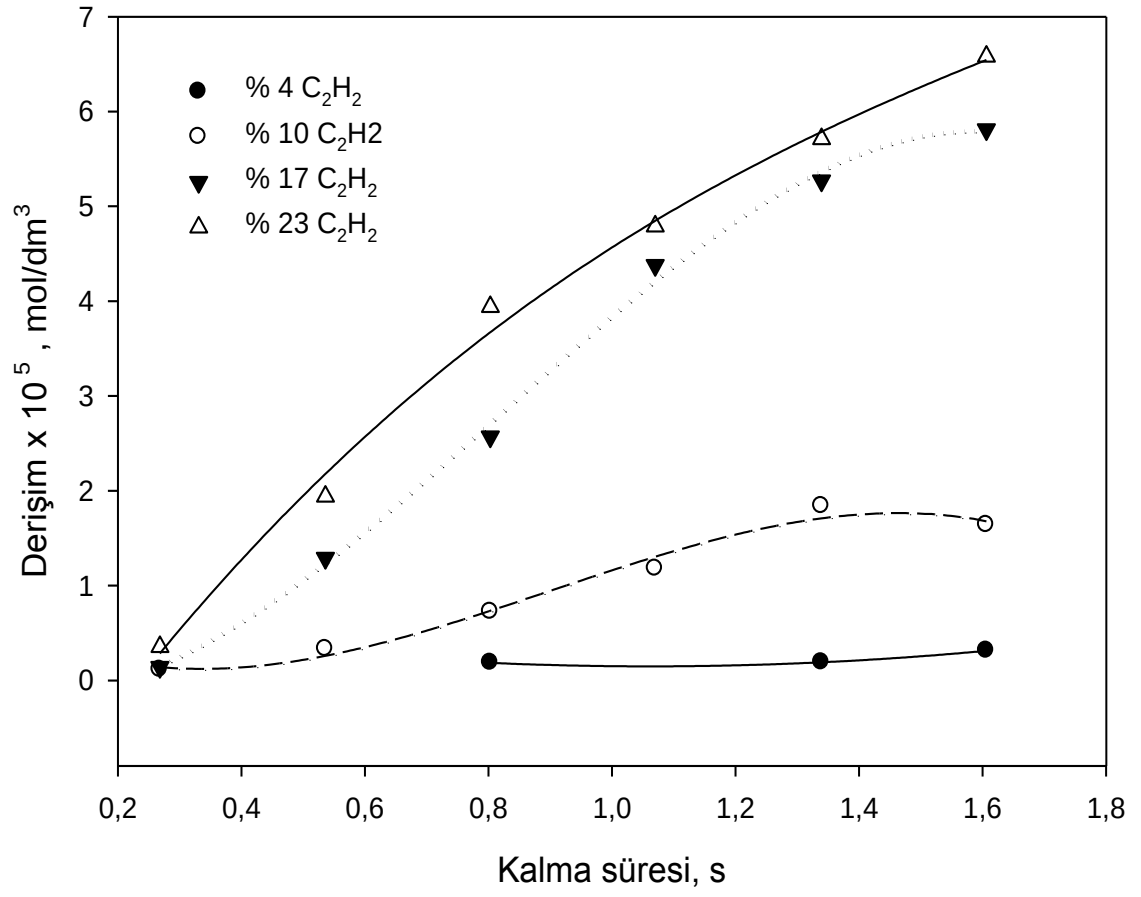
En son derişim profili incelenen molekül stirendir. Stirenin sona bırakılmasının sebebi oluşum mekanizmasının iki şekilde gerçekleşebilme ihtimalidir. Bunlardan biricisinde vinilasetilen üzerinden doğrudan stiren oluşumu, ikincisinde ise benzen üzerinden stiren oluşumu gözlemlenebilmesi üzerinde durulmaktadır. Şekil 5.29 – 5.31’de ortamda farklı katalizör çözeltileri olduğu durumda stiren derişiminin reaktörde kalma süresi ile değişimi verilmiştir.

Piroliz verileri incelendiği zaman asetilen besleme oranından bağımsız olarak stiren derişiminde artış gözlemlenmektedir. Ancak bu artış yüksek asetilen içerikli beslemelerde çok daha belirgindir. Benzer şekilde K ve Q deneylerinde de stiren derişimi artış göstermektedir. Bahsi geçen artış özellikle asetilenin kalma süresi 0.6 s değerini geçince oldukça belirgin hale gelmektedir.

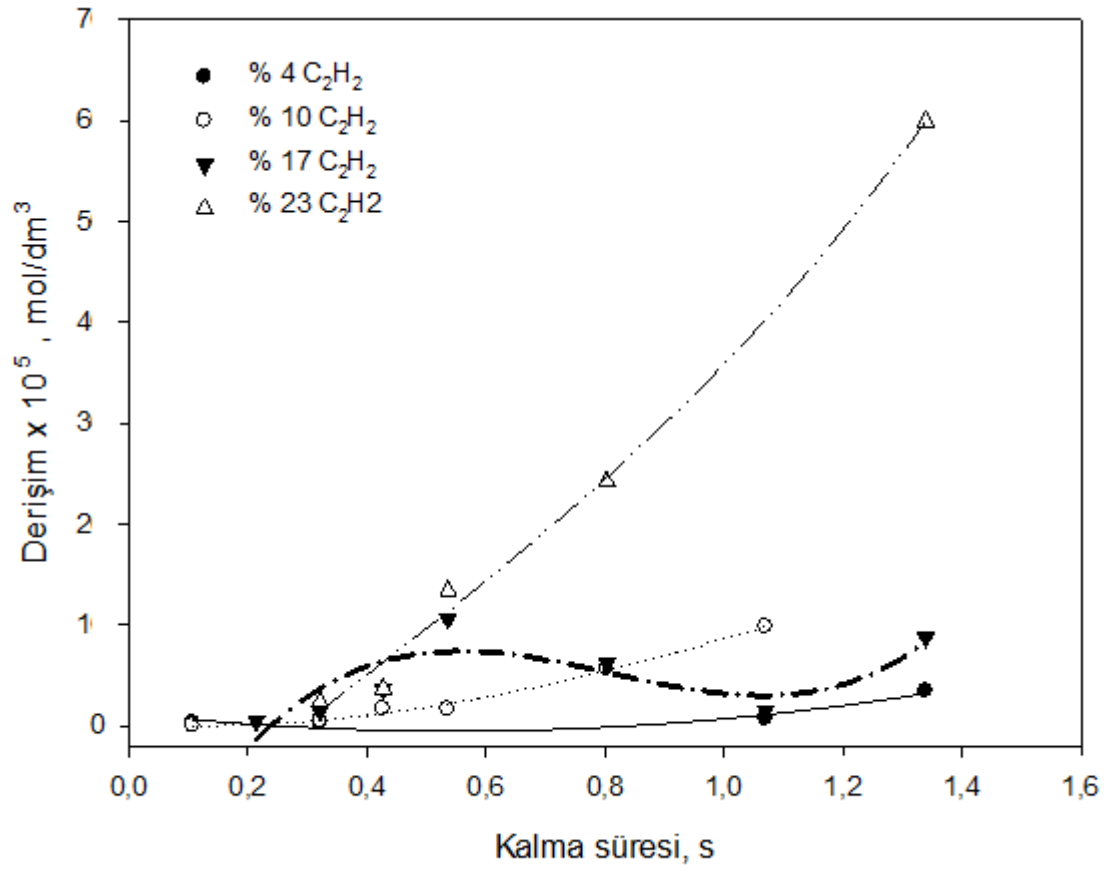
Literatürde vinilasetilen ile stiren arasında ilişki olduğunu gösteren bilgiler mevcuttur. Vinil asetilen küçük moleküller içinde incelenmiş olsa da bu aşamada elde edilen sonuçlar hakkında bilgi vermenin faydalı olacağı düşünülmüştür. Bu nedenle aynı bölgelerde vinilasetilen derişim profili de incelenmiş ve özellikle kalma süresi 0.6 s değerini geçince vinilasetilen derişiminin gerek K gerekse Q deneylerinde düşüş gösterdiği gözlenmiştir. Elde edilen bu bilgi literatür bilgilerini doğrular niteliktedir.

Literatürde aynı zamanda benzenden de stiren oluşabileceği bilgisi mevcuttur ancak stiren derişim profili ile benzen derişim profili incelendiği zaman bu ilişkiyi ortaya koyan açık bir kanıt gözlemlenememiştir.

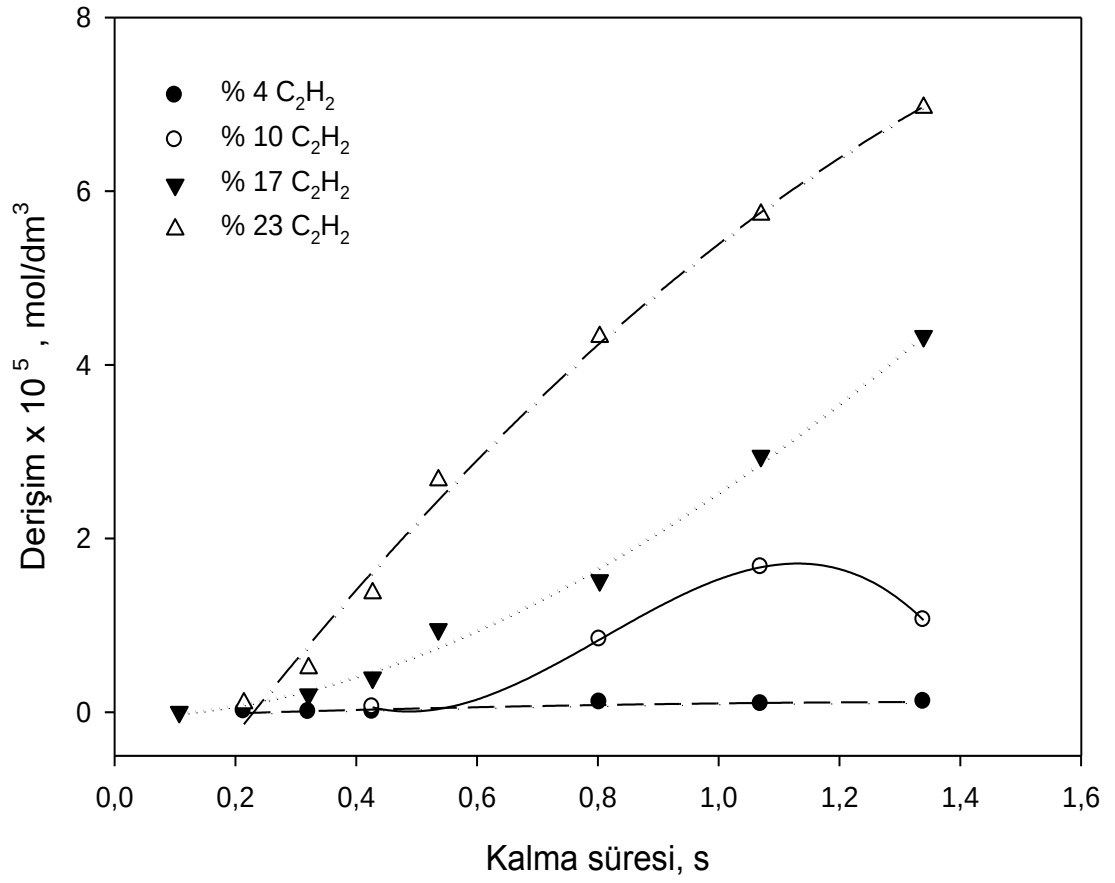
Dolayısıyla yapılan çalışma sonucunda stiren oluşumunda birincil olarak vinilasetilenin sorumlu olduğu düşünülmektedir. Benzenin ise stiren üretiminde etkin olup olmadığı tam olarak anlaşılamamakla beraber benzenin stiren oluşumunda bir etkisi olsa dahi bunun ikincil bir etki olacağı düşünülmektedir.



Şekil 5.29 P deneylerinde stiren derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.30 K deneylerinde stiren derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.31 Q deneylerinde stiren derişiminin kalma süresi ile değişimi

Katalizör etkisi incelendiği zaman ise özellikle çok düşük asetilen beslemelerinde stiren ile ilgili yeterli veri toplanamadığı görülmektedir. Bu nedenle % 4 besleme oranında herhangi bir derişim profili oluşturulamamıştır.

Yapılan çalışmalarda stiren için elde edilen, katalizör etkisinin incelendiği profillerde birbirinden farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenle stiren oluşumuna katalizör etkisi üzerinde net bir yargı oluşturulamamıştır.

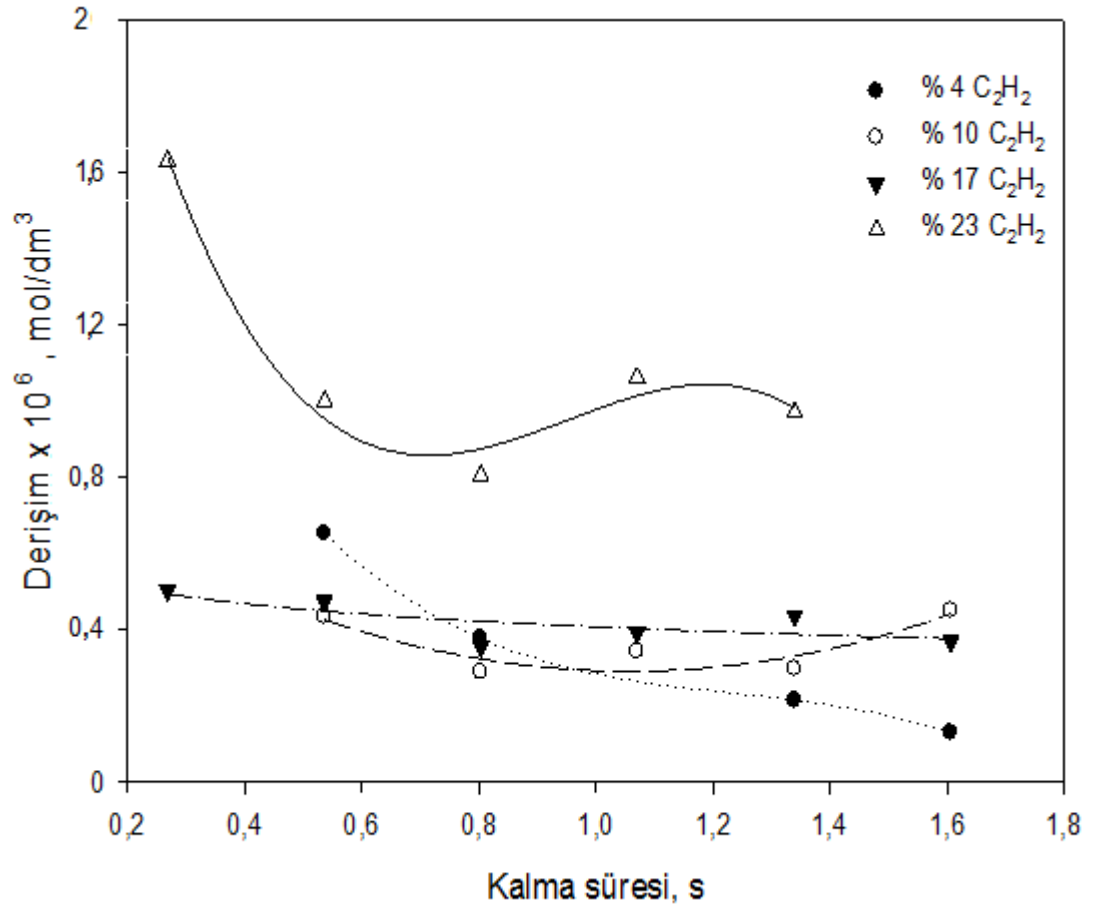
Farklı katalizör miktarlarıdaki deneylerde stiren üzerinde farklı etkiler gözlemlenmesinin nedeni olarak stirenin iki molekül üzerinden oluştuğu düşüncesi gösterilebilir. Bu nedenle her koşulda bu iki molekülün gösterdiği etkilere göre stiren mekanizması da değişiklik gösterebileceği düşünülmektedir ancak bu konuda kesin verilere ulaşlamamıştır.

Bütün moleküllerin derişim profilleri oluşturulup sonuçlar incelendikten sonra elde edilen bilgilerin özetlenip buna göre bir oluşum mekanizmasının çıkarılması sonuç kısmına bırakılmıştır.

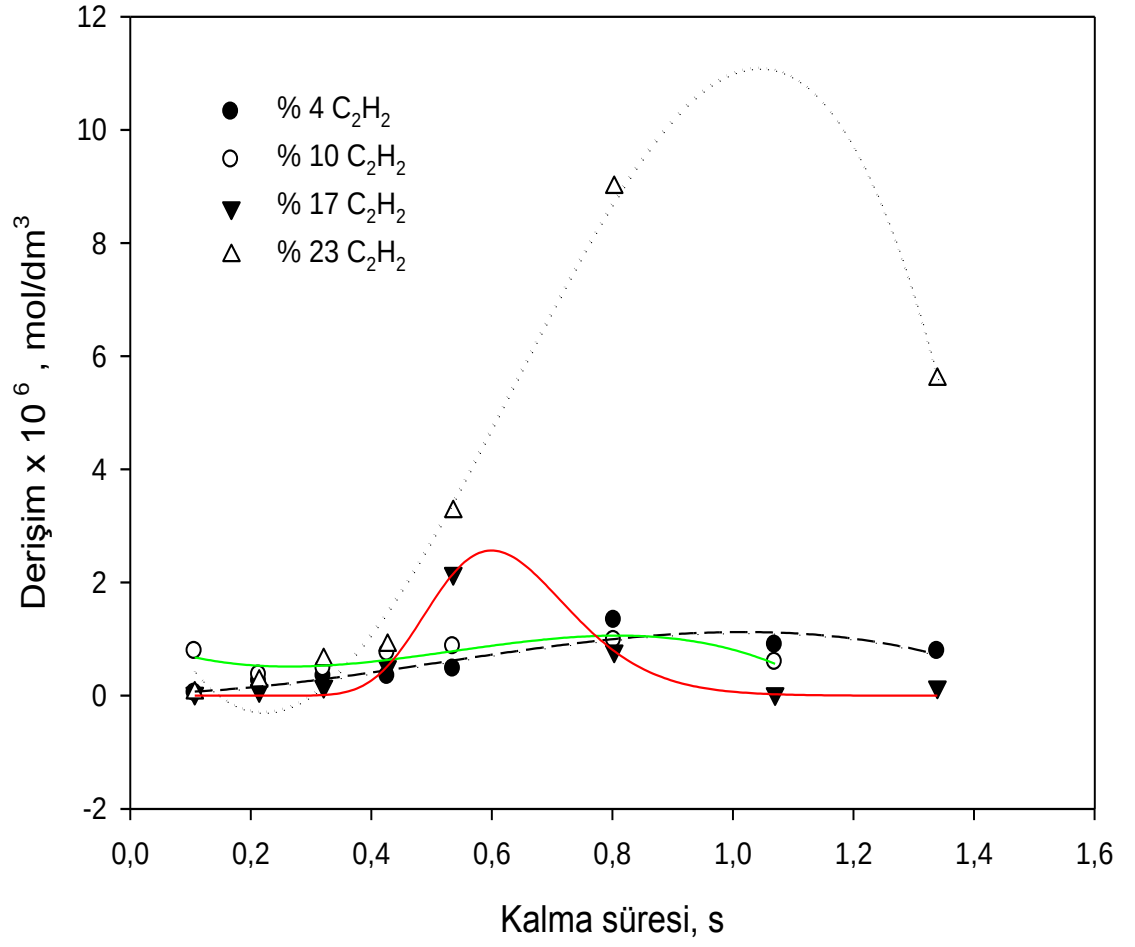
### **5.3.5 Küçük moleküllerin derişim profillerinin belirlenmesi çalışması**

Bu çalışmada küçük molekül olarak belirtilen moleküller derişim profillerinin çıkarılmasına karar verilen, yapısında altı karbondan az karbon ihtiva eden moleküllerdir. Bu sınıflandırmaya propin, propen, vinilasetilen ve 1,3-siklopentadien girmektedir.

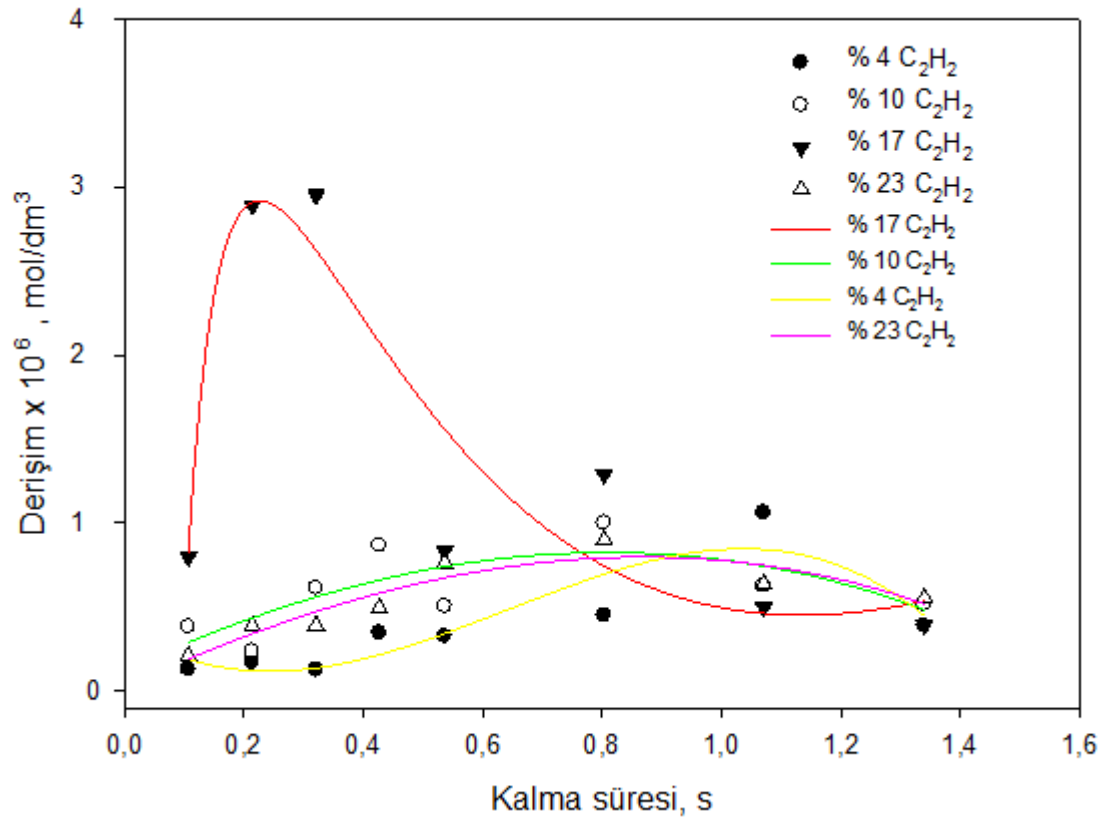
Bahsi geçen moleküllerden en küçüğü olan propinin deneysel veriler elde edildikten sonra reaktör boyunca derişim profilinin belirlenmesi için yapılan hesaplamalar bu kısımda ilk olarak gerçekleştirilen çalışmalardır. Şekil 5.32 – 5.34’te ortamda farklı katalizör çözeltileri olduğu durumda propin derişiminin reaktörde kalma süresi ile değişimi verilmiştir.



Şekil 5.32 Katalizörsüz deneylerde (P deneyleri) propin derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.33 0.7 g demir içeren katalizör çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde (K deneyleri) benzen derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.34 1.4 g demir içeren katalizör çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerde (Q deneyleri) propin derişiminin kalma süresi ile değişimi

Şekillerden görülebileceği üzere propin derişim profili farklı asetilen beslemelerinde ve farklı katalizör şartlarında farklı eğilimler göstermektedir. Bu nedenle propin ile ilgili genel bir yargıya varılamamıştır sadece bir takım gözlem ve tahminlerde bulunulabilmiştir.

Propin derişiminin özellikle kalma süresi 0.6 – 0.8 s aralığına gelene kadar katalizörlü deneylerde artış eğilimi göstermiş olduğu belirlenmiştir. Artış eğilimi özellikle K deneylerinde daha ciddi bir şekilde gözlemlenmektedir. Aynı kalma süresi aralığında P deneylerinde ise K ve Q deneylerinin tam tersi bir derişim profili gözlemlenmektedir. Bu bölgede P deneylerinde propin derişimi azalma eğilimindedir. Elde edilen bu veriler katalizörlü ortam ile katalizörsüz ortam arasında gerçekleşen tepkimeler açısından farklılık olduğunun bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir.

Özellikle % 23 asetilen besleme oranı incelendiği zaman Q deneyi dışında diğer iki deneyde ortamda diğer asetilen besleme oranlarına nazaran çok daha yüksek derişim değerinde propin molekülüne rastlandığı gözlemlenmiştir. P deneyi için 1.6 s kalma süresinde % 23 asetilen beslemesi ile  $9.7 \times 10^{-7}$  mol/ dm<sup>3</sup> derişim değerine sahip propin molekülü elde edilebilirken aynı kalma süresinde bu değere en yakın değer  $4.51 \times 10^{-7}$  mol/ dm<sup>3</sup> değeri ile % 10 asetilen beslemesinde görülmüştür. Aynı durum K deneyi içinde geçerlidir. K deneyi için 1.339 s kalma süresinde % 23 asetilen beslemesi ile  $5.54 \times 10^{-6}$  mol/ dm<sup>3</sup> derişim değerine sahip propin molekülü elde edilebilirken aynı kalma süresinde bu değere en yakın asetilen besleme oranında dahi  $1 \times 10^{-6}$  mol/ dm<sup>3</sup> değerine ulaşamamaktadır. Bu değerler besleme akımındaki asetilen değişiminin gaz faz ürünlere etki ettiğinin başka bir göstergesidir.

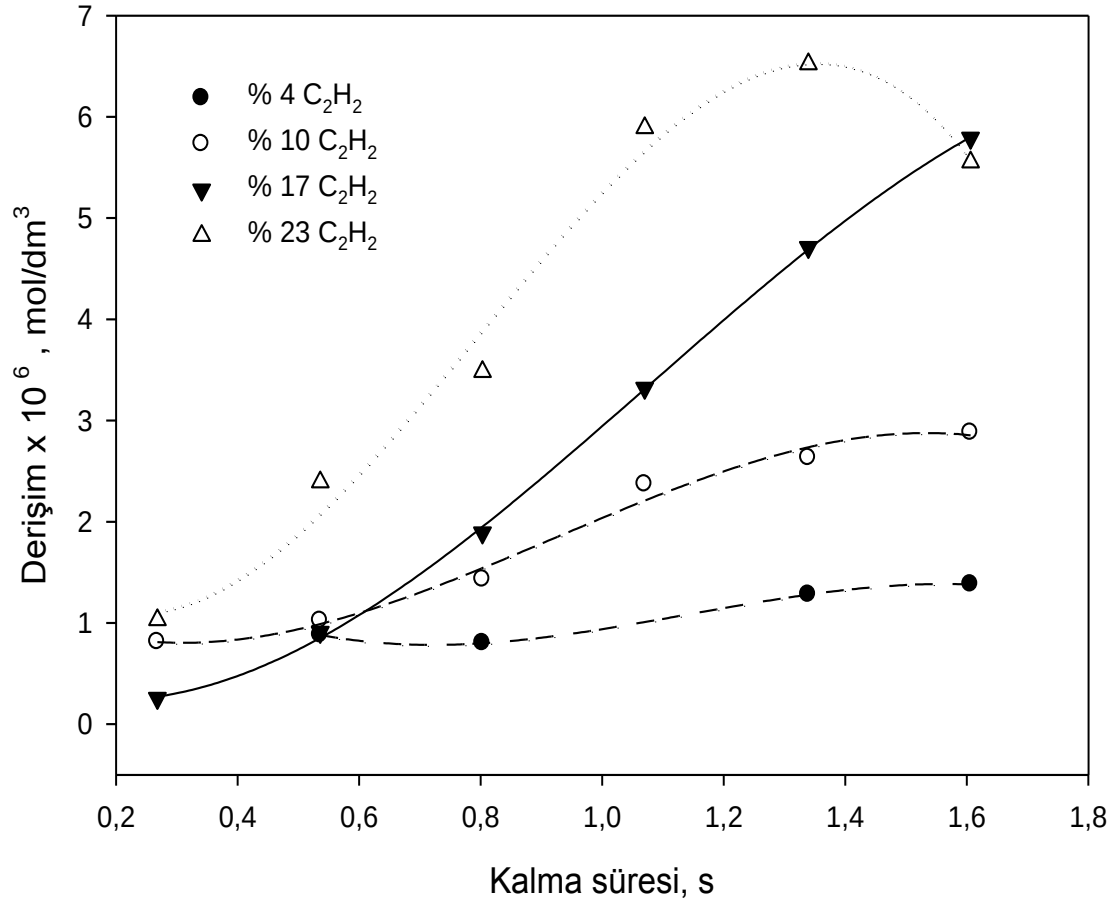
Şekiller incelenirse P deneyleri ile K ve Q deneyleri arasında oluşan propin derişimi arasında da fark olduğu görülebilecektir. Katalizörlü deneylerde özellikle kalma süresi arttıkça genellikle piroliz deneylerinden daha yüksek derişimde propin oluşmaktadır. Bu duruma özellikle beslemede asetilen derişimi daha yüksekken rastlanmaktadır. Bu durumda katalizör varlığının gaz fazda oluşan ürünleri etkilediğini göstermektedir.

Gerçekleştirilen çalışmada propin molekülü için elde edilen derişim profillerinin birbirinden farklı olmasında propin molekülünün yapısal etkilerinin de göz ardı edilmemesi gerektiğı düşünölmektedir. Propin molekülü ( $C_3H_4$ ) yapısında bulunan üçlü bağ ve bir karbonunun etrafında sadece tek bir hidrojen atomu bulunmasından dolayı ortamdaki moleküllerle etkileşime girmeye hazır bir ara ürün gibi düşünölebilir. Bu nedenle değışik deneylerde farklı tepkime mekanizmalarının etkisine girebileceğı düşünölmektedir.

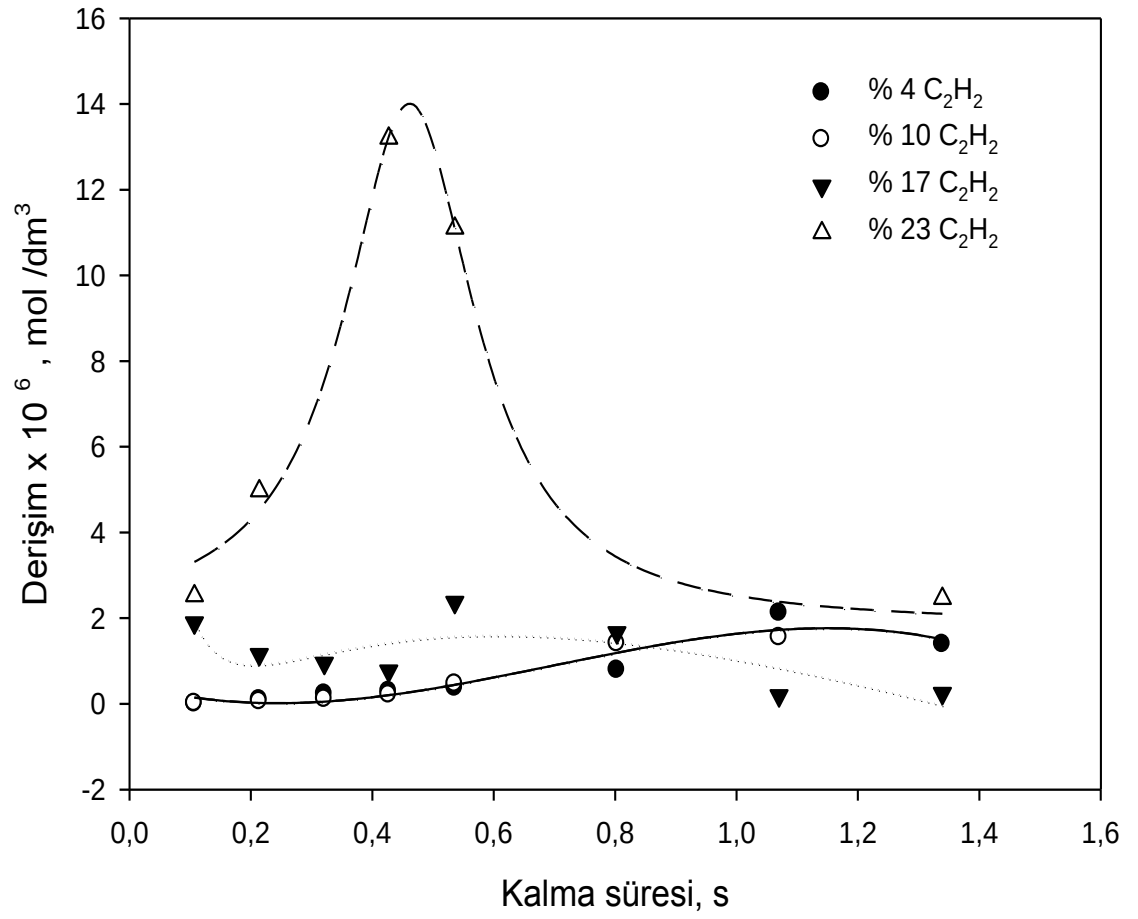
Propin derişim profilleri çıkarıldıktan sonra propen molekülü ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.35 – 5.37’de ortamda farklı katalizör çözeltileri olduğı durumda propen derişiminin reaktörde kalma süresi ile değışimi verilmiştir.

Propen derişim profilleri incelendiğı zaman besleme akımındaki asetilen derişiminin, propen derişim profiline etkisi net şekilde gözlemlenmektedir. Gerek P deneylerinde gerekse Q ve K deneylerinde asetilenin reaktörde kalma süresi arttıkça ortamda bulunan propen miktarının artış gösterdiğı gözlemlenmektedir. Kalma süresi 0.5 – 0.6 s’olduktan sonra derişim profillerindeki artış trendinin daha hızlı olduğı P ve Q deneylerinde gözlemlenmektedir.

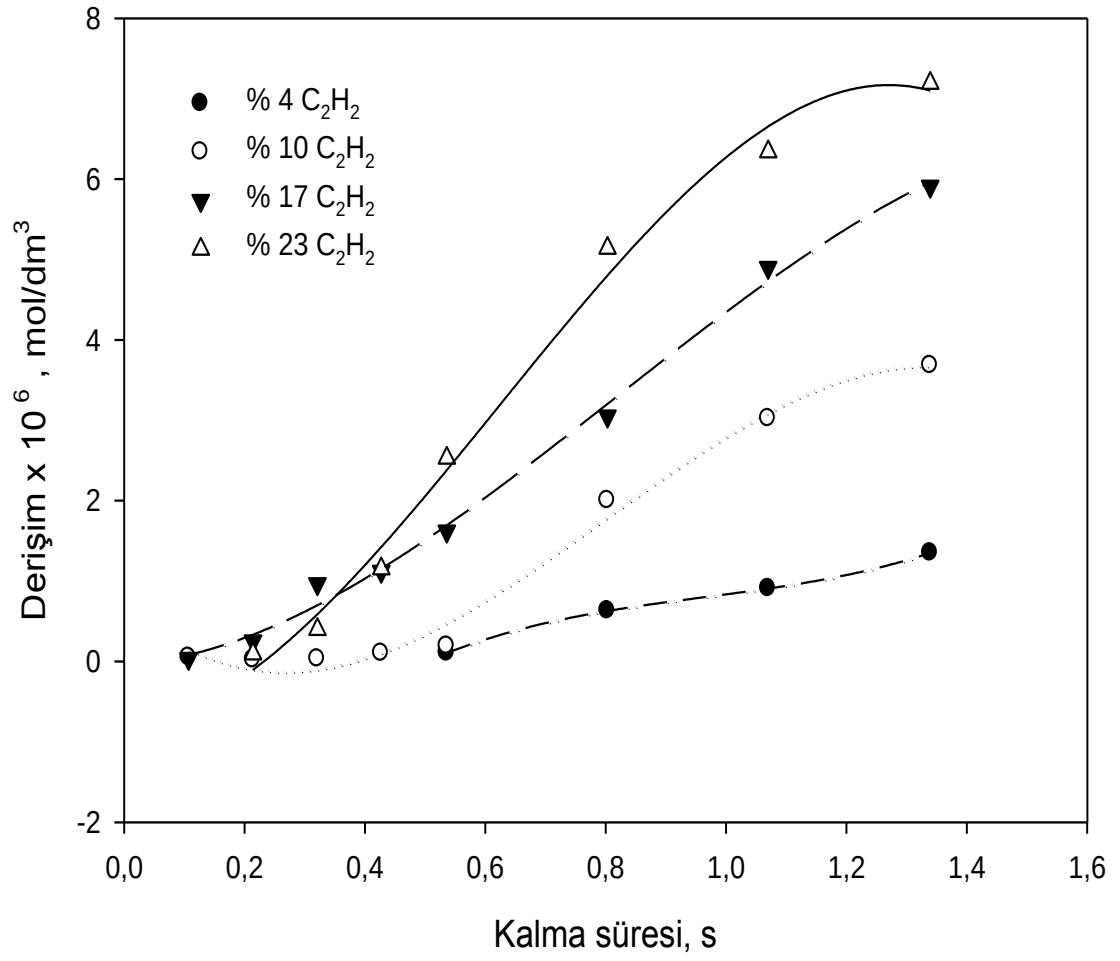
K deneylerinde ise özellikle 0.6 s değıerinden sonra reaktörde kalma süresi arttırılırsa propen derişiminin düşüş trendi gösterdiğı gözlemlenmiştir. Bu bulgu kalma süresi arttıkça K deneylerinde propenin harcandığını göstermektedir. K deneyleri bu bulgu ile diğeri deneylerden farklılık göstermektedir. Bahsi geçen sonuç ise propen derişim profiline katalizör miktarının farklı şekilde etki ettiğini göstermektedir. Bu durumda ortamda katalizör olup olmasının ve katalizör olduğı durumda da katalizörün metal içeriğinin gaz faz tepkimeleri etkilediğı sonucunu işaret etmektedir.



Şekil 5.35 P deneylerinde propen derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.36 K deneylerinde propen derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.37 Q deneylerinde propen derişiminin kalma süresi ile değişimi

Özellikle K ve Q deneylerinde asetilenin reaktörde kalma süresinin artmasıyla beraber, propin molekülünün derişiminde azalış gözlenmiştir. K deneylerinde aynı kalm sürelerinde propen molekülünün derişiminde de azalış gözlenmiştir. Bahsi geçen bu azalış özellikle 0.5 s değerinden sonra belirgin şekilde gözlemlenmektedir. Q deneylerinde ise kalma süresi arttıkça propen derişiminin artış hızında bir azalma gözlemlenmektedir. Bu yargıya sayısal verilere bakmadan sadece propen derişim profillerinin kalma süresi ile eğimlerdeki değişimi inceleyerek ulaşabilmek mümkündür. Bu duruma sadece % 17 asetilen beslemesine ait veriler uymamaktadır. Bütün bu sonuçlar ışığında propin ile propen arasında bir ilişki olabileceği düşünülmüştür. Propin derişimi azaldıkça propen derişiminin de azalması veya propen derişim hızındaki artış hızının yavaşlaması nedeniyle bu ilişkinin de propinden propen oluşumu şeklinde gerçekleşebileceği düşünülmüştür. Ancak iki molekül arasındaki ilişkiyi kanıtlamak için yeterli veri elde edilememiştir.

Propen derişim profili üzerine katalizör etkisi irdelenecek olursa ilginç sonuçlar elde edildiği görülebilecektir. K ve Q deneylerinde oluşan propen miktarı P deneyleri baz alındığı durumda taban tabana zıt bir ilişki göstermektedir. Bu durumun daha iyi anlaşılabilmesi için her üç deney setinde 1.0 s kalma süresinde ortamda belirlenen propen derişim miktarları çizelge 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.9 Değişik asetilen besleme oranlarında 1.0 s değerinde P, K ve Q deneylerine ait propen derişimleri

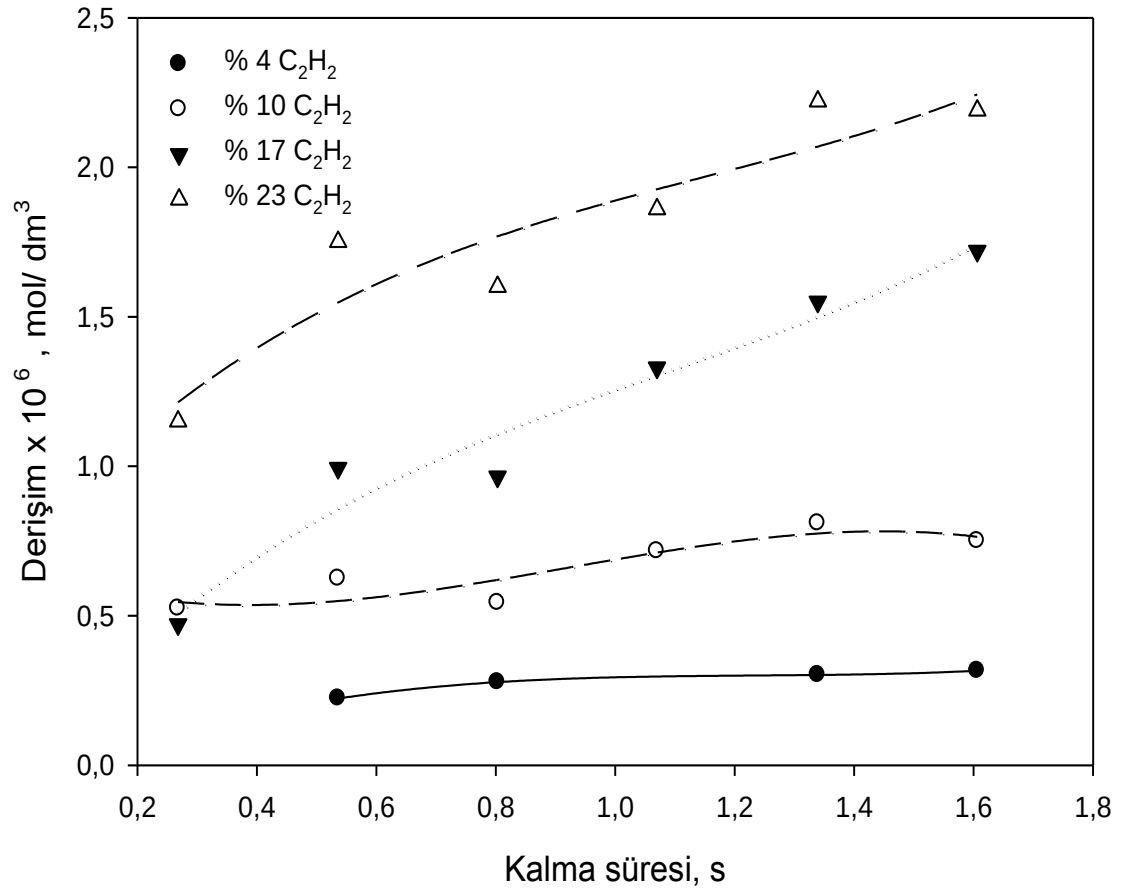
| Asetilen besleme oranı ,%          | Derişim $\times 10^6$ , mol/dm <sup>3</sup> |          |          |
|------------------------------------|---------------------------------------------|----------|----------|
|                                    | P deneyi                                    | K deneyi | Q deneyi |
| % 4 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>  | 0.93                                        | 1.61     | 0.81     |
| % 10 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 1.98                                        | 1.61     | 2.73     |
| % 17 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 2.94                                        | 1.01     | 4.24     |
| % 23 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 5.25                                        | 2.56     | 6.13     |

Sonuçlardan da görülebileceği üzere K deneylerinde P deneylerine oranlar daha düşük derişimde propen ortamda bulunmaktadır buna karşın Q deneyleri ele alındığında P deneylerine göre daha yüksek derişimde propen ortamda tespit edilmektedir. Bu durum katalizör çözeltilisindeki metal miktarının gaz faz tepkime mekanizmasına etki ettiğine dair açık bir kanıt niteliğindedir.

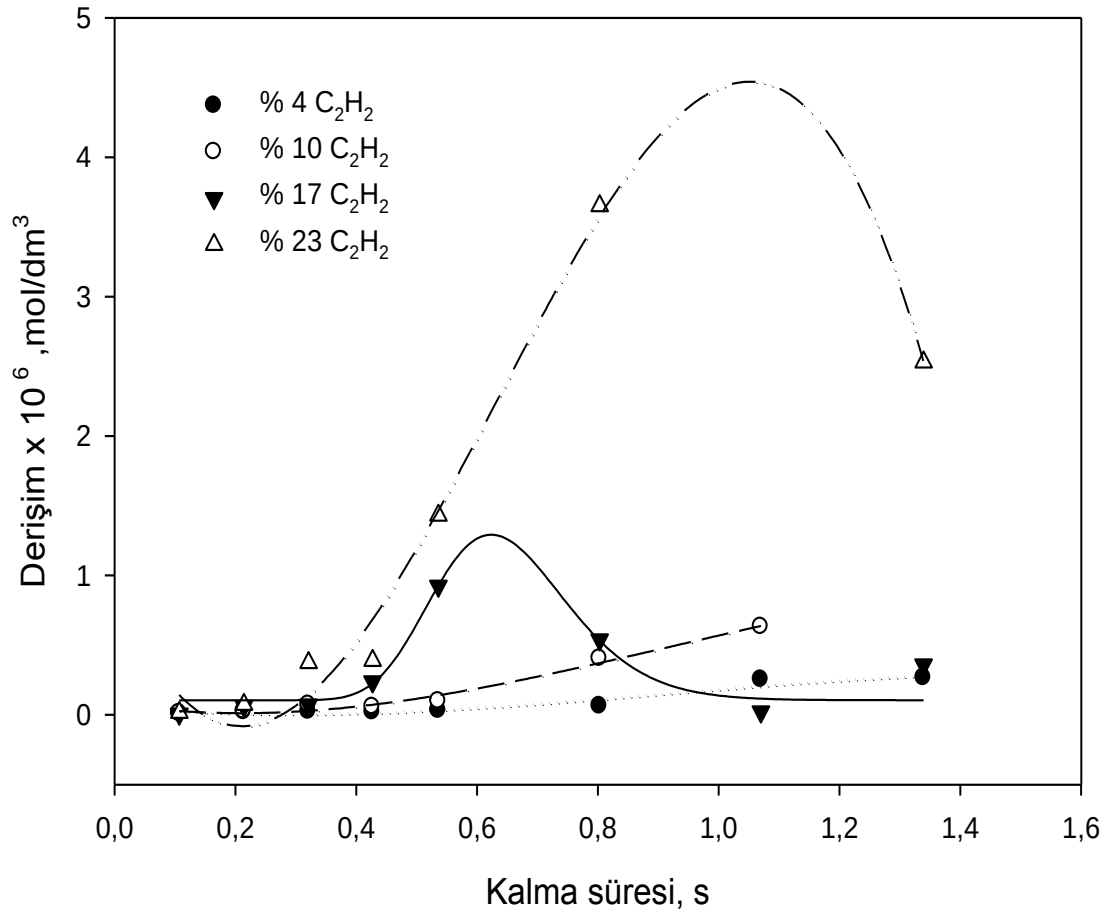
Ayrıca K ve Q deneylerinde P deneylerinden farklı propen derişimleri belirlenmesi katalizör varlığında gerçekleşen olayların katalizörsüz ortamdan farklı olduğunu göstermektedir.

Propen derişim profili ile ilgili elde edilen veriler özetlendiği zaman beslemedeki asetilen derişiminin propen oluşumunu ciddi şekilde arttırdığı bu durumu sadece K deneylerinden elde edilen bazı verilerin desteklemediği gözlemlenmiştir. Ayrıca propen oluşumuna katalizörün oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir, hatta katalizör çözeltilisindeki demir miktarının değişmesi ile sistemde gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının değiştiğini işaret eden sonuçlar elde edilmiştir.

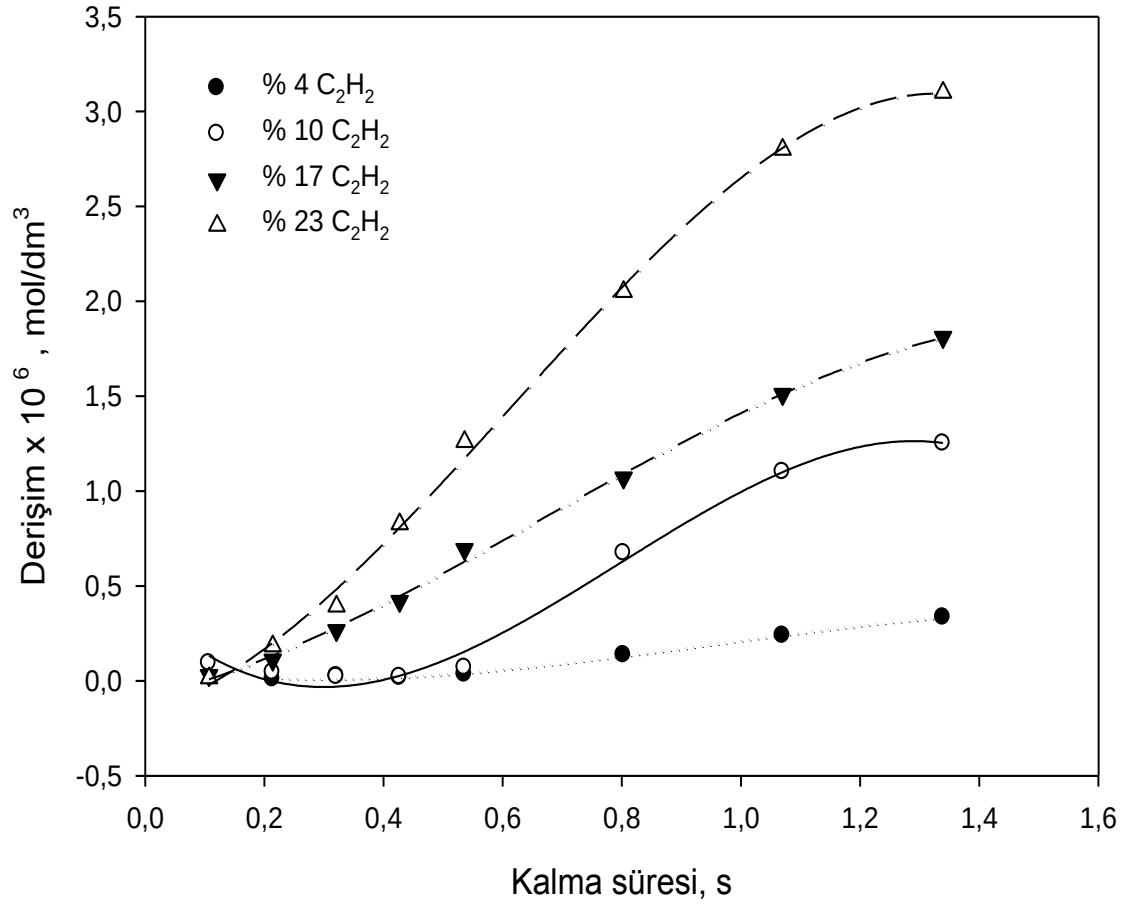
Propen incelemesinden sonra vinil asetilen yerine 1,3-siklopentadien derişim profilinin çıkarılması çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni propen ile 1,3-siklopentadien oluşumunun ilgili olduğunun düşünülmesidir. Bu durumun kanıtlanabilmesi için öncelikle bu molekülün derişim profili çalışmaları yapılmıştır. Şekil 5.38 – 5.40'ta ortamda farklı katalizör çözeltileri olduğu durumda 1,3-siklopentadien derişiminin reaktörde kalma süresi ile değişimi verilmiştir.



Şekil 5.38 P deneylerinde 1,3-siklopentadien derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.39 K deneylerinde 1,3-siklopentadien derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.40 Q deneylerinde 1,3-siklopentadien derişiminin kalma süresi ile değişimi

P deneylerinde % 4 ile % 10 ve % 17 ile % 23 asetilen beslemeleri için çok benzer 1,3-siklopentadien derişim trendleri elde edilmiştir. Derişim profilleri arasındaki tek fark oluşan 1,3-siklopentadien miktarıdır. Elde edilen 1,3-siklopentadien derişiminin asetilen beslemesi arttıkça artmasının nedeni olarak, besleme oranı arttıkça ortamda daha fazla asetilenin parçalanmaya maruz kalması dolayısıyla tepkimeye girebilecek daha fazla karbon atomunun bulunması düşünülmektedir.

P deneyleri incelendiği zaman propen derişim profilleri ile 1,3-siklopentadien profilleri arasında ilişki kurulabileceği düşünülmüştür. P deneylerinde % 17 asetilen beslemesi dışındaki deneylerde kalma süresi arttıkça propen derişiminin hızında bir azalma gözlenmiştir. Bu duruma benzer davranış 1,3-siklopentadien derişim profillerinde de gözlemlenmiştir. Kalma süresi arttıkça 1,3-siklopentadien oluşum hızında da azalış gözlemlenmektedir. Ancak bu gözlem sadece 1,3-siklopentadien derişim profillerine ait şekiller incelenerek belirlenmiştir. Piroliz deneylerinde bu ilişki çok net şekilde gözlenmemiştir ve sadece bu bilgiler ile propen ve 1,3-siklopentadien arasında bir ilişki olduğunu söylemek doğru değildir.

K deneyleri incelendiği zaman bu deneylerde de propen - siklopentadien ilişkisini ortaya koyan bilgiler olduğu düşünülmektedir. Bu deneylerde beslemedeki asetilen miktarının yüksek olduğu % 17 ve % 23 asetilen içeren besleme ile gerçekleştirilen deneylerde, özellikle asetilenin reaktörde kalma süresi 0.8 s değerini geçtikten sonra ortamdaki propen derişiminde önemli sayılabilecek düşüşler gözlenmektedir. Bu düşüşlere paralel olarak 1,3-siklopentadien derişiminde de fark edilebilir düşüşler gözlenmektedir.

Gerek P deneylerinde gerekse K deneylerinde propen ile 1,3-siklopentadien arasındaki bir ilişki olduğunu gösteren bilgiler olduğu düşünülmektedir. Tek bir veri ile bu yargıya varılamayacak olmakla beraber iki deney setinde de bu düşüncüyü destekleyici sonuçlara ulaşılması bu düşüncenin doğruluğunu arttıran bir unsur olarak görülmektedir.

Q deneyleri incelendiği zaman asetilen besleme oranından bağımsız olarak kalma süresi arttıkça oluşan 1,3-siklopentadien miktarının arttığı gözlenmiştir. Q deneylerinde de P deneylerinde olduğu gibi farklı asetilen beslemelerinde birbirine çok benzer derişim profilleri gözlemlenmiştir. Burada da sadece asetilen besleme oranı arttıkça ortaya çıkan 1,3-siklopentadien miktarı farklılık göstermektedir. Ayrıca Q deneyleri incelendiği zaman propen derişim profilleri ile 1,3-siklopentadien derişim profillerinin kalma süresine bağılı olarak göstermiş olduğu trendlerin neredeyse aynı olduğu belirlenmiştir. Bu durumda propen ile 1,3-siklopentadien arasında bir ilişki olduğunu destekleyen bir kanıt olarak değerlendirilmiştir.

Katalizör etkisi incelendiği zaman propen verilerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Q deneylerinde propen derişim profilinde olduğu gibi P deneylerinden daha fazla miktarda 1,3-siklopentadien oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak P ve K deneyleri arasındaki farklılık tam olarak anlaşılamamıştır. Zira K deneylerinden % 23 asetilen içeren besleme ile gerçekleştirilen deneylerde P deneylerine göre daha yüksek derişimde 1,3-siklopentadien elde edilirken diğer deneylerde bu durumun tam tersi gözlemlenmektedir. Elde edilen sonuçlardaki farklılıklar dolayısıyla 1,3-siklopentadien derişimine katalizör etkisi hakkında kesin yorum yapma olanağı elde edilememiştir.

Sonuç olarak propen ile 1,3-siklopentadien arasında ilişki olduğunu gösteren sonuçlara ulaşıldığı düşünülmektedir. Propenin daha küçük bir molekül olduğu düşünülecek olursa propenden 1,3-siklopentadien oluştuğunu söylemek gerçekçi bir yaklaşımdır. Ancak reaktör boyunca oluşan propen ve 1,3-siklopentadien miktarlarına bakılacak olursa her iki molekülünde KNT üretiminden sorumlu olabilecek ana molekül veya moleküllerden olmadığı düşünülmektedir, zira sistemde ortaya çıkan miktarları son derece azdır. Bu moleküllerin gaz fazda gerçekleşen yan tepkimelerden sorumlu moleküller olduklarını düşünmenin daha doğru bir yaklaşım olacağına inanılmaktadır.

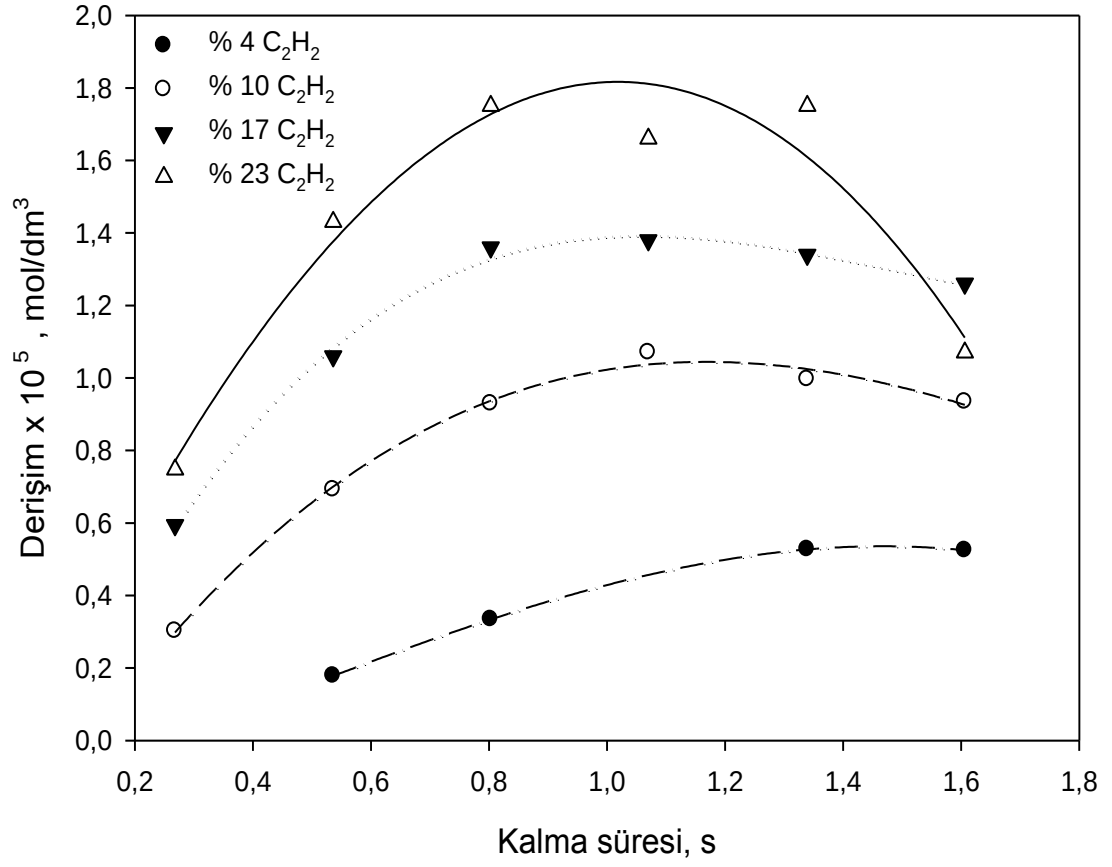
Küçük moleküllerden derişim profilinin belirlenmesi için çalışma gerçekleştirilen son molekül vinilasetilenir. Bu molekülün gerek poliaromatik hidrokarbonların oluşumunda gerekse KNT büyümesinde önemli rol alabilecek bir molekül olduğu literatür araştırmalarından anlaşılmaktadır. Şekil 5.41–5.43'te ortamda farklı katalizör çözeltileri

olduğu durumda vinilasetilen derişiminin reaktörde kalma süresi ile değişimi verilmiştir.

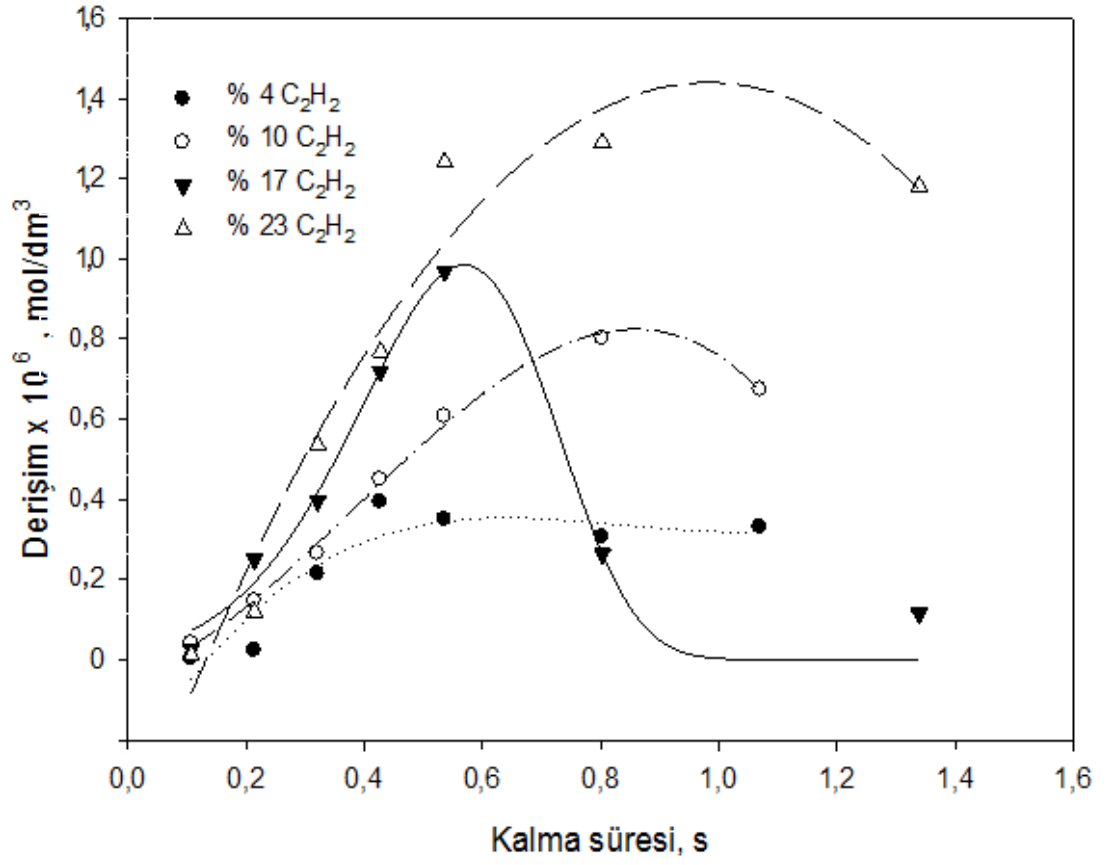
Karbon kaynağının etkisi incelendiği zaman gerek P gerek K gerekse Q deneylerinde birbirine çok benzer profiller gözlenmiştir. Hemen her deneyde kalma süresi 0.8 s değerini geçtikten sonra vinilasetilen derişiminde düşüş gözlenmektedir. Her üç deney setinde de vinilasetilen davranışının çok benzer olması vinilasetilen derişim profilinin beslemedeki asetilen derişiminden bağımsız olduğunu, sadece besleme miktarı arttıkça oluşan vinilasetilen miktarının da arttığını göstermektedir.

Katalizör etkisi incelendiği zaman ise katalizörün gaz faza olan etkisi net olarak gözlenmektedir. Katalizör varlığında gerçekleştirilen K ve Q deneylerinde piroliz şartlarına göre gerçekleştirilen P deneylerine nazaran vinilasetilen derişimi daha düşük değerlerde kalmıştır.

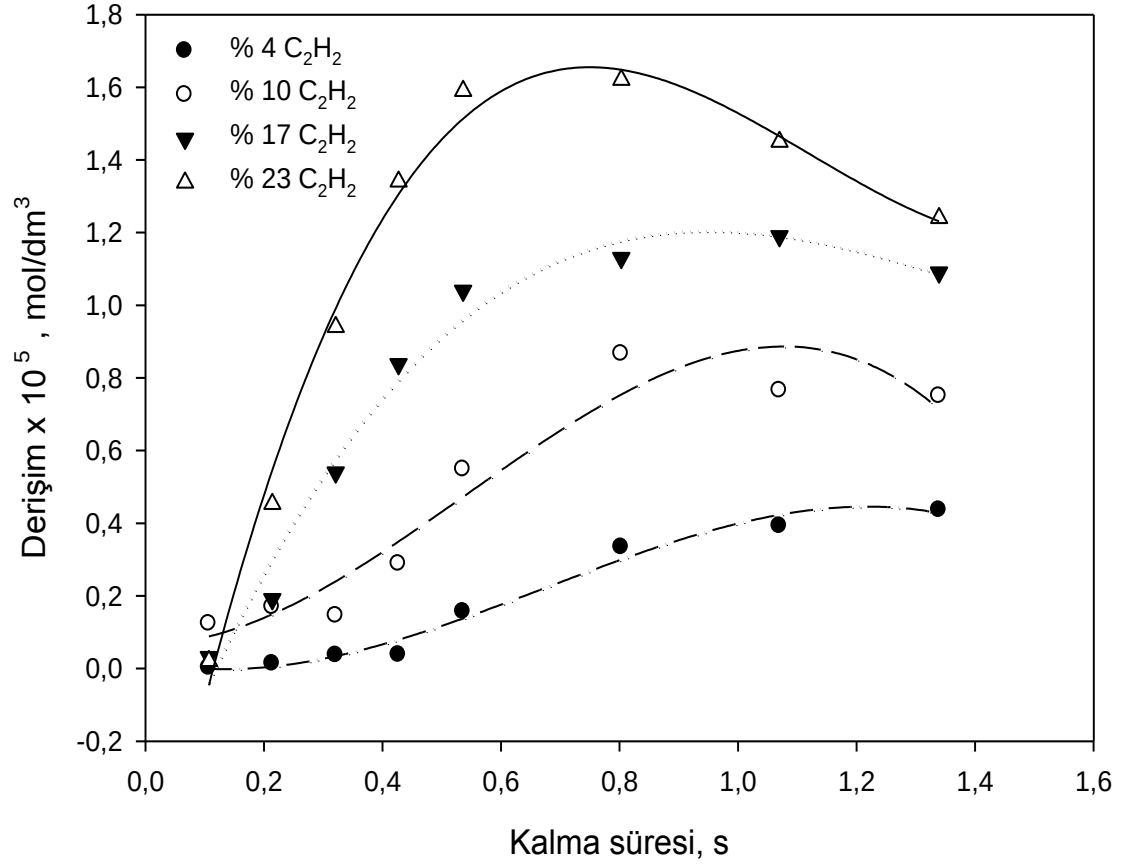
Asetilenin reaktörde kalma süresi arttıkça P deneyleri ile K ve Q deneyleri arasındaki vinilasetilen derişim farkının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum katalizörlü deneylerde kalma süresi arttıkça vinilasetilenin daha etkin harcandığının göstergesidir. Bu bilgilere piroliz deneyleri ile katalizörlü deneylerin vinilasetilen derişim profili açısından çok benzer eğilimler gösterdiği bilgiside eklendiği zaman katalizörlü deneylerde vinilasetilen derişiminin azalmasında yüzey tepkimelerinin etkin rol aldığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Zira piroliz ile katalizör deneyleri arasındaki farkı gaz faz tepkimeler ile açıklayabilmek için derişim profillerinde farklılıklar gözlenmesi gerekmektedir. Ancak burada eğilimler aynı, ortaya çıkan miktarlar farklıdır. Bu durumda piroliz tepkimelerinde ortamda olan karbon atomlarının bir kısmının yüzey tepkimelerinde harcandığını dolayısıyla ortamda piroliz şartlarına göre vinilasetilen oluşturabilecek daha az miktarda karbon atomu olduğu sonucunu akla getirmektedir.



Şekil 5.41 P deneylerinde vinilasetilen derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.42 K deneylerinde vinilasetilen derişiminin kalma süresi ile değişimi



Şekil 5.43 Q deneylerinde vinilasetilen derişiminin kalma süresi ile değişimi

Bütün sonuçlar incelendiği zaman vinilasetilen derişim profilinin davranış açısından beslemedeki asetilen derişiminden bağımsız olduğu ancak oluşan vinilasetilen miktarının beslemedeki asetilen derişimi arttıkça arttığı gözlenmiştir. Katalizörün ise vinil asetilen derişiminde önemli bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Bu etki asetilenin reaktörde kalma süresi arttıkça daha net olarak ortaya çıkmaktadır. Vinilasetilen miktarının katalizörlü deneylerde daha az olması ise vinilasetilenin yüzey tepkimelerinden etkilendiğinin göstergesi olarak algılanabilir. Katalizörlü deneylerde şartlarından daha az vinilasetilen oluşmasının nedeni olarak piroliz şartlarında gerçekleşmesi imkansız olan yüzey tepkimelerinin gösterilmesi oldukça mantıklı bir yaklaşım olarak düşünülmektedir. Ancak unutulmamalıdır ki, bütün poliaromatik hidrokarbonların da (PAH), vinilasetilen üzerinden yürüyen tepkimeler ile gerçekleşebileceği bilgisi literatürde mevcuttur. Bu nedenle sadece vinilasetilen profillerine bakılarak sonuç çıkarmak yanlış olacaktır, büyük moleküllerin profilleri de incelenerek vinilasetilen profilinin katalizörden etkilenmesinin yorumunun yapılması daha doğru bir yaklaşım olacaktır.

## 6. SONUÇLAR

Deneysel çalışma sonucunda KNT büyümesinin gözlemlenebildiği ve bu esnada gaz faz bileşenlerin analizinin gerçekleştirilebildiği bir deney sisteminin tasarımı başarı ile gerçekleştirilmiştir. Bu durum gerek SEM analizleri ile gerekse de GC-MS analizleri ile ispatlanmıştır. SEM analizlerinde sistemde üretilen KNT'ler tespit edilmiş, GC-MS sisteminde ise KNT büyümesi esnasında gaz fazda olan 20'den fazla bileşen tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışma sayesinde literatürde bile sadece birkaç yayının bulunduğu önemli bir boşluğun giderilmesine yönelik temellerin atılması hedeflenmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda benzen molekülünün gerek asetilen pirolizi, gerekse KNT büyümesi sırasında gaz fazda bulunan en dominant ürün olduğu belirlenmiştir. Bu durumun daha iyi anlaşılabilmesi için çizelge 6.1'de 1.4 s kalma süresi için K ve Q deneylerinde ki PAH'ların derişim değerleri topluca verilmiştir.

Çalışmalarda KNT büyümesinin gerçekleştiği katalizörlü deneyler sonucunda benzen derişiminde ciddi düşüşler gözlenmiştir. Buna karşın diğer PAH'ların derişim profillerinde bir artış trendi vardır. Bu durumda benzenin gaz fazda gerçekleşen tepkimeler sonucunda daha büyük PAH'lara dönüştüğü sonucuna ulaşılabilir ancak sonuçlar incelenecek olursa oluşan büyük PAH'ların derişimlerinin tek başlarına benzen derişiminde ki düşüşü açıklayamadıkları görülmektedir. Benzen derişimindeki düşüşün bu şekilde açıklanamaması benzen oluşturan atomların bir kısmının yüzey tepkimelerine katıldığı şeklinde yorumlanabilir. Benzenin direkt olarak KNT mekanizmasına katıldığını ileri süren çalışmalarda olduğu bilinmektedir (Bai vd. 2010). Dolayısıyla KNT büyümesinde benzenin doğrudan veya dolaylı olarak mekanizmada önemli bir rol sahibi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ancak KNT büyümesine benzenin doğrudan katılıp katılmadığı belirlenememiştir. KNT büyümesinde benzenden küçük moleküllerde sorumlu olabilir ve dolayısıyla yüzey tepkimeleri nedeni ile benzeni oluşturan ara ürünlerin oluşumu negatif yönde etkilendiği için de benzen derişiminde düşüş gözleniyor olabilir.

Çizelge 6.1 K ve Q deneylerinin 1.4 s için PAH derişimleri

| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Beslemesi, % | Deney | Demir miktarı, g | Benzen derişimi,<br>mol/dm <sup>3</sup> | Toluen derişimi,<br>mol/dm <sup>3</sup> | Stiren derişimi,<br>mol/dm <sup>3</sup> | İndin derişimi,<br>mol/dm <sup>3</sup> |
|--------------------------------------------|-------|------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| 4                                          | K     | 0.7              | 0.41 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.05 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.03 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.04 x 10 <sup>-4</sup>                |
| 10                                         | K     | 0.7              | 0.41 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0. x 10 <sup>-4</sup>                   | 0. x 10 <sup>-4</sup>                   | 0. x 10 <sup>-4</sup>                  |
| 17                                         | K     | 0.7              | 1.30 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.15 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.09 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.02 x 10 <sup>-4</sup>                |
| 23                                         | K     | 0.7              | 1.86 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.59 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.59 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.25 x 10 <sup>-4</sup>                |
| 4                                          | Q     | 1.4              | 0.61 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.03 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.01 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.04 x 10 <sup>-4</sup>                |
| 10                                         | Q     | 1.4              | 1.50 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.18 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.10 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.29 x 10 <sup>-4</sup>                |
| 17                                         | Q     | 1.4              | 1.80 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.33 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.43 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.41 x 10 <sup>-4</sup>                |
| 23                                         | Q     | 1.4              | 2.00 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.79 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.69 x 10 <sup>-4</sup>                 | 0.79 x 10 <sup>-4</sup>                |

Ayrıca katalizörlü deneyler birbirleri arasında da incelenirse K deneylerinde Q deneylerine göre daha az benzen oluştuğu buna karşın K deneylerinde ki diğer PAH'ların toplam derişiminin Q deneylerine göre çok daha düşük olduğu görülebilecektir. Bu durumda katalizör çözeltisindeki demir miktarının da gerek gaz faz tepkimeleri gerekse yüzey tepkimelerini etkilediğini göstermektedir. Bu etkinin katalizör çözeltisindeki demir miktarı azaldıkça yüzey tepkimeleri lehine görüleceği elde edilen sonuçlar ışığında düşünülmektedir. Çünkü düşük demir içerikli katalizörle gerçekleştirilen deneylerde ortamdaki benzen derişimi yüksek demir içerikli deneylere göre çok daha düşük bulunmuştur. Buna karşın oluşan büyük PAH'ların da derişimlerinin düşük demir içerikli deneylerde yüksek demir içerikli deneylerden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu iki sonuç ışığında benzen derişimindeki düşüşün nedeni olarak gaz faz tepkimeler yerine yüzey tepkimelerinin görülmesi daha akla uygun bir yaklaşımdır. Zira gaz faz tepkimeler ortamda etkin olsaydı benzenden daha büyük moleküllü PAH'ların oluşması gerekirdi ancak burada böyle bir olguya raslanmamıştır.

Gerçekleştirilen deneyler esnasında küçük molekülün derişiminin PAH'lara göre çok çok küçük olmasından dolayı da benzende gözlemlenen derişim düşüşlerinin küçük molekülün gaz fazda gerçekleştirdiği olaylarla açıklanamayacağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak elde edilen derişim profilleri ışığında katalizörlü deneyler ile katalizörsüz deneylerin gaz fazda gerçekleştirdiği olaylar arasında farklılıklar olduğu belirlenmiştir. Bu farklılıklara ise yüzey tepkimelerinin neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca katalizör miktarının da yüzey tepkimelerini etkilediği belirlenmiştir. Katalizör çözeltisinde daha az metal olması durumunda yüzey tepkimelerinin daha etkin olarak gerçekleştiği düşünülmektedir.

Asetilen besleme oranının da gaz faz tepkimelere etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen incelemeler sonucunda beslemede ki asetilen derişimi arttırıldıkça gaz fazda oluşan ürün miktarında önemli bir artış olduğu gözlenmiştir. Bu durum özellikle % 20 değerinin üstünde olan % 23 asetilen besleme oranında daha gözle görülür bir hal almaktadır. Bu durum da literatürle uyumludur. Literatürde de % 20 asetilen beslemesinden sonra yüzeydeki aktif bölgelerin kullanımının azaldığı bilgisi mevcuttur (Ma vd. 2011).

Sonuçlar incelendiği zaman katalizörlü deneylerde yüzey tepkimelerinin gerçekleştiğinin ispatlandığı düşünülse de asetilen besleme yüzdesi arttıkça gaz faz reaksiyonların ortamdaki etkinliğinin arttığı düşünülmektedir.

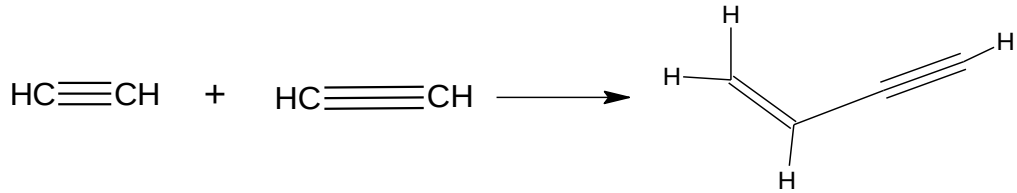
Tez çalışmasında asetilen parçalanma kinetiği de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığı zaman piroliz deneylerinde elde edilen tepkime mertebelerinin katalizörlü deneyler de elde edilen tepkime mertebelerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Sadece % 4 asetilen beslemesi ile gerçekleştirilen deneylerde bu duruma aykırılık gözlenmiştir. Bu durum da katalizörlü deneyler ile piroliz deneyleri arasında gerçekleşen gaz faz olayların farklı olduğunun başka bir kanıtı olarak düşünülebilir. Ancak burada bahsi geçen tepkime mertebesi değerlerinin birbirine çok yakın olduğu arada sadece çok küçük farklılıklar olduğu unutulmamalıdır.

Gerçekleştirilen kinetik çalışmada piroliz deneyleri için asetilen besleme oranı arttıkça tepkime mertebesinin arttığı da gözlenmiştir. Tepkime mertebesindeki artışın ortamda gaz faz tepkimelerin daha etkin hale gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak katalizörlü deneylerde asetilen tepkime mertebesi ile beslemedeki asetilen derişim arasında tam olarak anlamlı bir ilişki kurulamamıştır. Ayrıca burada bahsi geçen mertebe artışları da oldukça küçük artışlardır. Dolayısı ile tepkime mertebesinin bütün deneylerde iki olduğu kabulü yapılarak tepkime mertebesindeki ufak artışların göz ardı edilebileceği düşünülmektedir. Asetilen tepkime mertebesi integral yöntemle de hesaplanarak bu düşünce teyit edilmiştir.

## **6.1 Önerilen Tepkime Yol İzi**

Son olarak çalışmada oluşturulan derişim profillerinin incelenmesi sonucu elde edilen veriler ışığında gaz faz bileşenler arasındaki ilişkiyi ifade eden bir tepkime yol izi önerilmesinin gerektiği düşünülmüştür.

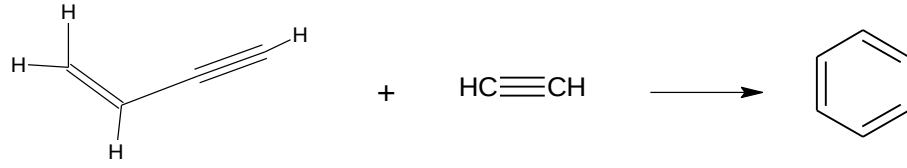
Sonuçlar incelendiği zaman asetilenden oluşan ilk temel ürünün vinil asetilen olduğu belirlenmiştir. Bu durum deney sisteminin işletim sıcaklığı da göz önüne alınırsa literatürle uyumlu bir durum ortaya çıkarmaktadır. Çünkü literatürde de 900 – 1200 K sıcaklık aralığında asetilen pirolizinin birincil ürününün vinil asetilen olduğu bilgisi mevcuttur (Back 1971). Kullanılan deney sistemi sıcaklığı da 1023 K olduğu için asetilenden ilk olarak vinil asetilen oluştuğu kaul edilmiştir. Şekil 6.1’de asetilenden vinil asetilen oluşumu şematik olarak ifade edilmiştir. Gerçekte tepkimenin radikaller üzerinden yürüdüğü bilinmesine karşın burada sadece oluşan bileşenler hakkında fikir verilmesi hedeflendiği için reaktant – ürün ilişkisini ifade eden bir ifade yöntemi tercih edilmiştir.



Şekil 6.1 Asetilenden vinil asetilen oluşumu

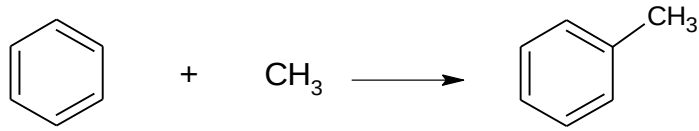
Vinil asetilenden sonra oluşması en olası ürünün benzen olabileceği düşünülmüştür. Çünkü asetilenden poliaromatik hidrokarbon oluşumu asetilen pirolizinin en belirgin özelliğidir. Poliaromatik hidrokarbonların (PAH) en küçüğü olan benzenin de oluşacak ilk PAH olarak düşünülmesi son derece doğaldır. Ayrıca asetilen parçalanması esnasında benzenin en dominant ürün olarak ortamda bulunması da bu düşüncüyü doğrulamaktadır.

Asetilen parçalanması esnasında benzen oluşumunun ise vinil asetilen üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Çünkü asetilen pirolizi esnasında PAH oluşumunun katılma reaksiyonları şeklinde olduğu bilinmektedir. Bu durumda asetilen molekülüne asetilen katılarak vinil asetilen, vinil asetilene asetilen katılarak ise benzen oluşumunun gözlemlenmesi beklemek oldukça gerçekçi bir yaklaşım olarak görülmüştür. Vinil asetilenden benzen oluşumu şekil 6.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.2 Vinil asetilenden benzen oluşumu

Benzen oluşumundan sonra gaz faz tepkimeler devam ettiği zaman benzenden oluşması en muhtemel ürün toluendir. Çünkü en küçük ikinci PAH olarak toluen gösterilebilir. Ancak toluen oluşumu için metil grupları gerekmektedir. Metil grubu asetilen parçalanması esnasında sıkça görülen bir grup değildir ancak ortamda ki diğer moleküllerden metil grupları oluşabilmektedir. Elde edilen deneysel sonuçlarda benzen derişimi arttıkça toluen derişiminin de arttığını göstermektedir. Dolayısıyla deneysel verilerde benzenden toluen oluşumu düşüncesini desteklemektedir. Bütün bu bilgiler ışığında benzenden toluen oluşumunun gerçekleştiği düşünülmüş ve şekil 6.3’de bu oluşum şematik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 6.3 Benzenden toluen oluşumu

Deneysel sonuçlar toluen ile indin arasında oldukça ciddi bir ilişki olduğunu göstermektedir. Özellikle gerçekleştirilen Q deneylerinde neredeyse toluen ile indinden aynı derişim profilleri elde edilmiştir. Ortamda toluen derişimi arttıkça indin derişiminin de arttığı gözlemlenmiştir. Toluenin daha küçük bir PAH olduğu düşünülürse toluenden indin oluşumunun gerçekleştiğini söylemek daha doğru olacaktır. Zaten literatürde de indin oluşumundan toluenin dorumlu olduğunu söyleyen yayınlar mevcuttur (Bai vd. 2010). Toluenden indin oluşumun ise asetilen sayesinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Ortamda oluşan toluen molekülü ile bir asetilen molekülünün etkileşime girdiği ve asetilen molekülünün toluene katılma reaksiyonu gösterdiği bu esnada ise hidrojenlerini kaybettiği bir mekanizma ile bu oluşumun gerçekleştiği düşünülmektedir. Zaten

literatürde de bu olay asetilen katılması hidrojen çıkarımı mekanizması şeklinde tanımlanmaktadır.

Deneysel sonuçlarda önemli PAH'lar arasında düşünülen son molekül olan stiren oluşumu için olası iki mekanizma düşünülmüştür. Bunlardan ilkinde vinil asetilen molekülünün direkt olarak başka bir vinil asetilen molekülü ile etkileşime girerek stiren oluşturabileceği üzerinde durulmuştur. İkinci olarak ise benzen asetilen katılması ile stiren oluşumu üzerinde durulmuştur. Benzenden stiren oluşumunda düşünülen mekanizma toluenden indirgen oluşumunda düşünülen mekanizma ile aynıdır. Deneysel sonuçlar irdelendiği zaman bu iki mekanizmadan hangisinin dominant olduğu tam olarak anlaşılamamıştır. Dolayısıyla önerilen mekanizmada her iki tepkimede yer verilmiştir.

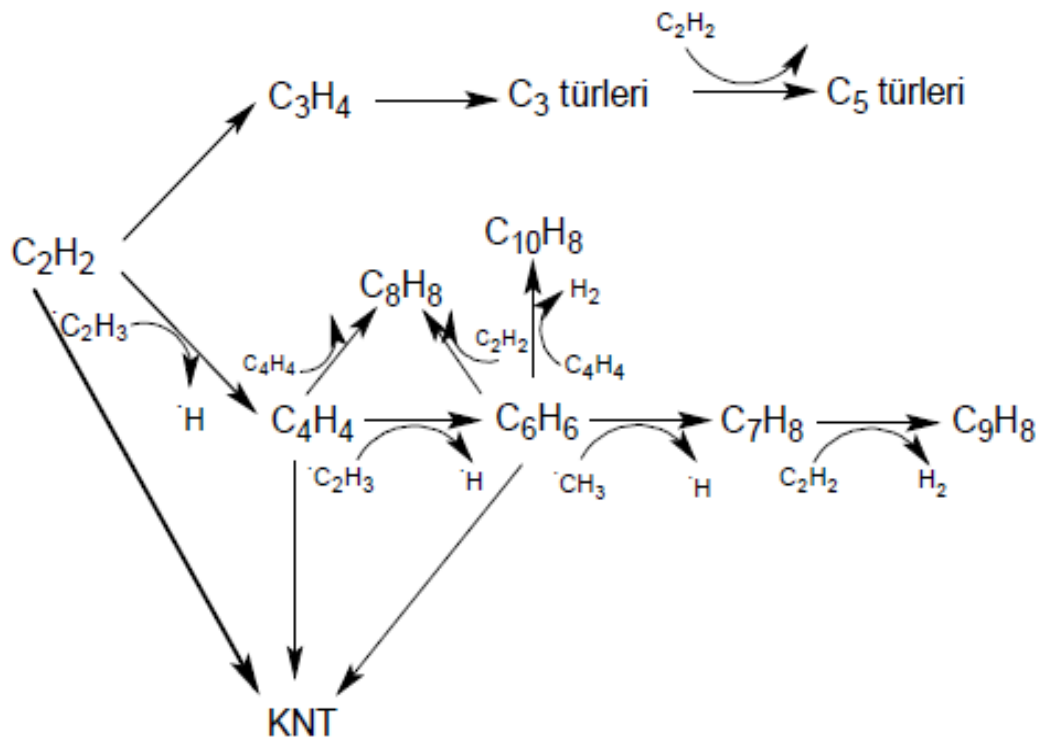
PAH oluşumunu kapsayan gaz faz tepkimeler dışında sistemde başka gaz faz tepkimelerde gerçekleştiği özellikle oluşan üç karbonlu ve beş karbonlu bileşikler ile gözlemlenmiştir. Ancak bu tepkimeler hakkında fikir yürütmeyi sağlayacak yeterli veri elde edilememiştir. Dolayısıyla bu tepkimeler hakkında detaylı bir yol izi önerilememiş sadece gözlemlenen bileşenlerin birbirleri ile ilişkileri hakkında ki tahminlerden bahsedilmiştir.

Tez çalışmasında katalizörlü deneylerde gerçekleştirildiği için KNT oluşumundan sorumlu olabilecek moleküllerin de önerilecek tepkime yol izine belirtilmesi gerektiği son derece aşıkardır. Deneysel sonuçlar bu açıdan incelendiği zaman piroliz ile katalizörlü deneyler arasında ki derişim farkı nedeni ile benzen molekülünün KNT oluşumunda birincil öneme sahip olduğu düşünülmüştür. Ancak KNT oluşumundan benzenin veya benzeni oluşturan moleküllerden birinin sorumlu olduğu konusunda kesin bir yorum yapılamamıştır.

Ayrıca asetileninde katalizörlü deneylerde piroliz deneylerine göre daha fazla parçalandığı göz önüne alınacak olursa asetilen molekülünün de KNT üretiminden sorumlu olabileceği sonucuna ulaşılabilir. Asetilen yapı itibarı ile hem kolaylıkla karbon bağlarını koparabilmesi hem de benzen göre daha düşük sıcaklıklarda tepkime

gerçekleştirebilmesi açısından KNT oluşumu için yüzeyde metal tanecikleri ile etkileşime girecek olan atomik karbon oluşumunu daha kolay gerçekleştirebilecek bir molekül olarak öne çıkmaktadır. Bu nedenlerden dolayı asetilenin de KNT üretiminden sorumlu olabilecek molekül olması ihtimali göz ardı edilmemelidir.

Elde edilen bütün sonuçlara göre KNT üretimi esnasında gaz faz için önerilen yol izi şeması hazırlanmış ve şekil 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6.4 KNT büyümesi esnasında gaz faz için önerilen yol izi

Ancak verilen şema elde edilen veriler ışığında oluşturulan bir yol gösterici niteliğindedir. İlerleyen çalışmalarda bu yol izinde önerilen tepkimelerin detaylı kinetik çalışmaları yapılarak yol izinin doğruluğu araştırılmalı ve gerekli düzeltmeler yapılmalıdır. KNT büyümesinde gerçekleşen gaz faz olayların aydınlatılması için hala yapılması gereken pek çok çalışmanın olduğu düşünülmektedir.

Bütün sonuçlar irdelendiği zaman yapılan çalışmada katalizörlü deneyler ile piroliz deneyleri arasında önemli farklılıklar belirlendiği ve bu nedenden ötürü KNT büyümesi esnasında gaz faz tepkimelerin de son derece önemli olduğu ve göz ardı edilemeyeceği sonucuna ulaşılabileceği rahatlıkla söylenebilir. Bu iki durum arasında ki farkın ortaya konmuş olması ve KNT üretiminden sorumlu olabilecek moleküllerin belirlenmiş olması da gerçekleştirilen tez çalışmasının amacına ulaştığı düşünceini doğurmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T. and Kumar, M. 2004. Growing Carbon Nanotubes. *Materials Today*, vol.7(10); pp.22-29.
- Andrews, R., Jacques, D., Rao, A.M., Derbyshire, F., Qian, D., Fan, X., Dickey, E.C. and Chin, J. 1999. Continuous production of aligned carbon nanotubes: A step closer to commercial realization. *Chem. Phys. Lett.*, vol.303; p.467-474.
- Anonymous. 2012. Web sitesi: <http://www.nanocyl.com/en/CNTExpertiseCentre/Carbon-Nanotubes>, Erişim tarihi: 10.03.2012
- Anonymous. 2012. Web sitesi: [http://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum06/sum06\\_p23.pdf](http://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum06/sum06_p23.pdf), Erişim tarihi: 10.03.2012
- Back, M.H. Mechanism of the pyrolysis of acetylene. 1971. *Canadian Journal of Chemistry*, vol.49; pp.2199-2203.
- Bacsa, R.R., Laurent, C., Peigney, A., Vaugien, T., Flahaut, E. and Bacsa, W.S. 2002. (Mg,Co)O Solid-solution precursors for the large-scale synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.85(11); pp.2666–2669.
- Bai, J., Li, H., He, D., Li, T. and Genestoux, M. 2010. Chemical kinetics of catalytic chemical vapor deposition of an acetylene/xylene mixture for improved carbon nanotube production. *Carbon*, vol.48; pp.4330-4342.
- Belin, T. and Epron, F. 2005. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B*, vol.119; pp.105-118.
- Bethune, D.S., Kiang, C.H., De Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vasquez, J. and Beyers, R. 1993. Cobalt – catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, vol.363; p.605.
- Bower, C., Zhu, W., Jin, S. and Zhou, O. 2000. Plasma-induced alignment of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, vol.77, p.830
- Bronikowski, M.J., Willis, P.A., Colbert, D.T., Smith, K.A. and Smalley, R.E. 2001. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study. *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol.19, pp.1800-1805.

- Bugay, D.E. 2003. Characterization of the solid-state: spectroscopic techniques. *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol.48; pp.43-65.
- Colket III M. B. 1988. Kinetic mechanism for pyrolysis of acetylene near 1000 K. *Prepr Pap, Am Chem Soc, Div Fuel Chem*, vol.32 (3); pp.417–27.
- Daenen, M., de Fouw, R.D., Hamers, B., Janssen, P.G.A., Schouteden, K. and Veld, M.A.J. The wondrous world of carbon nanotubes ‘a review of current carbon nanotube technologies’. Eindhoven University of Technology, 2003, Eindhoven.
- Dai, H. 2002. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Sci*, vol.500; pp.218-241.
- De Heer, W.A. and Martel, R. 2000. Industry sizes up nanotubes. *Physics World*, vol.13 (6); pp.49-53.
- Deutschmann, O., Norinaga, K. and Hüttinger, K.J. 2006. Analysis of gas phase compounds in chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons. *Carbon*, vol.44; pp.1790-1800.
- Deutschmann, O., Li, A., Schoch, G., Zhang, D. and Lichtenberg, S. 2007. A novel CVD/CVI reactor with an in-situ sampling apparatus connected to an online GC/MS. *Surface & Coatings Technology*, vol.201; pp.8939-8943.
- Ermakova, M.A., Ermakov, D.Y., Chuvilin, A.L. and Kuvshinov, G.G. 2001. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments. *Journal of Catalysis*, vol.201(2); pp.183–197.
- Ferraro, J.R., Nakamoto, K. and Brown, C.W. 2003. *Introductory Raman spectroscopy*. Elsevier, 434 p., USA.
- Fitch, W.L. and Sauter, A.D. 1983. Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules. *Anal. Chem.*, vol.55; pp.832-835.
- Flahaut, E., Peigney, A., Bacsá, W.S., Bacsá, R.R. and Laurent, C. 2004. CCVD synthesis of carbon nanotubes from (Mg,Co,Mo)O catalysts: influence of the proportions of cobalt and molybdenum. *J. Mater. Chem.*, vol.14; pp.646–653.

- Fonseca, A., Hernadi, K., Nagy, J.B., Bernaerts, D. and Lucas, A.A. 1996. Optimization of catalytic production and purification of buckytubes. *J Mol Catal A: Chem*, vol.107; pp.159–168.
- Geankoplis, C.J. 2006. Transport processes and separation process principles (includes unit operations). Prentice Hall, 4th ed., 1056 p. USA.
- Giles, J.H., Gilmore, D.A. and Denton M.B. 1999. Quantitative analysis using Raman spectroscopy without spectral standardization. *J. Raman Spectrosc.*, vol.30; pp.767-771.
- Glerup, M., Kanzow, H., Almairac, R., Castignolles, M. and Bernier, P. 2003. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes and nano-fibres using the aerosol method with metal-ions as the catalyst precursors. *Chem. Phys. Lett.*, vol.377(3-4); pp.293–298
- Govindjee, S. and Sackman, J.L. 1999. On the use of continuum mechanics to estimate the properties of nanotubes. *Solid State Communications*, vol.110; pp.227–230.
- Hata, K., Futaba, D.N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M. and Iijima, S. 2004. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, vol.306, pp.1362-1364.
- Huang, S., Woodson, M., Smalley, R.E. and Liu, J. 2004. Growth mechanism of oriented long single walled carbon nanotubes using “Fast-Heating” chemical vapor deposition process. *Nano lett.*, vol.4; pp.1025-1028.
- Iijima, S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, vol.354; p.56.
- Iijima, S. and Ichihashi, T. 1993. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, vol.363; p.603.
- Ivanov, V., Nagy, J.B., Lambin, P., Lucas, A., Zhang, X.F. and Bernaerts, D. 1994. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method. *Chem Phys Lett*, vol.223; pp.329–335.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., OO’Brien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E. 1985. C<sub>60</sub>: Buckminster fullerene. *Nature*, vol.318; p.162.

- Kumar, M. and Ando, Y. 2010. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol.10: pp.3739-3758.
- Levenspiel, O. 1999. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, 3rd ed., 668 p. USA.
- Li, X., Liu, J., Zhang, Y., Li, Y., Liu, H., Meng, X., Yang, J., Geng, D., Wang, D., Li, R. and Sun X. 2012. High concentration nitrogen doped carbon nanotube anodes with superior Li<sup>+</sup> storage performance for lithium rechargeable battery application. *Journal of Power Sources*, vol.197; pp.238– 245.
- Li, Y., Liu, J., Wang, Y. and Wang, Z.L. 2001. Preparation of monodispersed Fe–Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes. *Chem Mater*, vol.13; pp.1008–1014.
- Li, Z., Dervishi, E., Xu, Y., Ma, X., Saini, V., Biris, A.S., Little, R., Biris, A.R. and Lupu, D. 2008. Effects of the Fe–Co interaction on the growth of multiwall carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, vol.129; pp.074712–074712-6.
- Ma, H., Pan, L. and Nakayama, Y. 2010. Influence of gas-phase reactions on the growth of carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, vol.114; pp.2398–2402.
- Ma, H., Pan, L. and Nakayama, Y. 2011. Modelling the growth of carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition. *Carbon*, vol.49; pp.853-861.
- Malik, S.R., Maqbool, M.A., Hussain, S. and Irfan, H. 2008. Carbon nano-tubes: description, properties and applications. *J. Pak Mater Soc*, vol.2(1); pp.21–26.
- Mendiera, T., Domene, M.P., Millera, A., Bilbao, R. and Alzueta, M.U. 2005. An experimental study of the soot formed in the pyrolysis of acetylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol.74; pp.486-493.
- Monthioux, M. and Kuznetsov, V.L. 2006. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes. vol.44, pp.1621-1623.
- Mutlay, I., Soysal, F., Çiçek, B. Düşük maliyetli bir Raman spektrometresinin karbon nanotup analizi için modifikasyonu. 2008. *Eskisehir Osmangazi Üniversitesi Muh. Mim. Fak. Dergisi*, vol.21(2); pp.28–38.

- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Yiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A. 2004. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Science*, vol.306; p.666.
- O'Connell, M.J. 2006. Carbon nanotube properties and application. Taylor & Francis, 1st Ed., 312 p. USA.
- Öncel, Ç. and Yürüm, Y. 2006. Carbon nanotube synthesis via the catalytic cvd method: a review on the effect of reaction parameters, Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. vol.14; pp.17-37.
- Pierson, H.O. 1999. Handbook of chemical vapor deposition (CVD), principles, technology, and applications. Noyes publications, 2nd edition, 506 p. Amerika Birleşik Devletleri USA.
- Pinheiro, J.P., Schouler, M.C. and Gadelle, P. 2003. Nanotubes and nanofilaments from carbon monoxide disproportionation over Co/MgO catalysts I. Growth versus catalyst state. *Carbon*, vol.41; pp.2949–2959.
- Puretzky, A.A., Geohegan, D.B., Jesse, S., Ivanov, I.N. and Eres, G. 2005. In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition. *Appl Phys A*, vol.81(2); pp.223–40.
- Radushkevich, L.V. and Lukyanovich, V.M. 1952. Carbon structure formed under thermal decomposition of carbon monoxide on iron. *Zh. Fizich Khim* (in Russian). vol.26; p.88.
- Rosso, M.A. 2001. Origins, properties, and applications of carbon nanotubes and fullerenes. Yüksek lisans tezi, California State University Fresno, Fresno. (tez)
- Ruoff, R.S., Qian, D. and Liu, W.K. 2003. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements, *C. R. Physique*, vol.4(9); pp.993–1008.
- Sathyanarayana, D.N. 2004. Vibrational spectroscopy theory and applications. New age international publishers, 1st ed., 716 p. India.

- Sauter, A.D., Downs, J.J., Buchner, J.D., Ringo, N.T., Shaw, D.L. and Dulak, J.G. 1986. Model for the estimation of electron impact gas chromatography/ mass spectrometry response factors for quadrupole mass spectrometers. *Anal. Chem.*, vol.58; pp.1665-1670.
- Schmitt, T.C., Biris, A.S., Miller, D.W., Biris, A.R., Lupu, D., Trigwell, S. and Rahman, Z.U. 2006. Analysis of effluent gases during the CCVD growth of multi-wall carbon nanotubes from acetylene. *Carbon*, vol.44; pp.2032-2038.
- Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S. and Bhowmick, A.K. 2011. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in polymer science*, vol.36(5); pp.638-670.
- Sesli, A., Çiçek, B. and Oymael, M. 2005. Fullerene production in a graphite tubular reactor. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, vol.13; pp.1-11.
- Shukla, B., Saito, T., Ohmori, S., Koshi, M., Yumura, M. and Iijima, S. 2010. Interdependency of gas phase intermediates and chemical vapor deposition growth of single wall carbon nanotubes. *Chem. Mater.*, vol.22; pp.6035–6043.
- Singh, C., Shaffer, M.S.P., Koziol, K.K.K., Kinloch, I.A. and Windle, A.H. 2003. Towards the production of large-scale aligned carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, vol.372; pp.860.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Niemann, T.A. 1998. *Principles of instrumental analysis*. Saunders College Publishing, 5th Ed., 849 p. USA.
- Smalley, R. E., Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A. and Colbert, D. T. 1995. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical physics letters* vol.243; pp.49-54.
- Stadtländer, C.T.K.-H. 2007. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy of mollicutes: challenges and opportunities. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, pp.122-131.
- Soysal, F. 2009. Kimyasal buhar çökeltimi ve buhar fazı sentezi yöntemleri ile karbon nanotüp üretiminin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

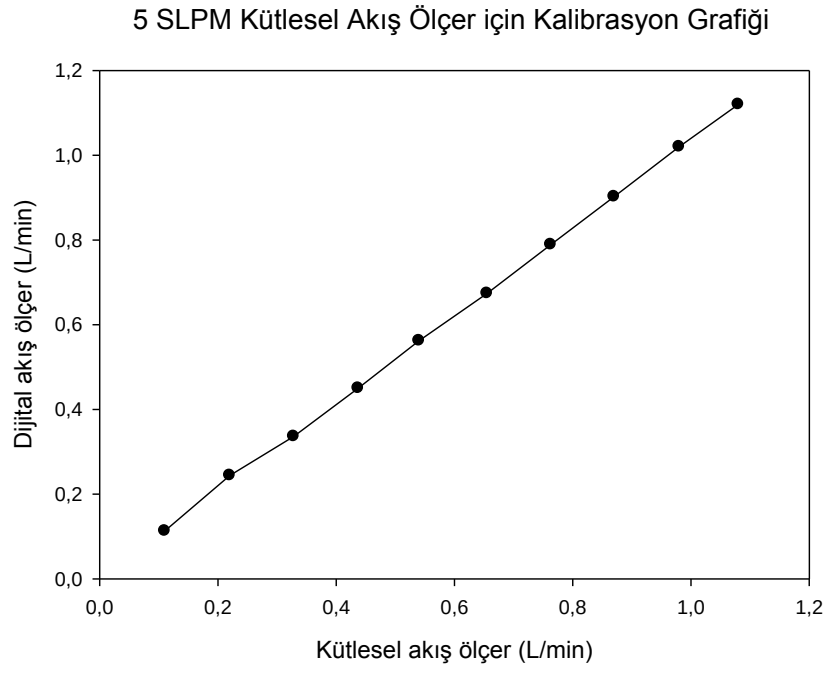
- Sun, X., Bao, W., Lv, Y., Deng, J. and Wang, X. 2007. Synthesis of high quality single-walled carbon nanotubes by arc discharge method in large scale. *Materials Letters*, vol.61; pp.3956-3958.
- Terranova, M. L., Sessa, V. and Rossi, M. 2006. The World of Carbon Nanotubes: An overview of CVD growth methodologies. *Chem. Vap. Deposition*, vol.12; pp.315–325.
- Terrones M. 2003. Science and Technology of the twenty – first century:synthesis, properties and applications of carbon nanotubes. *Anu. Rev. Mater. Res*, vol.33; pp.419-501.
- Thostenson, E., Ren, Z. and Chou, T. 2001. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Comp. Sci. Techn.*, vol.61; pp.1899-1912.
- Vander Wal, R.L., Ticich, T M. and Curtis, V.E. 2001. Substrate–support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth. *Carbon*, vol.39; pp.2277–2289.
- Venegoni, D., Serp, P., Feurer, R., Kihn, Y., Vahlas, C. and Kalck, P. 2002. Parametric study for the growth of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor. *Carbon*, vol.40; pp.1799-1807.
- Wagner, R.S. and Ellis, W.C. 1965. The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to the silicon. *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol.233; pp.1053-1064.
- Wagner, H. D., Lourie, O., Feldman, Y. and Tenne, R. 1998. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix. *Appl.Phys. Lett.* vol.72(2); pp.188–190.
- Walters, D. A., Ericson, L. M., Casavant, M. J., Liu, J., Colbert, D.T., Smith, K. A. and Smalley, R. E. 1999. Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes. *Appl. Phys. Lett.* vol.74(25); pp.3803–3805
- Wen, J., Anantheswaran, R.C. and Knabel, S.J. 2009. Changes in barotolerance, thermotolerance, and cellular morphology throughout the life cycle of *Listeria monocytogenes*. *Applied and Environmental Microbiology*, vol.75; pp.1581–1588.

- Yacaman, M.J., Yoshida, M. M., Rendon, L., Santiesteban, J.G. 1993. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. Appl. Phys. Lett., vol.62(2); pp.202-204.
- Yağlıkçı, S., Salgara, B., Soysal, F. and Çiçek, B. 2011. Investigation of gas phase composition during carbon nanotube production. International conference on Chemical Engineering (ICCE 2011), Venice.
- Yalın, M. 2009. Investigation of concentration profiles in carbon nanotube production reactor. Yüksek lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Yu, M. F., Files, B. S., Arepalli, S. and Ruoff, R. S. 2000. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. Phys. Rev. Lett., vol.84(24); pp.5552–5555.
- Yu M. F., Lourie, O., Dyer, M. J., Moloni, K., Kelly, T. F. and Ruoff, R. S. 2000. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. Science, vol.287(5453); pp.637–640.

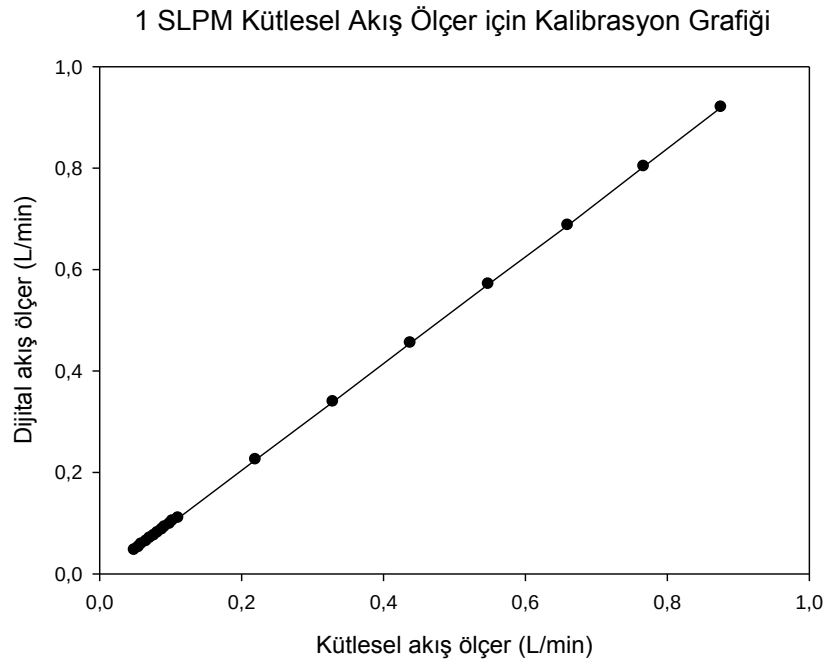
## **EKLER**

- EK 1 Kütlesel ve dijital akış ölçerlerden elde edilen sonuçların karşılaştırılması**
- EK 2 Katalizör çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar**
- EK 3 GC-MS analizleri için geliştirilen analiz programı**
- EK 4 Piroliz ön deneme deneylerine ait deney seti**
- EK 5 Gerçekleştirilen deneylere verilen isimler ve koşulları**
- EK 6 Akış hızının 20 sccm değerine ayarlanabilmesi için yapılan ön deneme koşulları ve elde edilen akış hızları**
- EK 7 Gaz faz bileşenlerin mol sayılarının ampirik olarak belirlenmesi**
- EK 8 Reaktör boyunun değişimi ile kalma süresi arasındaki ilişki**
- EK 9 Kinetik analiz ile tepkime mertebesinin belirlenmesi**
- EK 10 Deneylere ait alan değerleri**
- EK 11 Deneylere ait mol değerleri**

## EK 1 Kütlesel ve dijital akış ölçerlerden elde edilen sonuçların karşılaştırılması



Şekil 1 5 SLPM kütlesel akış ölçer için kalibrasyon grafiği



Şekil 2 1 SLPM kütlesel akış ölçer için kalibrasyon grafiği

**EK 2 Katalizör çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar**

| <b>0.7 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> içeren çözelti</b>   |               |                                  |                             | <b>1.4 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> içeren çözelti</b>   |               |                                  |                             |
|--------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O,<br>(g) | TEOS,<br>(μl) | Saf<br>H <sub>2</sub> O,<br>(μl) | CH <sub>5</sub> OH,<br>(μl) | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O,<br>(g) | TEOS,<br>(μl) | Saf<br>H <sub>2</sub> O,<br>(μl) | CH <sub>5</sub> OH,<br>(μl) |
| 0.7                                                          | 1540          | 1750                             | 1540                        | 1.4                                                          | 1540          | 1750                             | 1540                        |

### EK 3 GC-MS analizleri için geliştirilen analiz programı

| Fırın ünitesi            |                   |                | İnjesiyon ünitesi            |                               |                                 |       | Kolon ünitesi |                            |                              |                |
|--------------------------|-------------------|----------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------|---------------|----------------------------|------------------------------|----------------|
| Isıtma hızı,<br>(°C/min) | Sıcaklık,<br>(°C) | Süre,<br>(min) | Sıcaklık,<br>(°C)            | Toplam akış<br>hızı, (ml/min) | Purge,<br>(ml/min)              | Split | Kolon Adı     | Arttırma hızı,<br>(ml/min) | Kolon Akış hızı,<br>(ml/min) | Süre,<br>(min) |
| –                        | 40                | 6              | 200                          | 11.906                        | 3                               | 3:1   | 19091Z-436    | –                          | 2.2266                       | 56.8           |
| 15                       | 150               | 10             |                              |                               |                                 |       | 123456        | –                          | 1.1344                       | 6.8            |
| 30                       | 40                | 20             |                              |                               |                                 |       |               | 21.877                     | 21.698                       | 50             |
|                          |                   |                | Dedektör Ünitesi             |                               |                                 |       | Valf ünitesi  |                            |                              |                |
|                          |                   |                | Sıcaklık, (°C)               |                               | Referans akış hızı,<br>(ml/min) |       | Süre, (min)   | Valf 1 konumu              |                              | Valf 2 konumu  |
|                          |                   |                | 200                          |                               | 20                              |       | Başlangıç     | off                        |                              | off            |
|                          |                   |                | GC – MS ara bağlantı ünitesi |                               |                                 |       | 6.8           | on                         |                              | off            |
|                          |                   |                | Sıcaklık, (°C)               |                               | Süre, (min)                     |       | 8.7           | on                         |                              | on             |
|                          |                   |                | 250                          |                               | Deney boyunca                   |       | 27            | on                         |                              | off            |

**EK 4 Piroliz ön deneme deneylerine ait deney seti**

| <b>Reaksiyon<br/>Sıcaklığı, °C</b> | <b>Asetilen<br/>Yüzdesi, %</b> | <b>Hacimsel<br/>Akış Hızı,<br/>sccm</b> | <b>Loop<br/>Basıncı,<br/>Torr</b> | <b>Soğutucu<br/>konumu, cm</b> |
|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 525                                | 25                             | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 525                                | 50                             | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 525                                | 75                             | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 525                                | 100                            | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 600                                | 25                             | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 600                                | 50                             | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 600                                | 75                             | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 600                                | 100                            | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 675                                | 25                             | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 675                                | 50                             | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 675                                | 75                             | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 675                                | 100                            | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 750                                | 25                             | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 750                                | 50                             | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 750                                | 75                             | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |
| 750                                | 100                            | 20                                      | 300                               | 5,10,15,20,25,30,35            |

**EK 5 Gerçekleştirilen deneylere verilen isimler ve koşulları**

| Deney | Reaksiyon sıcaklığı, °C | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> yüzdesi, % | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , (g) | Ceketin reaktör çıkışına uzaklığı, cm |
|-------|-------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|
| P1    | 650                     | 4                                        | 0                                       | 5,10,15,20,25,30                      |
| P2    | 650                     | 10                                       | 0                                       | 5,10,15,20,25,30                      |
| P3    | 650                     | 17                                       | 0                                       | 5,10,15,20,25,30                      |
| P4    | 650                     | 23                                       | 0                                       | 5,10,15,20,25,30                      |
| P5    | 750                     | 4                                        | 0                                       | 5,10,15,20,25,30                      |
| P6    | 750                     | 10                                       | 0                                       | 5,10,15,20,25,30                      |
| P7    | 750                     | 17                                       | 0                                       | 5,10,15,20,25,30                      |
| P8    | 750                     | 23                                       | 0                                       | 5,10,15,20,25,30                      |
| K1    | 650                     | 4                                        | 0.7                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| K2    | 650                     | 10                                       | 0.7                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| K3    | 650                     | 17                                       | 0.7                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| K4    | 650                     | 23                                       | 0.7                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| K5    | 750                     | 4                                        | 0.7                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| K6    | 750                     | 10                                       | 0.7                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| K7    | 750                     | 17                                       | 0.7                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| K8    | 750                     | 23                                       | 0.7                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| Q1    | 650                     | 4                                        | 1.4                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| Q2    | 650                     | 10                                       | 1.4                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| Q3    | 650                     | 17                                       | 1.4                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| Q4    | 650                     | 23                                       | 1.4                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| Q5    | 750                     | 4                                        | 1.4                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| Q6    | 750                     | 10                                       | 1.4                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| Q7    | 750                     | 17                                       | 1.4                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |
| Q8    | 750                     | 23                                       | 1.4                                     | 2,4,6,8,10,15,20,25                   |

**EK 6 Akış hızının 20 sccm değerine ayarlanabilmesi için yapılan ön deneme koşulları ve elde edilen akış hızları**

| <b>Deneme</b> | <b>Regülatörle ayarlanan çıkış hattı basıncı,<br/>(Torr)</b> | <b>Ayar vanasından ayarlanan loop dolum basıncı,<br/>(Torr)</b> | <b>Okunan besleme akış hızı,<br/>(ml/min)</b> |
|---------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1             | 275                                                          | 299                                                             | 20                                            |
| 2             | 276                                                          | 299                                                             | 20                                            |
| 3             | 274                                                          | 299                                                             | 20                                            |
| 4             | 263                                                          | 300                                                             | 45                                            |
| 5             | 264                                                          | 299                                                             | 45                                            |
| 6             | 262                                                          | 299                                                             | 45                                            |
| 7             | 249                                                          | 299                                                             | 55                                            |
| 8             | 250                                                          | 299                                                             | 55                                            |
| 9             | 251                                                          | 300                                                             | 55                                            |
| 10            | 311                                                          | 343                                                             | 45                                            |
| 11            | 312                                                          | 344                                                             | 45                                            |
| 12            | 310                                                          | 344                                                             | 45                                            |
| 13            | 410                                                          | 438                                                             | 45                                            |
| 14            | 411                                                          | 438                                                             | 45                                            |
| 15            | 409                                                          | 438                                                             | 45                                            |
| 16            | 249                                                          | 301                                                             | 54                                            |
| 17            | 250                                                          | 301                                                             | 54                                            |
| 18            | 249                                                          | 301                                                             | 54                                            |

## EK 7 Gaz faz bileşenlerin mol sayılarının ampirik olarak belirlenmesi

Deneysel çalışmada gaz fazda belirlenen ancak saf halleri temin edilemediği için kalibrasyonları yapılamayan moleküller için Fitch vd'nin (Fitch ve Sauter 1983, Sauter vd. 1986) geliştirdiği ampirik formülden yararlanılmıştır. Bu formülün tercih nedeni, sadece bir kalibrasyon çalışması ve deneylerden elde edilen alan değerleri ile mol sayılarının hesaplanmasına olanak sağlamasıdır. Kullanılan yöntemde mol sayılarının hesaplanabilmesi için eşitlik 7.1'den faydalanılmıştır.

$$N_i = (N_R \times M_{WR} \times \frac{Q_R}{A_R}) \times \left( \frac{1}{M_{Wi}Q_i} \right) \times A_i \dots\dots\dots 7.1$$

Bu eşitlikte i alt indisi hesaplanması hedeflenen molekölü, R alt indisi ise kalibrasyon çalışması yapılan ve referans olarak seçilmesinde sakınca olmayan molekölü temsil etmektedir. Eşitlikteki N simgesi mol sayısını,  $M_w$  simgesi mol kütlesini, A moleküllerin GC-MS'den alınan alan değerlerini, Q ise GC-MS'deki iyonlaşma kesit alanını ifade etmektedir.

Q değerinin hesaplanabilmesi için Fitch ve Sauter'in (Fitch ve Sauter 1983) geliştirdiği yöntemden yararlanılmıştır. Hesaplama kullanılan denklem, eşitlik 7.2'de verilmiştir.

$$Q = 0.082 + \sum a_i n_i \dots\dots\dots 7.2$$

Eşitlikte a moleküldeki herhangi bir atomun regresyon katsayısı, n ise regresyon katsayısı kullanılan atomun molekül içerisindeki sayısıdır. Hesaplamalarda kullanılan regresyon katsayıları çizelge E7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1 hesaplamalarda kullanılan regresyon katsayıları (Fitch ve Sauter 1983)

| Atom    | C    | H    | O    | Cl   | Br   | I    | F    | N    |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Katsayı | 1.43 | 0.73 | 1.10 | 3.98 | 5.19 | 6.62 | 0.61 | 1.20 |

Bu bilgilere göre deneysel çalışmada belirlenen moleküllere ait hesaplanan Q değerleri çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2 Q değerleri hesaplanan moleküller ve Q değerleri

| Molekül            | Kapalı formülü | Q değeri |
|--------------------|----------------|----------|
| Benzen             | $C_6H_6$       | 13.042   |
| Toluen             | $C_7H_8$       | 15.932   |
| Stiren             | $C_8H_8$       | 17.362   |
| Indin              | $C_9H_8$       | 18.792   |
| Propin             | $C_3H_4$       | 7.292    |
| Propen             | $C_3H_6$       | 8.752    |
| Vinil asetilen     | $C_4H_4$       | 8.722    |
| 1,3-Siklopentadien | $C_5H_6$       | 11.612   |

Yukarıda hesaplanan değerler ve referans moleküle ait değerler, eşitlik 7.1’de yerine konarak istenilen molekülün mol sayısının hesaplanması gerçekleştirilebilir.

**Ek 8 Reaktör boyunun değişimi ile kalma süresi arasındaki ilişki**

| <b>Reaksiyon bölgesinin uzunluğu, cm</b> | <b>Kalma süresi, s</b> |
|------------------------------------------|------------------------|
| 2                                        | 0.107                  |
| 4                                        | 0.214                  |
| 5                                        | 0.268                  |
| 6                                        | 0.321                  |
| 8                                        | 0.427                  |
| 10                                       | 0.536                  |
| 15                                       | 0.803                  |
| 20                                       | 1.070                  |
| 25                                       | 1.339                  |
| 30                                       | 1.606                  |

## EK 9 Kinetik analiz ile tepkime mertebesinin belirlenmesi

Sistemde elde edilen deneysel veriler yardımı ile kinetik analiz yapılabilmesi için “Fractional life” metodu kullanılmıştır (Levenspiel 1999). Bu yöntem temel olarak kesikli sistemlerde kinetik analiz yapmaya uygun olmakla beraber belirli koşullar altında sürekli sistemlerde de kinetik analiz yapılabilmesine olanak sağlamaktadır.

Bu yöntemde öncelikle  $A \rightarrow$  ürünler şeklinde bir varsayım yapılmaktadır. Bu varsayım ile tepkimenin tersinmez olduğu kabul edilmektedir. Ancak bu varsayım ile beraber tepkimenin elementer olduğu varsayımı yapılmamakta tepkimenin sadece üstel kinetik model ile ifade edildiği varsayımı yapılmaktadır.

Bu varsayımlara göre reaksiyonun tepkime hız ifadesi eşitlik 9.1’deki gibi ifade edilmektedir.

$$-r_A = k \times C_A^\alpha \dots\dots\dots 9.1$$

Kesikli sistemde kütle denklığı kurulursa elde edilecek olan ifade ise eşitlik 9.2’deki gibidir.

$$-r_A = \frac{d(N_A/V)}{dt} = \frac{dC_A}{dt} \dots\dots\dots 9.2$$

Eğer eşitlik 9.1 ile 9.2 beraber çözülür ve düzenlenir ise eşitlik 9.3 elde edilmektedir.

$$t_F = \frac{\left( \frac{C_A^{1-\alpha}}{C_{A0}^{1-\alpha}} \right)^{-1}}{k(\alpha-1)} C_{A0}^{1-\alpha} = \frac{F^{1-\alpha}-1}{k(\alpha-1)} C_{A0}^{1-\alpha} \dots\dots\dots 9.3$$

Burada F tepkimeye harcanmadan ortamda kalan reaktant derişiminin sisteme beslenen taze besleme derişimine oranını ifade etmektedir (  $F = \frac{C_A}{C_{A0}}$  ).  $C_{A0}$  taze besleme derişimini,  $\tau_F$  ise taze besleme derişiminin istenilen F değerine ulaşması için gerekli

olan tepkime kalma süresini ifade etmektedir.  $\alpha$  tepkime mertebesini,  $k$  ise tepkime hız sabitini ifade etmektedir.

Eğer sisteme hacim değişimi olmadığı varsayımı yapılırsa aynı eşitlik sürekli sistemler içinde aynı şekilde kullanılabilir (Levenspiel 1999). Sürekli sistemde kullanılan ifade de tek değişiklik zaman terimi yerine kalma süresinin kullanılmasıdır. Hacim değişimi olmadığı varsayımı yapıldığı durumda sürekli sistemde ki ifade eşitlik 9.4 ile verilmiştir.

$$\tau_F = \frac{\left( \frac{C_A^{1-\alpha}}{C_{A0}^{1-\alpha}} \right) - 1}{k(\alpha-1)} C_{A0}^{1-\alpha} = \frac{F^{1-\alpha}-1}{k(\alpha-1)} C_{A0}^{1-\alpha} \dots\dots\dots 9.4$$

Eşitlik 9.4'ün her iki tarafının da logaritması alınırsa eşitlik 9.5 elde edilir;

$$\log \tau_F = \log \frac{F^{1-\alpha}-1}{k(\alpha-1)} + (1-\alpha)\log C_{A0} \dots\dots\dots 9.5$$

Burada  $\log C_{A0} - \log \tau_F$  grafiğe geçirilir ve grafikteki noktalardan doğrusal bir eğilim çizgisi geçirilirse, geçirilen doğrusal çizgiyi ifade eden denklemin eğimi  $(1 - \alpha)$  değerine eşit olacaktır ve buradan tepkime mertebesi kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Kayma değeri ise  $\log \frac{F^{1-\alpha}-1}{k(\alpha-1)}$  ifadesine eşit olacaktır ve tepkime mertebesi hesaplandıktan sonra tepkime hız sabiti de hesaplanabilmektedir.

### EK 10 Deneylere ait alan değerleri

P1 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 6.93E+07                      | -                             | -                             | -                             | 4.98E+06                      | -                             | 9.70E+04                      | 1.20E+04                      | 1.01E+04                      |
| 10 cm                           | 6.86E+07                      | 1.81E+07                      | 7.48E+05                      | -                             | 3.72E+06                      | 9.91E+04                      | 2.16E+05                      | 5.84E+05                      | 1.48E+05                      |
| 15 cm                           | 6.02E+07                      | 1.80E+07                      | 8.74E+05                      | -                             | 5.65E+06                      | 6.16E+04                      | 8.41E+04                      | 6.53E+05                      | 1.24E+05                      |
| 20 cm                           | 6.67E+07                      | 2.73E+07                      | 1.06E+06                      | 1.85E+06                      | 6.52E+06                      | 8.45E+04                      | 1.18E+05                      | 9.47E+05                      | 1.23E+05                      |
| 25 cm                           | 6.27E+07                      | 2.90E+07                      | 1.39E+06                      | 2.67E+06                      | 6.70E+06                      | 9.12E+04                      | 1.13E+05                      | 9.80E+05                      | 1.31E+05                      |
| 30 cm                           | 6.37E+07                      | 3.38E+07                      | 1.28E+06                      | 3.17E+06                      | 6.07E+06                      | 1.01E+05                      | 1.01E+05                      | 1.12E+06                      | 1.30E+05                      |

P2 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 1.66E+08                      | -                             | 3.26E+05                      | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |
| 10 cm                           | 1.70E+08                      | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |
| 15 cm                           | 1.63E+08                      | -                             | -                             | -                             | 5.72E+06                      | -                             | 8.15E+05                      | 6.69E+05                      | 1.75E+05                      |
| 20 cm                           | 1.64E+08                      | 2.59E+07                      | 2.19E+06                      | 2.72E+06                      | 5.82E+06                      | 2.76E+05                      | 7.46E+05                      | 8.44E+05                      | 2.45E+05                      |
| 25 cm                           | 1.61E+08                      | 7.45E+07                      | 8.34E+06                      | 2.08E+06                      | 1.22E+07                      | 6.84E+05                      | 9.88E+05                      | 1.93E+06                      | 6.41E+05                      |
| 30 cm                           | 1.53E+08                      | 1.16E+08                      | 6.07E+06                      | 1.22E+07                      | 1.73E+07                      | 3.08E+05                      | 3.22E+05                      | 2.76E+06                      | 5.35E+05                      |

## EK 10 Deneylere ait alan değerleri (devam)

P3 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 3.29E+08                      | 1.41E+07                      | -                             | -                             | 7.76E+06                      | 9.34E+06                      | -                             | 5.08E+04                      | 4.57E+05                      |
| 10 cm                           | 2.87E+08                      | 6.99E+07                      | 2.13E+06                      | 5.70E+06                      | 3.12E+06                      | -                             | 3.81E+04                      | 6.98E+04                      | 1.89E+06                      |
| 15 cm                           | 2.83E+08                      | 9.77E+07                      | 2.42E+06                      | 1.17E+07                      | 9.55E+06                      | 4.63E+06                      | 5.60E+04                      | 7.32E+04                      | 2.79E+06                      |
| 20 cm                           | 2.57E+08                      | 1.20E+08                      | 4.19E+06                      | 1.72E+07                      | 1.20E+07                      | 1.02E+07                      | 6.82E+04                      | 7.51E+04                      | 3.39E+06                      |
| 25 cm                           | 2.57E+08                      | 1.50E+08                      | 4.74E+06                      | 2.46E+07                      | 1.52E+07                      | 1.43E+07                      | 1.02E+05                      | 8.66E+04                      | 4.01E+06                      |
| 30 cm                           | 2.59E+08                      | 1.83E+08                      | 6.15E+06                      | 3.13E+07                      | 1.88E+07                      | 2.36E+07                      | 1.32E+05                      | 9.97E+04                      | 4.61E+06                      |

P4 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 3.74E+08                      | 4.70E+07                      | 9.01E+05                      | -                             | 2.41E+07                      | 1.29E+05                      | 3.11E+05                      | 9.96E+05                      | 2.60E+05                      |
| 10 cm                           | 3.78E+08                      | 9.68E+07                      | 5.89E+06                      | 5.23E+06                      | 9.56E+06                      | 2.29E+05                      | 3.37E+05                      | 3.34E+06                      | 6.89E+05                      |
| 15 cm                           | 3.66E+08                      | 1.19E+08                      | 6.40E+06                      | 9.04E+06                      | 2.41E+07                      | 1.64E+05                      | 1.74E+05                      | 4.46E+06                      | 6.00E+05                      |
| 20 cm                           | 3.42E+08                      | 1.20E+08                      | 4.28E+06                      | 3.03E+07                      | 1.84E+07                      | -                             | -                             | 5.48E+06                      | -                             |
| 25 cm                           | 3.37E+08                      | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |
| 30 cm                           | -                             | 1.42E+08                      | 9.01E+06                      | 4.56E+07                      | 3.57E+07                      | 4.01E+05                      | 1.89E+05                      | 7.15E+06                      | 6.70E+05                      |

## EK 10 Deneylere ait alan değerleri (devam)

P5 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 6.50E+07                      | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |
| 10 cm                           | 5.20E+07                      | 2.58E+07                      | 1.06E+06                      |                               | 5.06E+06                      | 4.15E+05                      | 2.44E+05                      | 1.04E+06                      | 2.19E+05                      |
| 15 cm                           | 5.29E+07                      | 4.32E+07                      | 2.05E+06                      | 4.30E+06                      | 9.34E+06                      | 3.78E+05                      | 1.41E+05                      | 1.94E+06                      | 2.73E+05                      |
| 20 cm                           | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |
| 25 cm                           | 4.92E+07                      | 9.61E+07                      | 3.94E+06                      | 4.44E+06                      | 1.53E+07                      | 6.04E+05                      | 8.06E+04                      | 3.06E+06                      | 2.97E+05                      |
| 30 cm                           | 4.50E+07                      | 1.08E+08                      | 5.39E+06                      | 7.25E+06                      | 1.95E+07                      | 6.48E+05                      | 4.85E+04                      | 3.05E+06                      | 3.10E+05                      |

P6 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 1.66E+08                      | 5.28E+07                      | 2.22E+06                      | 2.55E+06                      | 5.52E+06                      | 3.73E+05                      | 6.64E+05                      | 1.71E+06                      | 5.02E+05                      |
| 10 cm                           | 1.68E+08                      | 1.20E+08                      | 5.38E+06                      | 7.53E+06                      | 1.63E+07                      | 4.68E+05                      | 1.59E+05                      | 3.93E+06                      | 5.98E+05                      |
| 15 cm                           | 1.65E+08                      | 1.16E+08                      | 6.74E+06                      | 1.64E+07                      | 2.52E+07                      | 6.56E+05                      | 1.05E+05                      | 5.27E+06                      | 5.21E+05                      |
| 20 cm                           | 1.52E+08                      | 1.47E+08                      | 1.23E+07                      | 2.66E+07                      | 3.81E+07                      | 1.09E+06                      | 1.25E+05                      | 6.08E+06                      | 6.86E+05                      |
| 25 cm                           | 1.30E+08                      | 1.68E+08                      | 1.57E+07                      | 4.15E+07                      | 5.16E+07                      | 1.21E+06                      | 1.08E+05                      | 5.65E+06                      | 7.75E+05                      |
| 30 cm                           | 1.15E+08                      | 1.57E+08                      | 2.09E+07                      | 3.70E+07                      | 6.15E+07                      | 1.32E+06                      | 1.65E+05                      | 5.30E+06                      | 7.19E+05                      |

## EK 10 Deneylere ait alan değerleri (devam)

P7 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 2.77E+08                      | 7.13E+07                      | 3.56E+07                      | 3.18E+06                      | 5.59E+07                      | 1.18E+05                      | 1.83E+05                      | 3.37E+06                      | 4.51E+05                      |
| 10 cm                           | 2.83E+08                      | 2.20E+08                      | 1.51E+07                      | 2.91E+07                      | 1.83E+07                      | 4.17E+05                      | 1.73E+05                      | 5.99E+06                      | 9.53E+05                      |
| 15 cm                           | 2.59E+08                      | 3.65E+08                      | 1.92E+07                      | 5.81E+07                      | 3.22E+07                      | 8.71E+05                      | 1.30E+05                      | 7.71E+06                      | 9.25E+05                      |
| 20 cm                           | 2.22E+08                      | 5.32E+08                      | 3.78E+07                      | 9.89E+07                      | 6.57E+07                      | 1.52E+06                      | 1.44E+05                      | 7.80E+06                      | 1.27E+06                      |
| 25 cm                           | 2.05E+08                      | 5.50E+08                      | 5.76E+07                      | 1.19E+08                      | 9.56E+07                      | 2.16E+06                      | 1.59E+05                      | 7.60E+06                      | 1.49E+06                      |
| 30 cm                           | 1.87E+08                      | 5.95E+08                      | 7.18E+07                      | 1.31E+08                      | 1.19E+08                      | 2.66E+06                      | 1.35E+05                      | 7.16E+06                      | 1.65E+06                      |

P8 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 4.00E+08                      | 1.58E+08                      | -                             | 8.00E+06                      | 4.14E+07                      | 4.74E+05                      | 5.95E+05                      | 4.24E+06                      | 1.10E+06                      |
| 10 cm                           | 3.46E+08                      | 3.65E+08                      | 2.61E+07                      | 4.38E+07                      | 5.09E+07                      | 1.10E+06                      | 3.65E+05                      | 8.11E+06                      | 1.68E+06                      |
| 15 cm                           | 3.00E+08                      | 5.86E+08                      | 3.04E+07                      | 8.90E+07                      | 7.58E+07                      | 1.60E+06                      | 2.94E+05                      | 9.91E+06                      | 1.53E+06                      |
| 20 cm                           | 2.56E+08                      | 7.64E+08                      | 4.59E+07                      | 1.08E+08                      | 1.20E+08                      | 2.71E+06                      | 3.85E+05                      | 9.44E+06                      | 1.79E+06                      |
| 25 cm                           | 2.58E+08                      | 9.04E+08                      | 6.60E+07                      | 1.29E+08                      | 1.43E+08                      | 3.00E+06                      | 3.54E+05                      | 9.91E+06                      | 2.13E+06                      |
| 30 cm                           | 1.58E+08                      | 1.14E+09                      | 1.25E+08                      | 1.49E+08                      | 1.93E+08                      | 2.55E+06                      | 3.74E+05                      | 6.08E+06                      | 2.10E+06                      |

## EK 10 Deneylere ait alan değerleri (devam)

K1 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | -                             | 9.18E+05                      | 4.24E+05                      | 5.00E+04                      | 3.07E+06                      | 4.55E+03                      | 3.96E+05                      | 2.33E+04                      | 3.15E+04                      |
| 4 cm                            | 5.98E+07                      | 6.56E+06                      | 5.53E+05                      | -                             | 3.57E+06                      | 4.69E+04                      | 9.89E+05                      | 6.94E+05                      | 2.26E+04                      |
| 6 cm                            | 5.60E+07                      | 8.31E+06                      | 9.13E+05                      | -                             | 3.12E+06                      | 5.53E+04                      | 1.75E+06                      | 4.85E+05                      | 4.30E+03                      |
| 8 cm                            | 4.41E+07                      | 1.20E+07                      | 9.52E+05                      | -                             | 4.35E+06                      | 7.76E+04                      | 2.34E+06                      | 7.37E+05                      | 2.23E+04                      |
| 10 cm                           | 2.64E+07                      | 1.64E+07                      | 2.53E+06                      | -                             | 4.10E+06                      | 2.01E+05                      | 2.27E+06                      | 1.31E+06                      | 8.22E+04                      |
| 15 cm                           | 3.40E+06                      | 8.75E+06                      | 3.43E+06                      | -                             | 5.59E+06                      | 1.61E+05                      | 1.09E+06                      | 3.15E+05                      | 9.10E+04                      |
| 20 cm                           | -                             | 4.68E+06                      | 9.20E+05                      | 9.51E+03                      | 4.66E+06                      | 1.33E+04                      | 1.85E+05                      | 3.27E+04                      | 1.92E+04                      |
| 25 cm                           | -                             | 1.16E+07                      | 2.16E+06                      | -                             | 2.46E+06                      | 2.06E+02                      | 8.71E+04                      | 1.23E+04                      | 3.70E+03                      |

K2 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |
| 4 cm                            | 2.41E+07                      | 6.37E+05                      | 1.96E+05                      | -                             | 1.36E+06                      | -                             | 1.40E+05                      | 8.60E+03                      | 4.79E+03                      |
| 6 cm                            | 1.35E+08                      | 8.54E+06                      | 4.65E+05                      | -                             | 1.04E+06                      | 1.21E+04                      | 1.09E+06                      | 9.16E+05                      | 2.46E+04                      |
| 8 cm                            | 1.50E+08                      | 3.59E+07                      | 1.82E+06                      | -                             | 2.03E+06                      | 5.45E+04                      | 2.28E+06                      | 2.39E+06                      | 3.27E+04                      |
| 10 cm                           | 1.32E+08                      | 6.58E+07                      | 3.35E+06                      | -                             | 4.10E+06                      | 1.33E+05                      | 3.46E+06                      | 3.57E+06                      | 9.91E+04                      |
| 15 cm                           | 2.15E+07                      | 5.81E+07                      | 2.00E+07                      | 2.52E+06                      | 7.38E+06                      | 3.76E+06                      | 1.14E+05                      | 3.21E+06                      | 6.68E+05                      |
| 20 cm                           | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |
| 25 cm                           | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |

### EK 10 Deneylere ait alan değerleri (devam)

K3 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 4.49E+08                      | 3.95E+05                      | -                             | -                             | 1.38E+08                      | 3.71E+03                      | 6.13E+05                      | 4.58E+04                      | -                             |
| 4 cm                            | 4.48E+08                      | 2.07E+07                      | -                             | 8.90E+04                      | 2.54E+06                      | 2.59E+03                      | 1.53E+06                      | 1.73E+06                      | 2.56E+04                      |
| 6 cm                            | 4.70E+08                      | 3.68E+07                      | -                             | 2.53E+06                      | 7.89E+06                      | -                             | 3.38E+06                      | 3.55E+06                      | 7.66E+04                      |
| 8 cm                            | 3.83E+08                      | 5.66E+07                      | -                             | 6.02E+06                      | 7.64E+06                      | 7.45E+04                      | 3.29E+06                      | 5.86E+06                      | 1.37E+05                      |
| 10 cm                           | 3.29E+08                      | 7.89E+07                      | -                             | 1.05E+07                      | 8.61E+06                      | 2.03E+05                      | 1.07E+07                      | 8.78E+06                      | 3.49E+05                      |
| 15 cm                           | 2.23E+08                      | 1.54E+08                      | 1.02E+08                      | 3.11E+07                      | 1.79E+07                      | 4.17E+06                      | 1.99E+07                      | 1.28E+07                      | 1.92E+06                      |
| 20 cm                           | 1.29E+08                      | 2.23E+08                      | 9.01E+07                      | 4.81E+07                      | 4.29E+07                      | 4.86E+06                      | 6.01E+06                      | 1.49E+07                      | 1.68E+06                      |
| 25 cm                           | 1.52E+08                      | 1.95E+08                      | 6.42E+07                      | 4.62E+07                      | 3.34E+07                      | 3.87E+06                      | 6.24E+06                      | 1.23E+07                      | 1.61E+06                      |

K4 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |
| 4 cm                            | 1.14E+07                      | 2.88E+06                      | 5.07E+05                      | -                             | 4.36E+06                      | 2.09E+04                      | 2.84E+05                      | 3.83E+04                      | 3.11E+04                      |
| 6 cm                            | 1.73E+08                      | 1.06E+07                      | 8.91E+05                      | -                             | 3.36E+06                      | 6.76E+04                      | 2.41E+06                      | 1.86E+06                      | 4.50E+04                      |
| 8 cm                            | 3.27E+08                      | 3.70E+07                      | 1.53E+06                      | 4.18E+06                      | 4.42E+06                      | 9.63E+04                      | 2.42E+06                      | 3.60E+06                      | 8.85E+04                      |
| 10 cm                           | 3.58E+08                      | 5.72E+07                      | 1.85E+06                      | 2.84E+06                      | 3.76E+06                      | 1.11E+05                      | 2.15E+06                      | 3.25E+06                      | 9.32E+04                      |
| 15 cm                           | -                             | -                             | -                             | 2.84E+06                      | 7.27E+06                      | 3.89E+05                      | 6.38E+06                      | 3.46E+06                      | 4.80E+05                      |
| 20 cm                           | 2.90E+08                      | 8.73E+07                      | 8.59E+06                      | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |
| 25 cm                           | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |

### EK 10 Deneylere ait alan değerleri (devam)

K5 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 5.50E+07                      | 8.09E+05                      | 2.42E+05                      | 3.84E+05                      | 1.59E+06                      | 1.62E+03                      | 1.55E+04                      | 1.04E+04                      | 1.04E+04                      |
| 4 cm                            | 6.78E+07                      | 1.22E+06                      | -                             | -                             | 1.51E+06                      | 4.53E+04                      | 9.41E+04                      | 1.30E+05                      | 2.09E+04                      |
| 6 cm                            | 5.40E+07                      | 7.06E+06                      | 5.59E+04                      | 3.42E+05                      | 1.85E+06                      | 1.08E+05                      | 1.26E+05                      | 1.24E+06                      | 2.40E+04                      |
| 8 cm                            | 5.48E+07                      | 1.52E+07                      | 8.05E+05                      | -                             | 1.30E+06                      | 1.38E+05                      | 1.26E+05                      | 2.29E+06                      | 1.93E+04                      |
| 10 cm                           | 5.16E+07                      | 2.04E+07                      | 1.10E+06                      | -                             | 2.45E+06                      | 1.76E+05                      | 1.75E+05                      | 2.03E+06                      | 2.89E+04                      |
| 15 cm                           | 4.66E+07                      | 1.91E+07                      | 1.74E+06                      | -                             | 1.60E+06                      | 3.71E+05                      | 4.98E+05                      | 1.78E+06                      | 6.21E+04                      |
| 20 cm                           | 3.95E+07                      | 4.57E+07                      | 6.59E+06                      | 8.87E+05                      | 2.76E+06                      | 9.99E+05                      | 3.34E+05                      | 1.92E+06                      | 2.48E+05                      |
| 25 cm                           | 3.19E+07                      | 5.44E+07                      | 6.86E+06                      | 4.48E+06                      | 5.49E+06                      | 6.54E+05                      | 2.91E+05                      | 1.70E+06                      | 2,60E+05                      |

K6 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 1.42E+08                      | 3.43E+06                      | 3.62E+05                      | 4.92E+03                      | 5.52E+06                      | 6.27E+03                      | 2.84E+05                      | 2.29E+05                      | 9.51E+03                      |
| 4 cm                            | 1.84E+08                      | 1.76E+07                      | 3.06E+05                      | -                             | 3.38E+06                      | 2.60E+04                      | 1.31E+05                      | 8.22E+05                      | 2.39E+04                      |
| 6 cm                            | 1.68E+08                      | 2.97E+07                      | 5.54E+05                      | 1.05E+06                      | 6.57E+06                      | 5.01E+04                      | 1.73E+05                      | 1.50E+06                      | 6.87E+04                      |
| 8 cm                            | 1.73E+08                      | 5.14E+07                      | 8.14E+05                      | 3.78E+06                      | 6.60E+06                      | 9.75E+04                      | 2.73E+05                      | 2.55E+06                      | 5.40E+04                      |
| 10 cm                           | 1.35E+08                      | 1.02E+08                      | 1.77E+06                      | 3.66E+06                      | 5.49E+06                      | 2.14E+05                      | 3.15E+05                      | 3.44E+06                      | 9.23E+04                      |
| 15 cm                           | 1.29E+08                      | 1.17E+08                      | 6.26E+06                      | 1.27E+07                      | 1.24E+07                      | 6.49E+05                      | 3.55E+05                      | 4.55E+06                      | 3.86E+05                      |
| 20 cm                           | 9.03E+07                      | 1.42E+08                      | 1.36E+07                      | 2.21E+07                      | 3.05E+07                      | 7.12E+05                      | 2.14E+05                      | 3.82E+06                      | 6.05E+05                      |
| 25 cm                           | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |

## EK 10 Deneylere ait alan değerleri (devam)

K7 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 1.63E+08                      | 2.03E+06                      | -                             | -                             | 4.14E+06                      | 1.86E+04                      | 6.89E+05                      | 1.44E+05                      | 6.39E+03                      |
| 4 cm                            | 2.36E+08                      | 2.32E+07                      | 4.61E+05                      | 1.08E+06                      | 2.34E+06                      | 4.01E+04                      | 4.18E+05                      | 1.42E+06                      | 6.03E+04                      |
| 6 cm                            | 2.53E+08                      | 4.16E+07                      | 5.86E+05                      | 3.30E+06                      | 9.43E+05                      | 7.56E+04                      | 3.46E+05                      | 2.24E+06                      | 6.96E+04                      |
| 8 cm                            | 1.63E+08                      | 1.15E+08                      | 2.35E+06                      | 8.20E+06                      | 4.14E+06                      | 2.35E+05                      | 2.80E+05                      | 4.08E+06                      | 2.28E+05                      |
| 10 cm                           | 1.86E+08                      | 1.25E+08                      | 1.40E+07                      | 2.39E+07                      | 1.67E+07                      | 9.95E+05                      | 8.63E+05                      | 5.49E+06                      | 8.86E+05                      |
| 15 cm                           | 4.14E+07                      | 8.35E+07                      | 1.31E+07                      | 1.39E+07                      | 3.30E+07                      | 3.62E+05                      | 6.07E+05                      | 1.49E+06                      | 5.17E+05                      |
| 20 cm                           | 9.05E+06                      | 1.24E+08                      | 9.86E+06                      | 3.36E+06                      | 9.47E+06                      | 1.54E+04                      | 6.85E+04                      | 1.84E+05                      | 2.13E+04                      |
| 25 cm                           | 1.13E+07                      | 1.66E+08                      | 2.77E+07                      | 1.98E+07                      | 6.25E+06                      | 7.01E+04                      | 8.92E+04                      | 6.49E+05                      | 3.44E+05                      |

K8 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 4.26E+08                      | 8.73E+05                      | 3.82E+05                      | 3.36E+06                      | 2.58E+07                      | 1.20E+03                      | 3.17E+05                      | 2.48E+04                      | 1.97E+04                      |
| 4 cm                            | 3.90E+08                      | 6.11E+06                      | 7.01E+05                      | -                             | 4.62E+06                      | 2.13E+04                      | 9.18E+05                      | 6.02E+04                      | 1.57E+04                      |
| 6 cm                            | 3.84E+08                      | 2.02E+07                      | 1.99E+06                      | -                             | 3.20E+06                      | 1.17E+05                      | 1.81E+06                      | 6.70E+05                      | 7.03E+04                      |
| 8 cm                            | 3.05E+08                      | 7.43E+07                      | 2.99E+06                      | 5.31E+06                      | 5.44E+06                      | 2.91E+05                      | 5.67E+06                      | 3.04E+06                      | 3.57E+05                      |
| 10 cm                           | 3.01E+08                      | 1.00E+08                      | 4.21E+06                      | 8.26E+06                      | 1.05E+07                      | 4.07E+05                      | 4.82E+06                      | 4.35E+06                      | 3.73E+05                      |
| 15 cm                           | 2.78E+08                      | 1.43E+08                      | 1.75E+07                      | 3.02E+07                      | 2.07E+07                      | 1.49E+06                      | 4.03E+06                      | 7.06E+06                      | 1.37E+06                      |
| 20 cm                           | 2.06E+08                      | 1.49E+08                      | 8.47E+07                      | 5.46E+07                      | 7.03E+07                      | 4.13E+06                      | 1.03E+07                      | 7.32E+06                      | 3.50E+06                      |
| 25 cm                           | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             | -                             |

## EK 10 Deneylere ait alan değerleri (devam)

Q1 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 6.82E+07                      | 3.90E+05                      | 6.50E+04                      | 1.86E+05                      | 2.74E+05                      | -                             | 3.37E+04                      | -                             | 6.30E+03                      |
| 4 cm                            | 7.48E+07                      | 7.76E+05                      | 3.04E+04                      | 3.10E+04                      | 9.15E+05                      | -                             | 2.47E+05                      | 4.17E+04                      | 4.57E+03                      |
| 6 cm                            | 7.08E+07                      | 1.18E+06                      | 2.46E+05                      | 5.43E+05                      | 1.37E+06                      | 6.27E+03                      | 2.74E+05                      | 3.77E+04                      | 1.83E+04                      |
| 8 cm                            | 6.64E+07                      | 1.17E+06                      | -                             | 1.47E+05                      | -                             | 7.67E+03                      | 5.53E+05                      | 2.37E+05                      | 1.13E+04                      |
| 10 cm                           | 6.28E+07                      | 1.54E+06                      | 2.20E+05                      | 3.91E+05                      | 5.58E+05                      | 2.38E+04                      | 6.99E+05                      | 3.38E+05                      | 1.29E+04                      |
| 15 cm                           | 5.63E+07                      | 2.40E+06                      | 6.09E+04                      | -                             | 6.99E+05                      | 4.50E+04                      | 6.49E+05                      | 4.29E+05                      | -                             |
| 20 cm                           | 5.61E+07                      | 4.28E+06                      | 3.47E+05                      | -                             | 1.04E+06                      | 1.47E+05                      | 1.04E+06                      | 8.55E+05                      | 2.12E+04                      |
| 25 cm                           | 5.83E+07                      | 7.32E+06                      | 3.98E+05                      | -                             | 1.48E+06                      | 1.69E+05                      | 8.37E+05                      | 1.28E+06                      | -                             |

Q2 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 1.96E+08                      | 1.31E+06                      | -                             | 1.02E+05                      | 7.66E+05                      | -                             | 1.91E+05                      | 4.62E+04                      | 1.09E+03                      |
| 4 cm                            | 1.74E+08                      | 2.25E+06                      | 1.11E+05                      | 2.52E+04                      | 7.18E+05                      | -                             | 5.82E+05                      | 1.10E+05                      | 1.83E+04                      |
| 6 cm                            | 1.67E+08                      | 3.24E+06                      | 2.79E+05                      | -                             | 2.32E+05                      | -                             | 1.70E+06                      | 3.45E+05                      | 1.99E+04                      |
| 8 cm                            | 1.62E+08                      | 6.88E+06                      | 1.02E+06                      | -                             | 7.13E+05                      | 2.71E+04                      | 2.58E+06                      | 7.99E+05                      | 1.25E+04                      |
| 10 cm                           | 1.52E+08                      | 1.39E+07                      | 1.14E+06                      | -                             | 8.94E+05                      | 1.14E+05                      | 2.89E+06                      | 1.23E+06                      | 4.40E+04                      |
| 15 cm                           | 1.49E+08                      | 2.13E+07                      | 1.67E+06                      | -                             | 7.87E+05                      | 2.40E+05                      | 4.10E+06                      | 2.40E+06                      | 9.71E+04                      |
| 20 cm                           | 1.47E+08                      | 3.74E+07                      | 4.20E+06                      | 3.01E+06                      | 1.27E+06                      | 1.26E+06                      | 4.35E+06                      | 3.13E+06                      | 3.04E+05                      |
| 25 cm                           | 1.50E+08                      | 5.26E+07                      | 4.80E+06                      | 3.49E+06                      | 2.84E+06                      | 8.00E+05                      | 4.84E+06                      | 3.82E+06                      | 3.51E+05                      |

### EK 10 Deneylere ait alan değerleri (devam)

Q3 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 2.80E+08                      | 9.60E+05                      | 3.27E+05                      | 1.57E+05                      | 4.80E+05                      | -                             | 1.65E+05                      | 3.10E+04                      | 2.47E+03                      |
| 4 cm                            | 2.75E+08                      | 3.13E+06                      | 2.58E+05                      | -                             | 9.54E+05                      | 3.10E+04                      | 1.67E+06                      | 3.10E+05                      | 2.77E+04                      |
| 6 cm                            | 2.69E+08                      | 1.56E+07                      | 8.24E+05                      | -                             | 4.73E+05                      | 4.82E+04                      | 1.26E+06                      | 1.04E+06                      | 5.46E+04                      |
| 8 cm                            | 2.64E+08                      | 3.98E+07                      | 7.01E+05                      | 1.97E+06                      | 1.93E+06                      | 4.93E+04                      | 5.86E+05                      | 1.53E+06                      | 1.58E+05                      |
| 10 cm                           | 2.52E+08                      | 4.31E+07                      | 5.97E+05                      | 4.06E+06                      | 2.28E+06                      | 4.96E+04                      | 6.45E+05                      | 1.70E+06                      | 1.20E+05                      |
| 15 cm                           | 2.55E+08                      | 4.99E+07                      | 1.04E+06                      | 5.05E+06                      | 3.46E+06                      | 1.29E+05                      | 1.02E+06                      | 2.45E+06                      | 1.56E+05                      |
| 20 cm                           | 2.62E+08                      | 8.48E+07                      | 9.05E+05                      | 1.22E+07                      | 5.04E+06                      | 1.33E+05                      | 6.52E+05                      | 3.14E+06                      | 2.06E+05                      |
| 25 cm                           | 2.63E+08                      | 1.71E+08                      | 5.71E+06                      | 1.33E+07                      | 9.44E+06                      | 5.08E+05                      | 1.24E+06                      | 4.74E+06                      | 8.11E+05                      |

Q4 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 3.78E+08                      | 1.30E+06                      | 3.33E+05                      | -                             | 7.37E+05                      | -                             | 1.18E+07                      | 1.45E+05                      | -                             |
| 4 cm                            | 3.81E+08                      | 1.65E+06                      | -                             | -                             | 1.61E+06                      | -                             | 2.12E+05                      | 9.78E+04                      | 1.44E+04                      |
| 6 cm                            | 1.34E+08                      | 1.08E+07                      | 1.23E+05                      | 2.72E+05                      | 2.26E+06                      | 2.54E+03                      | 2.90E+05                      | 3.92E+05                      | 6.69E+03                      |
| 8 cm                            | 3.65E+08                      | 3.19E+07                      | 3.90E+05                      | -                             | 9.78E+05                      | -                             | 6.62E+05                      | 8.31E+05                      | 3.87E+04                      |
| 10 cm                           | 3.57E+08                      | 4.92E+07                      | 1.28E+06                      | 1.89E+06                      | 1.93E+06                      | 6.67E+04                      | 1.81E+06                      | 1.98E+06                      | 2.97E+04                      |
| 15 cm                           | 2.87E+08                      | 1.33E+08                      | 2.05E+07                      | 9.88E+06                      | 7.36E+06                      | 1.03E+06                      | 1.02E+07                      | 8.06E+06                      | 9.79E+05                      |
| 20 cm                           | 3.37E+08                      | 1.15E+08                      | 7.69E+06                      | 1.35E+07                      | 2.20E+07                      | 4.85E+05                      | 3.16E+06                      | 4.94E+06                      | 5.79E+05                      |
| 25 cm                           | 3.25E+08                      | 1.50E+08                      | 2.12E+07                      | 2.87E+07                      | 2.75E+07                      | 1.01E+06                      | 4.62E+06                      | 6.70E+06                      | 1.30E+06                      |

## EK 10 Deneylere ait alan değerleri (devam)

Q5 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 6.70E+07                      | 5.43E+05                      | 4.01E+05                      | -                             | 1.72E+06                      | -                             | 4.84E+04                      | 9.35E+03                      | -                             |
| 4 cm                            | 6.65E+07                      | 1.58E+06                      | 2.70E+05                      | 2.32E+05                      | 1.21E+06                      | -                             | 6.36E+04                      | 7.61E+04                      | 9.00E+03                      |
| 6 cm                            | 6.65E+07                      | 4.16E+06                      | 4.95E+05                      | 7.56E+04                      | 1.01E+06                      | -                             | 4.72E+04                      | 2.12E+05                      | 2.40E+04                      |
| 8 cm                            | 6.92E+07                      | 2.46E+06                      | 3.54E+05                      | 9.75E+04                      | 1.45E+06                      | -                             | 1.30E+05                      | 2.10E+05                      | 1.58E+04                      |
| 10 cm                           | 6.63E+07                      | 1.11E+07                      | 1.66E+05                      | -                             | 1.37E+06                      | 4.90E+04                      | 1.22E+05                      | 9.07E+05                      | 3.29E+04                      |
| 15 cm                           | 6.29E+07                      | 3.60E+07                      | 1.57E+06                      | 2.65E+06                      | 2.23E+06                      | 2.96E+05                      | 1.68E+05                      | 1.94E+06                      | 1.32E+05                      |
| 20 cm                           | 5.33E+07                      | 5.19E+07                      | 2.63E+06                      | 2.16E+06                      | 7.84E+06                      | 4.28E+05                      | 3.96E+05                      | 2.28E+06                      | 2.34E+05                      |
| 25 cm                           | 4.89E+07                      | 8.05E+07                      | 4.47E+06                      | 2.77E+06                      | 1.11E+07                      | 6.37E+05                      | 1.45E+05                      | 2.53E+06                      | 3.29E+05                      |

Q6 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 1.56E+08                      | 1.70E+07                      | 3.67E+05                      | -                             | 1.80E+06                      | 2.35E+04                      | 1.39E+05                      | 7.00E+05                      | 8.78E+04                      |
| 4 cm                            | 1.72E+08                      | 2.01E+07                      | 5.88E+05                      | -                             | 2.16E+06                      | 8.94E+03                      | 8.62E+04                      | 9.57E+05                      | 4.18E+04                      |
| 6 cm                            | 1.75E+08                      | 1.35E+07                      | 2.96E+05                      | -                             | 2.85E+06                      | 1.36E+04                      | 2.23E+05                      | 8.20E+05                      | 2.03E+04                      |
| 8 cm                            | 1.72E+08                      | 2.43E+07                      | 1.33E+05                      | 1.28E+06                      | 2.54E+06                      | 4.68E+04                      | 3.16E+05                      | 1.64E+06                      | 1.86E+04                      |
| 10 cm                           | 1.60E+08                      | 6.64E+07                      | 8.34E+05                      | -                             | 2.54E+06                      | 8.69E+04                      | 1.84E+05                      | 3.11E+06                      | 6.60E+04                      |
| 15 cm                           | 1.40E+08                      | 1.43E+08                      | 8.60E+06                      | 1.89E+07                      | 1.63E+07                      | 9.18E+05                      | 3.65E+05                      | 4.91E+06                      | 6.44E+05                      |
| 20 cm                           | 1.06E+08                      | 1.42E+06                      | 1.82E+05                      | 3.76E+07                      | 4.87E+07                      | 1.39E+06                      | 2.28E+05                      | 4.34E+06                      | 1.06E+06                      |
| 25 cm                           | 9.58E+07                      | 2.00E+08                      | 3.58E+07                      | 2.40E+07                      | 7.79E+07                      | 1.69E+06                      | 1.88E+05                      | 4.25E+06                      | 1.20E+06                      |

## EK 10 Deneylere ait alan değerleri (devam)

Q7 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 2.85E+08                      | 5.18E+06                      | 8.38E+04                      | 5.63E+04                      | 2.10E+06                      | 1.68E+04                      | 2.92E+05                      | 1.82E+05                      | 2.73E+04                      |
| 4 cm                            | 2.57E+08                      | 1.89E+07                      | 5.72E+05                      | -                             | 4.14E+06                      | 1.17E+05                      | 1.05E+06                      | 1.08E+06                      | 1.06E+05                      |
| 6 cm                            | 2.54E+08                      | 5.43E+07                      | 1.70E+06                      | 4.59E+06                      | 4.34E+06                      | 4.44E+05                      | 1.08E+06                      | 3.06E+06                      | 2.55E+05                      |
| 8 cm                            | 2.54E+08                      | 1.25E+08                      | 2.98E+06                      | 9.02E+06                      | 8.46E+06                      | 5.13E+05                      | 4.04E+05                      | 4.75E+06                      | 4.03E+05                      |
| 10 cm                           | 2.23E+08                      | 1.33E+08                      | 7.12E+06                      | 2.16E+07                      | 1.55E+07                      | 7.44E+05                      | 3.04E+05                      | 5.90E+06                      | 6.64E+05                      |
| 15 cm                           | 1.98E+08                      | 1.61E+08                      | 1.64E+07                      | 3.43E+07                      | 3.50E+07                      | 1.40E+06                      | 4.70E+05                      | 6.42E+06                      | 1.03E+06                      |
| 20 cm                           | 1.81E+08                      | 2.04E+08                      | 3.55E+07                      | 6.66E+07                      | 6.72E+07                      | 2.25E+06                      | 1.82E+05                      | 6.75E+06                      | 1.44E+06                      |
| 25 cm                           | 1.59E+08                      | 2.29E+08                      | 6.07E+07                      | 9.78E+07                      | 1.12E+08                      | 2.72E+06                      | 1.44E+05                      | 6.17E+06                      | 1.73E+06                      |

Q8 deneyine ait alan verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 3.92E+08                      | 4.19E+06                      | 3.02E+05                      | -                             | 3.23E+06                      | -                             | 7.62E+04                      | 1.15E+05                      | 1.41E+04                      |
| 4 cm                            | 3.78E+08                      | 7.77E+07                      | 8.91E+05                      | 2.32E+06                      | 2.39E+06                      | 4.26E+04                      | 1.41E+05                      | 2.57E+06                      | 1.74E+05                      |
| 6 cm                            | 3.72E+08                      | 1.11E+08                      | 2.88E+06                      | 1.14E+07                      | 7.32E+06                      | 1.83E+05                      | 1.42E+05                      | 5.33E+06                      | 3.77E+05                      |
| 8 cm                            | 3.47E+08                      | 1.57E+08                      | 6.46E+06                      | 3.10E+07                      | 2.05E+07                      | 5.28E+05                      | 1.80E+05                      | 7.60E+06                      | 7.92E+05                      |
| 10 cm                           | 3.16E+08                      | 1.81E+08                      | 1.58E+07                      | 6.03E+07                      | 3.99E+07                      | 1.16E+06                      | 2.77E+05                      | 8.99E+06                      | 1.20E+06                      |
| 15 cm                           | 2.76E+08                      | 2.08E+08                      | 3.88E+07                      | 9.75E+07                      | 8.23E+07                      | 2.36E+06                      | 3.28E+05                      | 9.18E+06                      | 1.96E+06                      |
| 20 cm                           | 2.29E+08                      | 2.37E+08                      | 7.90E+07                      | 1.29E+08                      | 1.49E+08                      | 2.92E+06                      | 2.32E+05                      | 8.25E+06                      | 2.68E+06                      |
| 25 cm                           | 1,91E+08                      | 2.55E+08                      | 1.45E+08                      | 1.57E+08                      | 2.18E+08                      | 3.31E+06                      | 2.02E+05                      | 7.04E+06                      | 2.97E+06                      |

### EK 11 Deneylere ait mol değerleri

P1 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 2.36E-07                      | –                             | –                             | –                             | 8.91E-10                      | –                             | 1.30E-10                      | 1.03E-11                      | 5.15E-12                      |
| 10 cm                           | 2.34E-07                      | 6.95E-09                      | 1.99E-10                      | –                             | 6.66E-10                      | 1.05E-10                      | 2.89E-10                      | 5.02E-10                      | 7.51E-11                      |
| 15 cm                           | 2.05E-07                      | 7.04E-09                      | 2.37E-10                      | –                             | 1.03E-09                      | 6.65E-11                      | 1.14E-10                      | 5.71E-10                      | 6.43E-11                      |
| 20 cm                           | 2.27E-07                      | 9.79E-09                      | 2.64E-10                      | 3.72E-10                      | 1.09E-09                      | 8.37E-11                      | 1.47E-10                      | 7.61E-10                      | 5.83E-11                      |
| 25 cm                           | 2.14E-07                      | 1.11E-08                      | 3.70E-10                      | 5.77E-10                      | 1.20E-09                      | 9.67E-11                      | 1.51E-10                      | 8.42E-10                      | 6.65E-11                      |
| 30 cm                           | 2.17E-07                      | 1.29E-08                      | 3.39E-10                      | 6.84E-10                      | 1.09E-09                      | 1.07E-10                      | 1.35E-10                      | 9.66E-10                      | 6.63E-11                      |

P2 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 5.65E-07                      | 3.43E-10                      | 1.04E-10                      | 7.44E-10                      | 4.73E-09                      | 1.30E-12                      | 4.34E-10                      | 2.18E-11                      | 1.03E-11                      |
| 10 cm                           | 5.79E-07                      | 2.40E-09                      | 1.91E-10                      | –                             | 8.48E-10                      | 2.31E-11                      | 1.26E-09                      | 5.31E-11                      | 8.18E-12                      |
| 15 cm                           | 5.55E-07                      | 7.96E-09                      | 5.43E-10                      | –                             | 5.87E-10                      | 1.27E-10                      | 2.48E-09                      | 5.90E-10                      | 3.67E-11                      |
| 20 cm                           | 5.59E-07                      | 2.92E-08                      | 8.16E-10                      | 1.17E-09                      | 9.97E-10                      | 3.17E-10                      | 7.77E-09                      | 2.68E-09                      | 1.86E-10                      |
| 25 cm                           | 5.48E-07                      | 3.93E-08                      | 1.15E-09                      | 1.83E-09                      | 1.93E-09                      | 4.43E-10                      | 6.60E-09                      | 3.84E-09                      | 1.94E-10                      |
| 30 cm                           | 5.21E-07                      | 5.63E-08                      | 4.78E-09                      | 6.68E-09                      | 3.80E-09                      | 1.62E-09                      | 5.53E-09                      | 6.22E-09                      | 7.14E-10                      |

### EK 11 Deneylere ait mol değerleri (devam)

P3 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 9.54E-07                      | 5.55E-09                      | –                             | –                             | 1.42E-09                      | –                             | 6.97E-11                      | 4.03E-10                      | 2.77E-11                      |
| 10 cm                           | 9.79E-07                      | 2.75E-08                      | 5.80E-10                      | 1.26E-09                      | 5.72E-10                      | 4.14E-11                      | 9.57E-11                      | 1.66E-09                      | 8.81E-11                      |
| 15 cm                           | 9.65E-07                      | 3.84E-08                      | 6.61E-10                      | 2.59E-09                      | 1.75E-09                      | 6.09E-11                      | 1.00E-10                      | 2.46E-09                      | 1.18E-10                      |
| 20 cm                           | 8.77E-07                      | 4.71E-08                      | 1.14E-09                      | 3.81E-09                      | 2.21E-09                      | 7.41E-11                      | 1.03E-10                      | 2.99E-09                      | 1.30E-10                      |
| 25 cm                           | 8.74E-07                      | 5.91E-08                      | 1.29E-09                      | 5.45E-09                      | 2.79E-09                      | 1.11E-10                      | 1.19E-10                      | 3.54E-09                      | 1.68E-10                      |
| 30 cm                           | 8.81E-07                      | 7.19E-08                      | 1.68E-09                      | 6.92E-09                      | 3.45E-09                      | 1.43E-10                      | 1.37E-10                      | 4.07E-09                      | 1.95E-10                      |

P4 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 1.27E-06                      | 1.85E-08                      | 2.46E-10                      | –                             | 4.41E-09                      | –                             | 1.41E-10                      | 4.26E-10                      | 8.78E-10                      |
| 10 cm                           | 1.29E-06                      | 3.81E-08                      | 1.61E-09                      | 1.16E-09                      | 1.75E-09                      | –                             | 2.49E-10                      | 4.62E-10                      | 2.95E-09                      |
| 15 cm                           | 1.25E-06                      | 4.66E-08                      | 1.75E-09                      | 2.00E-09                      | 4.42E-09                      | –                             | 1.79E-10                      | 2.39E-10                      | 3.93E-09                      |
| 20 cm                           | 1.16E-06                      | 4.70E-08                      | 1.17E-09                      | 6.72E-09                      | 3.37E-09                      | 1.14E-09                      | –                             | –                             | 4.83E-09                      |
| 25 cm                           | 1.15E-06                      | –                             | –                             | –                             | –                             | –                             | –                             | –                             | –                             |
| 30 cm                           | –                             | 5.59E-08                      | 2.46E-09                      | 1.01E-08                      | 6.55E-09                      | 4.39E-09                      | 4.36E-10                      | 2.59E-10                      | 6.31E-09                      |

### EK 11 Deneylere ait mol değerleri (devam)

P5 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 2.21E-07                      | –                             | –                             | –                             | –                             | –                             | –                             | –                             | –                             |
| 10 cm                           | 1.77E-07                      | 9.88E-09                      | 2.81E-10                      | –                             | 9.05E-10                      | 4.40E-10                      | 3.26E-10                      | 8.90E-10                      | 1.11E-10                      |
| 15 cm                           | 1.80E-07                      | 1.65E-08                      | 5.45E-10                      | 9.28E-10                      | 1.67E-09                      | 4.01E-10                      | 1.89E-10                      | 1.67E-09                      | 1.39E-10                      |
| 20 cm                           | 1.75E-07                      | –                             | –                             | –                             | –                             | –                             | –                             | –                             | –                             |
| 25 cm                           | 1.68E-07                      | 3.68E-08                      | 1.05E-09                      | 9.59E-10                      | 2.74E-09                      | 6.41E-10                      | 1.08E-10                      | 2.63E-09                      | 1.51E-10                      |
| 30 cm                           | 1.53E-07                      | 4.15E-08                      | 1.43E-09                      | 1.56E-09                      | 3.49E-09                      | 6.87E-10                      | 6,48E-11                      | 2.62E-09                      | 1.58E-10                      |

P6 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 5.64E-07                      | 2.08E-08                      | 6.04E-10                      | 5.64E-10                      | 1.01E-09                      | 4.05E-10                      | 9.10E-10                      | 1.51E-09                      | 2.62E-10                      |
| 10 cm                           | 5.71E-07                      | 4.73E-08                      | 1.47E-09                      | 1.67E-09                      | 2.99E-09                      | 5.09E-10                      | 2.17E-10                      | 3.46E-09                      | 3.12E-10                      |
| 15 cm                           | 5.63E-07                      | 4.56E-08                      | 1.84E-09                      | 3.63E-09                      | 4.62E-09                      | 7.14E-10                      | 1.45E-10                      | 4.64E-09                      | 2.72E-10                      |
| 20 cm                           | 5.17E-07                      | 5.78E-08                      | 3.35E-09                      | 5.89E-09                      | 6.99E-09                      | 1.19E-09                      | 1.71E-10                      | 5.36E-09                      | 3.58E-10                      |
| 25 cm                           | 4.44E-07                      | 6.60E-08                      | 4.27E-09                      | 9.18E-09                      | 9.46E-09                      | 1.31E-09                      | 1.48E-10                      | 4.98E-09                      | 4.05E-10                      |
| 30 cm                           | 3.90E-07                      | 6.17E-08                      | 5.69E-09                      | 8.20E-09                      | 1.13E-08                      | 1.44E-09                      | 2.26E-10                      | 4.67E-09                      | 3.75E-10                      |

### EK 11 Deneylere ait mol değerleri (devam)

P7 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 9.43E-07                      | 2.80E-08                      | 9.70E-09                      | 7.04E-10                      | 1.02E-08                      | 1.28E-10                      | 2.51E-10                      | 2.97E-09                      | 2.35E-10                      |
| 10 cm                           | 9.65E-07                      | 8.64E-08                      | 4.11E-09                      | 6.45E-09                      | 3.35E-09                      | 4.54E-10                      | 2.38E-10                      | 5.28E-09                      | 4.97E-10                      |
| 15 cm                           | 8.81E-07                      | 1.44E-07                      | 5.23E-09                      | 1.29E-08                      | 5.90E-09                      | 9.47E-10                      | 1.79E-10                      | 6.79E-09                      | 4.82E-10                      |
| 20 cm                           | 7.57E-07                      | 2.09E-07                      | 1.03E-08                      | 2.19E-08                      | 1.20E-08                      | 1.66E-09                      | 1.97E-10                      | 6.88E-09                      | 6.63E-10                      |
| 25 cm                           | 6.99E-07                      | 2.16E-07                      | 1.57E-08                      | 2.64E-08                      | 1.75E-08                      | 2.35E-09                      | 2.18E-10                      | 6.70E-09                      | 7.77E-10                      |
| 30 cm                           | 6.37E-07                      | 2.34E-07                      | 1.96E-08                      | 2.91E-08                      | 2.18E-08                      | 2.89E-09                      | 1.86E-10                      | 6.31E-09                      | 8.59E-10                      |

P8 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 5 cm                            | 1.36E-06                      | 6.22E-08                      | –                             | 1.77E-09                      | 7.60E-09                      | 5.15E-10                      | 8.16E-10                      | 3.74E-09                      | 5.73E-10                      |
| 10 cm                           | 1.18E-06                      | 1.43E-07                      | 7.12E-09                      | 9.70E-09                      | 9.34E-09                      | 1.19E-09                      | 5.00E-10                      | 7.15E-09                      | 8.75E-10                      |
| 15 cm                           | 1.02E-06                      | 2.30E-07                      | 8.29E-09                      | 1.97E-08                      | 1.39E-08                      | 1.74E-09                      | 4.03E-10                      | 8.74E-09                      | 7.99E-10                      |
| 20 cm                           | 8.71E-07                      | 3.00E-07                      | 1.25E-08                      | 2.40E-08                      | 2.21E-08                      | 2.95E-09                      | 5.28E-10                      | 8.32E-09                      | 9.32E-10                      |
| 25 cm                           | 8.78E-07                      | 3.55E-07                      | 1.80E-08                      | 2.86E-08                      | 2.61E-08                      | 3.26E-09                      | 4.85E-10                      | 8.74E-09                      | 1.11E-09                      |
| 30 cm                           | 5.38E-07                      | 4.48E-07                      | 3.40E-08                      | 3.29E-08                      | 3.53E-08                      | 2.78E-09                      | 5.12E-10                      | 5.36E-09                      | 1.09E-09                      |

## EK 11 Deneylere ait mol değerleri (devam)

K1 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 2.45E-07                      | 8.50E-10                      | 2.73E-10                      | 2.61E-11                      | 1.33E-09                      | 1.17E-11                      | 1.28E-09                      | 4.85E-11                      | 3.88E-11                      |
| 4 cm                            | 2.04E-07                      | 2.51E-09                      | 1.47E-10                      | —                             | 6.39E-10                      | 4.97E-11                      | 1.32E-09                      | 5.97E-10                      | 1.15E-11                      |
| 6 cm                            | 1.91E-07                      | 3.19E-09                      | 2.43E-10                      | —                             | 5.59E-10                      | 5.87E-11                      | 2.33E-09                      | 4.17E-10                      | 2.18E-12                      |
| 8 cm                            | 1.50E-07                      | 4.62E-09                      | 2.53E-10                      | —                             | 7.78E-10                      | 8.23E-11                      | 3.13E-09                      | 6.34E-10                      | 1.13E-11                      |
| 10 cm                           | 8.99E-08                      | 6.28E-09                      | 6.72E-10                      | —                             | 7.33E-10                      | 2.13E-10                      | 3.03E-09                      | 1.13E-09                      | 4.18E-11                      |
| 15 cm                           | 1.16E-08                      | 3.35E-09                      | 9.13E-10                      | —                             | 1.00E-09                      | 1.71E-10                      | 1.46E-09                      | 2.71E-10                      | 4.63E-11                      |
| 20 cm                           | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             |
| 25 cm                           | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             |

K2 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 5.38E-07                      | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             |
| 4 cm                            | 4.67E-07                      | 2.50E-10                      | 5.34E-11                      | —                             | 2.49E-10                      | —                             | 1.93E-10                      | 7.58E-12                      | 2.50E-12                      |
| 6 cm                            | 2.46E-07                      | 3.35E-09                      | 1.27E-10                      | —                             | 1.91E-10                      | 1.31E-11                      | 1.50E-09                      | 8.07E-10                      | 1.28E-11                      |
| 8 cm                            | 1.93E-07                      | 1.41E-08                      | 4.96E-10                      | —                             | 3.72E-10                      | 5.92E-11                      | 3.12E-09                      | 2.11E-09                      | 1.70E-11                      |
| 10 cm                           | 1.63E-07                      | 2.59E-08                      | 9.14E-10                      | —                             | 7.52E-10                      | 1.45E-10                      | 4.74E-09                      | 3.15E-09                      | 5.17E-11                      |
| 15 cm                           | 1.20E-07                      | 2.28E-08                      | 5.45E-09                      | 5.59E-10                      | 1.35E-09                      | 4.08E-09                      | 1.56E-10                      | 2.83E-09                      | 3.48E-10                      |
| 20 cm                           | 1.26E-07                      | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             |
| 25 cm                           | 1.46E-07                      | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             |

## EK 11 Deneylere ait mol değerleri (devam)

K3 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 6.19E-07                      | 1.55E-10                      | —                             | —                             | 2.53E-08                      | 4.04E-12                      | 8.41E-10                      | 4.04E-11                      | —                             |
| 4 cm                            | 8.95E-07                      | 8.12E-09                      | —                             | 1.97E-11                      | 4.66E-10                      | 2.82E-12                      | 2.10E-09                      | 1.53E-09                      | 1.33E-11                      |
| 6 cm                            | 9.30E-07                      | 1.45E-08                      | —                             | 5.61E-10                      | 1.45E-09                      | —                             | 4.64E-09                      | 3.13E-09                      | 4.00E-11                      |
| 8 cm                            | 8.93E-07                      | 2.22E-08                      | —                             | 1.33E-09                      | 1.40E-09                      | 8.10E-11                      | 4.50E-09                      | 5.16E-09                      | 7.17E-11                      |
| 10 cm                           | 9.33E-07                      | 3.10E-08                      | —                             | 2.33E-09                      | 1.58E-09                      | 2.21E-10                      | 1.47E-08                      | 7.74E-09                      | 1.82E-10                      |
| 15 cm                           | 9.48E-07                      | 6.07E-08                      | 2.79E-08                      | 6.88E-09                      | 3.28E-09                      | 4.53E-09                      | 2.73E-08                      | 1.13E-08                      | 1.00E-09                      |
| 20 cm                           | 9.71E-07                      | 8.75E-08                      | 2.46E-08                      | 1.06E-08                      | 7.87E-09                      | 5.28E-09                      | 8.24E-09                      | 1.31E-08                      | 8.75E-10                      |
| 25 cm                           | 9.81E-07                      | 7.65E-08                      | 1.75E-08                      | 1.02E-08                      | 6.13E-09                      | 4.21E-09                      | 8.55E-09                      | 1.08E-08                      | 8.42E-10                      |

K4 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             |
| 4 cm                            | 3.88E-08                      | 1.13E-09                      | 1.38E-10                      | —                             | 8.01E-10                      | 2.27E-11                      | 3.89E-10                      | 3.38E-11                      | 1.62E-11                      |
| 6 cm                            | 5.89E-07                      | 4.15E-09                      | 2.43E-10                      | —                             | 6.16E-10                      | 7.35E-11                      | 3.30E-09                      | 1.64E-09                      | 2.35E-11                      |
| 8 cm                            | 1.11E-06                      | 1.46E-08                      | 4.17E-10                      | 9.25E-10                      | 8.10E-10                      | 1.05E-10                      | 3.32E-09                      | 3.17E-09                      | 4.62E-11                      |
| 10 cm                           | 1.22E-06                      | 2.25E-08                      | 5.05E-10                      | 6.28E-10                      | 6.90E-10                      | 1.21E-10                      | 2.94E-09                      | 2.87E-09                      | 4.86E-11                      |
| 15 cm                           | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             |
| 20 cm                           | 9.87E-07                      | 3.43E-08                      | 2.34E-09                      | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             |
| 25 cm                           | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             |

## EK 11 Deneylere ait mol değerleri (devam)

K5 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 1.87E-07                      | 3.10E-10                      | 9.27E-11                      | 1.47E-10                      | 6.08E-10                      | 1.71E-12                      | 2.08E-11                      | 8.95E-12                      | 5.28E-12                      |
| 4 cm                            | 2.31E-07                      | 4.66E-10                      | —                             | —                             | 5.80E-10                      | 4.80E-11                      | 1.26E-10                      | 1.11E-10                      | 1.07E-11                      |
| 6 cm                            | 1.84E-07                      | 2.71E-09                      | 2.14E-11                      | 1.31E-10                      | 7.09E-10                      | 1.14E-10                      | 1.68E-10                      | 1.07E-09                      | 1.22E-11                      |
| 8 cm                            | 1.87E-07                      | 5.83E-09                      | 3.09E-10                      | —                             | 4.99E-10                      | 1.46E-10                      | 1.69E-10                      | 1.97E-09                      | 9.82E-12                      |
| 10 cm                           | 1.76E-07                      | 7.80E-09                      | 4.21E-10                      | —                             | 9.40E-10                      | 1.87E-10                      | 2.34E-10                      | 1.74E-09                      | 1.47E-11                      |
| 15 cm                           | 1.59E-07                      | 7.31E-09                      | 6.68E-10                      | —                             | 6.11E-10                      | 3.93E-10                      | 6.65E-10                      | 1.53E-09                      | 3.16E-11                      |
| 20 cm                           | 1.35E-07                      | 1.75E-08                      | 2.53E-09                      | 3.40E-10                      | 1.06E-09                      | 1.06E-09                      | 4.46E-10                      | 1.65E-09                      | 1.26E-10                      |
| 25 cm                           | 1.09E-07                      | 2.09E-08                      | 2.63E-09                      | 1.72E-09                      | 2.10E-09                      | 6.93E-10                      | 3.89E-10                      | 1.46E-09                      | 1.32E-10                      |

K6 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 4.83E-07                      | 1.35E-09                      | 9.86E-11                      | 1.09E-12                      | 1.01E-09                      | 6.82E-12                      | 3.89E-10                      | 2.02E-10                      | 4.96E-12                      |
| 4 cm                            | 6.26E-07                      | 6.93E-09                      | 8.36E-11                      | —                             | 6.21E-10                      | 2.83E-11                      | 1.80E-10                      | 7.25E-10                      | 1.24E-11                      |
| 6 cm                            | 5.72E-07                      | 1.17E-08                      | 1.51E-10                      | 2.32E-10                      | 1.21E-09                      | 5.45E-11                      | 2.37E-10                      | 1.32E-09                      | 3.58E-11                      |
| 8 cm                            | 5.88E-07                      | 2.02E-08                      | 2.22E-10                      | 8.37E-10                      | 1.21E-09                      | 1.06E-10                      | 3.74E-10                      | 2.25E-09                      | 2.81E-11                      |
| 10 cm                           | 4.60E-07                      | 4.01E-08                      | 4.82E-10                      | 8.11E-10                      | 1.01E-09                      | 2.33E-10                      | 4.31E-10                      | 3.03E-09                      | 4.82E-11                      |
| 15 cm                           | 4.39E-07                      | 4.60E-08                      | 1.71E-09                      | 2.81E-09                      | 2.27E-09                      | 7.05E-10                      | 4.87E-10                      | 4.01E-09                      | 2.01E-10                      |
| 20 cm                           | 3.08E-07                      | 5.58E-08                      | 3.72E-09                      | 4.90E-09                      | 5.60E-09                      | 7.74E-10                      | 2.94E-10                      | 3.37E-09                      | 3.15E-10                      |
| 25 cm                           | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             |

### EK 11 Deneylere ait mol değerleri (devam)

K7 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 5.54E-07                      | 7,97E-10                      | —                             | —                             | 7.60E-10                      | 2.03E-11                      | 9.44E-10                      | 1.27E-10                      | 3.33E-12                      |
| 4 cm                            | 8.05E-07                      | 9.13E-09                      | 1.26E-10                      | 2.40E-10                      | 4.29E-10                      | 4.36E-11                      | 5.73E-10                      | 1.25E-09                      | 3.14E-11                      |
| 6 cm                            | 8.61E-07                      | 1.64E-08                      | 1.60E-10                      | 7.30E-10                      | 1.73E-10                      | 8.22E-11                      | 4.74E-10                      | 1.97E-09                      | 3.63E-11                      |
| 8 cm                            | 5.56E-07                      | 4.50E-08                      | 6.41E-10                      | 1.81E-09                      | 7.60E-10                      | 2.56E-10                      | 3.84E-10                      | 3.60E-09                      | 1.19E-10                      |
| 10 cm                           | 6.35E-07                      | 4,90E-08                      | 3.81E-09                      | 5.30E-09                      | 3.07E-09                      | 1.08E-09                      | 1.18E-09                      | 4,84E-09                      | 4.62E-10                      |
| 15 cm                           | 1.41E-07                      | 3.28E-08                      | 3.58E-09                      | 3.08E-09                      | 6.05E-09                      | 3.93E-10                      | 8.32E-10                      | 1.31E-09                      | 2.70E-10                      |
| 20 cm                           | 3.08E-08                      | 4.89E-08                      | 2.69E-09                      | 7.44E-10                      | 1.74E-09                      | 1.67E-11                      | 9.38E-11                      | 1.62E-10                      | 1.11E-11                      |
| 25 cm                           | 3.85E-08                      | 6.53E-08                      | 7.56E-09                      | 4.38E-09                      | 1.15E-09                      | 7.62E-11                      | 1.22E-10                      | 5.72E-10                      | 1.80E-10                      |

K8 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 1.33E-06                      | 2.40E-09                      | 1.91E-10                      | —                             | 8.48E-10                      | 2.31E-11                      | 1.26E-09                      | 5.31E-11                      | 8.18E-12                      |
| 4 cm                            | 1.31E-06                      | 7.96E-09                      | 5.43E-10                      | —                             | 5.87E-10                      | 1,27E-10                      | 2.48E-09                      | 5.90E-10                      | 3.67E-11                      |
| 6 cm                            | 1.04E-06                      | 2.92E-08                      | 8.16E-10                      | 1.17E-09                      | 9.97E-10                      | 3.17E-10                      | 7.77E-09                      | 2.68E-09                      | 1.86E-10                      |
| 8 cm                            | 1.02E-06                      | 3.93E-08                      | 1.15E-09                      | 1.83E-09                      | 1.93E-09                      | 4.43E-10                      | 6.60E-09                      | 3.84E-09                      | 1.94E-10                      |
| 10 cm                           | 9.47E-07                      | 5.63E-08                      | 4.78E-09                      | 6.68E-09                      | 3.80E-09                      | 1.62E-09                      | 5.53E-09                      | 6.22E-09                      | 7.14E-10                      |
| 15 cm                           | 7.01E-07                      | 5.85E-08                      | 2.31E-08                      | 1.21E-08                      | 1,29E-08                      | 4.49E-09                      | 1.42E-08                      | 6.45E-09                      | 1.83E-09                      |
| 20 cm                           | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             | —                             |
| 25 cm                           | 6.29E-07                      | 9.30E-08                      | 3.00E-08                      | 3.00E-08                      | 3.22E-08                      | 2.80E-09                      | 1.23E-09                      | 5.91E-09                      | 1.26E-09                      |

### EK 11 Deneylere ait mol değerleri (devam)

Q1 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 2.55E-07                      | 2.97E-10                      | 8.08E-12                      | 6.68E-12                      | 1.64E-10                      | —                             | 3.30E-10                      | 3.58E-11                      | 2.32E-12                      |
| 4 cm                            | 2.41E-07                      | 4.52E-10                      | 6.53E-11                      | 1.17E-10                      | 2.44E-10                      | 6.65E-12                      | 3.66E-10                      | 3.24E-11                      | 9.31E-12                      |
| 6 cm                            | 2.26E-07                      | 4.48E-10                      | —                             | 3.18E-11                      | —                             | 8.13E-12                      | 7.40E-10                      | 2.03E-10                      | 5.75E-12                      |
| 8 cm                            | 2.14E-07                      | 5.92E-10                      | 5.85E-11                      | 8.44E-11                      | 9.98E-11                      | 2.53E-11                      | 9.35E-10                      | 2.91E-10                      | 6.57E-12                      |
| 10 cm                           | 1.92E-07                      | 9.19E-10                      | 1.62E-11                      | —                             | 1.25E-10                      | 4.78E-11                      | 8.67E-10                      | 3.69E-10                      | —                             |
| 15 cm                           | 1.91E-07                      | 1.64E-09                      | 9.23E-11                      | —                             | 1.86E-10                      | 1.56E-10                      | 1.39E-09                      | 7.35E-10                      | 1.08E-11                      |
| 20 cm                           | 1.99E-07                      | 2.81E-09                      | 1.06E-10                      | —                             | 2.65E-10                      | 1.79E-10                      | 1.12E-09                      | 1.10E-09                      | —                             |
| 25 cm                           | 1.93E-07                      | 4.74E-09                      | 8.05E-11                      | —                             | 1.81E-10                      | 2.60E-10                      | 8.80E-10                      | 1.11E-09                      | 9.61E-12                      |

Q2 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 6.68E-07                      | 5.15E-10                      | —                             | 2.26E-11                      | 1.40E-10                      | —                             | 2.62E-10                      | 4.07E-11                      | 5.71E-13                      |
| 4 cm                            | 5.93E-07                      | 8.85E-10                      | 3.03E-11                      | 5.57E-12                      | 1.32E-10                      | —                             | 7.98E-10                      | 9.69E-11                      | 9.52E-12                      |
| 6 cm                            | 5.68E-07                      | 1.27E-09                      | 7.60E-11                      | —                             | 4.26E-11                      | —                             | 2.33E-09                      | 3.04E-10                      | 1.04E-11                      |
| 8 cm                            | 5.52E-07                      | 2.70E-09                      | 2.80E-10                      | —                             | 1.31E-10                      | 2.95E-11                      | 3.54E-09                      | 7.04E-10                      | 6.54E-12                      |
| 10 cm                           | 5.19E-07                      | 5.48E-09                      | 3.11E-10                      | —                             | 1.64E-10                      | 1.25E-10                      | 3.96E-09                      | 1.08E-09                      | 2.29E-11                      |
| 15 cm                           | 5.07E-07                      | 8.37E-09                      | 4.55E-10                      | —                             | 1.44E-10                      | 2.61E-10                      | 5.62E-09                      | 2.12E-09                      | 5.06E-11                      |
| 20 cm                           | 5.01E-07                      | 1.47E-08                      | 1.14E-09                      | 6.66E-10                      | 2.34E-10                      | 1.37E-09                      | 5.96E-09                      | 2.76E-09                      | 1.59E-10                      |
| 25 cm                           | 5.11E-07                      | 2.07E-08                      | 1.31E-09                      | 7.74E-10                      | 5.20E-10                      | 8.70E-10                      | 6.63E-09                      | 3.36E-09                      | 1.83E-10                      |

### EK 11 Deneylere ait mol değerleri (devam)

Q3 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 9.54E-07                      | 3.77E-10                      | 8.93E-11                      | 3.48E-11                      | 8.80E-11                      | —                             | 2.26E-10                      | 2.73E-11                      | 1.29E-12                      |
| 4 cm                            | 9.38E-07                      | 1.23E-09                      | 7.03E-11                      | —                             | 1.75E-10                      | 3,37E-11                      | 2.29E-09                      | 2.73E-10                      | 1.44E-11                      |
| 6 cm                            | 9.15E-07                      | 6.12E-09                      | 2.25E-10                      | —                             | 8.67E-11                      | 5,24E-11                      | 1.72E-09                      | 9.18E-10                      | 2.85E-11                      |
| 8 cm                            | 9.00E-07                      | 1.56E-08                      | 1.91E-10                      | 4.36E-10                      | 3.53E-10                      | 5,37E-11                      | 8.03E-10                      | 1.35E-09                      | 8.23E-11                      |
| 10 cm                           | 8.59E-07                      | 1.69E-08                      | 1.63E-10                      | 8.98E-10                      | 4.18E-10                      | 5,40E-11                      | 8.84E-10                      | 1.50E-09                      | 6.27E-11                      |
| 15 cm                           | 8.68E-07                      | 1.96E-08                      | 2.83E-10                      | 1.12E-09                      | 6.35E-10                      | 1.41E-10                      | 1.40E-09                      | 2.16E-09                      | 8.14E-11                      |
| 20 cm                           | 8.93E-07                      | 3.33E-08                      | 2.47E-10                      | 2.69E-09                      | 9.25E-10                      | 1.45E-10                      | 8.93E-10                      | 2.76E-09                      | 1.07E-10                      |
| 25 cm                           | 8.96E-07                      | 6.71E-08                      | 1.56E-09                      | 2.94E-09                      | 1.73E-09                      | 5.52E-10                      | 1.70E-09                      | 4.18E-09                      | 4.23E-10                      |

Q4 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 1.29E-06                      | 5.12E-10                      | 9.07E-11                      | —                             | 1.35E-10                      | —                             | 1.61E-08                      | 1.28E-10                      | —                             |
| 4 cm                            | 1.30E-06                      | 6.49E-10                      | —                             | —                             | 2.96E-10                      | —                             | 2.91E-10                      | 8.62E-11                      | 7.53E-12                      |
| 6 cm                            | 4.58E-07                      | 4.24E-09                      | 3.36E-11                      | 6.02E-11                      | 4.14E-10                      | 2.77E-12                      | 3.97E-10                      | 3,46E-10                      | 3.49E-12                      |
| 8 cm                            | 1.24E-06                      | 1.25E-08                      | 1.06E-10                      | —                             | 1.79E-10                      | —                             | 9.07E-10                      | 7.33E-10                      | 2.02E-11                      |
| 10 cm                           | 1.22E-06                      | 1.93E-08                      | 3.49E-10                      | 4.18E-10                      | 3.53E-10                      | 7.26E-11                      | 2.48E-09                      | 1.74E-09                      | 1.55E-11                      |
| 15 cm                           | 9.78E-07                      | 5.22E-08                      | 5.58E-09                      | 2.19E-09                      | 1.35E-09                      | 1.12E-09                      | 1.40E-08                      | 7.11E-09                      | 5.11E-10                      |
| 20 cm                           | 1.15E-06                      | 4.53E-08                      | 2.10E-09                      | 3.00E-09                      | 4.04E-09                      | 5.28E-10                      | 4.33E-09                      | 4.35E-09                      | 3.02E-10                      |
| 25 cm                           | 1.11E-06                      | 5.90E-08                      | 5.79E-09                      | 6.36E-09                      | 5.04E-09                      | 1.10E-09                      | 6.34E-09                      | 5.91E-09                      | 6.77E-10                      |

### EK 11 Deneylere ait mol değerleri (devam)

Q5 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 2.28E-07                      | 2.08E-10                      | 1.07E-10                      | —                             | 3.08E-10                      | —                             | 6.47E-11                      | 8.03E-12                      | —                             |
| 4 cm                            | 2.26E-07                      | 6.04E-10                      | 7.19E-11                      | 5.00E-11                      | 2.17E-10                      | —                             | 8.50E-11                      | 6.54E-11                      | 4.58E-12                      |
| 6 cm                            | 2.26E-07                      | 1.60E-09                      | 1.32E-10                      | 1.63E-11                      | 1.80E-10                      | —                             | 6.30E-11                      | 1.82E-10                      | 1.22E-11                      |
| 8 cm                            | 2.36E-07                      | 9.43E-10                      | 9.42E-11                      | 2.10E-11                      | 2.59E-10                      | —                             | 1.73E-10                      | 1.81E-10                      | 8.02E-12                      |
| 10 cm                           | 2.26E-07                      | 4.26E-09                      | 4.42E-11                      | —                             | 2.46E-10                      | 5.19E-11                      | 1.63E-10                      | 7.79E-10                      | 1.67E-11                      |
| 15 cm                           | 2.14E-07                      | 1.38E-08                      | 4.18E-10                      | 5.72E-10                      | 3.99E-10                      | 3.14E-10                      | 2.25E-10                      | 1.67E-09                      | 6.69E-11                      |
| 20 cm                           | 1.82E-07                      | 1.99E-08                      | 7.00E-10                      | 4.66E-10                      | 1.40E-09                      | 4.54E-10                      | 5.30E-10                      | 1.96E-09                      | 1.19E-10                      |
| 25 cm                           | 1.66E-07                      | 3.08E-08                      | 1.19E-09                      | 5.99E-10                      | 1.98E-09                      | 6.75E-10                      | 1.94E-10                      | 2.18E-09                      | 1.67E-10                      |

Q6 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 5.30E-07                      | 6.69E-09                      | 1.00E-10                      | —                             | 3.29E-10                      | 2.56E-11                      | 1.91E-10                      | 6.17E-10                      | 4.58E-11                      |
| 4 cm                            | 5.85E-07                      | 7.90E-09                      | 1.60E-10                      | —                             | 3.95E-10                      | 9.72E-12                      | 1.18E-10                      | 8.43E-10                      | 2.18E-11                      |
| 6 cm                            | 5.96E-07                      | 5.30E-09                      | 8.07E-11                      | —                             | 5.23E-10                      | 1.48E-11                      | 3.06E-10                      | 7.23E-10                      | 1.06E-11                      |
| 8 cm                            | 5.87E-07                      | 9.57E-09                      | 3.64E-11                      | 2.84E-10                      | 4.65E-10                      | 5.09E-11                      | 4.33E-10                      | 1.44E-09                      | 9.73E-12                      |
| 10 cm                           | 5.46E-07                      | 2.61E-08                      | 2.27E-10                      | —                             | 4.66E-10                      | 9.45E-11                      | 2.52E-10                      | 2.74E-09                      | 3.44E-11                      |
| 15 cm                           | 4.77E-07                      | 5.62E-08                      | 2.35E-09                      | 4.18E-09                      | 2.99E-09                      | 9.99E-10                      | 5.00E-10                      | 4.33E-09                      | 3.36E-10                      |
| 20 cm                           | 3.62E-07                      | 5.60E-10                      | 4.96E-11                      | 8.33E-09                      | 8.93E-09                      | 1.51E-09                      | 3.13E-10                      | 3.82E-09                      | 5.52E-10                      |
| 25 cm                           | 3.26E-07                      | 7.86E-08                      | 9.77E-09                      | 5.32E-09                      | 1.43E-08                      | 1.84E-09                      | 2.58E-10                      | 3.75E-09                      | 6.26E-10                      |

### EK 11 Deneylere ait mol değerleri (devam)

Q7 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 9.70E-07                      | 2.04E-09                      | 2.28E-11                      | 1.25E-11                      | 3.85E-10                      | 1.82E-11                      | 4.00E-10                      | 1.60E-10                      | 1.42E-11                      |
| 4 cm                            | 8.77E-07                      | 7.42E-09                      | 1.56E-10                      | —                             | 7.59E-10                      | 1.27E-10                      | 1.44E-09                      | 9.54E-10                      | 5.50E-11                      |
| 6 cm                            | 8.65E-07                      | 2.13E-08                      | 4.63E-10                      | 1.02E-09                      | 7.96E-10                      | 4.83E-10                      | 1.47E-09                      | 2.70E-09                      | 1.33E-10                      |
| 8 cm                            | 8.65E-07                      | 4.90E-08                      | 8.12E-10                      | 2.00E-09                      | 1.55E-09                      | 5.58E-10                      | 5.54E-10                      | 4.19E-09                      | 2.10E-10                      |
| 10 cm                           | 7.60E-07                      | 5.22E-08                      | 1.94E-09                      | 4.78E-09                      | 2.85E-09                      | 8.09E-10                      | 4.17E-10                      | 5.20E-09                      | 3.47E-10                      |
| 15 cm                           | 6.74E-07                      | 6.33E-08                      | 4.49E-09                      | 7.60E-09                      | 6.42E-09                      | 1.52E-09                      | 6.44E-10                      | 5.66E-09                      | 5.36E-10                      |
| 20 cm                           | 6.16E-07                      | 8.00E-08                      | 9.67E-09                      | 1.47E-08                      | 1.23E-08                      | 2.45E-09                      | 2.49E-10                      | 5.95E-09                      | 7.54E-10                      |
| 25 cm                           | 5.42E-07                      | 9.00E-08                      | 1.66E-08                      | 2.17E-08                      | 2.06E-08                      | 2.95E-09                      | 1.97E-10                      | 5.44E-09                      | 9.03E-10                      |

Q8 deneyine ait mol verileri

| Reaktör çıkışına uzaklık,<br>cm | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 cm                            | 1.31E-06                      | 1.43E-08                      | 8.92E-11                      | 2.30E-08                      | 3.24E-08                      | -                             | 2.21E-10                      | 3.73E-09                      | 5.16E-10                      |
| 4 cm                            | 1.33E-06                      | 1.65E-09                      | 8.24E-11                      | -                             | 5.93E-10                      | -                             | 1.04E-10                      | 1.01E-10                      | 7.36E-12                      |
| 6 cm                            | 1.29E-06                      | 3.05E-08                      | 2.43E-10                      | 5.13E-10                      | 4.38E-10                      | 4.63E-11                      | 1.93E-10                      | 2.27E-09                      | 9.10E-11                      |
| 8 cm                            | 1.27E-06                      | 4.37E-08                      | 7.85E-10                      | 2.53E-09                      | 1.34E-09                      | 1.99E-10                      | 1.95E-10                      | 4.70E-09                      | 1.96E-10                      |
| 10 cm                           | 1.18E-06                      | 6.16E-08                      | 1.76E-09                      | 6.86E-09                      | 3.76E-09                      | 5.74E-10                      | 2.46E-10                      | 6.70E-09                      | 4.13E-10                      |
| 15 cm                           | 1.08E-06                      | 7.12E-08                      | 4.32E-09                      | 1.34E-08                      | 7.32E-09                      | 1.26E-09                      | 3,79E-10                      | 7.93E-09                      | 6.28E-10                      |
| 20 cm                           | 9.42E-07                      | 8.16E-08                      | 1.06E-08                      | 2.16E-08                      | 1.51E-08                      | 2.57E-09                      | 4.49E-10                      | 8.09E-09                      | 1.02E-09                      |
| 25 cm                           | 7.81E-07                      | 9.32E-08                      | 2.15E-08                      | 2.87E-08                      | 2.73E-08                      | 3.17E-09                      | 3.18E-10                      | 7.27E-09                      | 1.40E-09                      |

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad** : Savaş YAĞLIKÇI  
**Doğum Yeri** : Ankara  
**Doğum Tarihi** : 22.05.1986  
**Medeni Hali** : Bekar  
**Yabancı Dil** : İngilizce, Fransızca

### Eğitim Durumu

**Lise** : Ankara Atatürk Lisesi, (2004)  
**Lisans** : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, (2009)  
Anadolu Üniversitesi İşletme Bölümü, (2006 – 2011)  
**Yüksek Lisans** : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, (Eylül 2009 – Temmuz 2012)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar

1. Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi, Aralık 2009 –
- 2.

### Bildiri, Sunum ve Yayınlar

1. Salgara, B., Yağlıkçı, S., Madakbaş, H., Çiçek, B. 2011. Effect of gas phase on carbon nanotube production, NanoTR-VII, 27 Haziran-1 Temmuz 2011, Sabancı Üniversitesi, İstanbul.
2. Yağlıkçı, S., Salgara, B., Çiçek, B. 2011. Investigation of gas phase composition during carbon nanotube production. ICCE-2011, 28-30 Kasım 2008, NH Laguna Palace, Venedik, İtalya.