

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON NANOTÜP ÜRETİMİNDE METAL KATALİZÖRÜN TABAN
MALZEMEYE TUTUNMA ETKİLERİ**

Melike BÜYÜK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2017

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Melike BÜYÜK tarafından hazırlanan “ **Karbon Nanotüp Üretiminde Metal Katalizörün Taban Malzemeye Tutunma Etkileri**” adlı tez çalışması 19/07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Şükrü ÇAVDAR

Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.



19.07.2017

Melike BÜYÜK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBON NANOTÜP ÜRETİMİNDE METAL KATALİZÖRÜN TABAN MALZEMEYE TUTUNMA ETKİLERİ

Melike BÜYÜK

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK

Karbon nanotüpler ilk olarak 1991 yılında S. Iijima tarafından ark boşalımı yöntemi kullanılarak fulleren üretimi sırasında bulunmuştur. Üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı dikkat çeken bu yapılar üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Karbon nanotüpler çeşitli yöntemler ile sentezlenmektedir. Başlıca; ark boşalımı, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi. Karbon nanotüp üretimi için ilk sentez yöntemi ark boşalımı yöntemidir, diğer yöntemler daha sonra geliştirilmiştir. Karbon nanotüpler için taban büyüme ve uç büyüme olmak üzere iki farklı büyüme modeli öne sürülmüştür. Taban büyüme modelinde taban malzeme ile üzerine kaplanan metal katalizör arasında bağ kuvvetli ise nanotüp oluşum aşamasında yüzeydeki metal taneciği koparmaz ve onun üzerinden büyür. Uç büyüme modelinde ise; taban malzeme ve metal katalizör arasındaki etkileşim zayıf olduğundan nanotüp oluşum aşamasında metal taneciği yüzeyden koparır ve nanotüp ile birlikte metal tanecik de yukarıya doğru yükselir. Nanotüp büyüme mekanizması henüz tam olarak açıklanamamıştır. Tez çalışmamda; farklı taban malzeme yüzeyi, farklı katalizör kaplaması ve farklı reaksiyon koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Üretilen karbon nanotüpler taban malzeme yüzeyinden alınarak taban malzeme ve karbon nanotüp ayrı ayrı analizlenmiştir. Taban malzeme yüzeyi ve karbon nanotüp içerisindeki metal miktarı tayin edilmiştir. Analiz sonuçları yorumlanarak farklı koşullarda üretilen karbon nanotüplerin hangi büyüme modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Temmuz 2017, 116 sayfa

Anahtar Kelimeler: Karbon Nanotüp, Büyüme Mekanizması, Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi, Metal Tayini

ABSTRACT

Master Thesis

THE EFFECTS OF METAL CATALYST HOLDING ON SUBSTRATE IN CARBON NANOTUBE PRODUCTION

Melike BÜYÜK

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK

Carbon nanotubes were firstly discovered by S. Iijima in 1991, during fullerene production using the arc discharge method. Due to its superior physical and chemical properties, intensive research is being carried out on these structures. Carbon nanotubes are synthesized by various methods. The main methods are; arc discharge, laser ablation and chemical vapor deposition. The first synthesis method for carbon nanotube production is the arc discharge method, other methods have been developed later. Two different growth models have been proposed for carbon nanotubes, which are base-growth and tip-growth. In the base-growth model, if the bond between the substrate and the metal catalyst is strong, the metal particle on the surface cannot be broken off and grow over it during the formation of nanotubes. In the tip-growth model; the interaction between the substrate and the metal catalyst is weak so that the nanoparticle breaks away from the surface of the metal particle and the metal particle rises upward besides the nanotube. The mechanism of nanotube growth has not yet been fully explained. In my thesis study; Different substrate surfaces, different catalyst coatings and experiments under different reaction conditions were performed. The carbon nanotubes produced were taken from the substrate surface, then the substrate and carbon nanotube were analyzed separately. The substrate surface and the amount of metal in the carbon nanotube were determined. Analysis results were interpreted to determine which growth model fits for the carbon nanotubes production under different conditions.

July 2017, 116 pages

Key Words: Carbon Nanotube, Growth Mechanism, Chemical Vapor Deposition Method, Determination of Metals

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında tecrübe, bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek katkıda bulunan, beni teşvik eden ve her zaman destekleyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkür ederim.

Aynı laboratuvarı paylaştığım; yardımı, desteği ve güler yüzünü esirgemeyen birlikte çalışmaktan keyif aldığım arkadaşım Merve ULUPINAR'a; pozitif enerjisiyle her zaman yanımda olan Berrak ERKMEN'e; fikirleriyle ve destekleriyle her zaman yanımda olan çalışma arkadaşlarım Dr. A. Mert AKGÜN, Bengü AKICI, Erdinç KARABACAK ve Dr. Yurdaer BABUÇCUOĞLU'na (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü); hayatım boyunca arkamda olan beni motive ederek bu çalışmayı tamamlamamı sağlayan annem Zarife KUŞOĞLU, anneannem Sabire KUŞOĞLU, biricik dayım Mehmet KUŞOĞLU, canım kardeşim Ahmet KUŞOĞLU, çalışmalarım süresince birçok fedakârlık göstererek beni destekleyen eşim Hilmi BÜYÜK ile tüm aileme; destekleri ve her zaman yanımda oldukları için en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Melike BÜYÜK

Ankara, Temmuz 2017

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Karbon Nanotüpler	3
2.2 Karbon Nanotüp Çeşitleri	3
2.3 Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....	7
2.4 Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları	9
2.5 Karbon Nanotüp Sentez Yöntemleri	9
2.5.1 Ark Buharlaştırma Yöntemi	10
2.5.2 Lazer Yöntemi	11
2.5.3 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi.....	12
2.6 Karbon Nanotüp Büyüme Modeli	15
2.7 Karbon Nanotüp Saflaştırma Yöntemleri	19
2.7.1 Kimyasal Oksidasyon Yöntemi.....	19
2.7.2 Fiziksel Saflaştırma Yöntemi	25
2.7.3 Çok Adımlı Yöntemler.....	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
3.1 Deney Sistemi.....	34
3.2 Katalizör Hazırlanması	37
3.2.1 Magnetron İnce Film Kaplama Sistemi	38
3.3 Karbon Nanotüp Uzunluklarının Belirlenmesi	46
3.4 Metal Tayini.....	48

3.5 Karakterizasyon	49
3.5.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)	49
3.5.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES).....	55
3.5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	62
4.1 Sıvı Faz Oksidasyon Parametrelerinin Belirlenmesi	62
4.2 KNT Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi	63
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	105
KAYNAKLAR	109
EK 1 Image J Programı İle Nanotüp Boylarının Ölçülmesinde İzlenen Adımlar	114
ÖZGEÇMİŞ.....	116

SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat
A	Amper
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
Ar	Argon
CO	Karbon monoksit
C ₂ H ₂	Asetilen
C ₂ H ₄	Etilen
dk	Dakika
FeS	Demir Sülfür
Gpa	Gigapaskal
g	Gram
H ₂	Hidrojen
He	Helyum
HCl	Hidroklorik Asit
HClO ₄	Perklorik Asit
HF	Hidroflorik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HNO ₃	Nitrik Asit
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
KOH	Potasyum Hidroksit
NH ₃	Amonyak
Hz	Hertz
K	Kelvin
M	Molar
MCB	Monoklorobenzen
mm	Milimetre
ml	Mililitre
mg	Miligram
µm	Mikrometre

s	Saniye
sccm	mL/dakika
ρ	Yoğunluk
V	Hacim
PMMA	Polimetilmetakrilat
ppb	Milyarda bir kısım
ppm	Milyonda bir kısım

Kısaltmalar

CVD	Kimyasal buhar biriktirme
CCVD	Katalitik kimyasal buhar biriktirme
ÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
EDX	Elektron dağılımlı X-ışını spektrometresi
FESEM	Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma- kütle spektrometresi
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
KNT	Karbon nanotüp
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TDKNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
PECVD	Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 KNT Yapısı	4
Şekil 2.2 TDNT'lerin SEM ve TEM görüntüleri	4
Şekil 2.3 ÇDNT'lerin SEM ve TEM görüntüleri	5
Şekil 2.4 Grafen kafes yapısındaki birim vektörler	6
Şekil 2.5 Grafen tabakasının farklı yönlerde sarılması durumu	6
Şekil 2.6 Karbon nanotüp üretimi için ark buharlaşma cihazının şematik gösterimi ...	10
Şekil 2.7 Lazer buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi	12
Şekil 2.8 Kimyasal buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi	13
Şekil 2.9 Karbon nanotüp büyüme modeli	15
Şekil 2.10 Çalışmada üretilen KNT'lerin SEM görüntüsü	20
Şekil 2.11 Çalışmada üretilen KNT'lerin TEM görüntüsü	20
Şekil 2.12 Çalışmada üretilen KNT'lerin SEM görüntüsü	22
Şekil 2.13 Çalışmada üretilen KNT'lerin TEM görüntüsü	22
Şekil 2.14 Elektrokimyasal oksidasyon şematik gösterimi	23
Şekil 2.15 İşlem görmemiş ve HCl, HNO ₃ , KOH ile işlemden sonraki nanotüpün Raman spektrumu	24
Şekil 2.16 Çalışmada üretilen KNT'lerin sırası ile SEM ve TEM görüntüleri	26
Şekil 2.17 Çalışmada üretilen KNT'lerin sırası ile SEM ve TEM görüntüleri	27
Şekil 2.18 Çalışmada üretilen KNT'lerin sırası ile SEM ve TEM görüntüleri	29
Şekil 2.19 Çalışmada üretilen KNT'lerin TEM görüntüleri	30
Şekil 3.1 Deneysel çalışmada kullanılan CVD sisteminin şematik gösterimi	35
Şekil 3.2 Deneylerde Kullanılan CVD Sistemi	36
Şekil 3.3 Kaplama kalınlığı-zaman ilişkisi	39
Şekil 3.4 Magnetron gücü-kalınlık ilişkisi	40
Şekil 3.5 Kaplama kalınlığı -yükseklik ilişkisi	41
Şekil 3.6 Kaplama cihazının şematik gösterimi	42
Şekil 3.7 Deneylerde kullanılan Magnetron İnce Film Kaplama Sistemi	42
Şekil 3.8 İnce film kaplama sistemi proses kazanı parçaları	43
Şekil 3.9 İnce film kaplama sistemi parçaları	43
Şekil 3.10 Deney sırasında makro fotoğraf çekimi	47
Şekil 3.11 Deneylerde kullanılan ICP-MS Cihazı	50
Şekil 3.12 Ticari karbon nanotüp örneği	52

Şekil 3.13 Deneylerde kullanılan ICP-OES Cihazı	56
Şekil 3.14 Deneylerde kullanılan SEM Cihazı	59
Şekil 3.15 SEM'in şematik gösterimi	61
Şekil 4.1 Asetilen deneyleri reaksiyon öncesi ve sonrası görünüm	67
Şekil 4.2 Etilen deneyleri reaksiyon öncesi ve sonrası görünüm	68
Şekil 4.3 Metal miktarı tayini iş akış şeması	69
Şekil 4.4 Taban Malzeme Üzerinden Nanotüpü Ayırma	69
Şekil 4.5 Sıvı faz oksidasyon yöntemi için cam tüplere aktarılmış örnekler	70
Şekil 4.6 ICP-MS analiz anında yazılım görüntüsü	70
Şekil 4.7 Co hedef plaka için kaplama kalınlığı-kütle ilişkisi	76
Şekil 4.8 Ni hedef plaka için kaplama kalınlığı-kütle ilişkisi	76
Şekil 4.9 HF ile aşındırılmış taban malzemenin reaksiyon sonucu görünümü	79
Şekil 4.10 HF Muamelesi görmüş taban malzemelerin reaksiyon sonucu görünümü ...	80
Şekil 4.11 Nanotüp büyümesi gözlenen numunelerin SEM görüntüleri.....	82
Şekil 4.12 %8 HF 2 dk koşulunda nanotüp büyümesi gözlenen numunenin SEM görüntüsü	83
Şekil 4.13 Taban malzemelerin HF ile aşındırılması	84
Şekil 4.14 Si taban malzeme deneyleri A1 ve A2 örneklerine ait SEM görüntüleri	88
Şekil 4.15 Si taban malzeme deneyleri A3 ve A4 örneklerine ait SEM görüntüleri	89
Şekil 4.16 Si taban malzeme deneyleri A5 ve A6 örneklerine ait SEM görüntüleri	90
Şekil 4.17 Si taban malzeme deneyleri A7 ve A8 örneklerine ait SEM görüntüleri	91
Şekil 4.18 Si taban malzeme deneyleri A9 ve A10 örneklerine ait SEM görüntüleri	92
Şekil 4.19 Si taban malzeme deneyleri A11 ve A12 örneklerine ait SEM görüntüleri	93
Şekil 4.20 Si taban malzeme deneyleri A13 ve A14 örneklerine ait SEM görüntüleri	94
Şekil 4.21 Si taban malzeme deneyleri A15 ve A16 örneklerine ait SEM görüntüleri	95
Şekil 4.22 Si taban malzeme deneylerinde Ni'in KNT içerisinde kütlece yüzdesi	96
Şekil 4.23 Si taban malzeme deneylerinde Fe'in KNT içerisinde kütlece yüzdesi	97
Şekil 4.24 Si taban malzeme deneylerinde Cu'ın KNT içerisinde kütlece yüzdesi	97
Şekil 4.25 Si taban malzeme deneylerinde Co'ın KNT içerisinde kütlece yüzdesi	98

Şekil 4.26 Al kaplanmış taban malzeme görünümü.....	99
Şekil 4.27 Al kaplı taban malzeme deneylerinde Ni'in KNT içerisinde kütlece yüzdesi	101
Şekil 4.28 Al kaplı taban malzeme deneylerinde Fe'in KNT içerisinde kütlece yüzdesi	102
Şekil 4.29 Al kaplı taban malzeme deneylerinde Cu'in KNT içerisinde kütlece yüzdesi	103
Şekil 4.30 Al kaplı taban malzeme deneylerinde Co'in KNT içerisinde kütlece yüzdesi	103



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Nanotüplerin bazı özellikleri ve bilinen diğer malzemelerle karşılaştırılması	8
Çizelge 2.2 KNT Üretim Yöntemlerinin Karşılaştırılması	14
Çizelge 2.3 Örneklerin % Fe içerikleri	31
Çizelge 3.1 İnce Film Kaplama Sistemi Deney Koşulları	39
Çizelge 4.1 Asetilen Kullanılarak Hazırlanan Deney Seti	65
Çizelge 4.2 Etilen Kullanılarak Hazırlanan Deney Seti	66
Çizelge 4.3 Asetilen ile Üretilen Karbon Nanotüplerin Analiz Sonuçları	77
Çizelge 4.4 Etilen ile Üretilen Karbon Nanotüplerin Analiz Sonuçları	78
Çizelge 4.5 Si taban malzeme deney seti	85
Çizelge 4.6 Si taban malzeme deneyleri analiz sonuçları	87
Çizelge 4.7 Al kaplı taban malzeme deney seti	100
Çizelge 4.8 Al kaplı taban malzeme deney seti analiz sonuçları	101

1. GİRİŞ

Yeni malzemeler üzerinde yapılan araştırmalar bilim ve teknolojinin geliştirilmesi için oldukça önemlidir. Son yıllarda nanotel, nanoparacak ve nanotüp şeklinde üretilen farklı kimyasal bileşimdeki bu nano yapıları büyük önem verilmektedir (Trojanowicz, 2006).

Karbon nanotüpler ilk olarak 1991 yılında Iijima tarafından ark buharlaştırma yöntemi ile bulunmuş yapılarıdır. Nanotüpler stn fiziksel özellikleri ve potansiyel uygulama alanlarından dolayı dikkat çekmiştir. Özel mekaniksel özellikleri ve düşük yoğunluk nanotüpleri potansiyel polimer kompozit dolgu maddesi yapmıştır. Eklendiğinde polimerin mukavemetini ve sertliğini artırmanın yanı sıra polimere elektriksel iletkenlik gibi işlevsellik kazandırır (Shirazi vd 2011).

Karbon nanotüpler yapıları, kimyasal, mekanik ve optik özelliklerinden dolayı darbeye dayanıklı giysiler, hava filtresi, hidrojen deposu, gaz algılayıcıları, elektrokimyasal dedektörler ve biyosensörler gibi çeşitli algılama aygıtlarının yapımında kullanılmaktadır (Trojanowicz 2006, Purohit vd. 2014).

Karbon nanotüpler ark boşalım, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenmektedir. Bu yöntemlerden basit, ekonomik ve yığın üretime daha uygun olduğundan yaygın olarak kullanılan CVD yöntemidir. Karbon nanotüp (KNT) retiminde son ürün, katalizör parçaları ve yan ürünler gibi çeşitli kirlilikler içermektedir (Pelech vd. 2014).

KNT büyüme mekanizması için taban büyüme ve uç büyüme olmak üzere iki farklı büyüme modeli önerilmektedir. Taban büyüme modelinde taban malzeme ile üzerine kaplanan metal katalizör arasında bağ kuvvetli ise nanotüp oluşum aşamasında yüzeydeki metal taneciği koparamaz ve onun üzerinden büyüme gerçekleşir. Uç büyüme modelinde ise; taban malzeme ve metal katalizör arasındaki etkileşim zayıf olduğundan dolayı nanotüp oluşum aşamasında metal taneciği yüzeyden koparır. Metal katalizör taneciği de yukarıya doğru uzayan karbon nanotüpün uç kısmında yükselmektedir. Günümüze kadar

karbon nanotüpler üzerine yapılan çalışmalar sonucunda nanotüp büyüme modeli tam olarak açıklanamamıştır (Kumar ve Ando 2010, Purohit vd. 2014).

Bu amaçla planlanan yüksek lisans çalışmasında; farklı sıcaklık, farklı karbon kaynağı, farklı karbon kaynağı derişimi, farklı katalizörlerle ve farklı taban malzeme yüzeyinde üretilen karbon nanotüplerden alınan kesitlere saflaştırma metotları uygulanarak metal katalizörün uzaklaştırılması ve metal miktarı tayini yapılarak nanotüp büyüme mekanizmasını etkileyen parametreler belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar büyüme modellerine göre tartışılarak mekanizmanın aydınlatılmasına çalışılmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

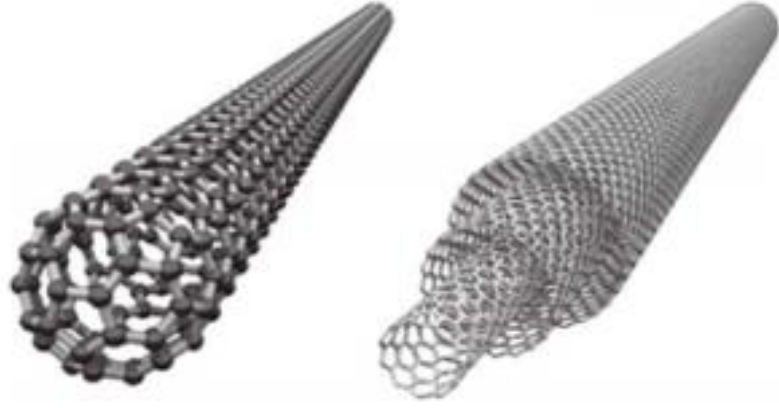
2.1 Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler; 1991 yılında Sumia Iijima tarafından ark boşalım yöntemi ile fulleren üretimi sırasında katotta biriken yapının geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmesi sırasında ke fedilmi tir (Iijima 1991). Bu incelemede ince, uzun içi boş, kapalı bir  ekle sahip daha önce rastlanmamış yapılarla kar ıla mı tır. sp^2 ba lı karbon atomlarından olu mu  tek bir grafen tabakasının silindir oluşturacak şekilde kıvrılmasıyla oluşan  ekle benzer bu yapıya karbon nanotüp denilmiştir (Harris 1999). Iijima'nın 1991 yılında ke fetti i nanotüpler çok duvarlı karbon nanot plerdir. Tek duvarlı karbon nanotüpler ise 1993 yılında ke fedilmi tir (Iijima 1993).

Karbon nanotüpler birkaç mikrondan milimetreye kadar değişen uzunluklara sahiptir (Civitanes vd. 2013). Tek duvarlı nanotüpler 1-3 nm, çok duvarlı nanotüpler ise 5-200 nm arasında değişen çap dağılımına sahiptir. Karbon nanotüpler üstün özellikleri ve geniş yüzey alanından dolayı farklı kullanım alanlarına sahiptir (Latorre vd. 2015).

2.2 Karbon Nanotüp  e itleri

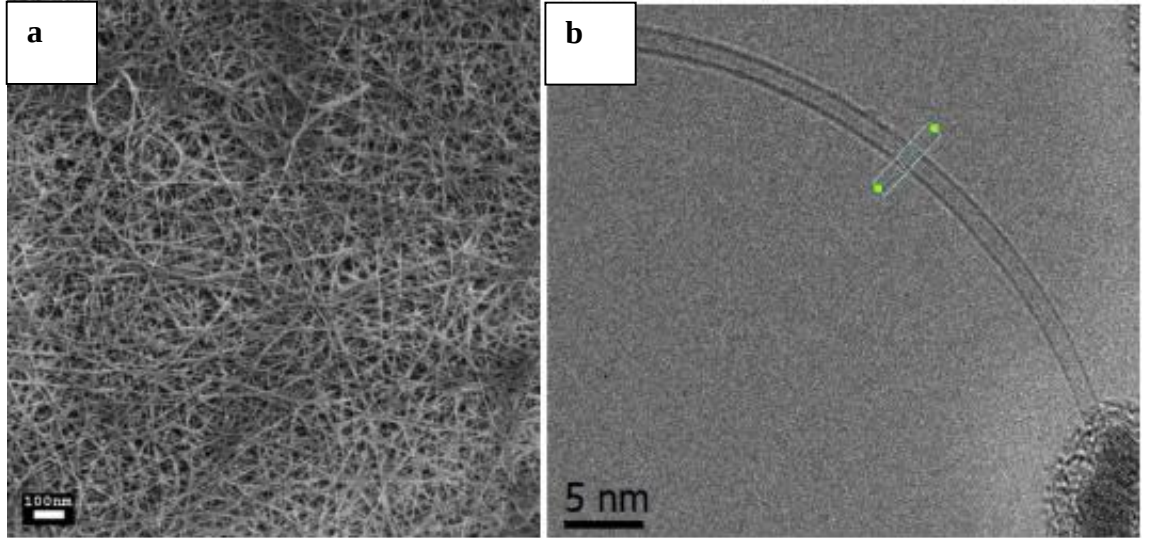
Karbon nanotüpler duvar sayılarına göre tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) olmak üzere ikiye ayrılır. Tek duvarlı nanotüp tek bir grafen tabakasının silindir oluşturacak şekilde kıvrılmasıyla oluşan silindirik yapıya benzer ( ekil 2.1.a). Çok duvarlı nanotüp ise  ekil olarak e  merkezli olacak şekilde belirli aralıklarla i  içe geçmiş nanotüplerin oluşturduğu  ekle benzer ( ekil 2.1.b) (Reijenga 2003).



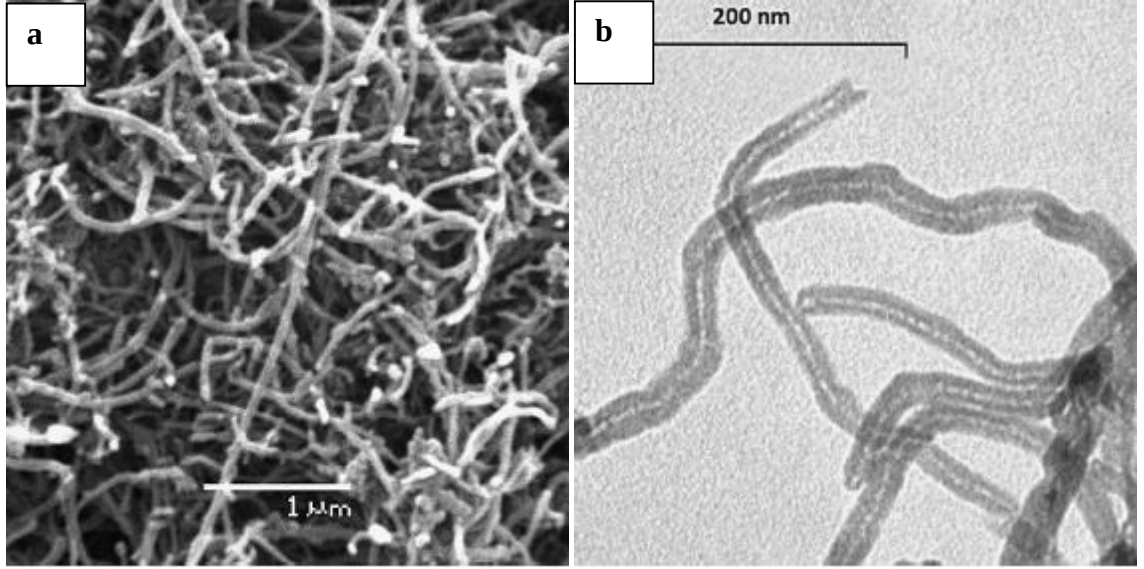
Şekil 2.1 KNT Yapısı a. TDKNT, b. ÇDKNT Yapısı (Cividanes vd. 2013)

Tek duvarlı nanotüplerin uzunluk/çap oranı yüksektir. Bu nedenle tek boyutlu olarak adlandırılmaktadır (Reijenga 2003).

Karbon nanotüplerin yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu ile görüntülenmektedir. Şekil 2.2-2.3’de tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüplerin SEM ve TEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 2.2 TDKNT’lerin: a. SEM, b. TEM görüntüleri (Anoshkin vd. 2017)



Şekil 2.3 ÇDKNT'lerin: a. SEM, b. TEM görüntüleri (Latorre vd. 2015)

Karbon nanotüpler, kristal grafitlerden oluşan hegzagonal örgüdeki karbon atomlarının oluşturduğu silindirik yapılardır ve kristal yapılarına göre zigzag, koltuk ve kiral olmak üzere üçe ayrılırlar.

Karbon nanotüp çeşidini belirlerken grafen kafes yapısındaki eşdeğer iki noktanın toplamı olarak tanımlanan C vektörü kullanılır. C vektörü iki boyutlu grafen tabakasının kıvrılarak nasıl nanotüp oluşabildiğini gösterir (Şekil 2.4).

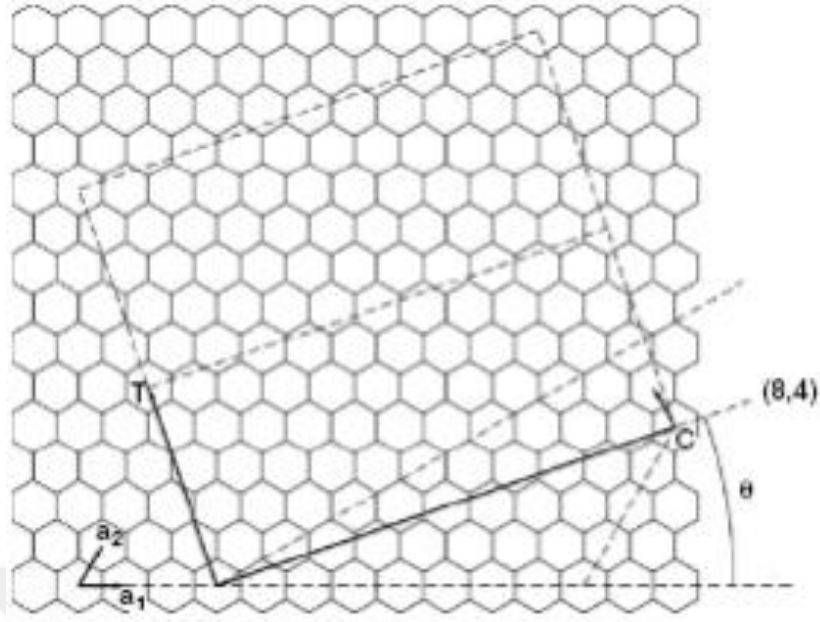
Karbon nanotüplerin hangi yapıya ait olduğunu belirlemek için aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$C = na_1 + ma_2$$

C: Kiral vektörü

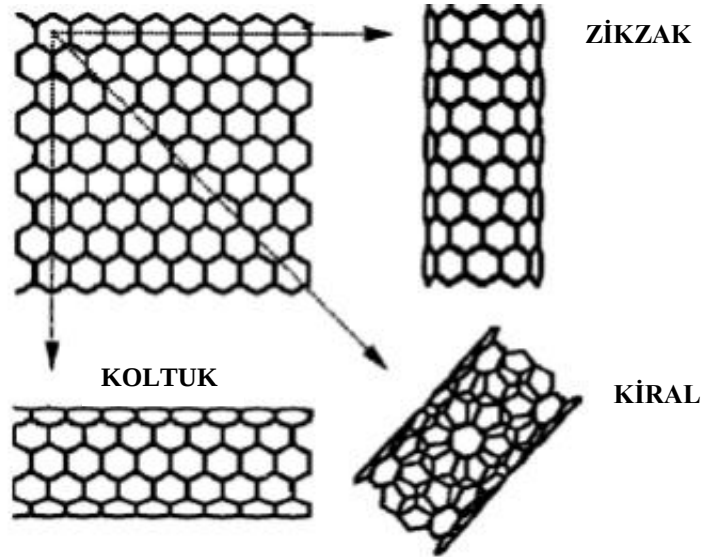
a_1 ve a_2 : Hekzagonal örgüdeki birim vektörler

C ile a_1 arasındaki açı: Kiral açısı olarak tanımlar.



Şekil 2.4 Grafen kafes yapısındaki birim vektörler (Meyyappan 2005)

m ve n değerleri tam sayı olmak üzere aldıkları değişik değerlere göre farklı nanotüp yapıları ortaya çıkar. Şekil 2.5’de grafen tabakasının farklı yönlerde sarılması durumunda ortaya çıkan yapılar gösterilmektedir.



Şekil 2.5 Grafen tabakasının farklı yönlerde sarılması durumu (Meyyappan 2005)

- $n=m$ ve kiral açısı 30° olduğunda; “koltuk” nanotüpü,
- $m=0$ ve kiral açısı 0° olduğunda “zikzak” nanotüpü,
- Kiral açıları 0° ile 30° arasında ise “kiral” nanotüp olarak adlandırılır.

Nanotüpler kiral açılarına bağlı olarak iletkenlik, yarı iletkenlik ya da metalik olmak üzere farklı elektriksel özellik gösterirler (Reijenga 2003, Meyyappan 2005).

2.3 Karbon Nanotüplerin Özellikleri

➤ Kimyasal Özellikler

Karbon nanotüpler kavisli yapıları sebebiyle grafen tabakasına göre daha reaktif olmakla birlikte görece inert bir yapıya sahiptirler. (Meyyappan 2005). Karbon nanotüplerdeki reaktivliği belirleyen temel etken π orbitalleridir. Karbon nanotüplerin uç kısımları yan yüzeylerine göre kıvrılmış olduğu için daha reaktiftir (Li vd. 2007).

➤ Elektriksel Özellikler

Grafen levha yuvarlanarak nanotüp oluşturulduğunda kiral açılarına bağlı olarak farklı elektriksel özellikler gösterir.

- “koltuk” nanotüpü iletkenlik,
- “zikzak” nanotüpü yarı iletkenlik,
- “kiral” nanotüpü açı değerlerine bağlı olarak metalik veya yarı iletken özellik gösterir.

Ayrıca karbon nanotüplerin akım taşıma kapasitesi 10^9 A/m² iken bu değer bakırda 10^6 A/m²’dir (Meyyappan 2005).

➤ Mekanik Özellikler

Karbon nanotüpler yüksek elastisite modülüne (Young modülü) sahip olduğu bilinen grafen ve karbon fiberlerden çok daha sağlam ve esnektir. Karbon nanotüplerin malzemenin kuvvet altında şekil değiştirme ölçüsü olan Young modülüne bakıldığında bu değer için yapılan çeşitli çalışmalar sonucunda nanotüp çapıyla değişmesiyle birlikte yüksek olduğu görülmektedir (Kuchibhatla vd. 2007).

Karbon nanotüplerin kırılmadan yüksek oranda uzayabildiği görülmüştür. Tek duvarlı nanotüpler dikkate değer oranda esnektir. Burkulabilir, düzleştirilebilir, küçük daireler şeklinde kıvrılabilir ya da başka çeşitli esnetmeler sonucunda kırılmadan kalabilir özelliktedir. Ayrıca nanotüp üzerindeki etki çekildiği zaman eski orijinal şeklini aldığı gözlemlenmiştir (Liew vd. 2005).

Çizelge 2.1’de karbon nanotüplerin doğada sağlamlığı ile bilinen çelik, elmas ve kurşun geçirmez yeleklerin yapımında kullanılan kevlar malzemesi ile karşılaştırılması verilmiştir. Karbon nanotüplerin yüksek Young modülü ve çekme dayanımı ile düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. Bu özellikler karbon nanotüplerin doğada bulunan en sağlam ve dayanıklı malzeme olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2.1 Nanotüplerin bazı özellikleri ve bilinen diğer malzemelerle karşılaştırılması (<https://tr.scribd.com>, 2017b)

Malzeme	Young Modülü, GPa	Çekme Dayanımı, GPa	Yoğunluk, g/cm ³
Tek Duvarlı KNT	1054	150	1.4
Çok Duvarlı KNT	1200	150	2.6
Elmas	600	130	3.5
Kevlar	186	3.6	7.8
Çelik	208	1.0	7.8

2.4 Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları

Karbon nanotüpler benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde geniş kullanım alanına sahiptir. Bu kullanım alanlarından bazıları aşağıda verilmektedir.

- Oda sıcaklığında bulunduğu ortamdaki gaz oranı değişimlerine hassasiyeti sebebiyle zehirli gazları algılayabilen gaz dedektörlerinin yapımında,
- Yüksek yüzey alanına sahip olması sebebiyle hidrojen depolamada,
- Vücut içerisinde belirli yapıları takip edebilmesi sebebiyle kanser hücrelerinin tanımlanabilmesi ve ilacın doğrudan kanserli hücreye ulaştırılmasında,
- Katkı maddesi olarak dayanımı ve esnekliği artırmada;
- Kevlardan daha yüksek young modülü ve çekme dayanımına sahip olmasından dolayı kurşun geçirmez yeleklerin yapımında,
- Nanotex denilen leke ve bakteri tutmayan kumaşların yapımında kullanılmaktadır (Trojanowicz 2006, Purohit vd. 2014).

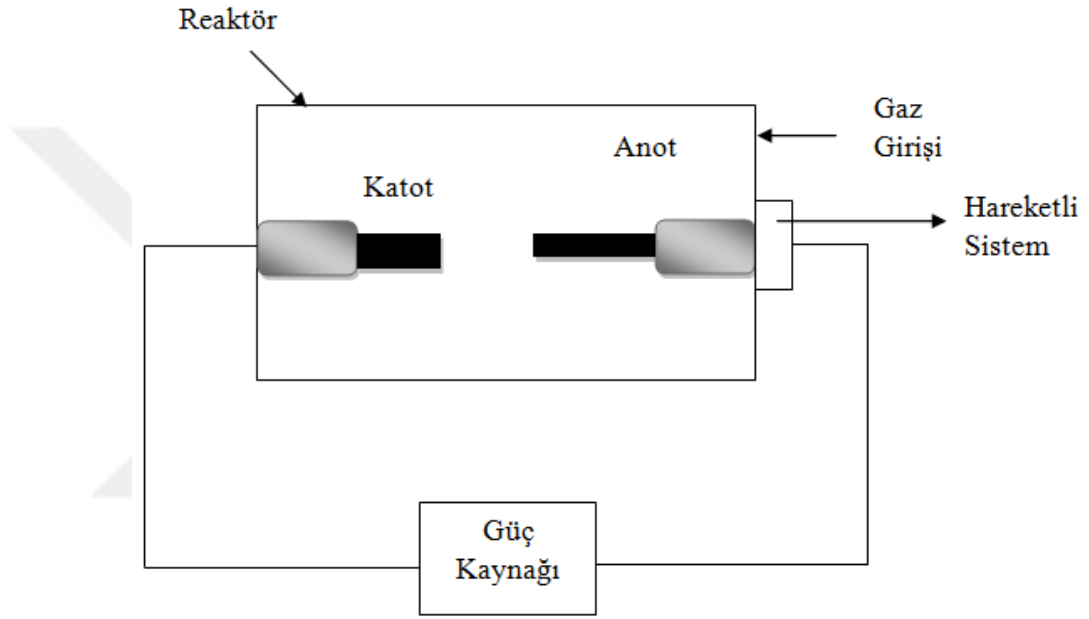
2.5 Karbon Nanotüp Sentez Yöntemleri

Karbon nanotüpler ilk olarak ark buharlaştırma yöntemi ile üretilmiştir. Sonraki aşamalarda daha kaliteli, daha saf ve ekonomik bir yöntemle KNT üretimi gerçekleştirmek için çalışmalar yapılmıştır. Karbon nanotüpler birçok yöntemle sentezlenebilmektedir (Liu vd. 2014). Başlıca karbon nanotüp üretim yöntemleri;

- Ark Buharlaştırma Yöntemi
- Lazer Yöntemi
- Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi şeklindedir.

2.5.1 Ark Buharlaştırma Yöntemi

Ark buharlaştırma yöntemi KNT üretimi için ilk olarak Iijima tarafından kullanılmıştır. Şematik gösterimi şekil 2.6’da verilen bu sistem bir reaktör, içinde yüksek saflıkta iki adet grafit çubuk, anot içine yerleştirilmiş Fe, Ni, Co gibi geçiş metalleri ve bir güç kaynağından oluşmaktadır (Liu vd. 2014).



Şekil 2.6 Karbon nanotüp üretimi için ark-buharlaşma cihazının şematik gösterimi

Anot 6 mm çapında ve uzun, katod ise çok daha kısa ve 9 mm çapındadır. İyi kalitede nanotüp üretimi için katodun su ile soğutulmasının etkin yapılması gereklidir ve bu esnada anot da soğutulur. Ark-buharlaşması sırasında sabit uzaklığın korunması için anodun konumu oda dışından ayarlanabilir olmalıdır (Meyyappan 2005).

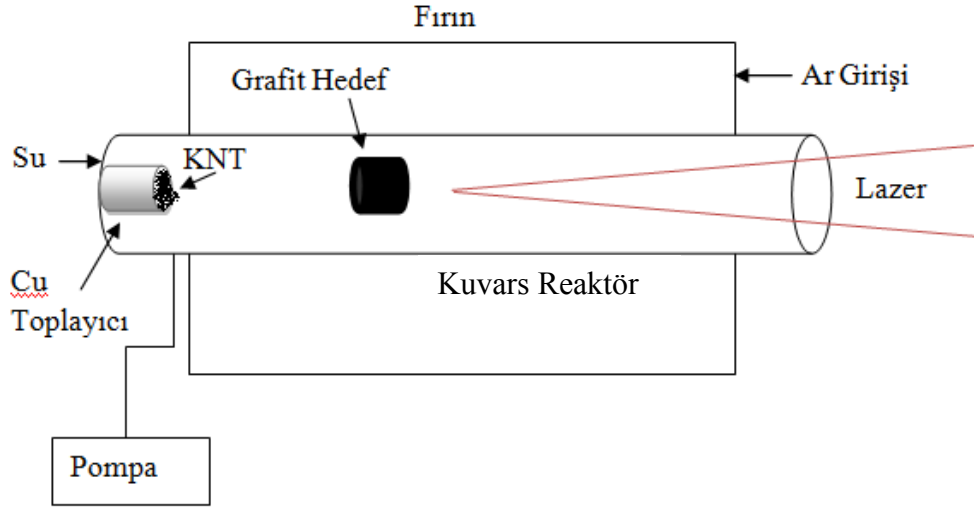
Anot ve katot aralarında yaklaşık olarak 1 mm boşluk olacak şekilde reaktör içerisine yerleştirilir. Hareket ettirilebilen anot, ark olayı gerçekleşinceye kadar katoda yaklaştırılmaktadır. He atmosferinde reaktör basıncı 500 Torr’a ayarlanır. 20-25 V ve 50-100 A akım altında çubuklar arasında ark meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıktaki reaktör ortamında grafit çubuklar buharlaşmaktadır (Liu vd. 2014).

Anot genelde dakikada birkaç mm'lik bir hızla buharlaşır. Anot buharlaştığında güç kesilmeli ve oda açılmadan önce soğumaya bırakılmalıdır. Bu koşullar altında, anottan buharlaşan karbonun bir kısmı, katotta silindirik bir şekilde tekrar yoğunlaşmaktadır. Iijima tarafından bu silindirik tortunun tam merkezinde hem nanotüp hem de nanoparçacıklar olduğu bulunmuştur. Ancak ilk deneylerde verim oldukça düşük olduğu için, bu alanda ilerleme de oldukça yavaş sağlanmıştır. Daha sonra Ebbesen ve Ajayam tarafından geliştirilen yöntemdeki yenilikler ark-buharlaşma ile elde edilen verimin çok daha fazla yükselmesini sağlamıştır (Meyyappan 2005).

Akış hızı, gaz basıncı ve metal konsantrasyonu karbon nanotüp verimini etkileyen parametrelerdir. Uygulaması kolay ve % 30 verimli bu yöntemle 0,6-1,4 nm arasında çap dağılımına sahip TDKNT ile 10 nm çapında ÇDKNT elde etmek mümkündür. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında yüksek saflıkta ancak düzensiz çap ve boy dağılımına sahip karbon nanotüpler elde edilmektedir (Mubarak vd. 2014).

2.5.2 Lazer Yöntemi

Lazer yöntemi karbon nanotüp üretimi için geliştirilen ark boşalımı yöntemi ile benzer bir metottur. Her iki yöntemde de grafit hedef buharlaşarak karbon formuna dönüşmektedir. Şekil 2.7'de şematik gösterimi verilen sistemde grafit hedef 800-1500 °C'ye kadar ısıtılan fırın içerisinde bulunan kuvars tüpün içine yerleştirilir. Metal katalizör içeren hedefe lazer ışını gönderilerek hedefin buharlaşması sağlanır. Hedefin buharlaşması ile oluşan karbonlu is reaktörden 500 Torr basınçtaki Ar gazı geçirilmesi ile su soğutmalı Cu toplayıcıya taşınmaktadır. Cu toplayıcıda biriken karbonlu is karbon nanotüp içermektedir (Liu vd. 2014).



Şekil 2.7 Lazer buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

Saf grafit elektrotlar kullanıldığında çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT), Co, Ni, Fe ve Y gibi katalizörler kullanıldığında tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) elde edilmektedir (Reijenga 2003).

Lazer buharlaştırma yöntemi sonuçları yüksek verimle ve daha iyi özelliklerde tek duvarlı nanotüp sentezlendiğini göstermiştir. Ark buharlaştırma yöntemi ile karşılaştırıldığında bu yöntemle daha saf nanotüpler elde edildiği görülmüştür (Reijenga 2003).

% 70-90 verimli olan bu yöntemin dezavantajı yüksek güç gereksinimi ve lazer kullanılmasından kaynaklı üretim maliyetinin yüksek olmasıdır. Ayrıca üretilen karbon nanotüpler metal katalizör ve amorf karbon gibi safsızlıklar içermektedir (Liu vd. 2014).

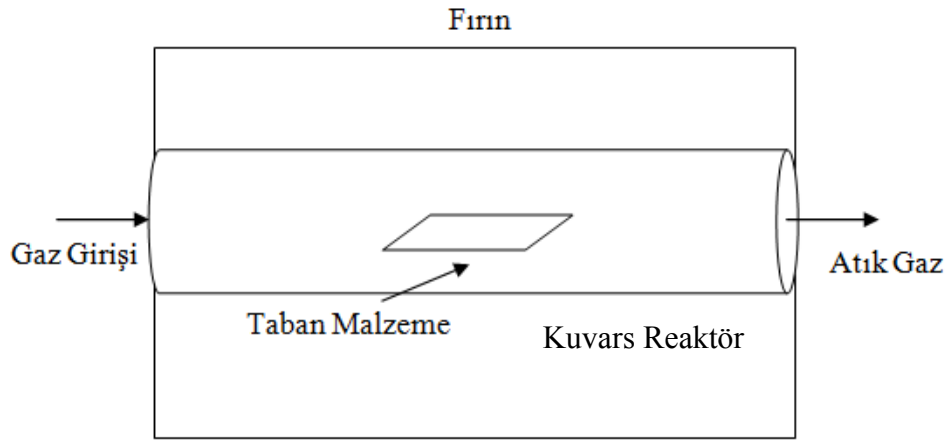
2.5.3 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi; karbon nanotüp üretiminde kullanılan çeşitli metotların yanı sıra basit deney sistemi ve ekonomik olması nedeniyle son zamanlarda kabul gören bir sentez yöntemidir. Bu yöntem ilk olarak 1960'lı ve 1970'li yıllarda karbon fiber ve karbon nanofiber üretimi için geliştirilmiştir. CVD yöntemi 1996 yılında büyük ölçekli KNT üretimi için kullanılmaya başlanmıştır (Shah ve Tali 2016).

Şekil 2.8’de şematik gösterimi verilen sistem kuvars bir reaktör ve ısıtıcıdan meydana gelmektedir. Kuvars reaktör içerisine üzerine metal kaplanmış taban malzeme yerleştirilmektedir. Reaktör uygun sıcaklığa (600-1200 °C) ayarlanarak, karbon kaynağı gaz ve proses gaz sisteme gönderilir (Shah ve Tali 2016).

Karbonlu bileşikler, piroliz esaslı tepkimelerle parçalanır ve açığa çıkan atomik karbon ile metal kümeciklerinin katalitik etkileşimleri sonucu taban malzeme yüzeyinde karbon nanotüpler oluşmaktadır. (Szabó vd. 2010).

Genelde karbon kaynağı olarak metan, karbonmonoksit veya asetilen kullanılmaktadır. Karbonu atomik karbona dönüştürmek için bir enerji kaynağı ile karbon kaynağına enerji transfer edilmektedir. Ardından karbon ısıtılmış ve Ni, Fe, Co gibi bir katalizör ile kaplanmış yüzeye difüzlenir ve burada karbon nanotüp yapısı meydana gelir (Reijenga 2003).



Şekil 2.8 Kimyasal buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi

Karbon nanotüp üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin karşılaştırması çizelge 2.2’de verilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin diğer yöntemlere kıyasla tercih edilmesinin birçok sebebi vardır. Bunlar;

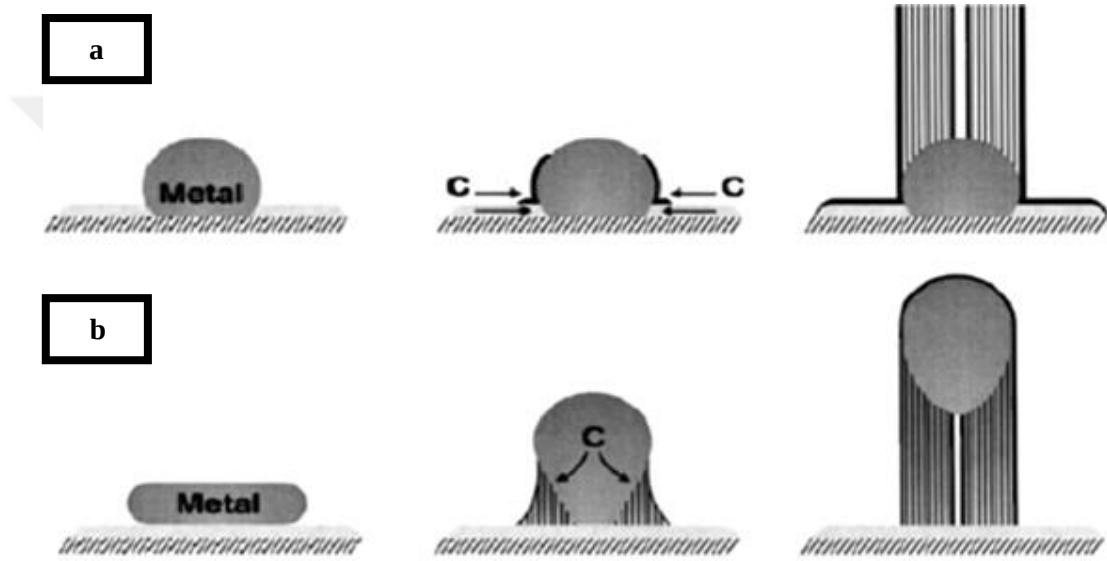
- CVD yöntemi nispeten karmaşık olmayan, reaksiyon kontrolü ve işletimi kolay bir sistemdir.
- Kolaylıkla ulaşılabilen hammaddeler.
- CVD ile istenilen şekilde ve boyutta nanotüp elde etmek mümkündür.
- Diğer yöntemlere kıyasla ekonomiktir (Mubarak vd. 2014).

Çizelge 2.2 KNT üretim yöntemlerinin karşılaştırılması (Shah ve Tali 2016)

	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	Ark Buharlaştırma Yöntemi	Lazer Buharlaştırma Yöntemi
Deney Koşulları	Düşük basınç- İnert gaz	500 Torr-Ar veya azot	Atmosfer basıncı
Reaksiyon Sıcaklığı, °C	500-1000	≈4000	Oda sıc.-1000
Ürün	TDKNT: 0.6-4 nm çapında uzun KNT ÇDKNT: 10-240 nm çapında uzun KNT	TDKNT: 0.6-1.4 nm çapında kısa KNT ÇDKNT: İç çap 1-3 nm dış çap ≈ 10 nm kısa KNT	TDKNT: 5-20µm uzunluğunda 1-2 nm çapında uzun KNT ÇDKNT: Üretimi mümkün, tercih edilmeyen, yüksek maliyetli üretim
Verim	Yüksek	Düşük	Düşük
Ürün Saflığı	Orta-Yüksek	Orta	Düşük
Maliyet	Düşük	Yüksek	Yüksek

2.6 Karbon Nanotüp Büyüme Modeli

Karbon nanotüp büyüme modeli halen tam olarak aydınlatılmamıştır. Basitçe yüksek sıcaklıktaki tepkime ortamında karbon kaynağı parçalanarak atomik karbon oluşur. Atomik karbon metal katalizör yüzeyine gelerek metal tanecik içine difüzlenir ve metal tanecik karbonca doymun hale geldiğinde karbon nanotüp büyümesi başlar. Karbon nanotüp büyüme mekanizması için taban büyüme ve uç büyüme olmak üzere iki farklı model önerilmiştir (Aqel vd. 2012).



Şekil 2.9 Karbon nanotüp büyüme modeli (Aqel vd. 2012).

a. Taban büyüme modeli, b. Uç büyüme modeli

Şekil 2.9.a'da gösterilen taban büyüme modelinde taban malzeme ile üzerine kaplanan metal katalizör taneciği arasındaki bağ kuvvetlidir. Metal katalizör taneciği karbonca doymun hale geldikten sonra KNT büyümesi sırasında metal taneciği yüzeyden kopamaz ve KNT metal taneciğin üzerinde büyümeye başlar.

Şekil 2.9.b'de gösterilen uç büyüme modelinde ise taban malzeme ile üzerine kaplanan metal katalizör taneciği arasındaki bağ zayıftır. Metal katalizör taneciği karbonca doymun hale geldikten sonra KNT büyümesi sırasında metal taneciği yüzeyden koparır ve KNT metal tanecikle birlikte yukarıya doğru uzar (Aqel vd. 2012).

Enerji depolama ve elektronik aygıtlarda kullanılma gibi potansiyel uygulamalarından dolayı hizalanmış karbon nanotüpler üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Genellikle metal oksit tabakası (alüminyum oksit gibi) yüzey özelliklerinden dolayı hizalanmış karbon nanotüp büyümesine sebep olmaktadır. Metal oksit tabakası yüzeyindeki gözenekli yapı tavlama sırasında katalizör nanopartikülünü yakalayarak aralarında kuvvetli bir bağ oluşmaktadır (Bistamam vd. 2014).

Abdi vd. (2006) yaptıkları çalışmada, karbon nanotüp üretimi için DC-PECVD sistemi kullanılmıştır. Taban malzeme elektron demeti buharlaştırma sistemi kullanılarak ince bir Ni filmi şeklinde kaplanmış ve reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Reaktörden 30 sccm akış hızında 15 dk boyunca H_2 geçirilmiş ve taban malzeme sıcaklığı $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutulmuştur. $550\text{-}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında büyüme sıcaklığıyla aynı değere sahip hidrojen plazması ortamında 15 dk boyunca Ni parçacıklarının oluşması için beklenmiştir. Asetilen varlığında 20 dk boyunca reaksiyon gerçekleşmiştir. Elde edilen karbon nanotüpler TEM ile analizlenmiş ve katalizör parçacıklarının nanotüpün uç kısmında kaldığı tespit edilmiştir. Bu durum uç büyüme modelinin bir kanıtı olarak gösterilmektedir.

Gohier vd. (2008) yaptıkları çalışmada, CCVD metodu ile karbon nanotüp sentezlemişlerdir. Katalizör hazırlama işlemi ve reaksiyon aynı fırında gerçekleşmiştir. Katalizör olarak Co, Ni ve Fe kullanılmıştır. İnce film şeklinde kaplanan taban malzemeler nano boyutta taneciklenme olması için vakum altında $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik fırında tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Taban malzeme sıcaklığı $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sabit kalacak şekilde asetilen plazması altında reaksiyon gerçekleşmiştir. Reaksiyon sonucunda TDKNT ve ÇDKNT sentezi gerçekleşmiştir. Karakterizasyon işlemi için SEM ve TEM kullanılmıştır. Sentezlenen TDKNT'lerin taban büyüme modeline uyduğu görülmüştür. Geniş çap dağılımına sahip ÇDKNT'lerin ise uç büyüme modeline uyduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada PE-CCVD yöntemi ile silikon oksit ya da titanyum nitrür yüzeyinde sentezlenen karbon nanotüplerde taban malzeme ile yüzey arasındaki etkileşimin zayıf olduğu ve uç büyümenin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Normal CVD metodu kullanılarak silikon oksit taban malzemesi varlığında taban büyüme ve uç büyüme modeline uyan ÇDKNT büyümesi gözlenmiştir. Sonuç olarak araştırmacılar CVD prosesinin çeşidinin

ve parametrelerinin ÇDKNT üretiminde etkili olabileceğini ve parçacık boyutunun uç büyüme, taban büyümeyi etkileyen parametrelerden biri olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Wei vd (2013) yaptıkları çalışmada, demir (II) ftalosiyanin (FePc) piroliz ile hem katalizör hem de karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Deneyler 800-1100 °C sıcaklıkta H₂/Ar atmosferinde gerçekleştirilmiştir. SEM, TEM ve EDX kullanılarak karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan inceleme sonucunda metal katalizör parçalarının KNT yapısının hem uç kısmında hem de taban kısmında olduğu tespit edilmiştir.

Bistamam vd. (2014) yaptıkları çalışmada, radyo frekansı püskürtmeli fiziksel buhar birikimi yöntemi kullanılarak 300 nm SiO₂ tabakasına sahip Si taban malzemenin üzerine 25 nm Al 7-9 nm Co kaplaması yapılmıştır. Taban malzeme ilk olarak Al oksidasyonu için 400 °C'lik fırına yerleştirilmiştir. Bu işlemi takiben alkol katalitik kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak 5 dk indirgeme işlemi yapılmış daha sonra 700-800 °C'de 10 dk KNT sentezi gerçekleştirilmiştir. Üretilen karbon nanotüplerin karakterizasyonu FESEM ve TEM'de gerçekleştirilmiştir. 750 °C reaksiyon sıcaklığında başarılı bir şekilde büyüme gözlenmiş ve hizalanmış nanotüplerin tepe kısmında 10-20 nm boyutunda Co katalizör nanopartiküllerinin varlığını gösteren parçacıklara rastlanmıştır. Bu durumda Co katalizör nanopartikülün çapı ve karbon nanotüpün uç kısmında amorf karbonla birlikte katalizör nanopartiküllerinin oluşturduğu kapalı karbon yapılarının uç büyüme modelinde rol oynadığı fikri öne sürülmüştür.

Saeidi (2015a) CVD yöntemi ile ultra-uzun KNT büyüme mekanizmasını aydınlatmak için taban malzeme üzerinde KNT'ün fonon titreşimlerine ek olarak TDKNT'ler için uç büyüme modelini oluşturmuştur. Yapılan kinetik çalışma uç büyüme modelinde karbon nanotüp ucundaki metal taneciğin karbon atomlarını altta ve aktif halde tuttuğunu ve böylelikle 1 cm'den daha uzun karbon nanotüp elde etmenin mümkün olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak çap dağılımı yüksek olan nanotüpler yüksek sönümler faktörü nedeniyle daha kısa uzunluklara erişmektedir. Yapılan çalışmada büyüme için optimum sıcaklık ve optimum katalizör olduğu sonucuna varılmıştır.

Saeidi (2015b)'nin yaptığı bir başka çalışmada metal kümeciklerin AC elektrik alanı ve fonun salınımı arasındaki ilişkinin uç büyüme modeli üzerine etkisi teorik olarak incelenmiştir. Bu çalışmada uzun karbon nanotüplerin uç büyüme modelinden kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca belirli bir elektrik alan altında elektrik alan bulunmama durumuna göre daha uzun ve hizalanmış nanotüpler elde edildiği görülmüştür.

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda hangi koşullar altında uç büyüme ya da taban büyüme modeline uyan KNT sentezlenebileceği netlik kazanmamıştır. Bu tez çalışmasında KNT büyüme modelini etkileyen parametreleri belirlemek ve farklı koşullarda üretilen karbon nanotüplerin hangi büyüme modeline uyduğunu tespit etmek için çalışmalar yapılmıştır.

Metal taneciğinin taban malzemenin yüzeyinde kalması ya da KNT boyunca uzaması modelin belirlenmesinde temel etmendir. KNT içindeki ve taban malzeme yüzeyinde bulunan metal miktarı tayin edilebilirse karbon nanotüplerin hangi büyüme modeline uyduğu belirlenmiş olacaktır. Bu bilgiden yola çıkılarak üretilen karbon nanotüpler bir pens yardımıyla taban malzeme yüzeyine zarar vermeyecek ve metal katalizörü yüzeyden almayacak şekilde nanotüpten ayrılmıştır.

KNT ve taban malzemedeki metal katalizör miktarını belirleyebilmek için yapılan literatür araştırması sonucunda karbon nanotüpün saflaştırılması üzerine yapılan çalışmalara ulaşılmıştır. Saflaştırma işlemini konu alan çalışmalarda amaç karbon nanotüp yapısındaki metal safsızlıkları uzaklaştırıp daha saf KNT elde etmektir. Tez çalışması kapsamında saflaştırma yöntemleri KNT içerisindeki ve taban malzeme yüzeyindeki metal miktarını tayin etmek amacıyla kullanılmıştır.

2.7 Karbon Nanotüp Saflaştırma Yöntemleri

Karbon nanotüpler sentezlendikten sonra fullerene, grafit parçacıkları ve metal katalizör gibi safsızlıklar içerir (Yudasaka vd. 2000). Kullanılan sentez yöntemi safsızlık miktarını da etkilemektedir. Nanotüplerin çeşitli sektörlerde kullanılabilmesi için saflaştırma yöntemleri kullanılarak daha saf ve kaliteli karbon nanotüp elde etmek mümkündür.

Karbon nanotüp saflaştırma yöntemleri;

- Kimyasal Oksidasyon Yöntemleri
- Fiziksel Yöntemler
- Çok Adımlı Yöntemler

olmak üzere üç ana başlıkta toplanmıştır (Hou vd. 2008).

2.7.1 Kimyasal Oksidasyon Yöntemi

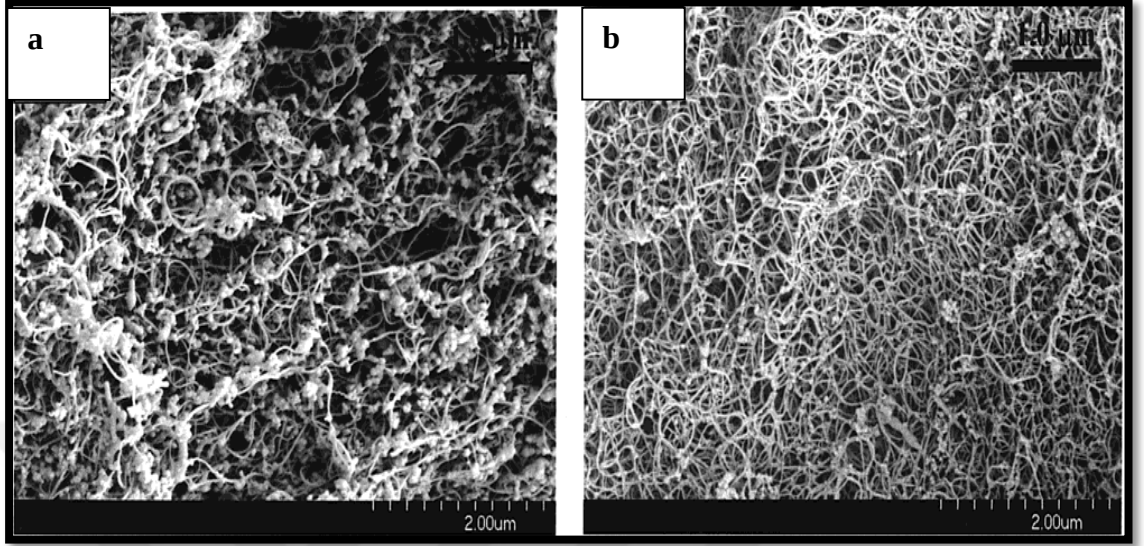
Kimyasal Oksidasyon yöntemlerini kullanarak yapı içindeki karbonlu safsızlıkları ve metal katalizör parçalarını uzaklaştırmak mümkündür. Bu yöntemin dezavantajı; nanotüp uçlarında açılma ve boylarında kısalma meydana gelmesidir (Hou vd. 2008).

➤ Gaz faz oksidasyon yöntemi

Bu yöntemde nanotüpler 250-500 °C sıcaklık aralığında seçilen bir oksidant akışında karbonlu safsızlıkların uzaklaşmasını sağlamaktadır.

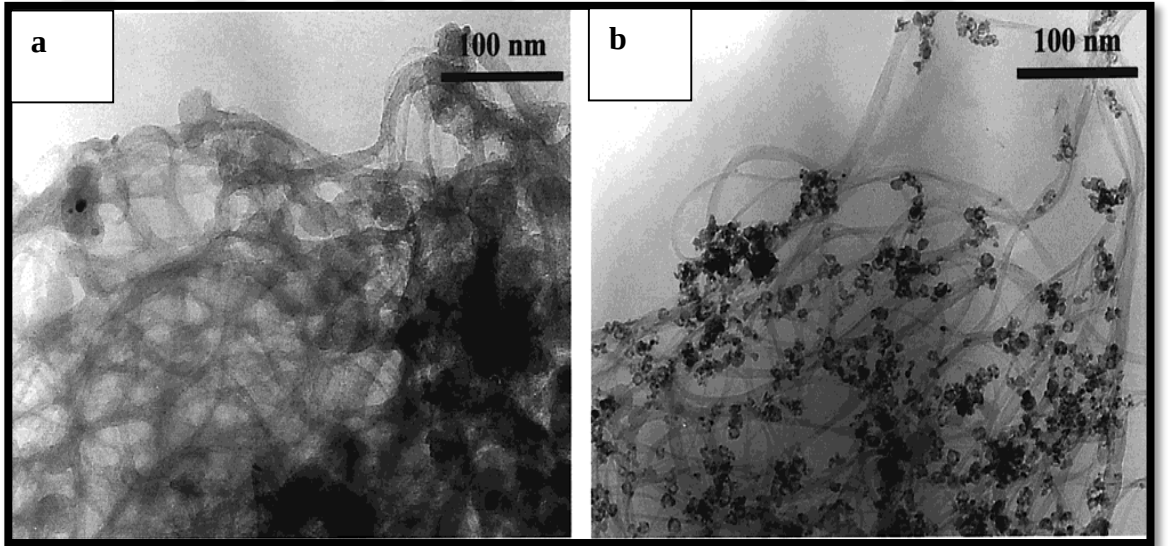
Moon vd. (2001) yaptığı çalışmada ark boşalımı yöntemi ve Ni/Co/FeS katalizörlüğünde sentezlenmiş olan tek duvarlı karbon nanotüpler kullanılmıştır. Karbon nanotüpler 470 °C

de 50 dk boyunca hava akışına maruz bırakılmıştır. Saflaştırmadan önceki ve sonraki nanotüplerin SEM ve TEM görüntüleri şekil 2.10-2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Çalışmada üretilen KNT’lerin SEM görüntüsü

a. Saflaştırmadan önce, b. Saflaştırmadan sonra



Şekil 2.11 Çalışmada üretilen KNT’lerin TEM görüntüsü

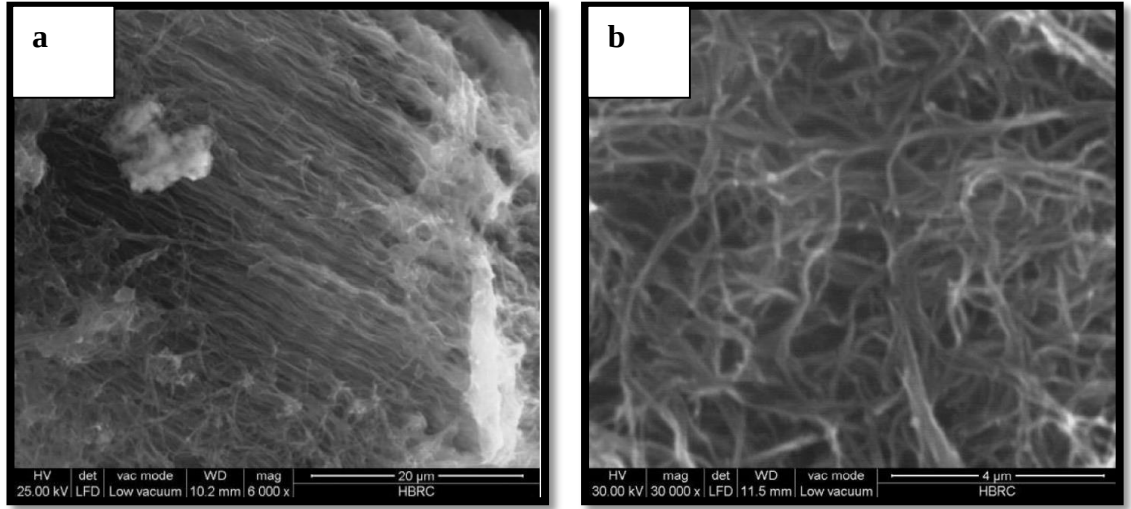
a. Saflaştırmadan önce, b. Saflaştırmadan sonra

Şekil 2.10.a'da işlem görmemiş karbon nanotüp SEM görüntüsünde beyaz bölgeler karbonlu safsızlıkları göstermektedir. Şekil 2.10.b'de saflaştırmadan sonra karbonlu safsızlıkların başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığı görülmektedir. Şekil 2.11.a'daki TEM görüntüsünde ise büyük karbonlu safsızlıklar ve karbonlu safsızlıkların içine hapsolmuş metal parçacıklar mevcuttur. Şekil 2.11.b'de karbonlu safsızlıkların uzaklaştırıldığı ve metal katalizör varlığı açıkça görülmektedir (Moon vd. 2001).

➤ Sıvı faz oksidasyonu

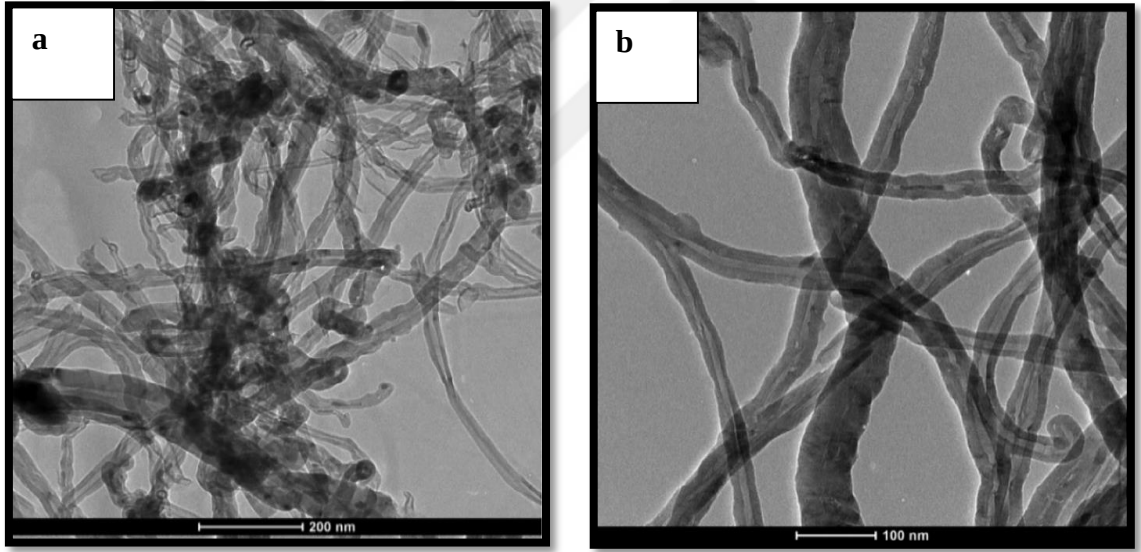
Sıvı faz oksidasyon yöntemi kullanılarak metal katalizörü çözerek uzaklaştırma sağlanmaktadır. Genellikle oksidant olarak HNO_3 , H_2O_2 ve HCl karışımı, H_2SO_4 ve HNO_3 karışımı ve HNO_3 kullanılmaktadır.

Morsy vd. (2014) yılında yaptıkları çalışmada kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile Fe katalizörlüğünde sentezledikleri çok duvarlı nanotüplere sıvı faz oksidasyon metodu uygulamışlardır. Araştırmacılar sıvı faz oksidasyonuna geçmeden önce numuneleri fırından hiç çıkarmadan Ar gazı yardımıyla 400 °C'ye kadar soğutmuşlar ve oksijen varlığında yakma işlemi gerçekleştirmişler ve böylelikle karbonlu safsızlıklardan kurtulmuşlardır. Gaz fazı oksidasyonundan sona 500 mg nanotüp numuneleri 50 ml 3:1 oranında H_2SO_4 : HNO_3 içinde 2 saat boyunca su banyosunda muamele edilmiş ve 2 saatin sonunda filtrelenmiştir. Alınan örnekler kuruması için 1 gece boyunca 110 °C'lik fırında bekletilmiştir.



Şekil 2.12 Çalışmada üretilen KNT'lerin SEM görüntüsü

a. Saflaştırmadan önce, b. Saflaştırmadan sonra



Şekil 2.13 Çalışmada üretilen KNT'lerin TEM görüntüsü

a. Saflaştırmadan önce, b. Saflaştırmadan sonra

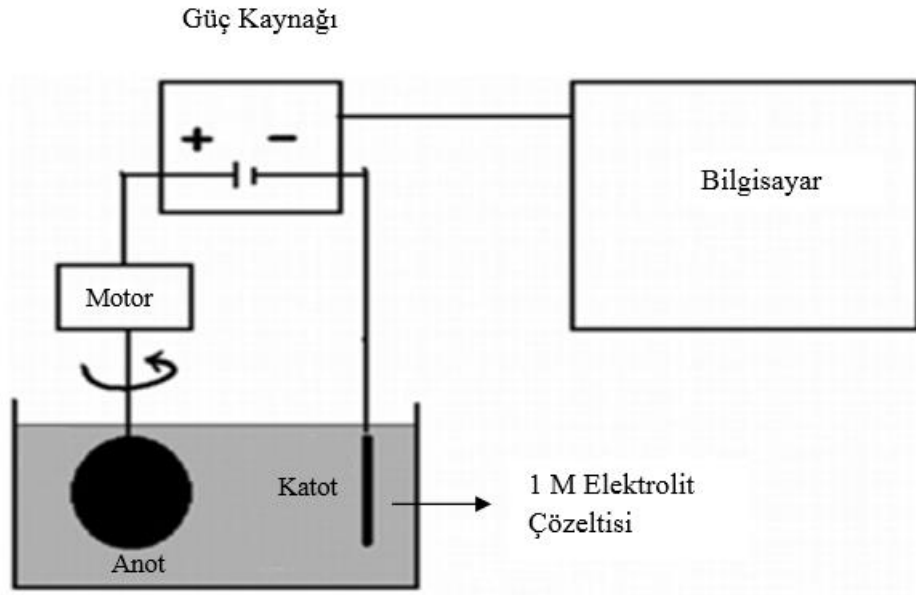
Şekil 2.12-2.13'de saflaştırmadan önce ve sonra karbon nanotüplerin SEM ve TEM görüntüleri görülmektedir. Tüm bu görüntülerde sıvı faz oksidasyonundan önce yakma işlemi gerçekleştirildiği için karbonlu safsızlıklara rastlanmaz.

Şekil 2.12.a’da hizalanmış nanotüpler görülmektedir. Oksidasyondan sonra şekil 2.12.b’de görüldüğü gibi demetlerde kıvrılmalar, ayrılmalar ve çok duvarlı nanotüp yapısal bütünlüğünde bozulmalar gözlenmiştir. Güçlü oksidantlar ile muamele grafitik yüzeyin aşınmasına ve karbon nanotüp boylarının ksalmasına neden olmuştur. Şekil 2.13.a’daki TEM görüntüsünde ise katalizör kalıntıları açıkça görülmekte iken saflaştırmadan sonra katalizör varlığının ortadan kalktığı görülmektedir (Morsy vd. 2014).

➤ Elektrokimyasal oksidasyon

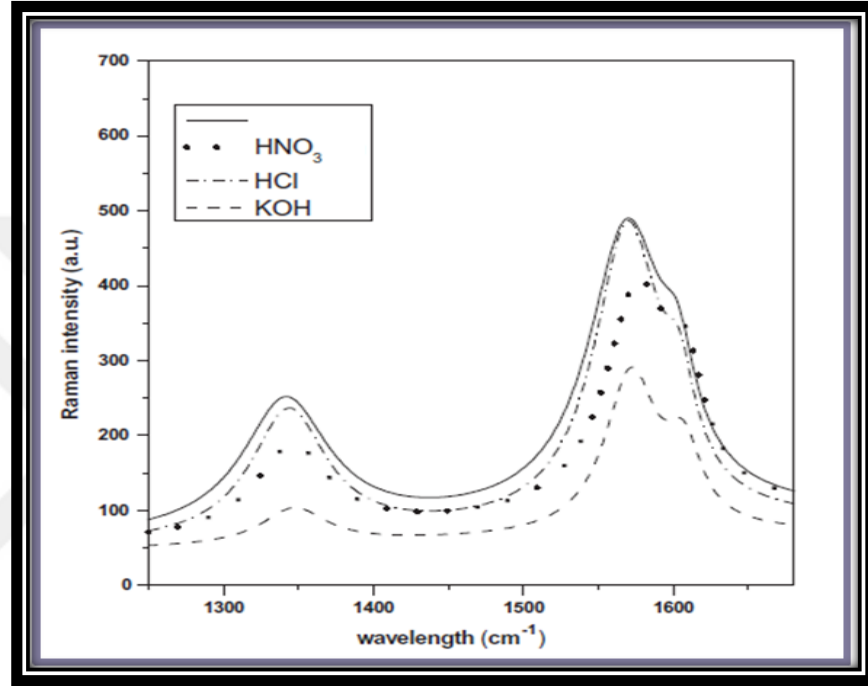
Elektrokimyasal oksidasyon ile karbon nanotüp demet yapısını bozmadan saflaştırma yapmak mümkündür.

Moraitis vd. (2011) elektrokimyasal oksidasyon ile saflaştırma için kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen çok duvarlı karbon nanotüp örnekleri kullanmışlardır. Araştırmacılar saflaştırma için şekil 2.14’de görülen sistemi kullanmıştır.



Şekil 2.14 Elektrokimyasal oksidasyon şematik gösterimi

Araştırmacıların kullandığı sistem 2 adet Pt elektrot (statik katot ve statik/hareketli anot), akım/gerilim düzenleyici, güç kaynağı ve bilgisayardan oluşmaktadır. Anot analiz boyunca her 30 dk'da 180 °C döndürülmüştür. Elektrolit olarak 1 M HCl, 1 M HNO₃, 1 M KOH kullanılmıştır. Çözeltinin konsantrasyonu, elektrotlar arası mesafe, nanotüp türü ve uygulanan akım değiştirilmeden aynı koşullar altında deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.15 İşlem görmemiş ve HCl, HNO₃, KOH ile işlemten sonraki nanotüpün Raman spektrumu

Raman spektrumu karbon nanotüp yapısının aydınlatılması için önemli bir yöntemdir. Şekil 2.15'deki Raman spektrumunda 1338 cm⁻¹'de görülen D bandı yapıdaki kusurlar hakkında bilgi verir. Saflaştırma işleminden sonra tüm piklerde bir düşüş görülmektedir. Piklerdeki bu düşüş saflaştırma işlemi sırasında karbonlu safsızlıkların yapıdan uzaklaştırıldığı göstermektedir. Şekil 2.14'de 1572 cm⁻¹'de görülen G bandında da saflaştırmadan sonra düşüş gözlenmektedir. Başarılı bir saflaştırmadan sonra G bandında bir artış beklenir, burada artışın aksine düşüş gözlenmesi saflaştırma esnasında kullanılan

oksidantların veya uygulama sürelerinin nanotüp yapısına zarar verdiğini göstermektedir (Moraitis vd. 2011).

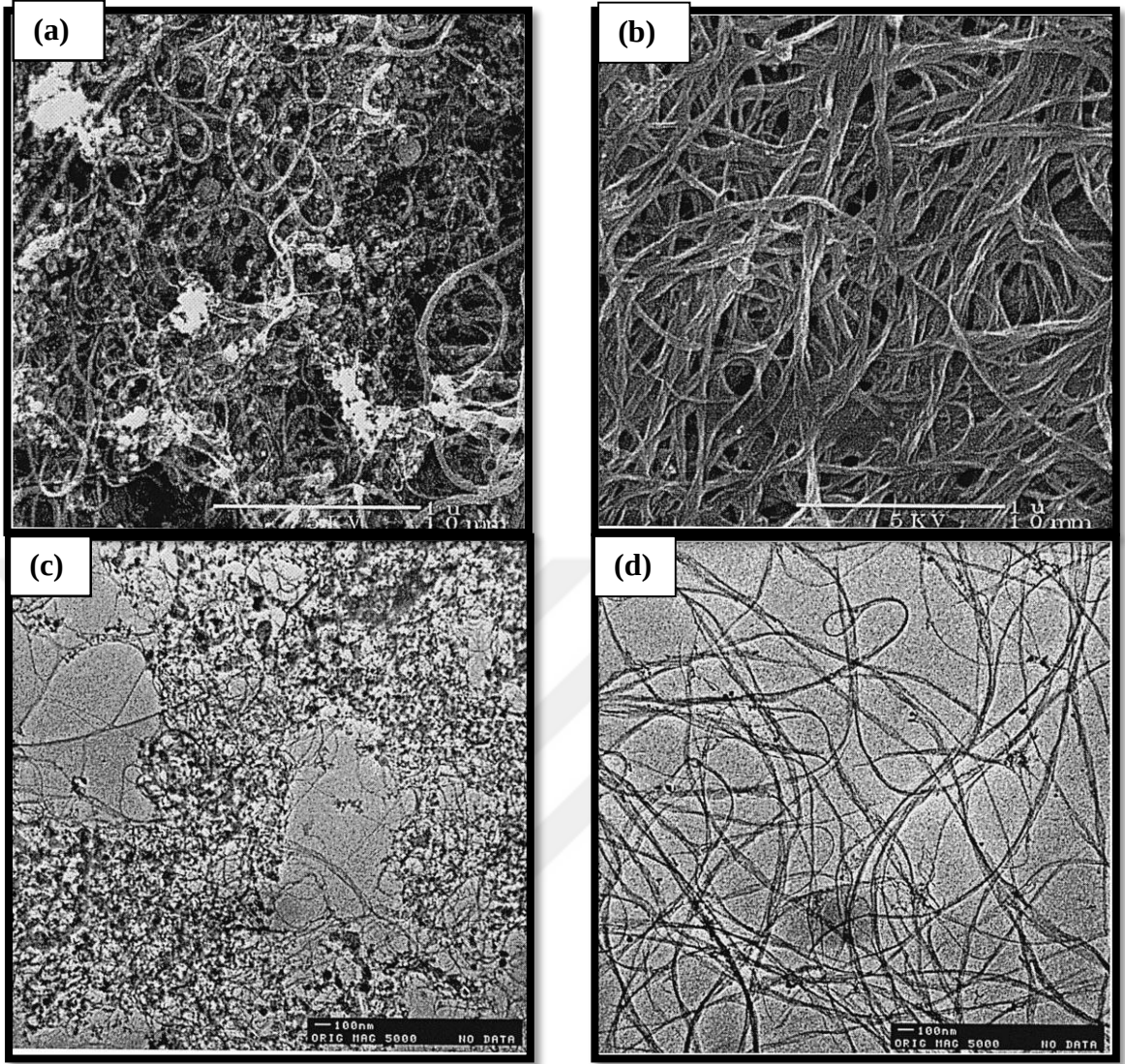
2.7.2 Fiziksel Saflaştırma Yöntemi

Fiziksel yöntem ile karbon nanotüp yapısını bozmadan açılma oranları, fiziksel boyutlar, çözünürlük ve ağırlık gibi farklar kullanılarak safsızlıkları uzaklaştırmak mümkündür (Hou vd. 2008).

➤ Filtrasyon

Filtrasyon yönteminde nanotüpler ile safsızlıkların çözünürlük ve fiziksel boyut farkı esas alınarak saflaştırma sağlanır.

Shelimov vd. (1998) yaptıkları çalışmada lazer buharlaştırma ile Ni:Co katalizörlüğünde sentezledikleri 100 mg tek duvarlı nanotüp örneklerini kullanmışlardır. Araştırmacılar nanotüpleri ilk olarak toluen'de süspansiyon haline getirmiş ve filtrelemişlerdir. Toluene içinde çözünmeyen kısım alınmış ve metanol içinde tekrar süspansiyon haline getirilmiştir. Son olarak 2.5-6 saat özel bir filtreleme sisteminde ortama sürekli olarak metanol eklenmesi yapılarak filtreleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Saflaştırmadan önceki ve sonraki SEM ve TEM görüntüleri şekil 2.16'da verilmiştir.



Şekil 2.16 Çalışmada üretilen KNT'lerin sırası ile SEM ve TEM görüntüleri

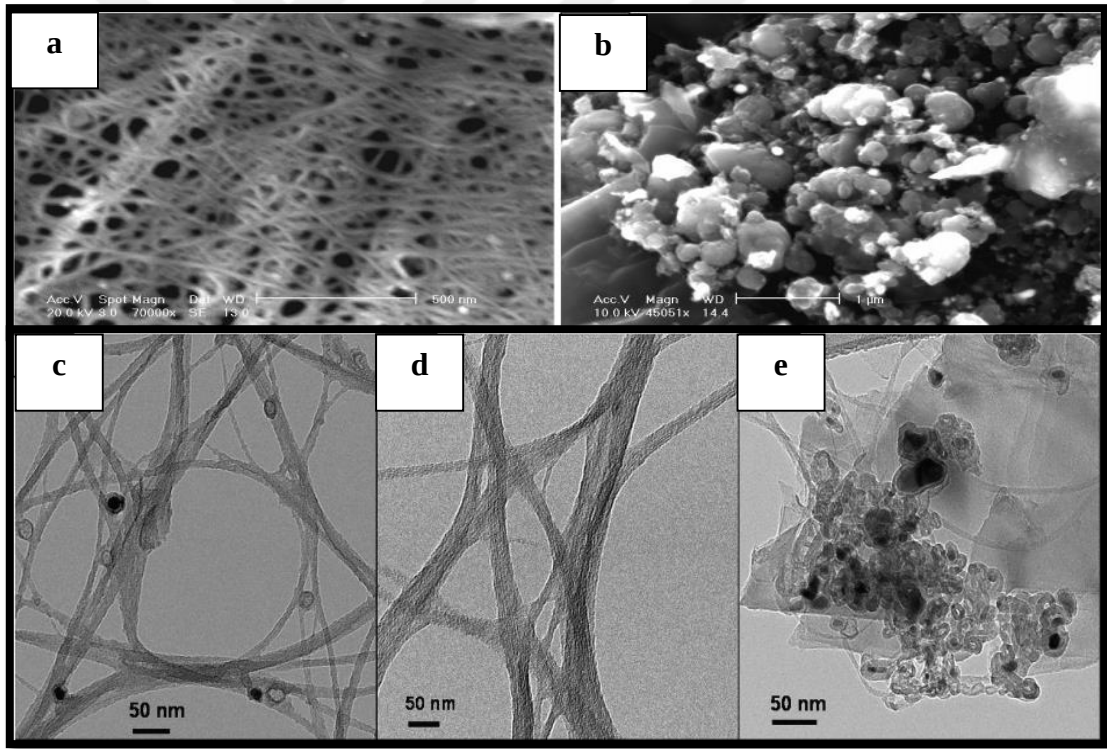
a. Saflaştırmadan önce SEM görüntüsü, b. Saflaştırmadan sonra SEM görüntüsü, c. Saflaştırmadan önce TEM görüntüsü, d. Saflaştırmadan sonra TEM görüntüsü

Şekil 2.16.a'da saflaştırmadan önce karbon nanotüp yapısında karbonlu safsızlıkların yoğun bir şekilde beyaz kümecikler halinde olduğu görülmektedir. Şekil 2.16.b'de filtrasyon işleminden sonra safsızlıkların uzaklaştığı görülmektedir. Şekil 2.16.c'deki TEM görüntüsünde karbonlu safsızlıklar ve metal katalizör parçaları yoğun bir şekilde görülmektedir. Filtrasyon işleminden sonra safsızlıkların başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığı görülmektedir. Araştırmacılar ayrıca süzüntüyü de incelemiş neredeyse hiç nanotüp yapısına rastlamamışlardır. Bu da saflaştırma esnasında minimal düzeyde kayıp ile saflaştırma gerçekleştirildiğini göstermektedir (Shelimov vd. 1998).

➤ Santrifüj

Santrifüj, içerisinde yerleştirilen karışımların çökelme prensibine göre ayrılmasını sağlar. Bu yöntemin dezavantajı ise yüzeyde oluşabilecek fonksiyonel grupları gidermek için ikinci bir işlem gerektirmesidir.

Yu vd. (2006) yaptıkları çalışmada ark boşalımı yöntemi ile sentezlenmiş tek duvarlı karbon nanotüp örnekleri kullanmışlardır. Araştırmacılar nanotüpleri HNO_3 ile muamele etmişler ve ardından saf su içerisinde 30 dk boyunca santrifüjlemişlerdir. Böylelikle hem amorf karbonun hem de metal safsızlıkların uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Filtrelenen nanotüplerin ve süzütünün SEM ve TEM görüntüleri şekil 2.17’de görülmektedir.



Şekil 2.17 Çalışmada üretilen KNT’lerin sırası ile SEM ve TEM görüntüleri

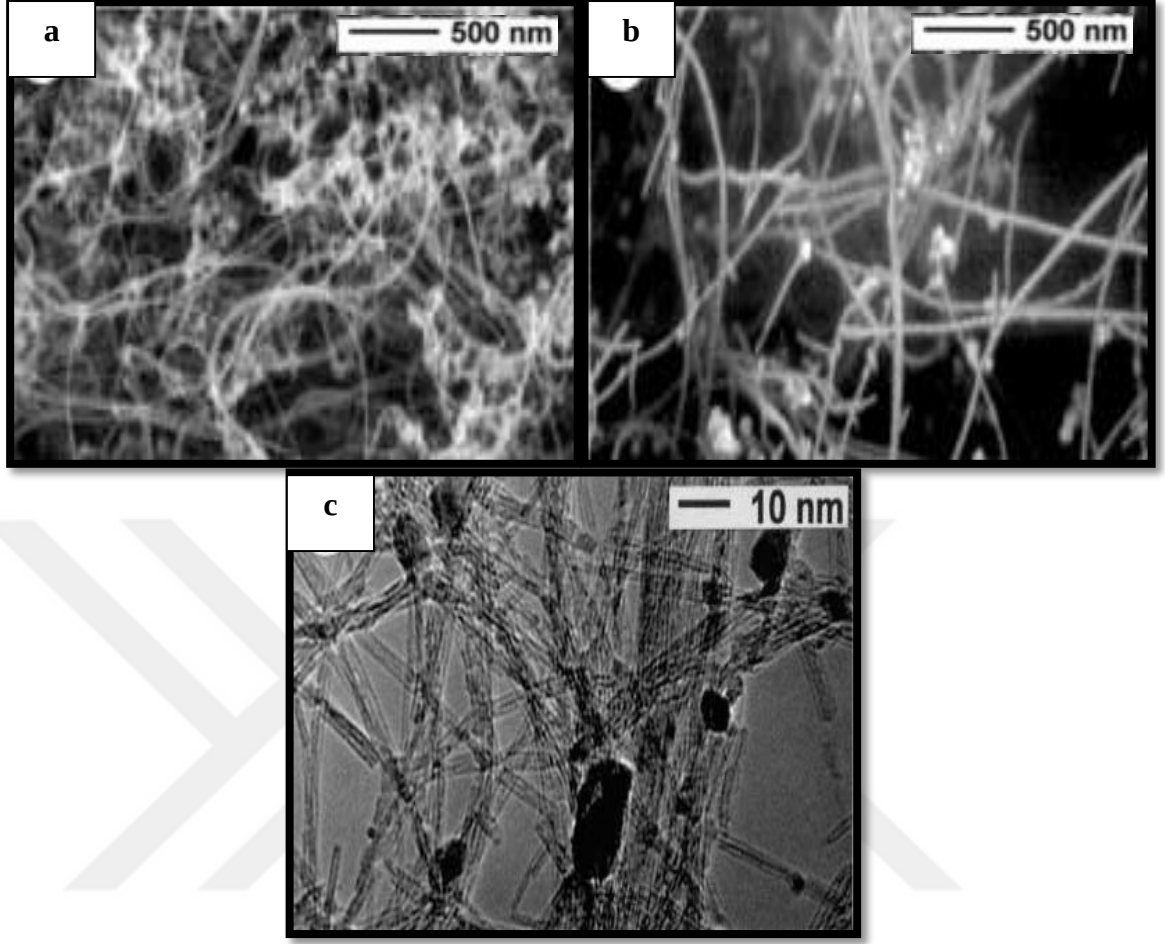
a. Safleştirilmiş nanotüp SEM görüntüsü, b. Süzüntü SEM görüntüsü, c. İşlem görmemiş nanotüp TEM görüntüsü, d. Safleştirilmiş nanotüp TEM görüntüsü, e. Süzüntü TEM görüntüsü

Şekil 2.17.a'daki SEM görüntüsü saflaştırma işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Şekil 2.17.b'de nanopartiküllerin yoğun olmasının yanı sıra nanotüp varlığı görülmemektedir. TEM görüntüleri saflaştırılmadan önce noktalı şekilde görülen metal katalizör parçalarının saflaştırmadan sonra kaybolduğunu ve süzüntüde nanotüp olmasını göstermektedir. Süzüntüde nanotüpe rastlanmaması saflaştırmanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ve madde kaybının olmadığını gösterir (Yu vd. 2006).

➤ Fonksiyonel gruplar ile çözünürleştirme

Karbon nanotüp yüzeyine fonksiyonel gruplar eklenerek çözünmeyi sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemin dezavantajı; safsızlık yüzdesi yüksek olan nanotüp örnekleri için verimli bir saflaştırma sağlamaz.

Yudasaka vd. (2000) yaptıkları çalışmada lazer buharlaştırma yöntemi ile Ni:Co katalizörlüğünde sentezledikleri 1 mg tek duvarlı karbon nanotüp örneği kullanmışlardır. Araştırmacılar saflaştırma için nanotüp örneklerini yaklaşık 10 cm³ % 2 monoklorobenzen (MCB) içeren polimetilmetakrilat (PMMA) çözeltisi içinde ultrasonik bayoya konulmuş ve homojen bir karışım elde etmek için karıştırılmıştır. Karışım 30 µm ve 10 µm gözenek genişliğine sahip iki farklı filtreden süzölmüştür. Son süzme işleminden sonra filtrede kalan kısım MCB ve PMMA içeren nanotüp örnekleridir. Nanotüp yapısından kullanılan çözücülerini ayırmak için 150 °C'ye kadar ısıtılmış ve böylelikle MCB'nin buharlaşması sağlanmıştır. Sonrasında 350 °C'de oksijen varlığında PMMA'nın yakılması sağlanmıştır.



Şekil 2.18 Çalışmada üretilen KNT'lerin sırası ile SEM ve TEM görüntüsü

a. İşlem görmemiş nanotüp SEM görüntüsü, b. Saflaştırılmış nanotüp SEM görüntüsü, c. Saflaştırılmış nanotüp TEM görüntüsü

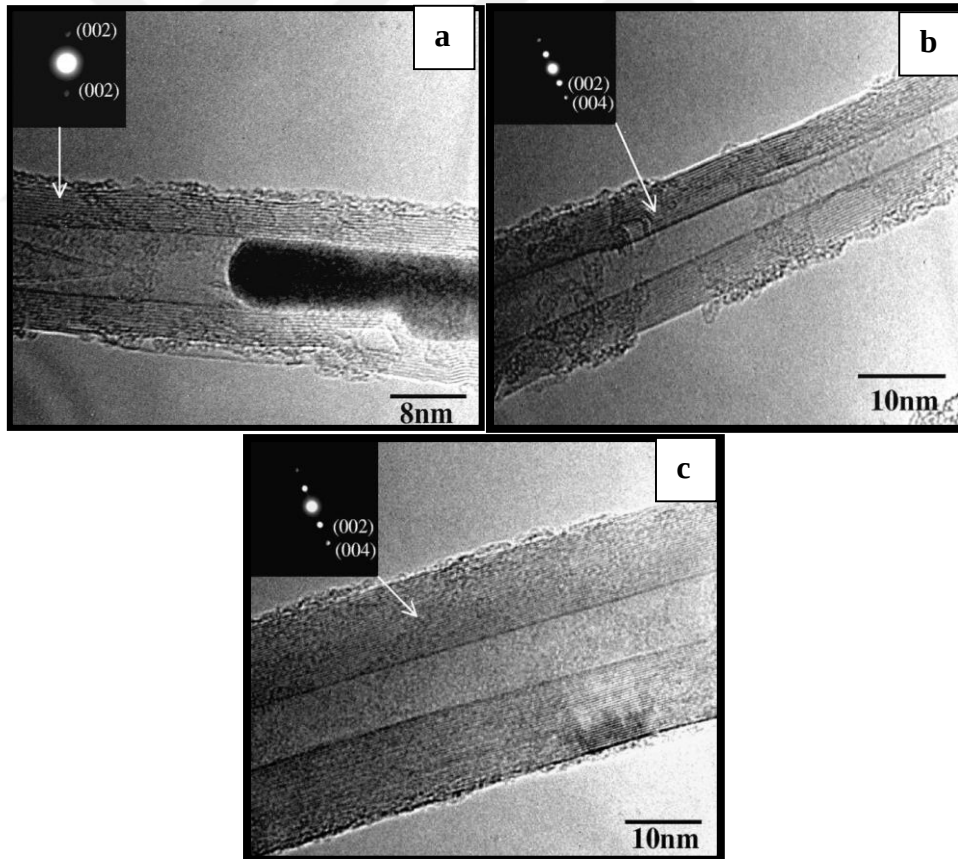
Şekil 2.18.a'da işlem görmemiş nanotüp görüntüsünde safsızlıklar yoğun bir şekilde beyaz kümecikler halinde görülmektedir. Şekil 2.18.b'de saflaştırma işleminden sonra safsızlıkların yoğunluğu azaldığı ancak tamamen ortadan kalkmadığı görülmektedir. Şekil 2.18.c'deki saflaştırma sonrasındaki TEM görüntüsünde de kitleler halinde safsızlıklar görülmektedir.

Fonksiyonel gruplar ile çözünürleştirme işlemi ile safsızlık yüzdesi fazla olan nanotüplerde yüksek verimde saflaştırma sağlamak mümkün değildir (Yudasaka vd. 2000).

➤ Yüksek sıcaklık tavlaması

Metal katalizörün tamamen nanotüpten ayrılması gerektiği durumlarda kullanılan bir yöntemdir. Dezavantajı ise; karbonlu safsızlıkları uzaklaştırmaması ve yüksek sıcaklıkta tavlama işleminden sonra karbonlu safsızlıkları uzaklaştırmanın zorlaşmasıdır.

Andrews vd. (2001) çalışmalarında, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile Fe katalizörlüğünde sentezledikleri çok duvarlı karbon nanotüpleri kullanmışlardır. Araştırmacılar nanotüpleri elektrik rezidansına sahip silindirik bir reaktöre yerleştirmiş ve reaktörün içinden Ar gazı geçirerek inert bir ortam sağlamışlardır. Atmosferik basınçta numuneler 1000 °C'ye kadar 20 °C/dk hızla, daha yüksek sıcaklıklara ise 12.5 °C/dk hızla ısıtılmıştır. Sıcaklık seçiminde Fe'in buharlaşma sıcaklığı (≈ 1800 °C) temel alınmıştır.



Şekil 2.19 Çalışmada üretilen KNT'lerin TEM görüntüsü

a. İşlem görmemiş nanotüp, b. 2250 °C tavlama işleminden sonra, c. 3000 °C'de tavlama işleminden sonra

Şekil 2.19.a TEM görüntüsünde işlem görmemiş nananotüp içindeki Fe katalizör varlığı rahatça görülmektedir. Şekil 2.19.b’de 2250 °C tavlama işleminden sonra Fe’in büyük çoğunlukla uzaklaştığı ancak nanotüp duvarlarında Fe kalıntılarının olduğu, şekil 2.19.c’de görüldüğü gibi 3000 °C tavlama işleminden sonra Fe’in tamamen uzaklaştırıldığı görülmektedir.

Araştırmacılar tavlama işleminden sonra nanotüp içindeki Fe oranını belirlemek için ICP-OES cihazında ölçüm yapmışlardır.

Çizelge 2.3 Örneklerin % Fe içerikleri

Örnekler	Fe İçeriği (% ağı.)
T = 1600 °C	7.10
T = 2250 °C	0.04
T = 3000 °C	<0.01

Çizelge 2.3’de verilen ICP-OES sonuçlarına göre 1800 °C’nin altında % Fe içeriğinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. 3000 °C’de tavlama işleminden sonra % Fe içeriğinin < 0.01 olduğu tespit edilmiştir bu da metal katalizörün başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığına göstergesidir (Andrews vd. 2001).

2.7.3 Çok Adımlı Yöntemler

Daha kaliteli ve saf nanotüp eldesi için kimyasal oksidasyon ile fiziksel yöntemlerin bir arada kullanıldığı yöntemlerdir. Fiziksel ve kimyasal yöntemler detaylı bir şekilde anlatıldığından çok adımlı yöntemler hakkında kısa bir bilgi verilecektir.

➤ Oksidasyon ve mikrofiltrasyon

Lobach vd. (2001) saflaştırma işlemi için ark boşalımı yöntemi ile sentezledikleri tek duvarlı karbon nanotüpleri kullanmışlardır. TDKNT 350 °C’de 1 saat boyunca hava akışına maruz bırakıldıktan sonra 2.5 M HNO₃ çözeltisinde 103 °C’de 35 saat boyunca bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda gözenek genişliği 0.4 µm olan filtrede süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle hem karbonlu safsızlıklar hem de metal katalizör uzaklaştırılmıştır.

➤ Oksidasyon ve sonikasyon

Sonikasyon kimyasal bileşik yüzeyine tutunmuş olan safsızlıkların yüksek frekansta ses dalgaları etkisine bırakarak ayırma işlemidir. Oksidasyon ve sonikasyon işlemleri birlikte kullanılarak etkin bir saflaştırma yapmak mümkündür.

Liu vd. (2007) saflaştırma işlemi için kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile Co katalizörlüğünde sentezledikleri tek duvarlı karbon nanotüpleri kullanmışlardır. TDNT örneklerinden metal katalizörü uzaklaştırmak için 100 ml HNO₃ çözeltisinde 140 °C’de 48 saat geri soğutucu altında muamele edilmiştir. Alınan örnekler filtrelenip kurutulduktan sonra 50 ml H₂SO₄ çözeltisinde 4-30 saat arasında sonike edilmiş ve karbonlu safsızlar uzaklaştırılmıştır.

➤ Hidrotermal olarak başlatılmış dinamik ekstraksiyon (HIDE)

Ekstraksiyon işleminden önce nanotüpleri saf su ile muamele ederek oluşan isin parçalanmasını ve işlemin daha başarılı gerçekleşmesini sağlar.

Tohji vd. (1997) HIDE ile saflaştırmada ark boşalımı yöntemi ile Ni:Fe katalizörlüğünde sentezledikleri tek duvarlı karbon nanotüpleri kullanmışlardır. 100 mg nanotüp ilk olarak 50 ml saf su içinde 373 K’de geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Böylelikle is küçük parçalar

halinde ayrılmıştır. Alınan örnekler toluen ile yıkandıktan sonra son basamak olarak 6 M HCl ile muamele edilerek tüm metal parçalar ayrılmıştır.

➤ Ekstraksiyon ve yüksek sıcaklık tavlaması

Yüksek sıcaklık tavlaması metal katalizörü uzaklaştırmada oldukça başarılı bir yöntemdir. Ancak bu işlemde yüksek sıcaklıklara çıkıldığından yapı içindeki karbonlu safsızlıklar nanotüp duvarına yapışmakta ve bunları ayırma işlemi zorlaşmaktadır. Bu nedenle ekstraksiyon işlemi ile birlikte kullanılarak uygun bir çözücü ile birlikte karbonlu safsızlıkları uzaklaştırmak mümkündür.

Zhang vd. (2006) saflaştırma işlemi için kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile Fe katalizörlüğünde sentezledikleri çok duvarlı karbon nanotüpleri kullanmışlardır. Yüksek sıcaklık tavlaması 2600 °C'de 60 dk boyunca yüksek saflıktaki Ar ortamında fırında gerçekleştirilmiştir. Alınan nanotüpler uygun bir çözücü içinde çözülmüş, sonike edilmiş ve filtrelenmiştir. Böylelikle hem metal katalizör kalıntıları hem de karbonlu safsızlıklar uzaklaştırılmıştır.

Tüm bu saflaştırma işlemleri arasında metal katalizörü nanotüp yapısından ayırmaya yarayan en iyi yöntemin sıvı faz oksidasyonu yöntemi olduğu anlaşılmaktadır. Sıvı faz oksidasyonu ile nanotüp içerisindeki metal katalizörü çözmek ve analizlemek mümkündür.

Farklı koşullarda üretilen nanotüplerin hangi büyüme modeline uyduğunu belirleyebilmek için her bir KNT ve üzerinde büyümenin gerçekleştiği taban malzeme ayrı ayrı sıvı faz oksidasyonu yöntemine tabi tutulmuştur. Böylelikle metal katalizör çözülmüştür. Bu çözeltiler uygun cihazlarda analiz edilerek metal miktarı belirlenecek ve büyüme modeli hakkında yol gösterecektir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

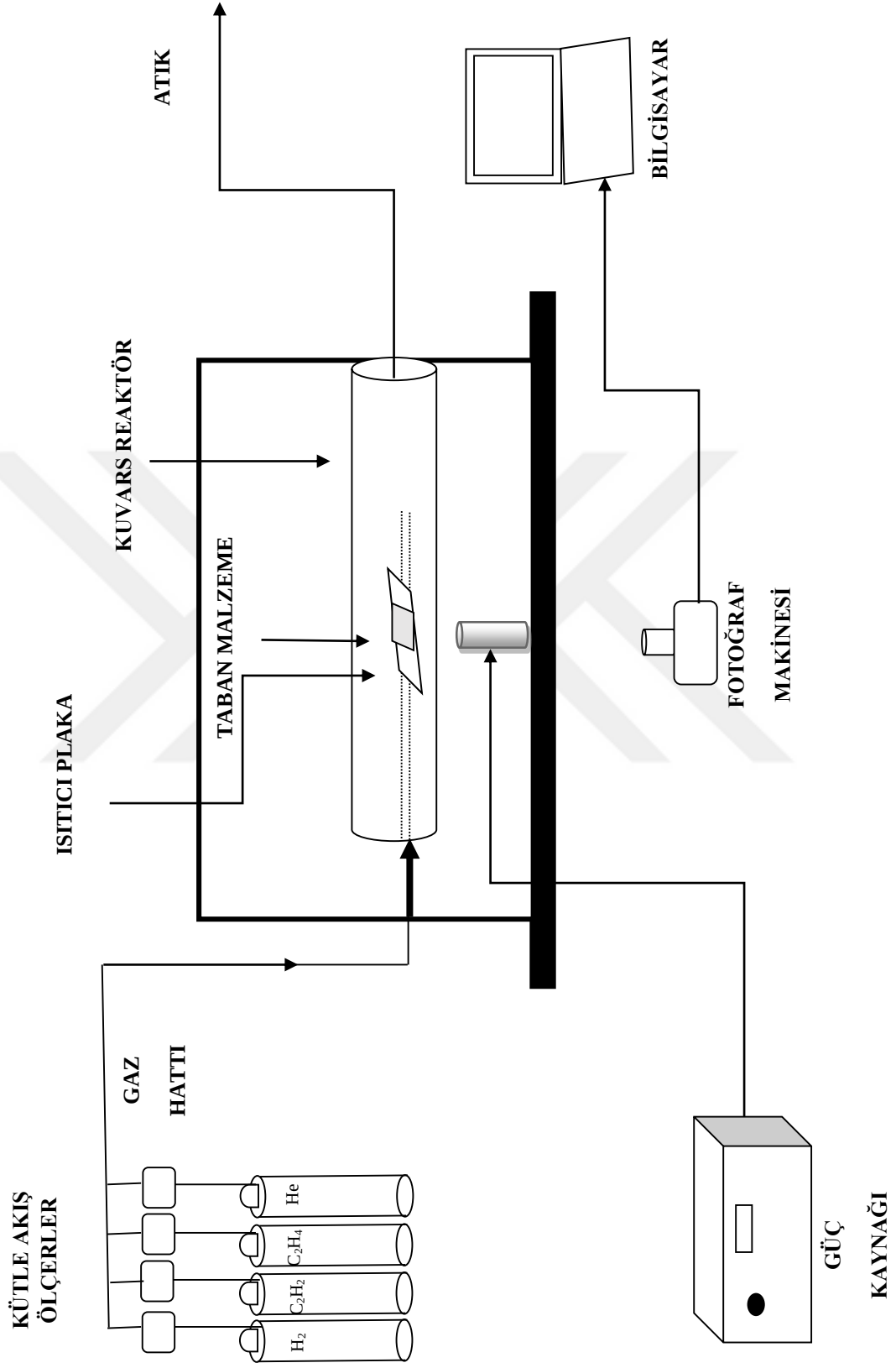
3.1 Deney Sistemi

Tez kapsamında yapılan bu çalışmada amaç taban büyüme ya da uç büyümeye neden olan faktörleri belirlemek ve karbon nanotüp büyüme modelini aydınlatmaktır. Yapılan deneysel çalışmada farklı sıcaklık, farklı karbon kaynağı, farklı karbon kaynağı derişimleri, farklı katalizör kaplaması ve farklı taban malzeme yüzeyi ile CVD yöntemi kullanılarak karbon nanotüp sentezi gerçekleştirilmiştir. Tüm bu parametrelerin nanotüp mekanizması üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca deneyler esnasında her 30 saniyede bir makro fotoğraf çekimi yapılarak bu parametrelerin nanotüp boyunu nasıl etkilediği belirlemek için uzunluk ölçümü yapılmıştır.

Şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilen deneysel çalışmada kullanılan sistem gaz kütle akış kontrol cihazı, kuvars reaktör, reaktör içinde ısıtıcı plaka ve sıcaklığı ayarlayabilmemiz için 1000 °C sıcaklığa kadar ulaşabilen IR sensörü, güç kaynağı, fotoğraf makinesi ve bilgisayardan oluşmaktadır.

Deney sisteminde He inert gaz, H₂ yardımcı gaz, C₂H₂ ve C₂H₄ karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır. (Deneylerin bir kısmında C₂H₂, bir kısmında ise C₂H₄ karbon kaynağı olarak kullanılmıştır.)

Deneye başlamadan önce reaktörün içerisinden He gazı geçirilerek reaktörün içinin ve gaz hatlarının inert hale gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra sisteme He ve H₂ gazı birlikte gönderilerek indirgeme işlemi yapılmaktadır. Reaksiyon esnasında H₂ ve karbon kaynağı ortama birlikte beslenmektedir.



Şekil 3.1 Deneyisel çalışmada kullanılan CVD sisteminin şematik gösterimi



Şekil 3.2 Deneylerde kullanılan CVD Sistemi

Deneyler şekil 3.2’de görülen sistemde gerçekleştirilmiştir. Deney sisteminde kullanılan reaksiyon parametreleri araştırma grubumuz tarafından daha önceden yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen değerlerdir. Purge, indirgeme ve reaksiyon süresi sırasında kullanılan akış hızları ve sıcaklık değerleri daha önceki çalışmalarda maksimum karbon nanotüp uzunluğunun elde edildiği koşullardır.

Deney sisteminin işletim aşamaları aşağıda verilmiştir.

1. Sistem kapalı iken ince film kaplama sistemi katalizör kaplanan taban malzeme ısıtıcı plaka üzerindeki platforma yerleştirilir ve reaktör kapatılır.
2. Deneyde kullanılan gazlar sisteme kütle akış kontrol cihazları vasıtasıyla taşınır. Akış ölçerlerin üzerindeki ekrandan gazları istediğimiz akış hızına ayarlamamız mümkündür.
3. Ortamı inert hale getirmek için 5 dk boyunca 1000 sccm akış hızında He geçirilir.
4. He akış hızı 100 sccm’ye, H₂ akış hızı 200 sccm’ye ayarlanarak akış açılır. Sıcaklığın 700 °C’ye getirilmesiyle birlikte 1 dakikalık indirgeme süreci başlar.

- Daha önce yapılan çalışmalarda indirgemenin önemli bir basamak olduğu indirgeme yapılmadığı koşullarda büyümenin daha yavaş olduğu tespit edilmiştir.
5. İndirgemenin ardından deney hangi koşulda gerçekleştiriliyor ise o durum baz alınarak karbon kaynağı akış hızı hesaplanır ve sisteme gönderilir. (Örneğin deney % 1 asetilen varlığında gerçekleştiriliyor ise sisteme 5 sccm akış hızında asetilen gönderilir.) He akış hızı 295 sccm'ye, H₂ akış hızı 200 sccm'ye ayarlanır. Son olarak sıcaklık deneyin gerçekleştirileceği sıcaklık değerine (675-700-725-750-775 °C) ayarlanarak reaksiyon başlatılır. Araştırma grubumuz tarafından daha önce yapılan çalışmalar sonucunda büyüme hızının ilk 5 dk içerisinde maksimum olduğu daha sonra bu hızın azaldığı ve 15 dk sonra KNT büyümesinin durduğu gözlenmiştir. Bu nedenle reaksiyon süresi 15 dk olarak belirlenmiştir.
 6. Reaksiyonla eş zamanlı olarak fotoğraf makinesi de çalıştırılır. Burada amaç karbon nanotüp boyunu ölçebilmektir.
 7. Reaksiyon sonunda ilk olarak H₂ ve karbon kaynağı akışı kesilir daha sonra sıcaklık kapatılır.
 8. Bu esnada He akışı devam eder ve ortamın soğuması sağlanır.
 9. Reaktör soğuduktan sonra açılarak üzerinde nanotüp büyümesi olan taban malzeme dikkatli bir şekilde çıkarılarak saklama kutusuna yerleştirilir.

3.2 Katalizör Hazırlanması

Karbon nanotüp üretiminde katalizör önemli bir parametredir. Metal katalizörün olmadığı bir sistemde KNT üretimi mümkün olmamaktadır. KNT üretimi için farklı katalizör hazırlama sistemleri vardır.

Emdirme yönteminde; katalizör öncü maddesi homojen çözelti haline getirildikten sonra silika jel, zeolit ve alümina gibi farklı destek malzemesi üzerine ve gözeneklerine emdirilir. Kurutma işlemi ile çözeltinin uzaklaştırılmasından sonra katalizör üretimi gerçekleşmiştir (Dupuis 2005).

Sol-gel yönteminde; uygun bir çözücü içerisinde, katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda organik ön başlatıcının (Metal tuzları ve alkoksitler) hidroliz ve kondenzasyonunu içeren bir yöntemdir (Mackenzie vd. 2007).

İyon değişimi ve çöktürme yönteminde; zeolit katalizör öncü maddesi içeren bir çözelti ile muamele edilir. Zeolit ile katalizör öncü maddesi arasında anyon değişimi olduğu sırada yeni bir molekül meydana gelmektedir. Kalsinasyon sonucu katalizör olarak kullanılan elementin okside hali elde edilmektedir (Dupuis 2005).

Ters misel yönteminde; yüzey aktif maddesi organik çözücüde çözünerek ters misel ortamı hazırlanır (Fonseca vd. 1996). Metal tuzları eklenen çözeltiden çözücü buharlaştırılarak destek katısının üzerinde kurutulur (Jia vd. 2006).

Farklı koşullarda yapılacak olan deneylerin nanotüp büyüme modeline etkisinin incelenebilmesi için katalizör hazırlama yönteminin homojen ve istenen kalınlıkta tekrarlanabilir olarak yapılması gerekmektedir. Daha önce araştırma grubumuz tarafından yapılan araştırmalar sonucunda yukarıda bahsedilen yöntemlerden farklı olarak magnetron ince film kaplama sisteminin çalışmamıza daha uygun olduğu tespit edilmiştir (Erkmen 2014).

3.2.1 Magnetron İnce Film Kaplama Sistemi

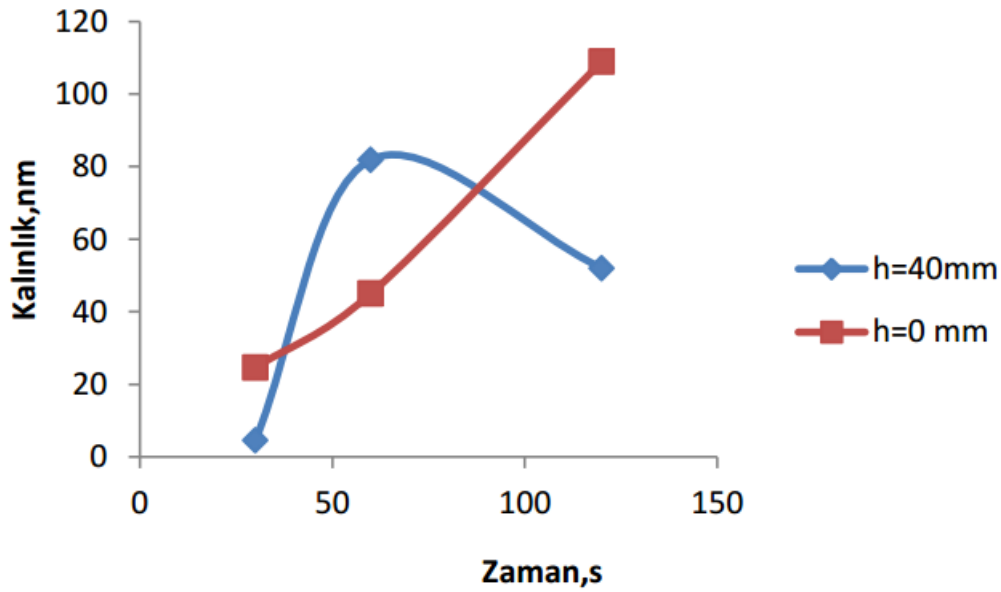
Çalışma aşamasında sentezlenen nanotüplerin kıyaslanabilir olabilmesi için katalizörün eşit kalınlıkta ve homojen şekilde taban malzeme üzerine kaplanması gerekmektedir. Bu amaçla tekrarlanabilir olması, homojen bir kaplama sağlaması ve ayarlanabilir kalınlıkta özellikle ince kaplama yapılabilmesi için magnetron ince film kaplama sistemi tercih edilmiştir. Bu sistem ile tekrarlanabilir özellikte kaplama yapmak mümkündür.

Kapalama kalınlığını etkileyen parametrelerin belirlenmesi için farklı koşullarda deneyler yapılmıştır. Çizelge 3.1’de verilen koşullarda kaplama yapılmış ve kalınlıklar elipsometre cihazı ile ölçülmüştür. Elipsometre cihazı Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Optik Malzemeler Araştırma Grubu Laboratuvarından temin edilmiştir.

Deneylerde Fe hedef plakası kullanılmıştır. Kaplamayı etkileyen parametreler ve deney koşulları arasındaki ilişki Araştırma grubumuz tarafından daha önceki çalışmalarda yapılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir (Erkmen 2014).

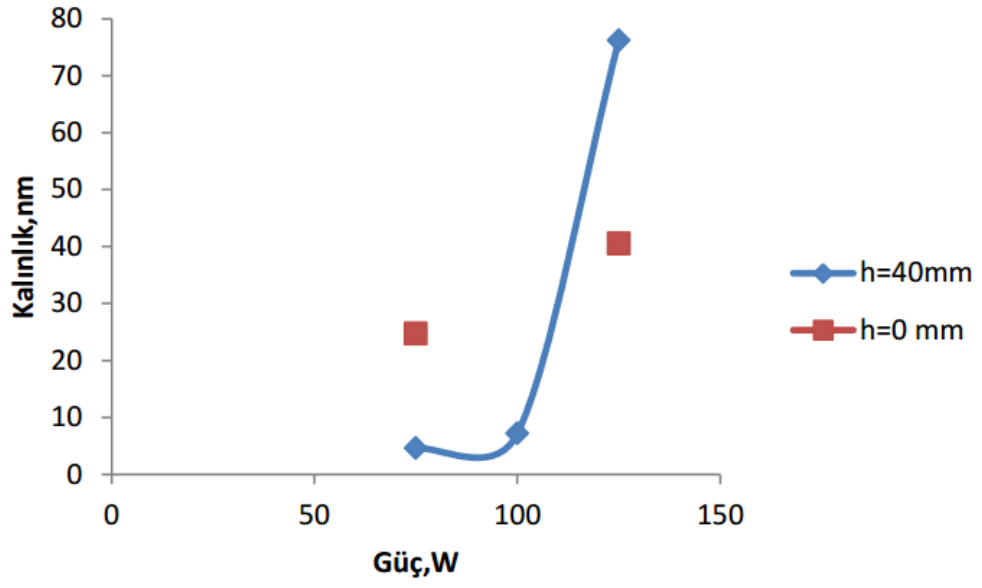
Çizelge 3.1 İnce film kaplama sistemi deney koşulları

Kaplamayı Etkileyen Parametreler	Deney Koşulları
Magnetron Gücü	75-100-125 Watt
Kaplama Süresi	30-60-120 s
Kaplama Basıncı	5×10^{-3} Torr
Magnetrona olan uzaklık	0-20-40-60-80 mm



Şekil 3.3 Kaplama kalınlığı-zaman ilişkisi (Erkmen 2014)

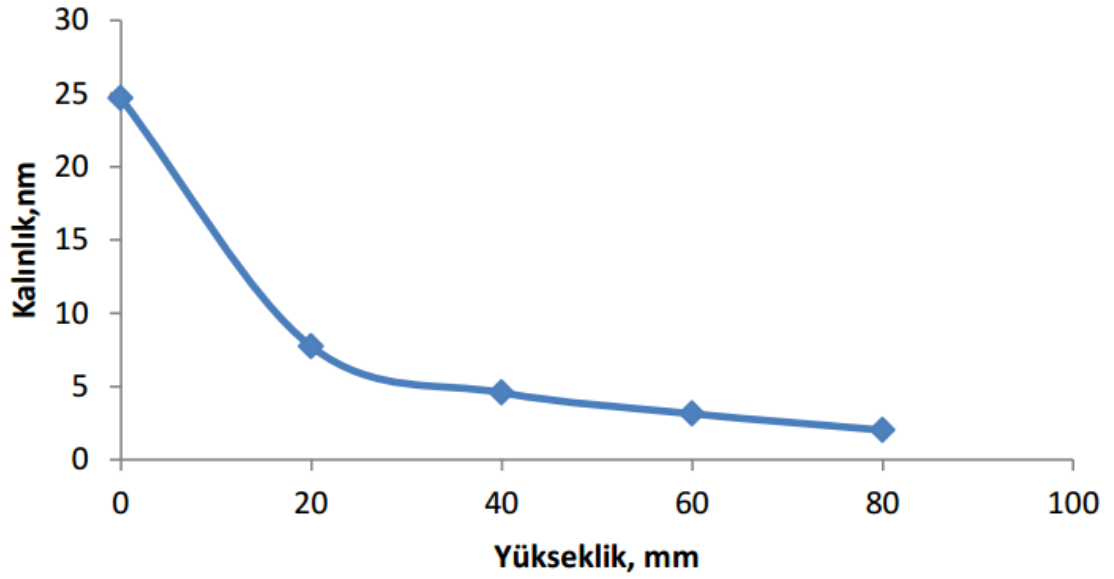
Şekil 3.3'deki grafik incelendiğinde magnetrona en yakın konumda iken kaplama süresindeki küçük değişimlerin kalınlığı çok yüksek oranda etkilediği görülmüştür.



Şekil 3.4 Magnetron gücü-kalınlık ilişkisi (Erkmen 2014)

Şekil 3.4’de magnetron gücü ve kalınlık ilişkisi incelenmiştir. Magnetron gücü 75-100 Watt arasında iken kalınlık değerinin neredeyse değişmediği görülmüştür. Magnetron gücü 100 Watt’ın üzerine çıktığında ise ufak oynamaların kalınlık değerlerini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür.

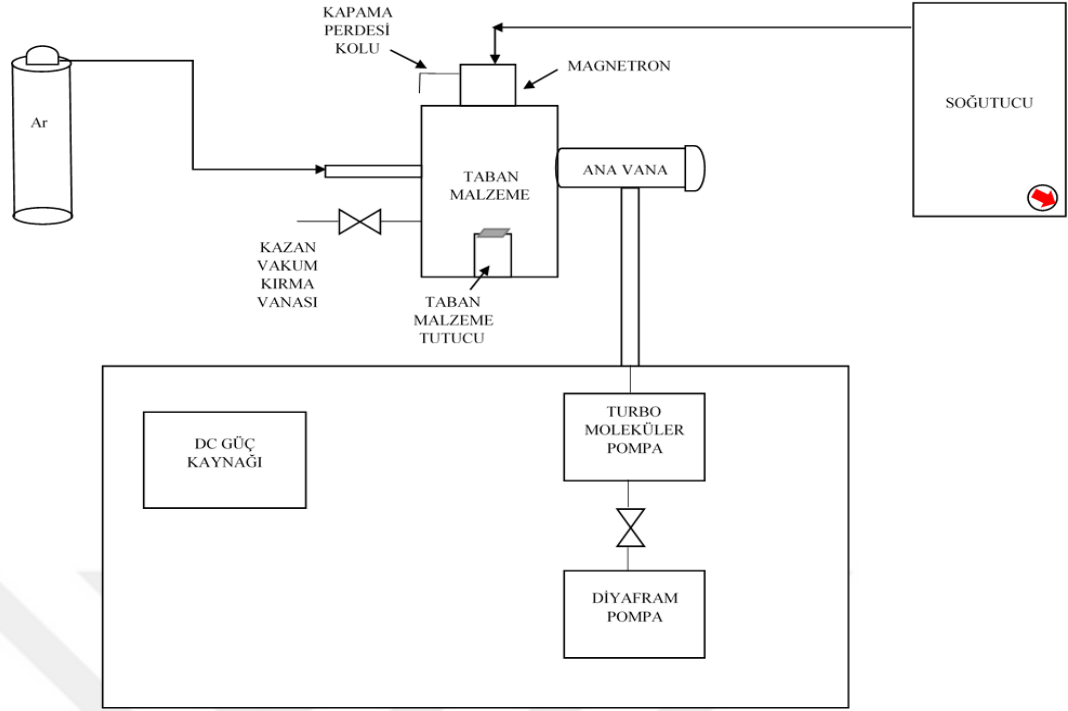
Şekil 3.5’de verilen kalınlık-yükseklik ilişkisinde beklendiği gibi magnetrona olan uzaklık arttıkça kaplama kalınlığı azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 3.5 Kaplama kalınlığı-yükseklik ilişkisi (Erkmen 2014)

Yapılan çalışmalar sonucu grafiklerden elde edilen veriler yardımıyla magnetron gücünü 75-100 Watt arasında değiştirmenin kaplama kalınlığına bir etkisinin olmadığı 100 Watt'ın üzerine çıktığında ise kaplama süresindeki ufak farklılıkların kalınlığı önemli ölçüde etkilediği sonucuna varılmıştır. Magnetrona uzaklık ve kaplama kalınlığı ilişkisi incelendiğinde $h=0$ iken kaplama süresinde yapılan 1-2 s gibi ufak hataların kaplama kalınlığını önemli ölçüde değiştirdiği tespit edilmiştir. Bu verilerden yola çıkılarak kaplama kalınlığını kontrol edebilmek için en uygun yolun magnetrona olan uzaklığı ayarlamakla sağlanabileceği sonucuna varılmıştır. Magnetrona olan uzaklığın ayarlanmasında pirinç bloklar kullanılmıştır.

Her kaplamada eşit kalınlıkta kaplama yapabilmek için kaplama basıncı, taban malzemenin magnetrona olan uzaklığı, magnetron gücü ve kaplama süresi sabit tutulmuştur. Deney setinde kullanılacak taban malzemelerin kaplama süresi toplamda 6 dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Deneysel çalışma sırasında kullanılacak magnetron ince film kaplama sistemi akış şeması şekil 3.6'da gösterilmektedir.



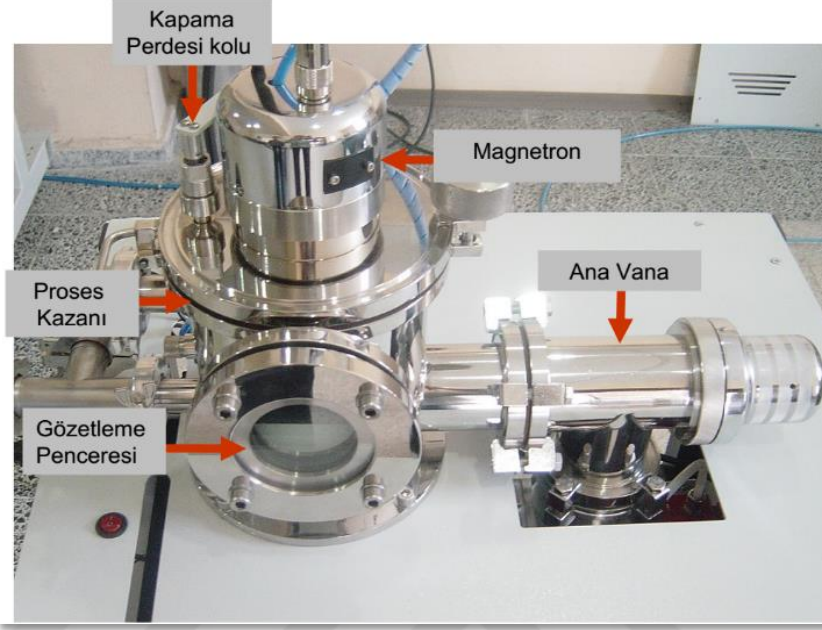
Şekil 3.6 Kaplama cihazının şematik gösterimi

Şekil 3.7’de görseli verilen bu cihaz yardımıyla deneysel çalışmada kullanılmak üzere taban malzemelere kaplama işlemi yapılmıştır. Yapılan bu deneysel çalışmaların ışığında bu tez kapsamında yapılan tüm kaplamalarda magnetrona uzaklık 50 mm olarak ayarlanmıştır.

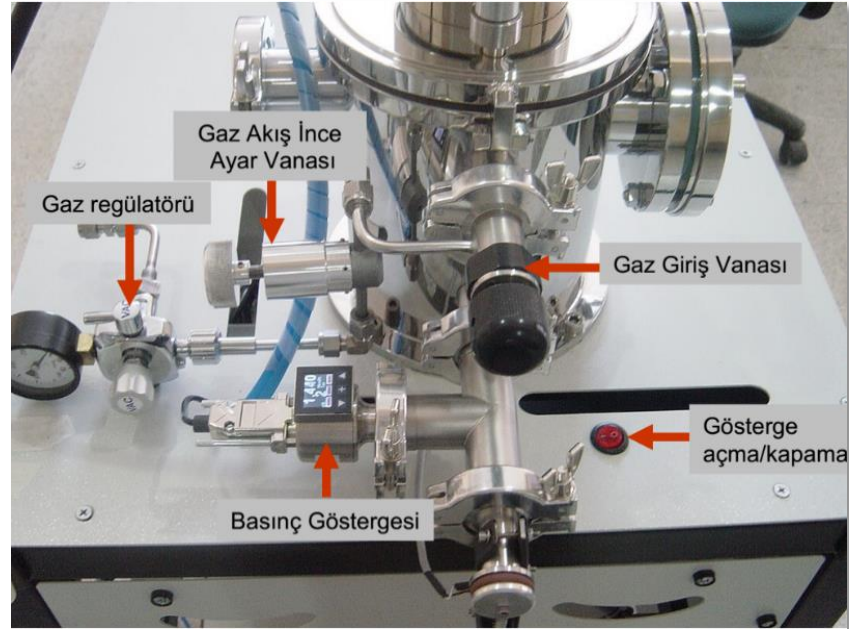


Şekil 3.7 Deneylerde kullanılan Magnetron İnce Film Kaplama Sistemi

Kaplama işlemi için Vaksis PVD-Handy/1M-sm İnce Film Kaplama Sistemi kullanılmıştır. Sistemin parçaları şekil 3.8-3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.8 İnce film kaplama sistemi proses kazanı parçaları (Anonim, 2011)



Şekil 3.9 İnce film kaplama sistemi parçaları (Anonim, 2011)

Kaplama deney sisteminin işletim aşamaları aşağıda verilmiştir.

➤ **Sistemi atmosferik basınca getirme**

1. Şalter açılır.
2. Sistem ana vanasının, gaz giriş vanasının ve basınç göstergesinin kapalı olup olmadığı kontrol edilir. Kapalı olması sağlanır.
3. Vakum kırma vanası açılarak, kazanın atmosferik basınca gelmesi beklenir. Kazan atmosferik basınca gelince atmosfer anahtarı atacaktır. Bu tık sesini duyduktan sonra vakum kırma vanası tekrar kapatılır.
4. Kazan kilit topuzu çevrilerek üst kapak açılır.
5. İstenilen hedefe plakanın yerleştirilmesi için;
 - Kapama perdesi açılır.
 - Üst kapak el ile çevirilerek açılır.
 - Tutucu üzerindeki dört vida sökölerek içerideki mevcut plaka çıkarılarak kaplama yapmak istediğimiz plaka yerleştirilir.
 - Vidalar yerine takılarak üst kapak yerleştirilir.
 - Bu noktada multimetre ile kaçak kontrolü yapmak faydalı olacaktır. Multimetrenin kutuplarından biri hedef plakada bir diğeri sistemin herhangi bir noktasında olacak şekilde kontrol yapılır.
6. Kaplanacak taban malzeme kazan içerisinde kaplama yüksekliğine ayarlanmış pirinç blokların üzerine yerleştirilir.
7. Kapama perdesi kapatılarak üst kapak kapatılır.

➤ **Sistemi vakuma alma**

1. Sistem atmosferik basınçta iken ana vana sonuna kadar açılır.
2. Turbo pompa üzerindeki yeşil açma kapama düğmesine basılır. Yeşil tuşa basmayla eş zamanlı olarak atmosfer anahtarına yavaşta dokunularak vakumun etkisiyle kapanması gözlenir.
3. Bu esnada basınç göstergesi açılır.

4. Kazan basıncı diyafram pompası ile 9×10^0 Torr basıncına düşünce pompalama istasyonu panelinden 309 nolu seçenek seçilerek basıncın 1×10^{-5} Torr değerine gelmesi beklenir. Basınç bu değere ulaştığında pompalama istasyon panelinden 1500 Hz değeri okunmalıdır. Sistem kaplamaya hazır konumundadır.

➤ **Kaplama ve numuneyi çıkarma**

1. Ana vana hızlıca kapatılarak bir tur geri çevrilir.
2. Gaz giriş vanası açılırken eş zamanlı olarak ana vana da proses basıncını yakalayabilmek için basınç 1×10^{-2} Torr'u görene kadar yavaş daha sonra nispeten daha hızlı bir şekilde açılmalıdır.
3. Kaplama basıncı $6,2 \times 10^{-3}$ Torr görüldüğünde vana o konumda bırakılır.
4. Magnetrona giden soğutma suyu açılır.
5. DC güç kaynağından güç seviyesi 50 Watt olarak ayarlanır.
6. Start tuşuna basılarak güç magnetrona verilir ve plazma oluşumu gözlemlenir.
7. DC güç kaynağından güç seviyesi kaplama değeri olan 75 Watt olarak ayarlanır.
8. Artık sistem kaplama yapma durumundadır.
9. Kapama perdesi açılır, eş zamanlı olarak kronometre çalıştırılır. İstenen kaplama kalınlığa göre süre tutularak kaplama gerçekleştirilir.
10. Süre sonunda kapama perdesi kapatılır, DC güç kaynağından stop tuşuna basılarak plazma sonlandırılır ve güç kaynağı çıkışı sıfıra getirilir.
11. Gaz giriş vanası kapatılır ve pompalama istasyon panelinden başlama tuşuna tekrar basılarak turbo pompa durdurulur. (1500 Hz'e gelen değerin sıfırlanması beklenir.)
12. Ana vana, basınç göstergesi, soğutma suyu ve diyafram pompa (değer sıfırlandıktan sonra üzerindeki yeşil düğmeden) kapatılır.
13. Kazan kilit topuzu gevşetilir.
14. Kazanın vakumunu kırmak için sistemi atmosferik basınca getirme başlığı altında anlatılan 2-3 ve 4. maddeler yapılır.
15. Vakum kırıldıktan sonra kazan açılarak taban malzeme pirinç blokların üzerinden alınır. Eğer yeni bir kaplama yapılacak ise yeni taban malzeme yerleştirilerek kazan kilit topuzu kapatılır. Vakuma alma işlemi için Sistemi

Vakuma Alma başlığı altındaki maddeler yapılır. Kaplama işlemi bitti ise kapama aşamasına geçilir.

➤ Sistemi kapama

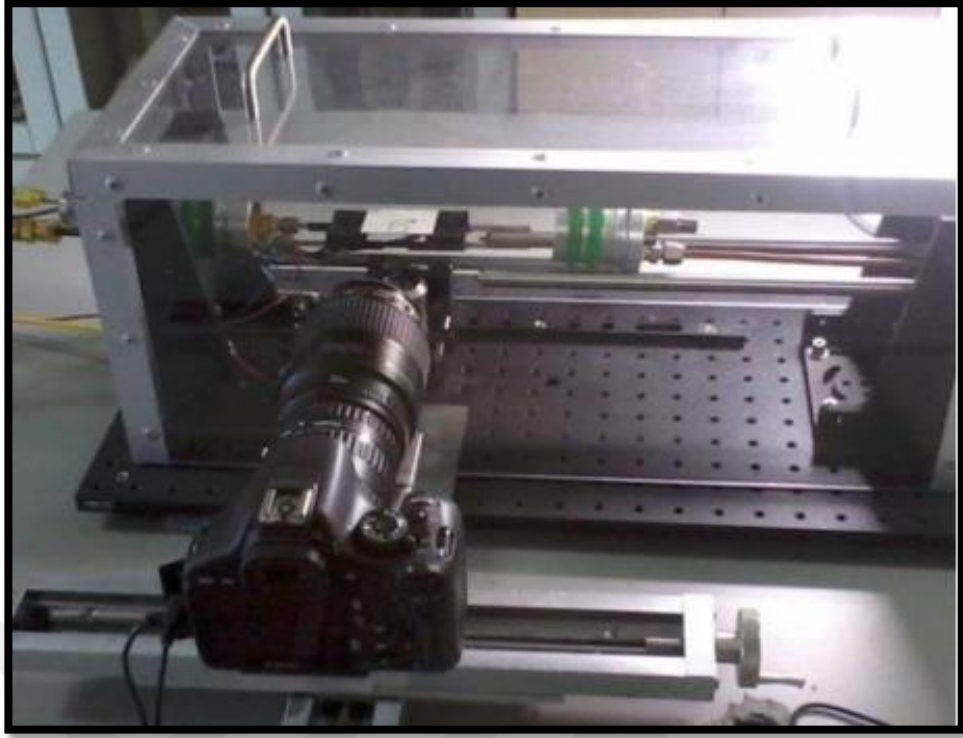
1. Kaplanan numune kazandan çıkarıldıktan sonra kazan kilit topuzu kapatılır.
2. Turbo pompa değeri 1500 Hz'den 0 Hz'e düşünce pompa üzerindeki yeşil tuşa basılarak kapatılır.
3. Sistemin vakumu kırılmadan cihazın arkasındaki şalter kapatılır ve Ar gazı tüpten kapatılır.
4. Cihaz kapatılırken sistemin vakumda bırakılması gerekmektedir.

3.3 Karbon Nanotüp Uzunluklarının Belirlenmesi

Tez çalışması kapsamında birçok parametre değişikliği yapılmıştır. Bu değişikliğin karbon nanotüp büyüme mekanizmasına etkisinin yanı sıra nanotüp boylarına etkisini de incelemek için deney esnasında uzunluk ölçümü gerçekleştirilmiştir.

Bu tip çalışmalarda genel olarak uzunluk ölçümü için SEM cihazı tercih edilmektedir. SEM ile daha doğru ve kesin sonuç elde etmek mümkündür. Ancak hem deney sayısının çok olmasından dolayı ekonomik olmaması hem deney esnasında büyümeyi gözlemlemekten ziyade sadece son boy uzunluğuna erişilebilecek olmasından dolayı SEM analizleri reaksiyon sonunda numunelere uygulanmıştır. Bu nedenle uzunluk ölçümü için araştırma grubumuz tarafından daha önceden çalışmalar yapılmış pratik, hızlı ve güvenilir makro fotoğraf çekimi ile bu işlemin gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir (Erkmen 2014). Makro fotoğraf çekimi ile reaksiyon esnasında her 30 saniyede bir fotoğraf çekimi gerçekleştirilmiştir. Bu sayede reaksiyonun hangi süre sonunda durduğunu gözleme imkânımız da olmuştur.

Tez çalışması kapsamında yapılmış olan tüm bu deneyler boyunca Canon EOS 550D marka fotoğraf makinesi kullanılmıştır. Şekil 3.10'da deney sırasında makro fotoğraf çekimi görülmektedir.



Şekil 3.10 Deney sırasında makro fotoğraf çekimi

Deney sırasında çekilen bu fotoğraflar ile “image J” programı yardımı ile aşağıdaki basamaklar izlenerek son uzunluk ölçülmüştür.

- Reaksiyon sonunda çekilen fotoğraf image J programına atılır.
- Araç çubuğundan “line” tıklanarak uzunluğunu bildiğimiz bir yer seçilir. Burada taban malzemenin kalınlığını bildiğimiz için öncelikli olarak orası seçilmiştir.
- Ctrl+M tuşuna basılarak seçtiğimiz bölgeye karşılık gelen uzunluk değeri görülmektedir.
- Bu bilgileri not ettikten sonra uzunluğunu öğrenmek istediğimiz nanotüp seçilir.
- Ctrl+M tuşuna yeniden basılarak seçtiğimiz nanotüp uzunluğuna karşılık gelen değer görülmektedir.

Bu basamaklar EK-1 şekil 1-4’de detaylı olarak verilmiştir.

Taban malzemenin gerçek kalınlığı 1mm bu değere karşılık gelen piksel değeri ise örneğin 344, nanotüp uzunluğuna karşılık gelen piksel değeri ise 56 burada bilenen

verilerden bilinmeyen değeri bulmak için basit bir oran orantı yapılarak nanotüp uzunluğu 0,16 mm olarak hesaplanır. Bu işlem tüm nanotüp numuneleri için yapılmıştır.

3.4 Metal Tayini

Deneysel çalışmamızın asıl amacı olan büyüme mekanizmasının belirlenmesi için en önemli basamak karbon nanotüp içinde ve taban malzeme üzerinde kalan metal miktarını belirlemektir. Yapılan literatür araştırması sonucunda metal miktarını belirleyebilmek için yüzeyden ve nanotüpten metali ayırmak amaçlı olarak saflaştırma yöntemlerinin kullanılabileceği tespit edilmiştir. Metal tayini aşamasında saflaştırma yöntemleri arasından deney setimize uygun olan yöntemin sıvı faz oksidasyon yöntemi olduğu tespit edilmiştir. Sıvı faz oksidasyonu için literatürde farklı asit karışımlarından oluşan reçeteler; kullanılan miktarlar ve oranlar belirtilmeden verilmiştir. Bu nedenle literatür araştırmasıyla birlikte deneysel çalışmalar yapılarak en uygun yöntem belirlenmeye çalışılmıştır.

Yeni metot belirlemek için öncelikli olarak literatürde sıvı faz oksidasyonu yöntemi için yaygın olarak kullanılan kimyasallar belirlenmiştir. Nitrik asit (HNO_3), hidrojen peroksit (H_2O_2), hidroklorik asit (HCl), perklorik asit (HClO_4) ve sülfürik asit (H_2SO_4) en yaygın kullanılanlardır. Çözme işleminin gerçekleştirildiği labratuvarın imkanları dahilinde nitrik asit (HNO_3), hidroklorik asit (HCl) ve perklorik asit (HClO_4)'e ulaşım imkanı olmasından dolayı bu üç asit farklı kombinasyonlarda ve farklı miktarlarda kullanılarak en uygun formül bulunmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalar yapılırken daha önce araştırma grubumuz tarafından ark yöntemi ile karbon nanotüp üretimi çalışması sonunda elde edilen toz numuneler kullanılmıştır. Bu toz numuneler farklı miktarlarda alınarak farklı çözünme metotlarına tabi tutulmuştur. Çözme metodu olarak literatürde farklı yapıdaki malzemelerin içindeki metali çözmek için kullanılan asit reçeteleri örnek alınmıştır. Aynı miktardaki toz örnek kral suyu ve üçlü asit yöntemi ile çözülmüş, analizlenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

3.5 Karakterizasyon

En uygun karakterizasyon yönteminin seçilmesi için araştırma grubumuz tarafından daha önceden Ark buharlaştırma sisteminde üretilmiş olan toz karbon nanotüp numuneleri kullanılmıştır. Bu numuneler ile aynı miktarlarda tartım yapılarak sıvı faz oksidasyonu yöntemiyle çözme işlemi yapılmış ve metal tayini için en uygun cihazın (İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi / İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi) seçilmesi ve uygun metodun tasarlanması amaçlanmıştır. Eşit koşuldaki çözeltiler hem ICP-OES hem de ICP-MS cihazında analizlenmiştir. Bu numuneler ile birçok analiz yapılmış ve bu cihazlar için uygun metod parametreleri belirlenmiştir.

Yapılan bu ön çalışma sonucunda numunemizdeki metal miktarının ppb düzeyde olduğu ve bu düzeydeki metali tayin etmek için kullanılması gereken cihazın ICP-MS olduğuna karar verilmiştir. Ancak Fe tayini analizinde karşılaşılan zorluklardan dolayı ICP-MS cihazının yanında ICP-OES cihaz verileri de kontrol amacıyla kullanılmıştır. Farklı koşullarda üretilen KNT kesitindeki metal katalizör miktarını tayin etmek için ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

Yapılan deney setlerinde karbon nanotüp numuneleri paralelli olarak çalışılmıştır. Bir numuneye çözme işlemi uygulanarak ICP-MS’de analizlenirken, diğer numunenin SEM ile analizi yapılmıştır. SEM karbon nanotüp karakterizasyon yöntemlerinin başında gelmektedir. SEM ile nanotüp boylarını ve çaplarını belirlemek mümkündür.

3.5.1 İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)

ICP-MS 1980’lerin başından beri birçok elementin analizinde düşük tayin limitlerinde, doğru, hassas ve hızlı ölçüm yapmak için kullanılmaktadır. ICP-MS ile örneklerin niteliksel, niceliksel ya da yarı niceliksel analizleri ve izotop oran analizleri yapılabilmektedir. ICP-MS; ICP ve MS olmak üzere iki ünitenin bileşiminden oluşmuş katı ve sıvı örneklerin analizine olanak sağlayan bir analiz tekniğidir (Skoog vd. 1998).

Yapılan alışmalarda ICP-MS olarak Bruker Aurora-M90 cihazı kullanılmıştır (şekil 3.11).



şekil 3.11 Deneylerde kullanılan ICP-MS Cihazı (<https://www.bruker.com>, 2017c)

➤ ICP-MS kullanım alanı

Oldukça farklı disiplinlerde kullanım alanı bulunan ICP-MS başlıca jeoloji, evre, tıp, kimya, nükleer ve gıda mühendisliği alanlarında kullanılmaktadır. Bu cihazın kullanımında düşük tayin limitlerinde tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesi tercih sebebidir.

➤ ICP-MS cihazının temel prensibi

ICP-MS yüksek sıcaklıktaki plazma ortamında atomların iyonlaştırıldığı ve kütle/yük oranına göre ölçüm prensibine dayanan bir kantitatif analiz yöntemidir (Fifield and Kealey, 1990)

ICP bölümünde inert gaz kullanılarak (genellikle Ar) yüksek sıcaklıktaki plazma oluşturulur. Numune yaklaşık 6000-10000 K sıcaklıktaki plazmaya gönderilerek moleküler bağlar kırılır ve atomlar iyonlaşır. MS bölümünde ise iyonlar kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılarak elektron çoğaltıcı detektöre iletilir. (Skoog vd. 1998)

➤ ICP-MS cihazının özellikleri

- Elementel analiz cihazıdır.
- Analiz süresi kısadır. (2-3 dk)
- Düşük tayin limitinde analiz sonucu vermektedir.
- ppt-ppb mertebesinde ölçüm yapmaktadır.
- Aynı anda birden fazla elementin analizi yapılmaktadır.
- Tekrarlanabilir, hassas ve doğru sonuç vermektedir.
- Girişim riski azdır.

➤ ICP-MS hazırlık çözeltilerinin hazırlanması

Rinse Çözeltisi: İki numune arasında hattın temizlenebilmesi için saf su ve asit ile hazırlanan bir çözeltilidir.

İnternal Standart Çözeltisi: İç standartta denilen bu çözeltiyi hazırlamak için numunede bulunma olasılığı çok düşük olan bir element seçilir. Bu elementle hazırlanan çözelti numune ile eş zamanlı olarak cihaza gönderilerek okutulur. Bu durum cihazın zaman içindeki okuma performansındaki değişikliğı takip etmeye yardımcı olmaktadır.

Sertifikalı Referans Malzeme (SRM) Okutulması: Bu tip cihazlarda okunan değerin doğruluğunu ve cihazın performansını test etmek amaçlı Sertifikalı Referans Malzeme okutulması tercih edilir. Cihazın okuduğu değer ile sertifikadaki değer karşılaştırılır. Piyasadaki nanotüp örneklerinde nanotüp saflığı şekil 3.12’de görüldüğü gibi > % 94, > % 95 şeklinde verilmektedir nanotüp içindeki metal miktarı bilinmediğinden karbon nanotüple ile ilgili referans malzeme olarak kullanabileceğimiz herhangi bir malzeme yoktur. Bu nedenle analiz aşamasında SRM okuması yapılamamıştır.



Şekil 3.12 Ticari karbon nanotüp örneği (<https://graphene-supermarket.com>, 2017a)

Standartların Hazırlanması: İçeriği bilinmeyen bir numunenin içindeki metal miktarını belirleyebilmek için öncelikli olarak değerlerini bildiğimiz çözeltiler hazırlayarak bir standart grafiği çizmemiz gerekmektedir. Standart değerlerini belirleyebilmek için ilk olarak analiz yapacağımız 4 elementi de içeren çoklu standarttan kör numune - 10 ppb - 20 ppb - 50 ppb -100 ppb olmak üzere rastgele 5 değer seçilerek hazırlanmıştır. Bu çözeltiler cihaza okutularak bir standart grafiği çizdirilmiş ardından da konsantrasyonu bilinmeyen numuneler okutulmuştur. Yapılan analiz sonucunda numunemizdeki değerlerin grafiğin alt kısmında toplandığı görülmüştür. Bu da grafik için seçtiğimiz değerlerin yüksek kaldığını göstermektedir. Bu durum üzerine numunelerin

konsantrasyon aralığını içine alacak şekilde kör numune - 0.1 ppb - 0.25 ppb - 0.5 ppb - 1.0 ppb - 2.0 ppb değerleri seçilmiş ve grafik bu standartlarla çizdirilmiştir.

➤ ICP-MS cihazının temel bileşenleri

Numune Çekişi: Numuneler oto örnekleyici adı verilen yardımcı bir aparat sayesinde peristaltik pompa ile çekilir. Oto örnekleyici cihaz yazılımında girilen parametreler doğrultusunda belli bir süre numune çekişi sağlar. Ardından yıkama bölmesine gider ve yıkama çözeltisini çekerek numunenin içine giren probu ve hattı temizler. Böylelikle arka arkaya okunan numunelerdeki değerlerin birbirini etkileme ihtimali düşürülür. Oto örnekleyici ile hızlı, düzgün ve tekrarlanabilir numune çekişi sağlamak mümkündür.

Sisleştirici: Oto örnekleyici ile peristaltik pompa vasıtasıyla çekilen numuneler öncelikli nebulizere gelir. Burada yüksek hızlı argon akışıyla birlikte aerosol halinde spreyci odacığına girer.

Spreyci odacığı: Yüksek akış hızındaki argon ile aerosol halinde gönderilen numune +3-+4 °C'deki spreyci odacığında sisleşir. Büyük parçacıklar sisleştiricideki atık hattından atılırken küçük parçalar aktarım hattına iletilir.

Aktarım hattı: Küçük parçalar argon akışıyla birlikte torch adı verilen bölüme aktarım hattı vasıtasıyla iletilirken, büyük parçalar doğrudan atığa gider.

Torch: Numuneler iç içe geçmiş eş merkezli kuvarz tüplerden oluşan torch denilen bölümde yüksek sıcaklıktaki plazmaya (genellikle Ar plazması) maruz kalır. Bu yüksek sıcaklıkta numune buharlaşır ve iyonlaşır.

Ar gazı bu sistemde plazmayı oluşturma yanı sıra taşıyıcı gaz ve plazmayı koruyucu-soğutucu gaz olarak kullanılmaktadır. Torç'ta en içteki borudan Ar gazı ile sürüklenen numune, onun üstündeki borudan plazmayı oluşturan Ar gazı ve en dıştakinden ise soğutucu olarak görev yapan plazmayı koruyan Ar gazı geçmektedir.

Plazma: Katyon ve elektron içeren elektriksel olarak iletken ortam olarak tanımlanabilir. Plazmanın yükü dışarıya sıfırdır. Uygulanacak güçlü bir elektromanyetik alan ile plazma oluşturulur. Bu esnada elektron sayısındaki artış ya da azalışla artı yüklü veya negatif yüklü iyon adı verilen parçacıklar oluşturur. (<http://www.taek.gov.tr>, 2017h.) Argon plazmasında argon katyonları, elektronlar ve analizi yapılan numunenin katyonları bulunmaktadır. ICP-MS’de Ar plazması bir tesla bobini yardımıyla oluşturulur. Plazmanın sıcaklığı yaklaşık olarak 6000-10000 K civarındadır.

Cone: Moleküller önce sample daha sonra skimmer conedan geçerek yeniden ayrıştırıldıktan sonra vakum altındaki MS kısmına gönderilir.

İyon Aynası: Bu bölümde 90 derecelik iyon aynası ile +1 yüklü iyon haricindekiler ortamdan uzaklaştırılırken +1 yüklü iyonlar saptırılarak quadropola yönlendirilir. İçi boş halka şeklinde bir bileziği andıran iyon aynasından pozitif yüklü iyonlar 90 derecelik bir açılı saparken negatif yüklü iyonlar ve fotonlar vakum altındaki sistemden uzaklaştırılır.

Kuadropol: Kuadropol bir dikdörtgenler plazmasının uzun kenarlarına yerleştirilmiş gibi duran, karşılıklı aynı yüklü olup, elektriksel alan uygulayan dört çubuktan oluşmaktadır. Burada uygulanan elektriksel alan ile numuneler kütle/yük (m/z) oranına göre ayrılarak detektöre ulaşır.

Dedektör: Sistemde elektron çoğaltıcı dedektör kullanılmaktadır. Bu dedektör sayesinde ICP-MS ile daha hassas ve daha düşük dedeksiyon limitlerinde tayin yapmak mümkündür.

ICP-MS ile içeriği bilinmeyen bir numunenin hangi elementleri içerdiğini belirlemek mümkündür. Bunun için öncelikli olarak hangi elementin olup olmayacağına bakılacaksa o elementi içeren derişimi bilinen ana çözeltiden kalibrasyon grafiğini çizdirmek için standartlar hazırlanır. Standart değerleri numunede beklenen değeri içine alacak şekilde seçilir. Eğer numunedeki gelmesi muhtemel değer hakkında bir fikir sahibi değil isek bunun için bir ön çalışma yapılması gerekmektedir. Cihaz dedektörünü yormamak için

okuyacağımız çözelti öncelikli olarak seyreltilir. Tahmini olarak seçilen değerlerle standartlar hazırlanır ve grafik çizdirilir. Sonuçların daha net ve güvenilir olması için grafiğin doğrusal olması önemlidir. Cihazda okutulan numunenin değerinin grafiğe göre konumuna bakarak standart değerleri artırılarak ya da azaltılarak okuma tekrar edilir. Örneğin okunan değer grafiğin dışında kadı ise daha yüksek derişimde standartlar hazırlanarak tekrardan grafik çizdirilir. Okuma esnasında numunenin değerine göre seyreltmenin gerekli olup olmadığı belirlenmiş olur. ICP-MS cihazlarında numunenin seyrelmiş olması önemli bir parametredir. Bu cihazlar küçük tayin limitlerine kadar inebildikleri için yüksek derişimler dedektörü yoracak ve ömrünü kısaltacaktır. Standartlarla grafik çizdirilerek analiz sürecinin ilk aşaması tamamlanmış olur. İkinci aşama ise okuduğumuz numunelerin doğru olduğunun sağlamasının yapılmasıdır. Uzun süreli analizlerde cihazın parçalarının temizliği, plazmanın kararlılığı ve cihazın stabilitesi değişebileceğinden cihazdaki değişimi takip etmek için internal standart-iç standart adı verilen bir çözelti analiz boyunca numune çekişine paralel olarak cihaza okutulur. Hazırlanan deney setlerine göre sentezlenen nanotüpler ICP-MS’de yukarıda bahsedilen basamaklar izlenerek analizlenmiştir.

3.5.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

ICP-OES cihazı ICP ve OES olmak üzere iki ünitenin birleşmesinden oluşmuş sıvı örnek analizi yapan bir analiz cihazıdır. ICP-OES cihazı ağır metal tayini için tercih edilen düşük derişimdeki elementlerin ölçüldüğü bir analiz tekniğidir.



Şekil 3.13 Deneylerde kullanılan ICP-OES Cihazı (<https://www.thermofisher.com>, 2017d)

Yapılan çalışmalarda Fe analizi için şekil 3.13’de görülen Thermo Scientific ICAP 6000 Series marka ICP-OES cihazı kullanılmıştır.

➤ ICP-OES temel prensibi

ICP-OES numunelerin yüksek sıcaklıktaki plazma ortamında moleküler bağlarının kırılıp oluşan atom ve iyonların uyarılması sonucu temel enerji düzeylerine geçerken yaydıkları karakteristik dalga boyunun bir dedektör yardımıyla ölçülmesi prensibine dayanır.

Plazma oluşturmak için genellikle Ar gazı kullanılır. Plazma 6000-10000 K sıcaklığındadır (Skoog vd. 1998).

➤ ICP-OES özellikleri

- Elementel analiz cihazıdır.
- Aynı anda birden fazla elementin analizi yapılmaktadır.
- ppb-ppm mertebesinde ölçüm yapmaktadır.
- Analiz süresi kısadır. (2-3 dk)
- Tekrarlanabilir analiz yapmak mümkündür.
- Spektral girişim riski azdır.

➤ ICP-OES hazırlık çözeltilerinin hazırlanması

Yıkama Çözeltisi: İki numune arasında hattın temizlenebilmesi için saf su ve asit ile hazırlanan bir çözeltilidir.

Standartların Hazırlanması: Tüm spektroskopik cihazlarda olduğu gibi içeriği ve derişimi bilinmeyen bir numunenin analizi için kalibrasyon grafiğı çizilmelidir. Bunun için analizi yapılacak elementleri içeren bir multi-standart stok çözeltisinden seçilen değerlerde standartlar hazırlanır. ICP-MS’de yapılan analiz aşamasında hazırlanan standart değerlerinden faydalanarak ICP-OES cihazı için yeni standart değerleri belirlenmiştir. Bu cihazda Fe analizi yapılması planlandığı için blank-10-20-30-40 ppb değerlerinde Fe çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler cihaza okutularak bir standart grafiğı çizdirilmiş ardından da konsantrasyonu bilinmeyen numuneler okutulmuştur.

Grafiğı çizdirilen standart konsantrasyonları ve numunedeki Fe konsantrasyonu ICP-OES cihazı için düşük değerde kalmıştır. Dolayısıyla bu analiz sonucunda net bilgiler elde edemesek de ICP-MS cihazında elde ettiğimiz verileri kıyaslamak açısından faydalı olmuştur.

➤ Temel bileşenler

Numune Çekişi: Numuneler oto örnekleyici ile peristaltik pompa yardımıyla sisteme çekilir ve daha sonra arka arkaya okunan numunelerdeki değerlerin birbirini etkileme ihtimalinin düşürülmesi için saf su ve asit ile hazırlanan bir çözelti çektilirerek hattın temizlenmesi sağlanır. Oto örnekleyici ile hızlı, düzgün ve tekrarlanabilir numune çekişi sağlamak mümkündür.

Sisleştirici: Numuneler oto örnekleyici ile sisteme çekildikten sonra sisleştirici adı verilen üniteye gelir. Burada numune yüksek argon akış hızıyla püskürtülür ve aerosol haline getirilir.

Sprey odacığı: Yüksek akış hızıyla birlikte numune spreyl odacığı adı verilen bölüme püskürtülerek gönderilir. Bu bölgede aerosol haline gelemeyen büyük parçalar bir hat ile sistem dışına atılır.

Torch: Numuneler Ar akışıyla birlikte spray chamberdan sonra Torch'a ulaşır. Torch iç içe geçmiş eş merkezli kuvarz tüplerden oluşur. Plazma torch adı verilen kuvarz tüpün içinde oluşur. Bu yüksek sıcaklıkta numune buharlaşır ve iyonlaşır. Ar gazı sistemde hem taşıyıcı hem soğutucu hem de plazmayı oluşturmak için kullanılır.

Plazma: Ar akışına uygulanacak güçlü bir elektromanyetik alan ile Ar plazması oluşturulur. Plazmanın sıcaklığı yaklaşık olarak 6000-10000 K civarındadır. Ar plazmasına ulaşan numune elektronlar ve yüklü iyonlar ile çarpışır ve yüksek sıcaklıkta kendi iyonlarına ayrışır. Bunun sonucu elementler kendilerine özgü bir ışıma yapar.

Optik Sistemler: Elementler yüksek sıcaklıktaki Ar plazmasında bir üst enerji seviyesine geçerken ışıma yapar. Bu ışıma cihazın içerisindeki optik sistemler vasıtasıyla detektöre iletilir.

Dedektör: Dedektör olarak ‘Foton Çoğaltıcı Dedektör’ kullanılmaktadır. Bu dedektör sayesinde daha hassas ve doğru analiz yapmak mümkündür.

ICP-OES Cihazı çalışmamızda Fe analizi aşamasında kullanılmıştır. Numunelerin içerisindeki Fe konsantrasyonu bu cihaz için düşük olsa da ICP-MS ile yapılan analiz sonuçlarıyla karşılaştırıldığında tutarlı ve doğru olduğu görülmüştür.

3.5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsanın gözü ile görebildiği ayrıntılar sınırlı iken optik sistemler kullanılarak daha küçük ayrıntıları hatta elektronik ve optik sistemler birlikte kullanılarak daha da küçük ayrıntıları görmek ve incelemek mümkündür. Taramalı elektron mikroskoplarının temelleri 1930’lu yıllarda atılmıştır. İlk ticari amaçlı taramalı elektron mikroskobu 1965 yılında "Stereoscan" adı ile Cambridge Scientific Instrument Company tarafından satılmıştır (<https://tr.wikipedia.org>, 2017e).

Taramalı Elektron mikroskobunda elektron demetinden faydalanarak incelenecek malzeme yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü almak mümkündür. SEM analizleri Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsünde şekil 3.14’de görülen cihazda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.14 Deneylerde kullanılan SEM Cihazı

➤ SEM kullanım alanı

Taramalı elektron mikroskobu örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntülerinin belirlenmesinde son derece kullanışlı bir yöntem olduğu için geniş bir kullanım alanına sahiptir. Başta birçok alanda araştırma geliştirme olmak üzere, biyolojik numunelerde, seramiklerde, metallerde, polimerlerde, tekstilde, mikro, nano veya atomik boyutta incelemelere gereksinim duyulabilecek her alanda kullanılabilmektedir (Kapakin 2006).

Bu cihazda analiz yapıp görüntü elde edebilmek için numunenin katı ve iletken olması gerekmektedir. Eğer görüntü alınmak istenen numune iletken değil ise ek bir işlem yapılarak numune yüzeyi ince bir tabaka halinde altın ile kaplanır.

➤ SEM temel prensibi

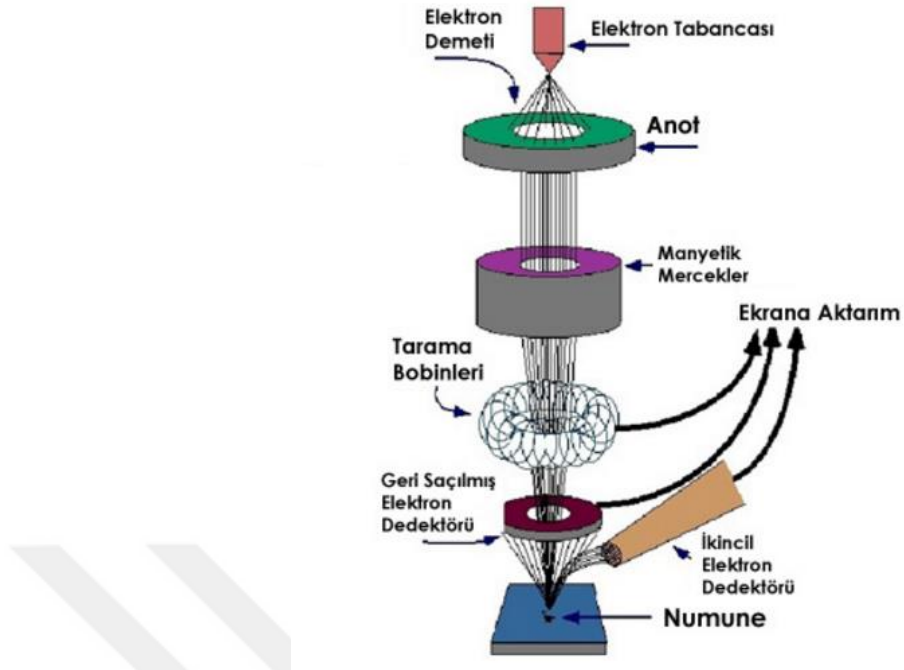
Taramalı elektron mikroskobu genel olarak şekil 3.15’de görüldüğü gibi elektron tabancasından çıkan elektronların incelenecek malzeme yüzeyine gönderilip etkileşmesi esasına dayanır. Elektron tabancasından gönderilen elektron demeti manyetik mercekle toplanır, tarama bobini vasıtasıyla örnek yüzeyi taranır. Görüntü ise; elektron demetinin incelenecek malzeme yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ile oluşur. (<http://www.taek.gov.tr>, 2017f)

➤ SEM özellikleri

Yüksek çözünürlüklü görüntü

Üç boyutlu görüntü elde etme imkânı

Görüntüyü büyütme imkânı (Kapakin 2006)



Şekil 3.15 SEM'in şematik gösterimi (<http://www.nanokon.yildiz.edu.tr>, 2017g)

➤ Görüntü alma aşaması

İncelenecek numune cihaza yerleştirilmeden önce uygun boyutlara getirilir. Sistem vakum altında çalıştığından dolayı cihaza zarar vermemek için numuneden uçuşacak veya dökülecek parça varsa bunlar analiz öncesinde numune yüzeyinden alınmalıdır (Dunlap vd. 1997, Kapakin 2006). Karbon nanotüp analizi aşamasında bu nedenden ötürü numunelerden kolayca ayrılabilir parçaların düşmesi için silkelenmiş ve cihaza o şekilde yerleştirilmiştir. İncelenecek olan karbon nanotüp örnekleri numune tutucuya yerleştirilmiş ve sistem vakum altına alınmıştır. Karbon nanotüp örnekleri taban malzemesinden numune tutucuya sabitlenmiştir böylelikle analiz sırasında x, y ve z koordinatlarından görüntü almak mümkün olmuştur.

4. ARASTIRMA BULGULARI

4.1 Sıvı Faz Oksidasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

➤ Kral suyu yöntemi

Numune hassas terazide tartıldıktan sonra behere alınır, 3:1 oranında HCl:HNO₃ karışımı numuneye sırayla eklenir, beher ısıtıcı tabla üzerine alınarak asit hacminin yarısı uçuncaya kadar bekletilir, daha sonra ısıtıcı tabla üzerinden alınarak saf su ile çeperlerde ve beherin dip kısmında numune kalmayacak şekilde temizlenerek cam tüplere aktarılır. Cam tüplerdeki sıvı numune filtre kağıdı yardımıyla 50 ml'lik falcon tüpe süzülerek çözeltide askıda kalan partiküllerin çökmesi için bir gece bekletilir.

➤ Üçlü asit yöntemi

Numune hassas terazide tartıldıktan sonra cam tüplüklere alınır. Tüplere sırası ile 1:2:2 oranında HClO₄:HCl:HNO₃ eklenir. Cam tüpler tüplüklere yerleştirilerek 80 °C'deki su banyosunda 2 saat boyunca bekletilir. Su banyosundan alınan numuneler 10 ml'ye saf su ile tamamlanır ve vortexlenir. Cam tüpteki sıvı numune filtre kâğıdı ile 50 ml'lik falcon tüpe süzülerek çözeltide askıda kalan partiküllerin çökmesi için bir gece bekletilir.

Toz numune 10⁻⁴ g hassasiyetle tartılmıştır. Tartım aşamasında numunelerin statik elektriklenmesinden dolayı hareketlendiği latex eldivene, çevrede bulunan plastik tarzı araç ve gereçlere yapıştığı gözlenmiştir.

Aynı miktarda numune tartıldıktan sonra iki farklı çözme yöntemiyle çözülmüştür. KNT üretiminde katalizör olarak kullanılan Fe, Ni, Cu ve Co elementleri çözeltiye aktarıldıktan sonra ICP-OES ve ICP-MS cihazlarında analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre bu elementler kral suyu yöntemine göre üçlü asit yöntemi ile daha iyi çözünmüş bunun sonucunda da cihazlarda daha yüksek konsantrasyon değerleri elde edilmiştir.

Hazırlanan numunelerin ICP-OES ve ICP-MS olmak üzere iki farklı cihazla analizi yapılarak bu iki spektroskopik teknikten hangisinin daha uygun olduğu elde edilen analiz sonuçları ile tespit edilmiştir. ICP-MS cihazında ICP-OES cihazında okunamayan düşük konsantrasyon değerli numuneler daha kolay okunmuştur. ICP-OES sonuçlarında ise girişimlerden kaynaklı sapmaların olduğu görülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üçlü asit yöntemi ile daha başarılı bir çözme gerçekleştirdiğimiz sonucuna varılmıştır. Buradan yola çıkılarak hazırlanan deney setlerinde metal analizi için çözme işlemi yapılırken üçlü asit ile çözme yöntemi kullanılmıştır.

Tüm numuneler tartım aşamasından sonra üçlü asit yöntemi ile çözülüp 100 kat oranında seyreltilerek 10 ml'lik plastik tek kullanımlık tüplere aktarılmıştır.

Seyreltme işlemi numunedeki değeri cihazda çizdirilen standart grafik değerlerinin içinde yer alması için yapılan bir işlemdir.

4.2 KNT Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi

KNT üretiminde uygulanan koşullar araştırma grubumuz tarafından daha önce yapılan çalışmalar sonucu optimum olarak belirlenmiş koşullardır. Bu değerler aşağıdaki gibidir.

İnert Sistem: Ortamı inert hale getirmek için reaktörden inert gaz geçişi sağlanır. Çalışmalarda sistemden 5 dk boyunca 1000 sccm akış hızında He gazı geçirilmiştir.

İndirgeme: 1dk boyunca 700 °C'de 200 sccm H₂ ve 295 sccm He akış hızında indirgeme yapılmıştır.

Reaksiyon: Reaksiyon istenilen sıcaklıkta toplam akış hızı 500 sccm olacak şekilde gerçekleştirilmiştir (Erkmen 2014).

Bu veriler ışığında optimum değerleri kullanarak araştırma grubumuz tarafından ilk denemeler yapılmıştır.

İlk olarak sıcaklığın, karbon kaynağının, karbon kaynağı derişiminin büyüme modeline olan etkisini incelemek amacıyla araştırma grubumuz tarafından aşağıdaki koşullarda sentezlenen karbon nanotüpler kullanılmıştır.

- Farklı sıcaklıklarda (675-700-725-750-775°C)
- Farklı karbon kaynaklarıyla (Asetilen ve Etilen)
- Farklı % asetilen ve % etilen derişimleriyle (% 1-% 4)
- Aynı taban malzeme
- Aynı ve eşit kalınlıkta metal katalizör kaplaması (Co üzerine Ni kaplama) ile tekrarlı olacak şekilde sentezlenen karbon nanotüp örnekleri kullanılmıştır.

Araştırma grubumuz tarafından yapılan asetilen deneyleri çizelge 4.1’de ve etilen deneyleri çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Asetilen kullanılarak hazırlanan deney seti

Örnek	Sıcaklık, °C	% Asetilen
A1	775	4
A4	775	3
A6	775	2
A8	775	1
A10	750	4
A12	750	3
A14	750	2
A15	750	1
A17	725	4
A20	725	3
A21	725	2
A22	725	1
A24	700	4
A26	700	3
A27	700	2
A28	700	1
A29	675	3
A30	675	2
A31	675	1

Burada amaç farklı sıcaklıkların, farklı karbon kaynaklarının ve farklı karbon kaynağı derişimi değişiminin nanotüp büyüme modeline olan etkisinin incelenmesidir.

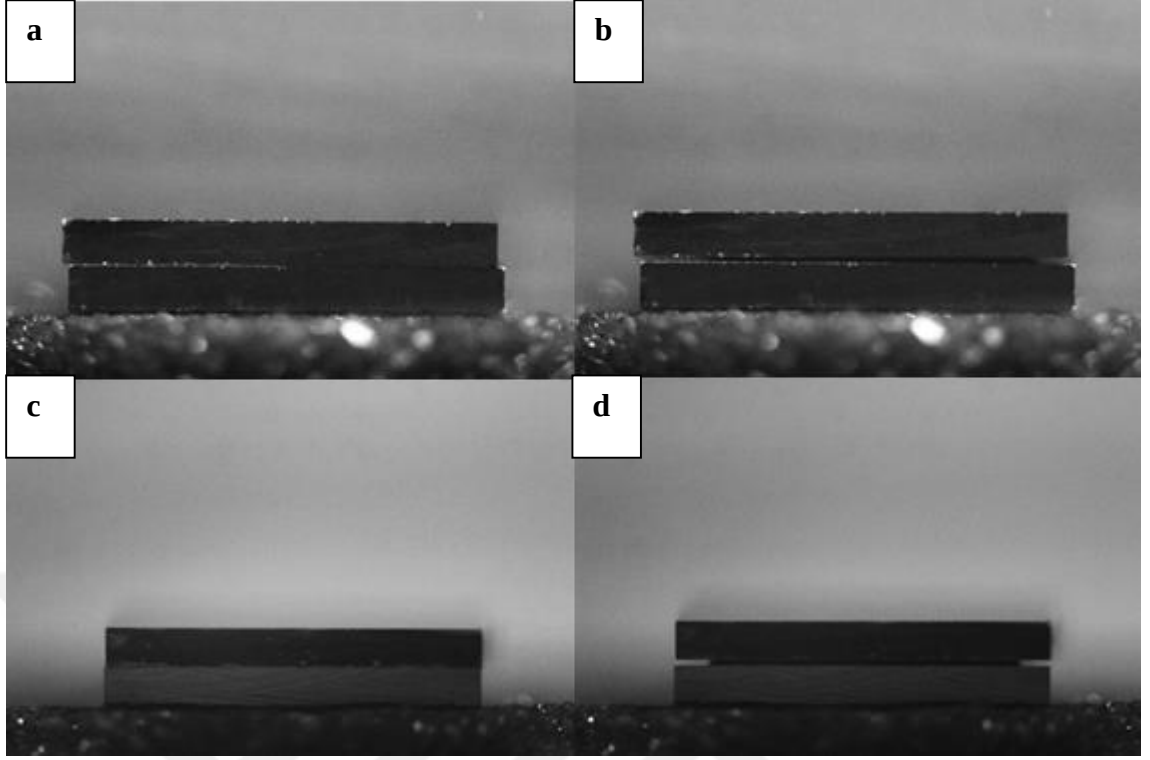
Asetilen ve etilen deneyleri dört farklı sıcaklık ve dört farklı karbon kaynağı derişimi ile gerçekleştirilmiştir. Araştırma grubumuz tarafından paralelli olarak üretilen KNT örneklerinin analizi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2 Etilen kullanılarak hazırlanan deney seti

Örnek	Sıcaklık, °C	%Etilen
C2	775	2
C3	775	3
C5	775	4
C8	750	3
C11	750	4
C13	725	2
C15	725	3
C16	725	4
C19	700	2
C20	700	3
C22	700	4
C24	675	2
C26	675	3
C28	675	4

%1 etilen derişiminde gerçekleştirilen deneylerde nanotüp büyümesi gerçekleşmediğinden dolayı çizelge 4.2’de yer verilememiştir.

Asetilen ve etilen deneylerinde KNT boy uzunluklarının tam olarak ölçülebilmesi için deneye başlamadan önce katalizör kaplanan taban malzeme üzerine temiz bir taban malzeme yerleştirilmiştir. İki taban malzeme arasındaki açıklık image J programıyla ölçülmüş ve KNT uzunlukları tespit edilmiştir. Asetilen deney setinden boy uzunlukları birbirine göre farklı olacak şekilde seçilen A1 ve A24 numunelerinin reaksiyon öncesi ve sonrası görünümü şekil 4.1’de verilmiştir.

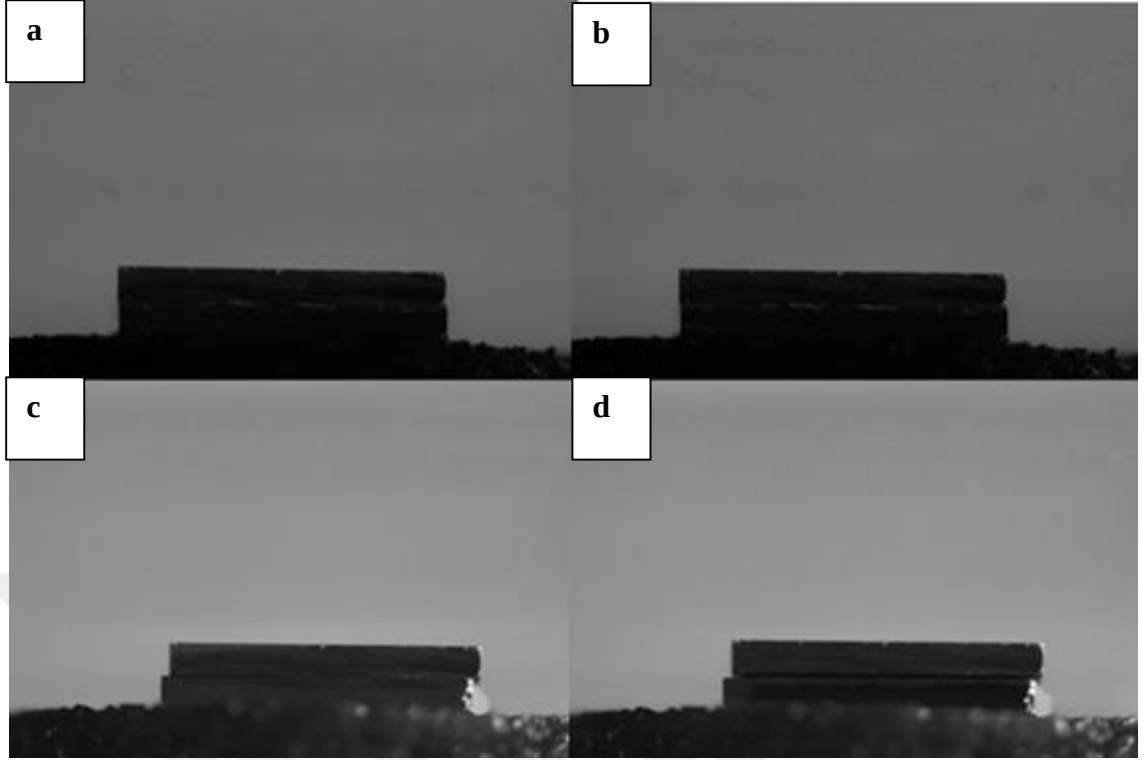


Şekil 4.1 Asetilen deneyleri reaksiyon öncesi ve sonrası görünüm

a. A24 reaksiyon öncesi, b. A24 reaksiyon sonrası, c. A1 reaksiyon öncesi, d. A1 reaksiyon sonrası

Şekil 4.1.b,d görselindeki bu iki örnek incelendiğinde iki taban malzemenin arasındaki açıklığın arttığı yani nanotüp büyümesinin gerçekleştiği görülmektedir.

Etilen deney setinden boy uzunlukları birbirine göre farklı olacak şekilde seçilen C3 ve C22 numunelerinin reaksiyon öncesi ve sonrası görünümü şekil 4.2’de verilmiştir.

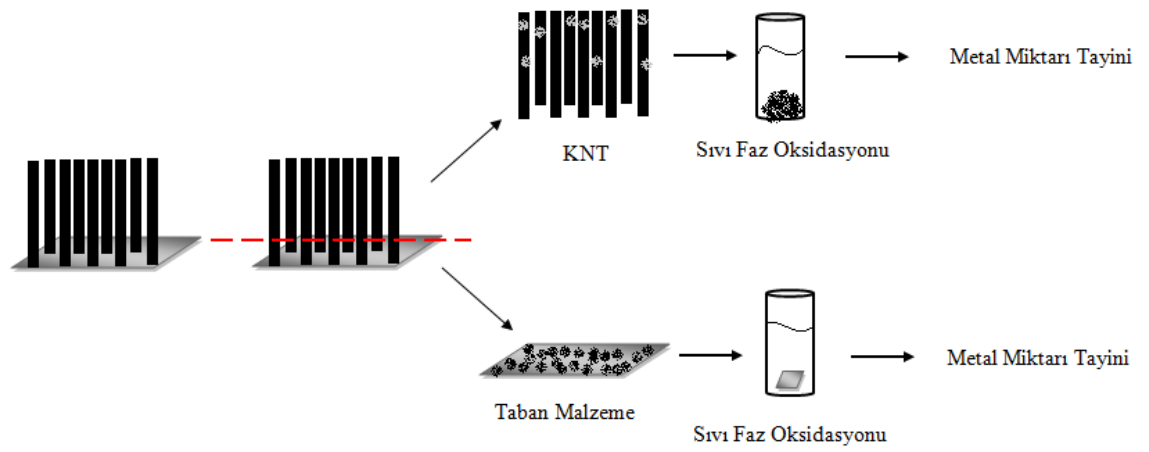


Şekil 4.2 Etilen deneyleri reaksiyon öncesi ve sonrası görünüm

a. C22 reaksiyon öncesi, b. C22 reaksiyon sonrası, c. C3 reaksiyon öncesi, d. C3 reaksiyon sonrası

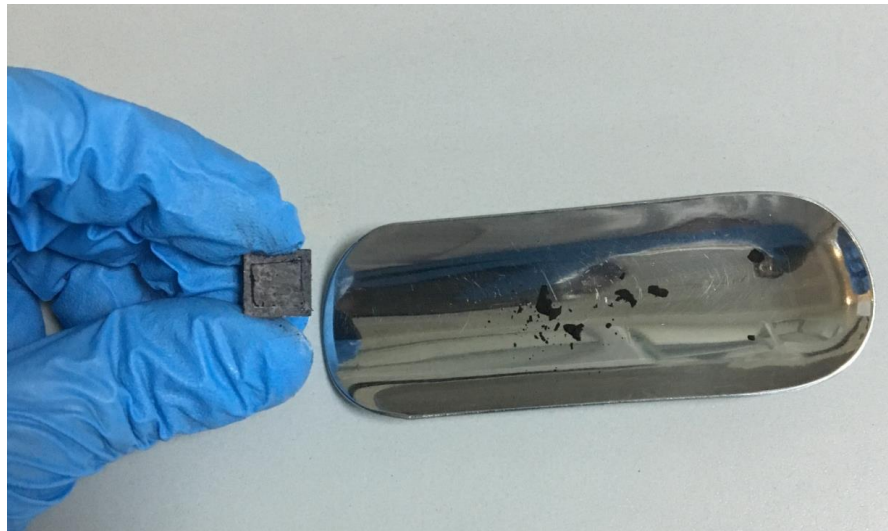
Etilen deneyleri asetilen deneyleri ile karşılaştırıldığında nanotüp boylarının daha kısa olduğu görülmektedir. Şekil 4.1.b, d görsellerinde iki taban malzeme arasındaki açıklık göz ile seçilebilirken şekil 4.2.b, d görsellerinde büyüme çıplak göz ile görülebilecek kadar net değildir. Image J programına göre yapılan ölçüm sonucunda büyümenin olduğu görülmüş ve KNT uzunlukları belirlenmiştir.

Asetilen ve etilen deneyleri sonucunda elde edilen tüm numuneler iş akış şeması şekil 4.3'de gösterildiği gibi pens ve fırça yardımı ile taban malzeme üzerindeki metal tabakayı kazımayacak şekilde taban malzeme ve nanotüp olarak ayrılmıştır. KNT taban malzemeden ayrılarak 10^{-4} g hassasiyette tartılmış, numune miktarları belirlenmiştir. Taban malzemeler ve nanotüpler ayrı ayrı cam tüplere yerleştirilmiştir. Sıvı faz oksidasyon yöntemi ile üçlü asit metodu kullanılarak sırasıyla asitler eklenerek taban malzeme üzerindeki ve KNT içindeki metal metal çözülmüştür.

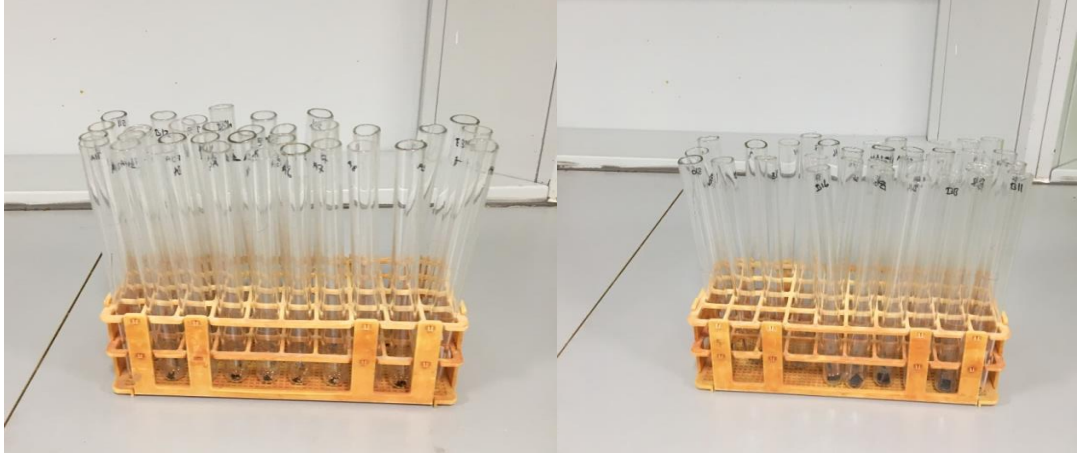


Şekil 4.3 Metal miktarı tayini iş akış şeması

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de sırasıyla karbon nanotüpü taban malzemeden ayırma ve cam tüplere aktarma işlemi görülmektedir.

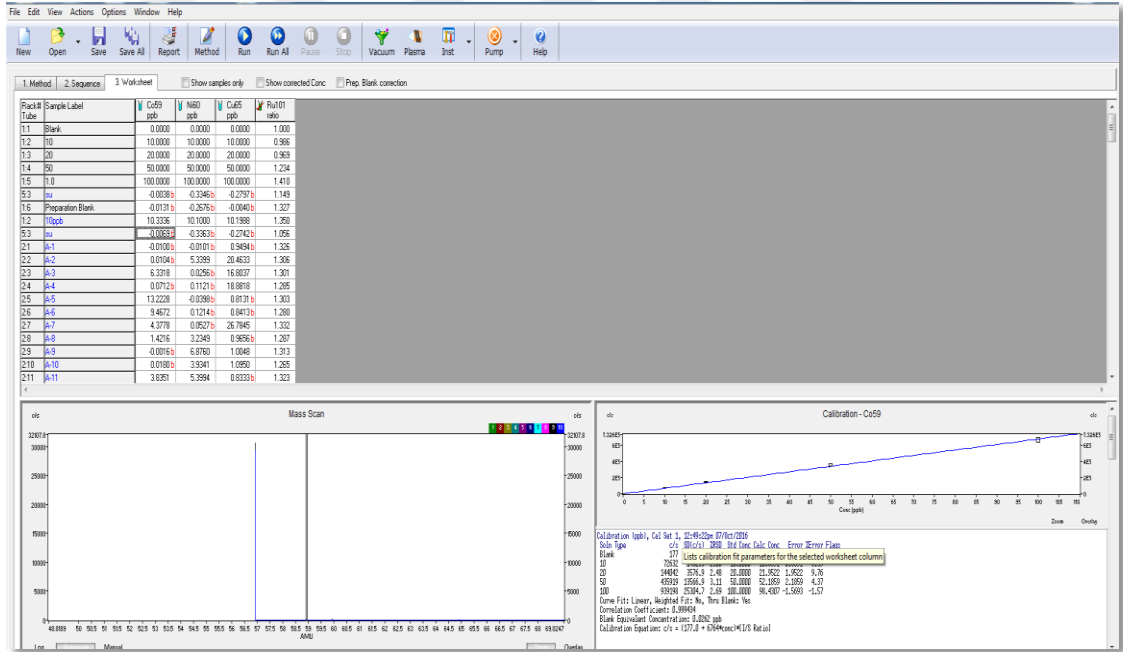


Şekil 4.4 Taban Malzeme Üzerinden Nanotüpü Ayırma



Şekil 4.5 Sıvı faz oksidasyon yöntemi için cam tüplere aktarılmış örnekler
a. karbon nanotüp, b. taban malzeme örnekleri

ICP-MS cihazında nanotüp ve taban malzeme üzerinde kalan metal miktarını belirleyebilmek için bir metot oluşturulmuş, kalibrasyon grafiği girilmiş ve gerekli ayarlamalar yapılmıştır.



Şekil 4.6 ICP-MS analiz anında yazılım görüntüsü

Şekil 4.6’da ICP-MS cihazına ait bir yazılım görüntüsü verilmektedir. Burada kalibrasyon grafiği, okunacak numunelerin kodları ve analiz boyunca numune okumasına eş zamanlı olarak okutulan internal standardın zamanla değişimi görülebilmektedir.

ICP-MS cihazından ppb cinsinden alınan analiz sonuçları aşağıda verilen örnek hesaplama ile kütlece % değeri olarak elde edilmiştir.

Asetilen varlığında Co üzerine Ni kaplanmış taban malzeme üzerinde gerçekleştirilen deney sonucunda sentezlenen KNT örneğine ait A1 numunesi için örnek hesaplama;

Veriler:

KNT Kütlesi: 0,0004 g

KNT Uzunluğu: 0,13 mm

ICP-MS KNT İçindeki Co : 22,101 ppb

ICP-MS KNT İçindeki Ni : 24,5421 ppb

ICP-MS Si Wafer Üzerindeki Co : 0,2681 ppb

ICP-MS Si Wafer Üzerindeki Ni : 0,8329 ppb

Hesaplama:

Seyreltme Kats.-KNT: (Cihaz için seyreltme oranı/KNT kütlesi) = $1000/0,0004$
= 2500000

KNT içerisindeki kütlece % Co = Seyreltme kats. $\times 10^{-7} \times$ ICP-MS KNT İçindeki Co

$$= 2500000 \times 10^{-7} \times 22,101$$

$$= 5,53$$

KNT içerisindeki kütlece % Ni = Seyreltme kats. $\times 10^{-7} \times$ ICP-MS KNT İçindeki Ni

$$= 2500000 \times 10^{-7} \times 24,5421$$

$$= 6,14$$

- 10^{-7} : ppb'den %'ye geçiş için birim çevirmeden kaynaklı gelen sabit değer.

$$\text{KNT İçindeki Co Kütlesi} = \text{KNT Kütlesi} \times (\text{KNT içerisindeki kütlece \% Co} / 100)$$

$$= 0,0004 \times (5,53/100) = 0,00002212 \text{ g}$$

$$\text{KNT İçindeki Ni Kütlesi} = \text{KNT Kütlesi} \times (\text{KNT içerisindeki kütlece \% Ni} / 100)$$

$$= 0,0004 \times (6,14/100) = 0,00002456 \text{ g}$$

$$\text{Si Wafer Üzerindeki Kütlece \%Co} = \text{Seyreltme kats.} \times 10^{-7} \times \text{ICP-MS Si Wafer Üzerindeki Co}$$

$$= 2500000 \times 10^{-7} \times 0,2681 = 0,067025$$

$$\text{Si Wafer Üzerindeki Kütlece \%Ni} = \text{Seyreltme kats.} \times 10^{-7} \times \text{ICP-MS Si Wafer Üzerindeki Ni}$$

$$= 2500000 \times 10^{-7} \times 0,8329 = 0,208225$$

$$\text{Si Wafer üzerindeki Co Kütlesi} = \text{KNT Kütlesi} \times (\text{KNT içerisindeki kütlece \%Co} / 100)$$

$$= 0,0004 \times (0,067025/100) = 0,0000002681 \text{ g}$$

$$\text{Si Wafer Üzerindeki Ni Kütlesi} = \text{KNT Kütlesi} \times (\text{KNT içerisindeki kütlece \% Ni} / 100)$$

$$= 0,0004 \times (0,208225/100) = 0,0000008329 \text{ g}$$

$$\text{CNT İçerisindeki Kütlece \%Co Miktarı} = \text{KNT İçerisindeki Co Kütlesi} / (\text{KNT İçerisindeki Co Kütlesi} + \text{Si Wafer Üzerindeki Co Kütlesi}) \times 100$$

$$\text{CNT İçerisindeki Kütlece \%Co Miktarı} = 0,00002212 \text{ g} / (0,00002212 \text{ g} + 0,0000002681 \text{ g}) \times 100$$

$$\text{CNT İçerisindeki Kütlece \%Co Miktarı} = \%98,80$$

$$\text{CNT İçerisindeki Kütlece \%Ni Miktarı} = \text{CNT İçerisindeki Ni Kütlesi} / (\text{CNT İçerisindeki Ni Kütlesi} + \text{Si Wafer Üzerindeki Ni Kütlesi}) \times 100$$

CNT İçerisindeki Kütlece %Ni Miktarı = $0,00002456 \text{ g} / (0,00002456 \text{ g} + 0,0000008329 \text{ g}) \times 100$

CNT İçerisindeki Kütlece %Ni Miktarı = %96,72

Bu hesaplama sonucu bize taban malzemeye kaplanan kobaltın reaksiyon sonunda % 98,80'inin CNT'e geçtiğini % 1,2 sinin ise taban malzemede kaldığını, nikelin ise % 96,72'sinin CNT'e geçtiğini % 3,28 inin ise taban malzemede kaldığını göstermektedir.

Bu deneysel çalışma sonunda elde ettiğimiz değerler ile yapılan hesaplamanın doğruluğunu ve taban malzemeyi başarılı bir şekilde kaplayıp kaplayamadığımızı test etmek amacıyla bir çalışma yapılmıştır. İlk olarak üç adet taban malzeme beşer dakika olmak kaydıyla önce Co daha sonra Ni kaplanmıştır. Asetilen deneyleri ile aynı koşullarda kaplanan bu taban malzemeler hiçbir reaksiyona tabi tutulmadan sıvı faz oksidasyonu yöntemi ile çözülmüş ve kaplanan metaller çözeltiye aktarılmıştır. Bu çözelti ICP-MS cihazı ile analiz edilmiş ve elde edilen konsantrasyon değerlerine göre kütlece Co ve Ni değerleri hesaplanmıştır.

Aynı zamanda Co ve Ni elementlerinin taban malzemede kapladıkları hacim bilindiğinden özkütleleri de literatürden araştırılmış ve bu verilerle kütleler aşağıda verildiği gibi hesaplanmıştır.

Si Wafer üzerine yapılan kaplamanın miktarının teorik olarak hesaplanması aşağıda gösterilmiştir.

$$\rho_{\text{Co}} = 8,90 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{Ni}} = 8,908 \text{ g/cm}^3$$

$$m = \rho \cdot V$$

Kaplama 0,8 cm*0,8 cm'lik bir alana yapılmaktadır.

5 dk Co kaplama uzunluğu = 34 nm

5 dk Ni kaplama uzunluğu = 33 nm

Elipsometre cihazı Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Optik Malzemeler Araştırma Grubu Laboratuvarından temin edilmiştir.

Co için;

$$V_{Co} = (0,8 \text{ cm} * 0,8 \text{ cm}) * 34 * 10^{-7} \text{ cm}$$

$$V_{Co} = 21,76 * 10^{-7} \text{ cm}^3$$

Ni için;

$$V_{Ni} = (0,8 \text{ cm} * 0,8 \text{ cm}) * 33 * 10^{-7} \text{ cm}$$

$$V_{Ni} = 21,12 * 10^{-7} \text{ cm}^3$$

Co için;

$$m_{Co} = 8,90 \text{ g/cm}^3 * 21,76 * 10^{-7} \text{ cm}^3$$

$$\mathbf{m_{Co} = 193,664 \times 10^{-7} \text{ g}} \quad (4.1)$$

Ni için;

$$m_{Ni} = 8,908 \text{ g/cm}^3 * 21,12 * 10^{-7} \text{ cm}^3$$

$$\mathbf{m_{Ni} = 188,137 \times 10^{-7} \text{ g}} \quad (4.2)$$

Si Wafer üzerine yapılan kaplamanın miktarının deneysel veriler ile hesaplanması aşağıda verilmiştir.

Veriler:

ICP-MS Co Sonucu: 23,57616 ppb

ICP-MS Ni Sonucu: 25,96764 ppb

Hesaplama:

Seyreltme Katsayısı: (Cihaz için seyreltme oranı/nanotüp kütlesi) =1000/m

- Burada metal kütlesini tartma şansımız olmadığı için m ile simgesel olarak ifade edilecektir.

CNT içerisindeki kütlece % Co = Seyreltme katsayısı $\times 10^{-7} \times$ ICP-MS Co Sonucu

$$= 1000/m \times 10^{-7} \times 23,57616$$

$$= 23,58 \times 10^{-4}/m$$

CNT içerisindeki kütlece % Ni = Seyreltme katsayısı $\times 10^{-7} \times$ ICP-MS Ni Sonucu

$$= 1000/m \times 10^{-7} \times 25,96764$$

$$= 25,98 \times 10^{-4}/m$$

- 10^{-7} : ppb'den %'ye geçiş için birim çevirmeden kaynaklı gelen sabit değer.

CNT İçindeki Co Kütlesi = CNT Kütlesi $\times$ (CNT içerisindeki kütlece % Co / 100)

$$= m \times (23,58 \times 10^{-4}/m / 100)$$

$$= \mathbf{0,00002358 \text{ g}} \quad (4.3)$$

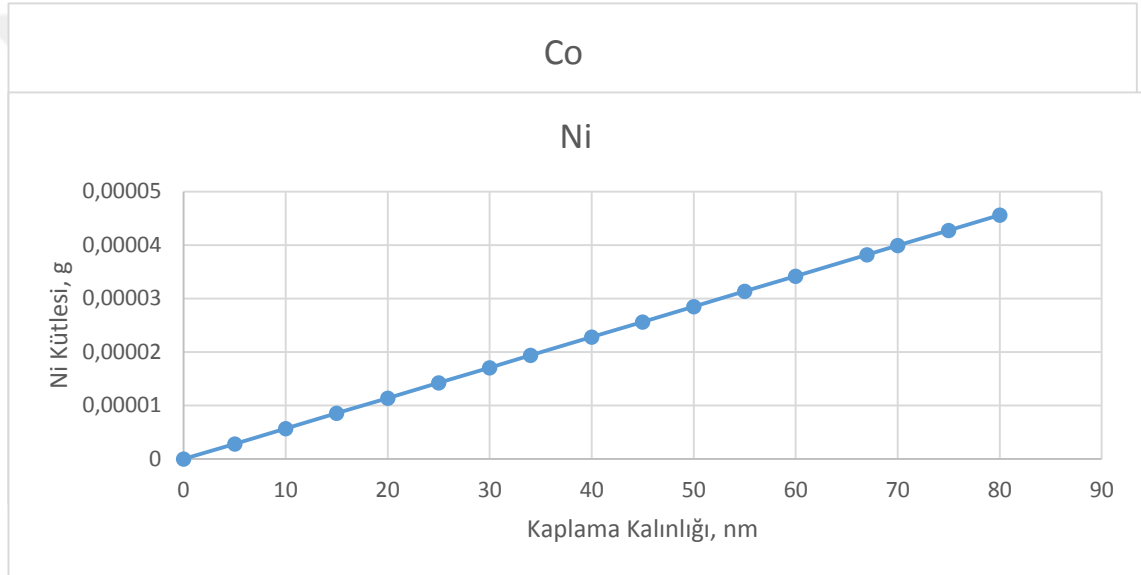
CNT İçindeki Ni Kütlesi = CNT Kütlesi $\times$ (CNT içerisindeki kütlece % Ni / 100)

$$= m \times (25,98 \times 10^{-4}/m / 100)$$

$$= \mathbf{0,00002598 \text{ g}} \quad (4.4)$$

Bu iki değer yani deneysel ve teorik veriler karşılaştırıldığında eşitlik (4.1) ve (4.3)'deki sonuçların ve eşitlik (4.2) ve (4.4)'deki sonuçların birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu da taban malzemeye yapılan kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini ve tamamının çözülerek analizlenebildiğini göstermektedir.

Teorik veriler kullanılarak şekil 4.7-4.8'de gösterilen grafikler elde edilmiştir. Bu grafikler farklı kalınlıklarda kaplanan taban malzemelerin hangi Co ve Ni miktarına karşılık geldiğini göstermekte bu durum da deneysel veriler ile bu teorik değerin karşılaştırılmasına olanak sağlamaktadır.



şekil 4.7 Co hedef plaka için kaplama kalınlığı-kütle ilişkisi

şekil 4.8 Ni hedef plaka için kaplama kalınlığı-kütle ilişkisi

Ayrıca yukarıda örnek olarak A1 numunesi için deneysel verilerle hesaplanmış olan metal miktarları ile grafikten elde ettiğimiz teorik metal miktarlarını karşılaştırdığımızda bu iki değerin birbirine oldukça yakın olduğunu görmekteyiz. Aradaki ihmal edilebilecek seviyedeki farkın ise seyreltme miktarının çok yüksek olmasından kaynaklı cihazdan gelen okuma hatasından ya da kaplama sresindeki saniye mertebesindeki farklardan kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Analiz sonuçları izelge 4.3'de verilmektedir.

Çizelge 4.3 Asetilen ile üretilen karbon nanotüp analiz sonuçları

Numune	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	Beslemedeki C ₂ H ₂ Derişimi, %	KNT Son Uzunluğu, µm	KNT Yapısındaki Kütlece % Co	KNT Yapısındaki Kütlece % Ni
A1	775	4	130	99	97
A4	775	3	290	98	95
A6	775	2	270	96	96
A8	775	1	170	97	92
A10	750	4	220	91	89
A12	750	3	760	98	97
A14	750	2	230	96	75
A15	750	1	190	97	86
A17	725	4	100	91	87
A20	725	3	140	96	94
A21	725	2	320	95	65
A22	725	1	230	97	95
A24	700	4	150	89	87
A26	700	3	200	94	93
A27	700	2	140	95	92
A28	700	1	330	94	94
A29	675	3	150	94	95
A30	675	2	310	96	96
A31	675	1	280	95	94

% 1 Etilen ortamında yapılan deneylerde nanotüp büyümesi minimum düzeydedir. Bu nedenle nanotüpü taban malzeme üzerinden tabana kaplı olan metal tabakasına zarar vermeden almak zor olmuştur. Bu esnada madde kaybı olmasından dolayı çok küçük bir miktarla analiz gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle çizelge 4.4’de % 1 etilen deneylerine yer verilmemiştir.

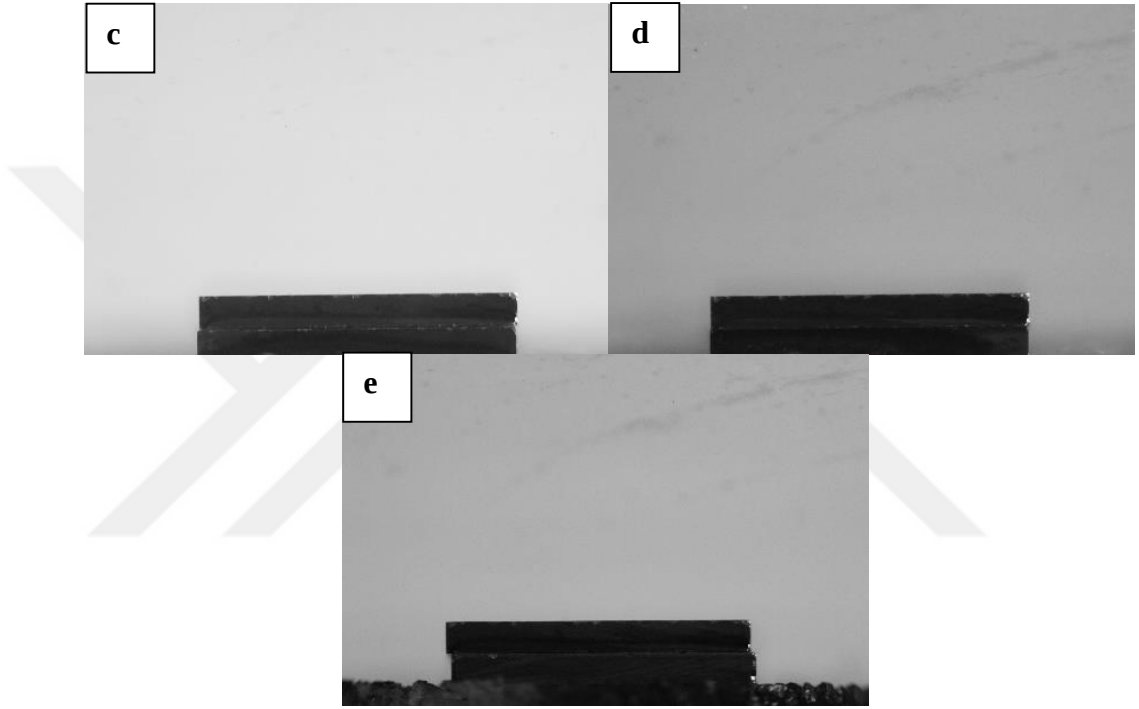
Çizelge 4.4 Etilen ile üretilen karbon nanotüp analiz sonuçları

Num une	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	Beslemedeki C ₂ H ₄ Derişimi, %	KNT Son Uzunluğu, µm	KNT Yapısındaki Kütlece % Co	KNT Yapısındaki Kütlece % Ni
C2	775	2	50	70	59
C3	775	3	180	96	94
C5	775	4	270	80	79
C8	750	3	150	91	90
C11	750	4	150	78	71
C13	725	2	150	94	80
C15	725	3	190	94	94
C16	725	4	100	66	69
C19	700	2	30	90	88
C20	700	3	190	64	76
C22	700	4	130	18	20
C24	675	2	70	88	87
C26	675	3	90	61	65
C28	675	4	40	93	92

Karbon nanotüp içindeki ağırlıkça % Co ve % Ni içeriği tüm bu koşullarda yaklaşık olarak aynı değerdendir. Nanotüp içindeki % Co ve % Ni miktarının aynı olması metalin büyük bir bölümünün nanotüp oluşumuna katıldığıının az bir miktarının ise taban malzemede kaldığının göstergesidir. Bu tablolardan görüldüğü üzere değişen sıcaklığın, karbon kaynağının ve karbon kaynağı derişiminin büyüme modelini değıştirmediği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle büyüme modelini etkileyen parametrelerin neler olabileceğı üzerine düşünölmüştür. Nanotüp üretiminde kaplanan katalizörün türü ve taban malzemenin yüzey yapısının büyüme modelini etkileyebileceğı düşünölmüş ve bunun üzerine yeni bir deney seti planlanmıştır.

Taban malzemeyi aşındırmak için bir literatür araştırması yapılmış ancak benzer bir örneğe rastlanmamıştır. Bunun üzerine taban malzemeyi HF ile muamele ederek aşındırma planlanmıştır. Önce 4 adet Si Wafer derişik HF’de (1 s - 6 s - 1 dk - 2 dk) farklı sürelerde tutulmuştur. HF ile aşındırılmış taban malzemeler nanotüp büyümesinin gerçekleştiğini bildiğimiz Ni katalizör ile kaplanmış ve optimum koşullardaki deney

parametrelerinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9’da farklı sürelerde HF muamelesi sonrasında reaksiyon öncesi ve sonrası fotoğraflarından anlaşılacağı üzere iki taban malzeme arasındaki mesafenin değişmediği ve derişik HF ile aşındırma sonucunda nanotüp büyümesi gözlenmediği tespit edilmiştir. Büyümenin olmamasının yanı sıra taban malzeme üzerinde herhangi bir kararmada olmamıştır.



Şekil 4.9 HF ile aşındırılmış taban malzemenin reaksiyon sonucu görünümü

a. Reaksiyon öncesi, b. 1s derişik HF, c. 6 s derişik HF, d. 1dk derişik HF, e. 2 dk derişik HF

Derişik HF ile muamelede başarısız olunduğu için bir sonraki denemelerde seyreltik HF kullanılmasına karar verilmiştir. % 1, % 5 ve % 8’lik olmak üzere 3 farklı çözelti hazırlanmış ve taban malzemeler 30 s, 2 dk ve 5 dk olmak üzere 3 farklı süreyle HF ile muamele edilmiştir. Aşındırılan taban malzemeler ile optimum koşullardaki deney parametreleri ile reaksiyon gerçekleşmiştir.



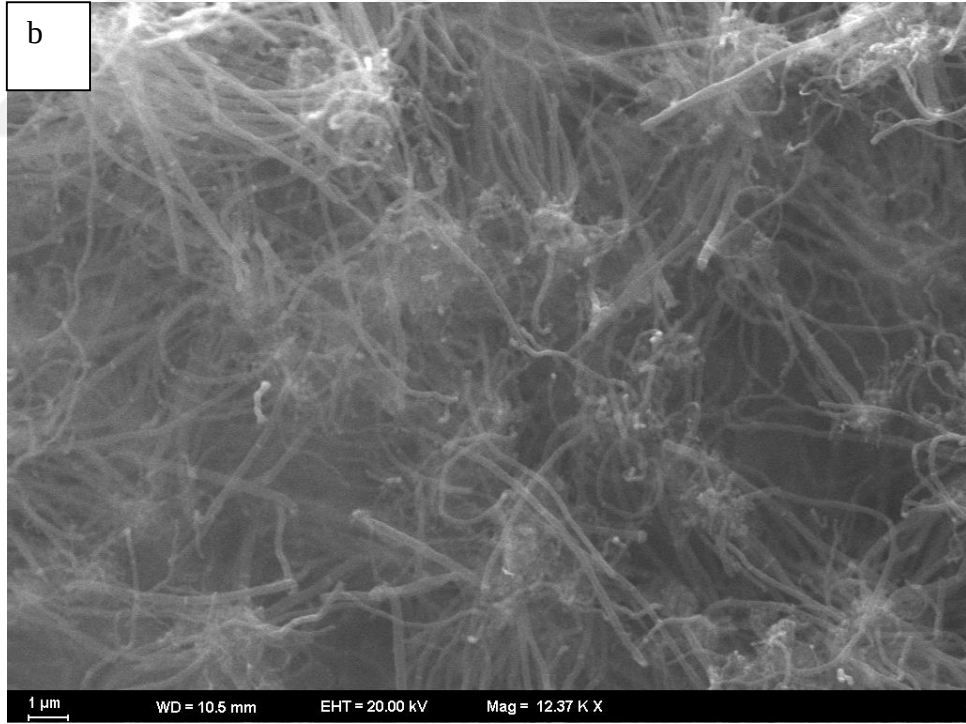
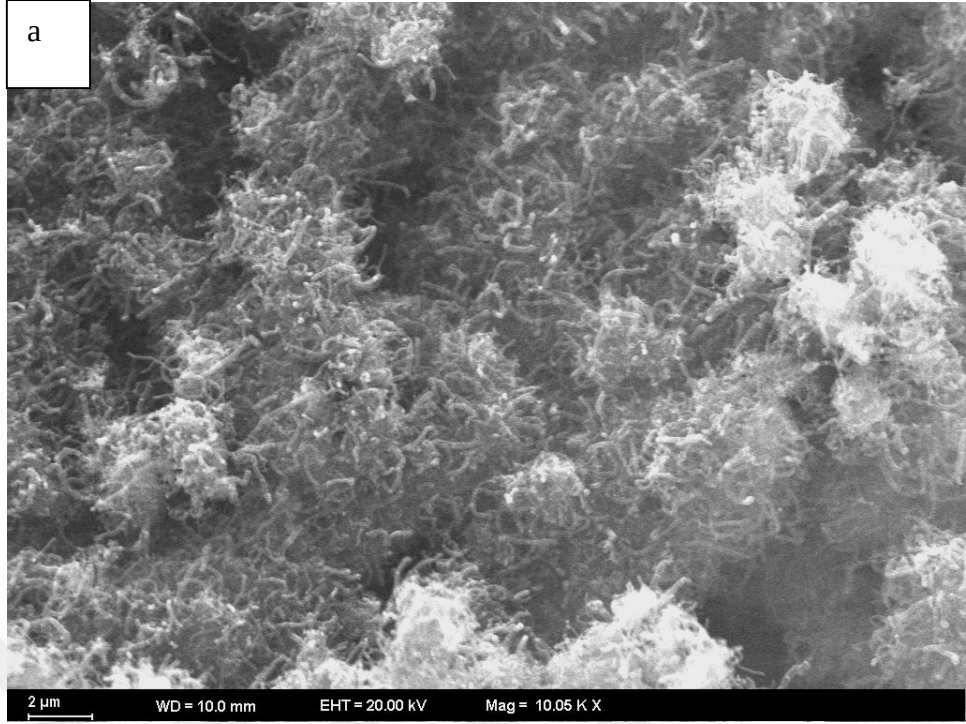
Şekil 4.10 HF Muamelesi görmüş taban malzemelerin reaksiyon sonucu görünümü

Reaksiyon sonucu taban malzemelerin görünümü şekil 4.10’da verildiği gibidir. % 1 HF - 30 s koşulunda kararma dahi gözlenmez iken % 1 HF – 2 dk koşulunda çerçeve şeklinde bir kararma gözlenmiştir. % 1 HF-5dk koşulunda ise taban malzeme yüzeyinde kararma meydana gelmiş ancak yakından incelendiğinde yüzeye tutunmadığı tespit edilmiştir. % 5 HF – 30 s koşulunda taban malzemenin küçük bir bölgesinde kararma meydana gelmiştir. % 5 HF-2 dk koşulunda taban malzeme yüzeyine homojen bir şekilde yayılmış ve yüzeye tutunmuş bir yapı görülmektedir. %5 HF - 5 dk koşulunda ise nanotüp

büyümesi gerçekleşmiştir ancak yüzeye tutunmamış saklama amaçlı koyulduğu kabın çeperlerine yapışmıştır. 8 HF – 30 s koşulunda taban malzemenin orta bölgesinde homojen olmayan bir kararma mevcuttur. %8 HF - 2 dk koşulunda ise taban malzemenin orta kısmında incelmış kenar kısımlarında daha yoğun ve yüzeye tutunmayan bir büyüme gözlenmektedir. % 8 HF - 5 dk koşulunda ise homojen olmayan bölgesel kararmalar görülmektedir.

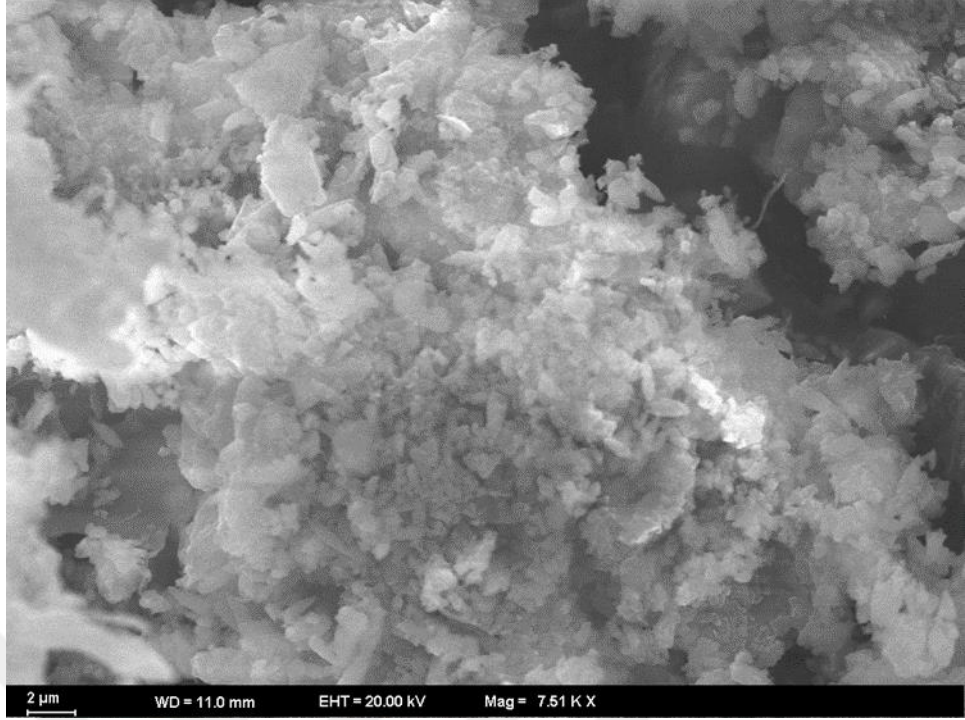
Şekil 4.10’da verilen dokuz görselden anlaşılabacağı üzere büyüme sadece % 1 HF – 5 dk, % 5 HF – 2 dk ve % 8 HF - 2 dk koşulunda gözlenmiştir. Bu örnekler yakından incelendiğinde % 1 HF - 5 dk ve % 8 HF - 2 dk koşulundaki nanotüp büyümelerinde nanotüpün taban malzemeye tutunmadığı gözlemlenmiştir. Bu durumdan emin olmak için bu örneklerden ayrıca SEM görüntüsü alınmıştır.

Şekil 4.11-4.12’de büyümenin gerçekleştiği numuneler için çekilen SEM görüntüleri mevcuttur.



Şekil 4.11 Nanotüp büyümesi gözlenen numunelerin SEM görüntüleri

(a) % 1 HF – 5 dk (b) % 5 HF - 2 dk



Şekil 4.12 % 8 HF - 2 dk koşulunda nanotüp büyümesi gözlenen numunenin SEM görüntüsü

Bu üç örnek için SEM görüntüleri karşılaştırıldığında yüzeye tutunmuş, en düzgün ve homojen büyüme şekil 4.11.b’de SEM sonucu gösterilen % 5 HF-2 dk koşulunda görülmüştür.

Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak bundan sonraki deney setlerinde taban malzemeler % 5’lik HF çözeltisi içinde 2 dk boyunca bekletilerek aşındırılmak suretiyle kullanılmıştır. % 5’lik HF çözeltisi plastik 50 ml’lik etekli falkon tüplere hazırlanmıştır. Taban malzemeler ise şekil 4.13’de görüldüğü gibi çeker ocakta bir pens yardımıyla teker teker çözelti içerisine daldırılarak 2 dk boyunca bekletilmiştir.



Şekil 4.13 Taban malzemelerin HF ile aşındırılması

Asetilen ve etilen kullanılarak yapılan deneylerde reaksiyondan önce katalizör kaplanan taban malzemenin üzerine işlem görmemiş temiz bir adet taban malzeme yerleştirilerek büyümenin düzgün bir şekilde olması ve KNT uzunluklarının doğru şekilde ölçülmesi amaçlanmıştır. Taban malzemeye uygulanan farklı işlemler sonucunda karbon nanotüpün yüzeye tutunmasını incelemek amacıyla bundan sonraki deney setlerinde kaplanan taban malzeme üzerine başka bir taban malzeme yerleştirilmeksizin deneylere devam edilme kararı alınmıştır.

Yüzeyi aşındırmanın nanotüp büyüme modeline olan etkisini incelemek amacıyla yeni bir deney seti planlanmıştır. Bir önceki deney setinden çıkarılan sonuca göre sıcaklık, karbon kaynağı ve karbon kaynağı derişiminin nanotüp büyüme modeline etkisi olmadığı için reaksiyon sıcaklığı 750 °C, karbon kaynağı asetilen ve asetilen derişimi % 1 olarak belirlenmiştir. Yeni deney setinde reaksiyon sıcaklığı, karbon kaynağı derişimi ve karbon kaynağı sabit tutulmuştur. Çizelge 4.5’de verilen deney setine göre taban malzemeler %

5'lik HF çözeltisinde 2 dk boyunca bekletilerek Fe-Ni-Co ve Cu ve bunların kendi içinde kombinasyonları olmak üzere dört farklı katalizör ile toplam kaplama süresi 6 dk olacak şekilde kaplanmıştır. Burada diğer deney setlerinden farklı olarak kaplama işleminden sonra taban malzemeler 700 °C'lik fırında 4 saat boyunca bekletilmiştir. Daha önceki deneylerde KNT oluşumu taban malzeme yüzeyinin dış kısmında yoğunlaşırken orta kısmında büyüme daha az görülmektedir. Bu durumun taban malzemeye kaplanan katalizörün reaksiyon sırasında akmasından kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle reaksiyondan önce katalizör kaplanan malzeme fırınlanarak katalizörün sabitlenmesi ve gözenekli bir yapı oluşturulması amaçlanmıştır.

Çizelge 4.5 Si taban malzeme deney seti

Si Wafer Üzerine		
Tekli Kaplama	Ni	-
	Co	-
	Fe	-
	Cu	-
İkili Kaplama	Ni	Co
	Ni	Fe
	Ni	Cu
	Co	Ni
	Co	Fe
	Co	Cu
	Fe	Ni
	Fe	Co
	Fe	Cu
	Cu	Ni
	Cu	Co
	Cu	Fe

Taban malzemeler paralelli olarak çalışılmıştır. Burada paralelli çalışılmasındaki asıl amaç tamamen aynı koşullarda büyümüş iki farklı KNT elde etmektir. Böylelikle bir numune ile sıvı faz oksidasyon yöntemi kullanılarak metal miktarını belirlerken diğer

numune ile SEM’de analiz yaparak numune yapısını gözlemlemek amaçlanmıştır. İki adet taban malzeme yan yana olacak şekilde reaktöre yerleştirildikten sonra inert bir atmosfer elde etmek için sistemden 5 dk boyunca He geçirilmiştir. İndirgeme yapma amacıyla sisteme He ile birlikte H₂ gazı gönderilmiş ve sıcaklık 700 °C’ye ayarlanmıştır. 1 dakikalık indirgeme işleminin arkasından C kaynağı olarak asetilen gazı açılmış ve sıcaklık 750 °C’ye ayarlanmıştır. Reaksiyon süresi 15 dakikadır. Reaksiyon süresince nanotüp büyümesini gözlemlemek amacıyla her 30 s’de bir makro fotoğraf çekimi gerçekleştirilmiştir.

Tüm koşullar için deneyler gerçekleştirildikten sonra reaksiyona girmiş toplamda 32 adet numuneden 16 tanesi SEM analizine gönderilmiş, diğer 16 tanesi ise sıvı faz oksidasyonu metodu ile çözülmek üzere ayrılmıştır. Böylelikle metal miktarı belirlenen örneğin SEM görüntüsünün de alınmasına olanak sağlanmıştır.

Sıvı faz oksidasyonu metodu ile metal analizi yapmak için numuneler ilk olarak taban malzemeden ayrılarak 10⁻⁴ g hassasiyetteki terazide tartılmıştır.

Tartılan karbon nanotüpler ve taban malzemeler hangi nanotüpün hangi taban malzemeden ayrıldığını belli edecek şekilde numaralandırılmış cam tüplere aktarılmıştır. Cam tüplükler çeker ocağa alınarak sırasıyla 1 ml HClO₄, 2 ml HCl ve 2 ml HNO₃ eklenerek tüplüklere yerleştirilmiştir. Numunelere asit eklendikten sonra 80 °C’deki su banyosunda 2 saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra su banyosundan alınan numuneler ultra saf su ile 10 ml’ye tamamlanarak katısının dibe çökmesi için 1 gün boyunca bekletilmiştir. Bir günün sonunda filtre kâğıdı yardımıyla süzülen numuneler dinlendirilip ertesi gün analize hazır hale gelmiştir. ICP-MS cihazında metal analizi yapılan numunelerin sonuçları çizelge 4.6’da verilmiştir.

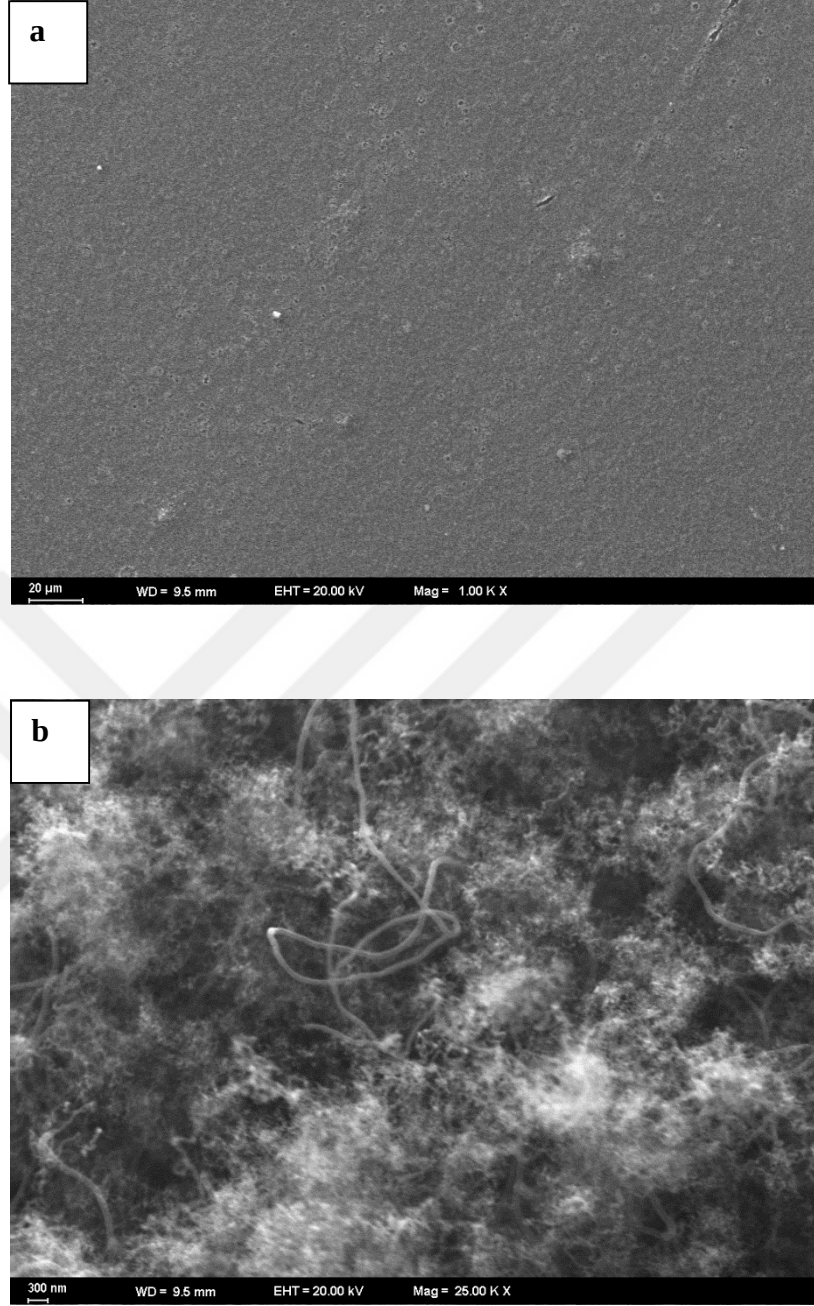
Çizelge 4.6 Si taban malzeme deneyleri analiz sonuçları

Numune	Katalizör		KNT'deki % Metal Miktarı	
	I	II	I	II
A-1	Cu	-	-	
A-2	Cu	Ni	73,84	77,69
A-3	Cu	Co	63,97	40,08
A-4	Cu	Fe	71,27	46,17
A-5	Co	-	85,37	
A-6	Co	Fe	92,40	54,94
A-7	Co	Cu	65,60	68,87
A-8	Co	Ni	49,30	83,48
A-9	Ni	-	85,55	
A-10	Ni	Fe	57,47	52,27
A-11	Ni	Co	67,10	59,16
A-12	Ni	Cu	64,43	84,11
A-13	Fe	-	52,05	
A-14	Fe	Ni	47,17	16,48
A-15	Fe	Cu	49,48	57,74
A-16	Fe	Co	56,59	18,50

Numunelere ait SEM görüntüleri şekil 4.14 -4.21’de verilmiştir.

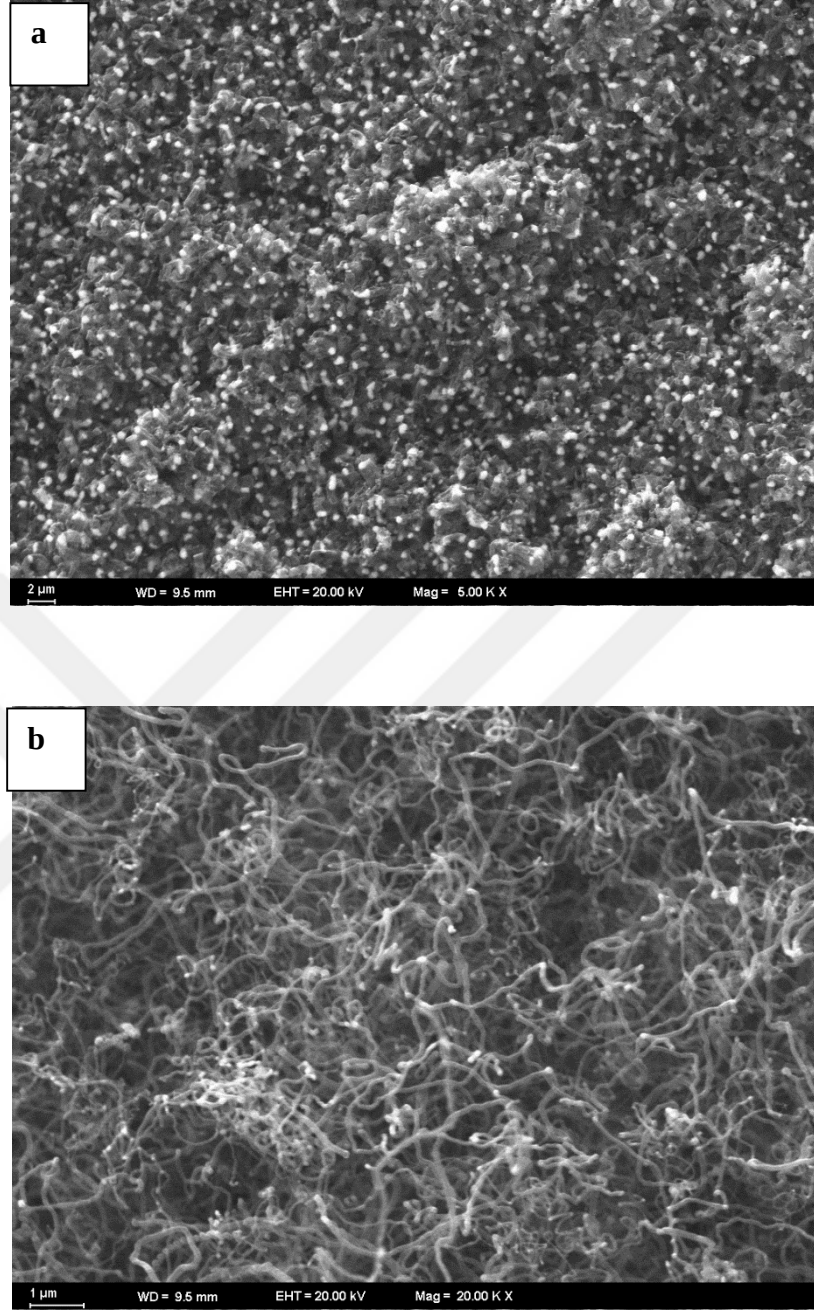
Diğer bütün koşullarda nanotüp büyümesi mevcuttur. Tüm bu numunelerin SEM görüntüsü çekilmiştir.

Bu görüntülerde nanotüplerin içerisinde beyaz kümecikler halinde metal katalizör kalıntıları görülmektedir.



Şekil 4.14 Si taban malzeme deneyleri A1 ve A2 örneklerine ait SEM görüntüleri
a. A1örneği, b. A2 örneği

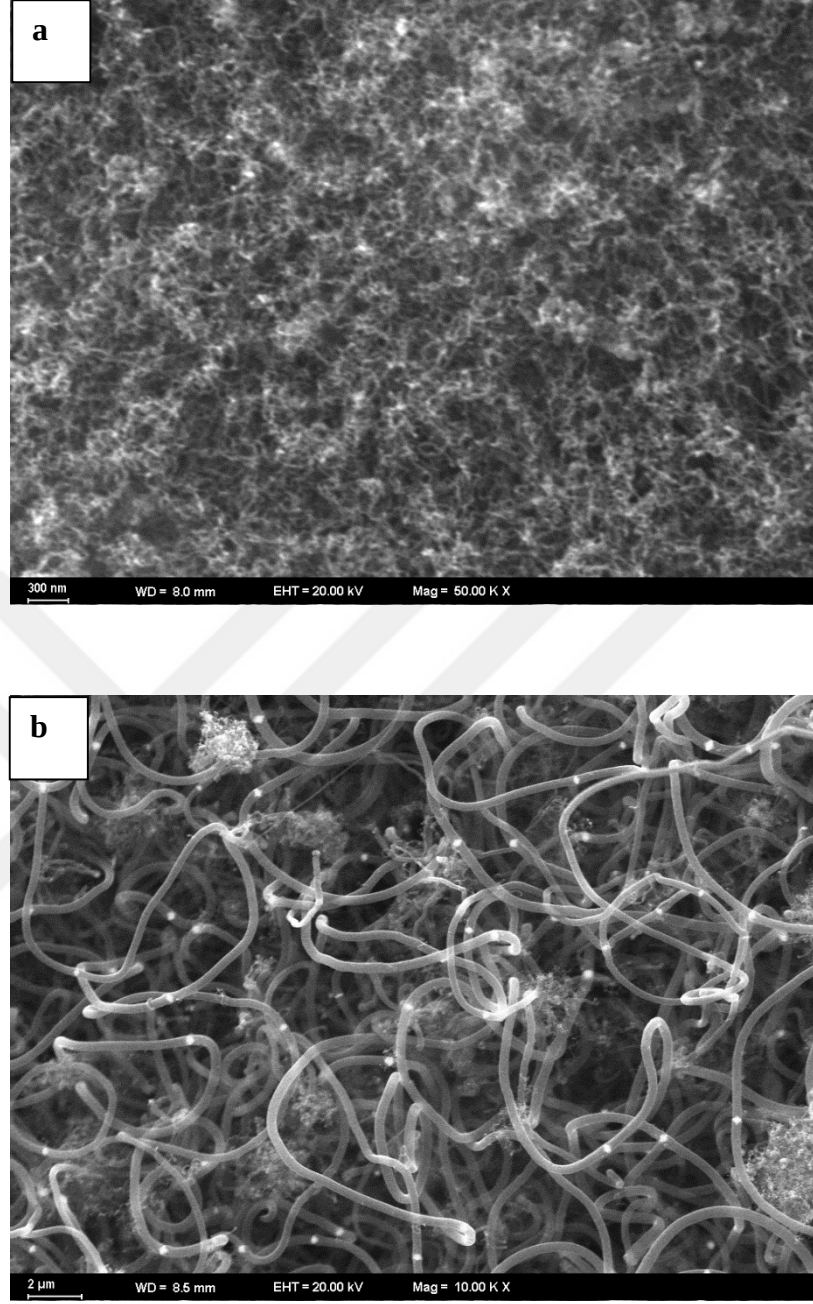
Sadece Cu kaplanan A1 örneğinde büyüme gözlenmezken bakırın ikili kaplamalarında (A2, A3 ve A4) nanotüp büyümesi gerçekleşmiştir.



Şekil 4.15 Si taban malzeme deneyleri A3 ve A4 örneklerine ait SEM görüntüleri

a. A3 örneği, b. A4 örneği

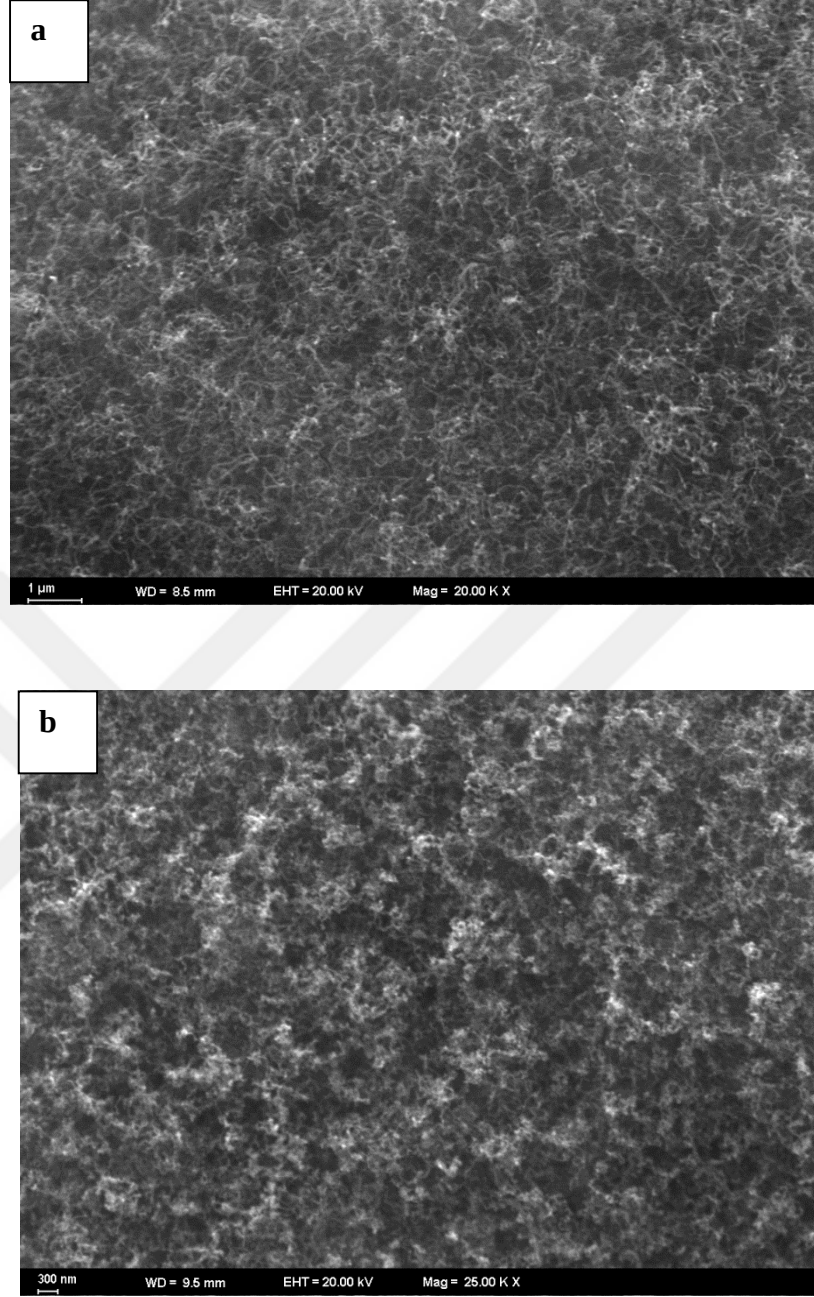
Cu karbon nanotüp oluşumuna katılmazken, ikili kaplamalarda diğer katalizör KNT yapısına katırken yüzeyden Cu yapısıyla birlikte koptuğu düşünülmektedir.



Şekil 4.16 Si taban malzeme deneyleri A5 ve A6 örneklerine ait SEM görüntüleri

a. A5 örneği, b. A6 örneği

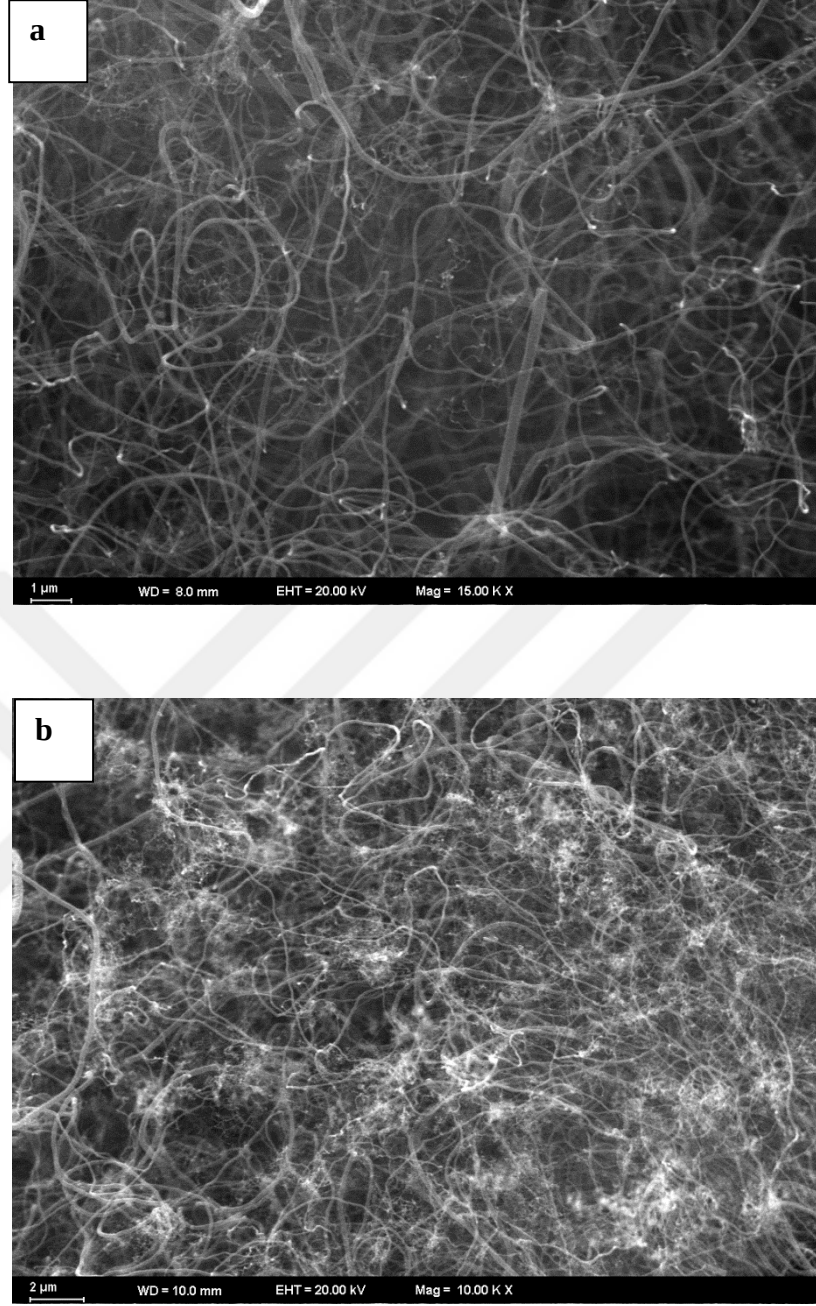
Asetilen ve etilen deneylerinde olduğu gibi Si taban malzeme deneylerinde de Co katalizörlüğünde KNT sentezi gerçekleşmiştir. A5 ve A6 örneklerinde sentezlenen karbon nanotüplerin uç kısımların metal katalizör tanecikleri mevcuttur.



Şekil 4.17 Si taban malzeme deneyleri A7 ve A8 örneklerine ait SEM görüntüleri

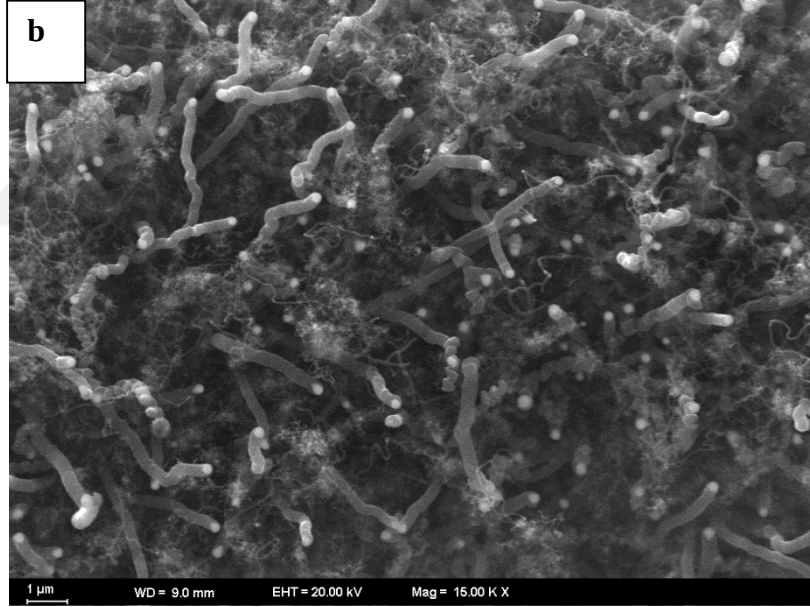
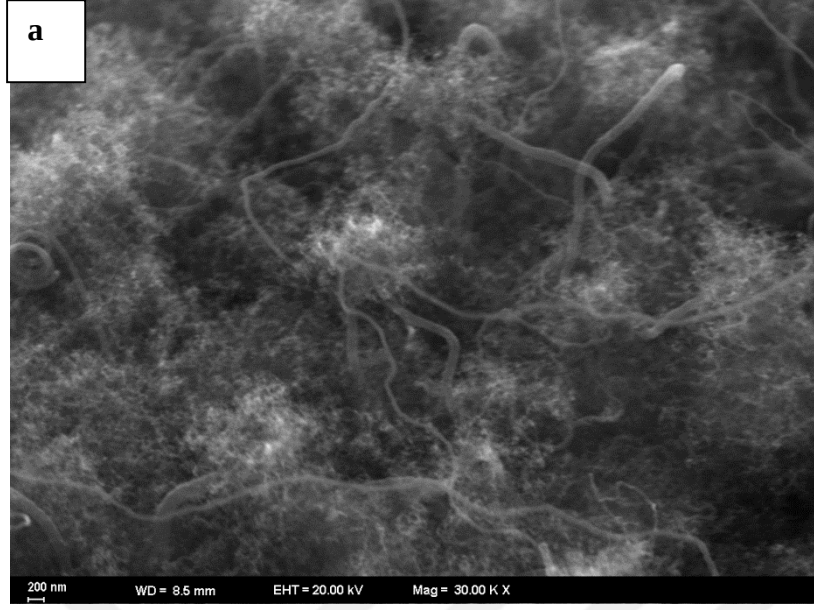
a. A7 örneği, b. A8 örneği

A7 ve A8 örneklerinde uç kısımlarda metal katalizör kalıntıları bulunan karbon nanotüpler sentezlendiği görülmektedir.



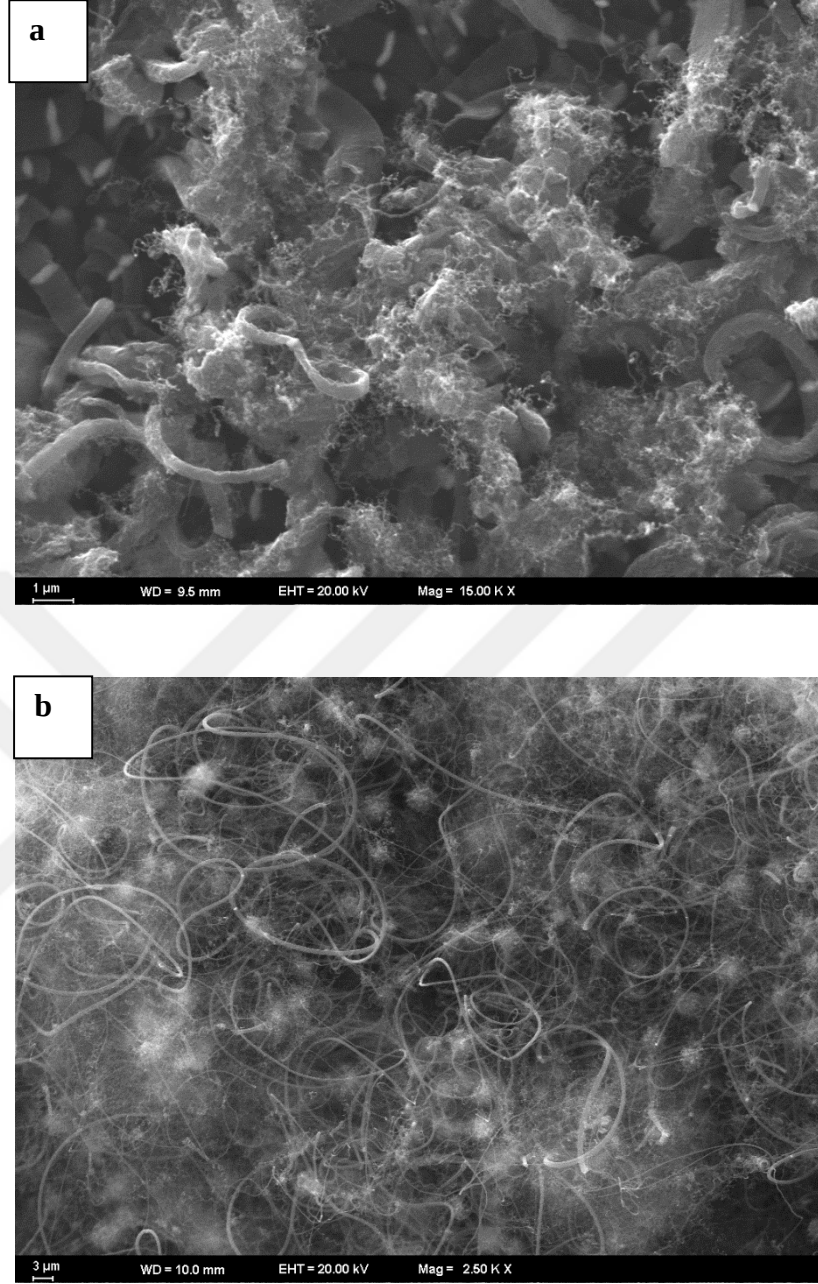
Şekil 4.18 Si taban malzeme deneyleri A9 ve A10 örneklerine ait SEM görüntüleri
a. A9 örneği, b. A10 örneği

Asetilen ve etilen deneylerinde olduğu gibi Si taban malzeme deneylerinde de Ni katalizörlüğünde gerçekleştirilen deneylerde katalizör kalıntıları çoğunlukla nanotüpün uç kısmında yer almıştır.



Şekil 4.19 Si taban malzeme deneyleri A11 ve A12 örneklerine ait SEM görüntüleri

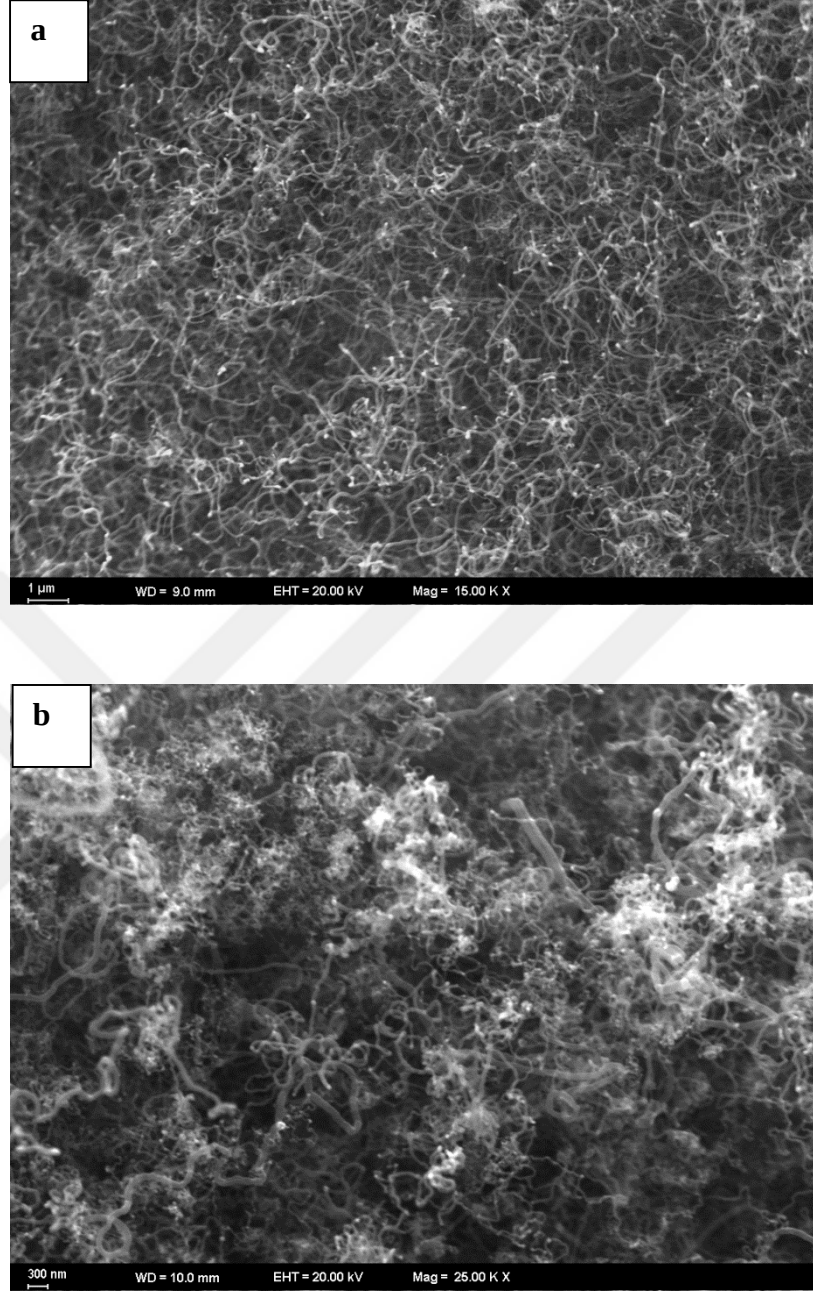
a. A11 örneği, b. A12 örneği



Şekil 4.20 Si taban malzeme deneyleri A13 ve A14 örneklerine ait SEM görüntüleri

a. A13 örneği, b. A14 örneği

Fe katalizörlüğünde gerçekleştirilen deneylerde Fe'in karbon nanotüpün uç kısmında ve taban kısmında bulunma oranları birbirine oldukça yakın ve % 50 civarındadır.

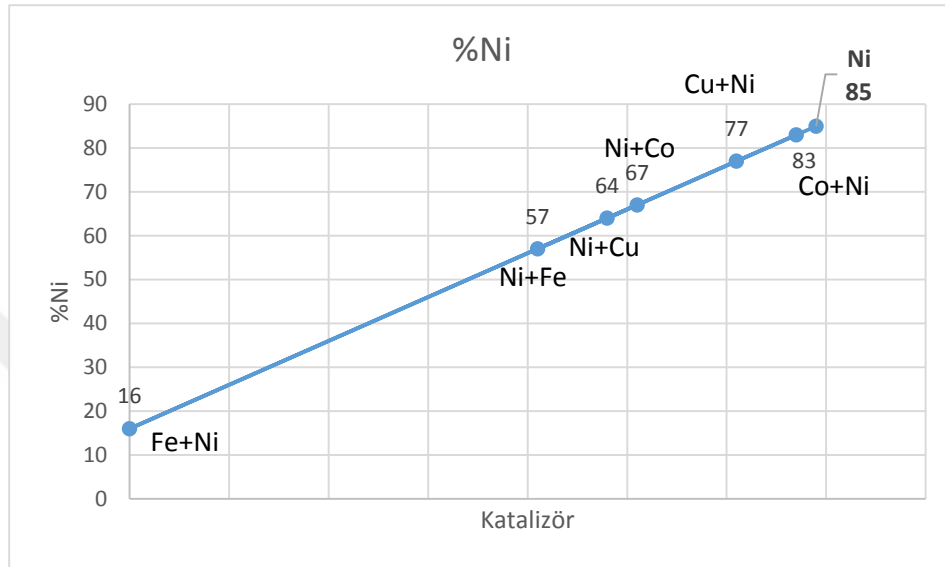


Şekil 4.21 Si taban malzeme deneyleri A15 ve A16 örneklerine ait SEM görüntüleri

a. A15 örneği, b. A16 örneği

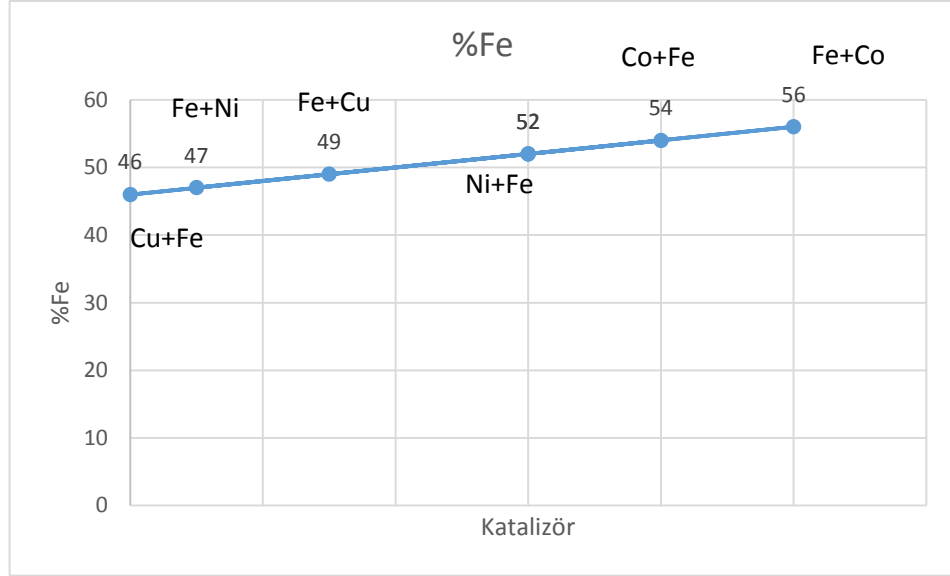
Taban malzeme yüzeyine Fe'in tek başına ve ikili kaplama olacak şekilde kaplanması ile sentezlenen karbon nanotüplerin hem uç büyüme hem de taban büyüme modeline uyduğu düşünülmektedir.

ICP-MS cihazından alınan sonuçlar ICP-OES cihazı ile karşılaştırıldıktan sonra asetilen ve etilen deney setlerindeki hesaplama yöntemi ile hesaplanmış ve sonuçlar % olarak elde edilmiştir. Her bir elementin karbon nanotüp üretimine kütlece % olarak katılımı incelenmiştir.



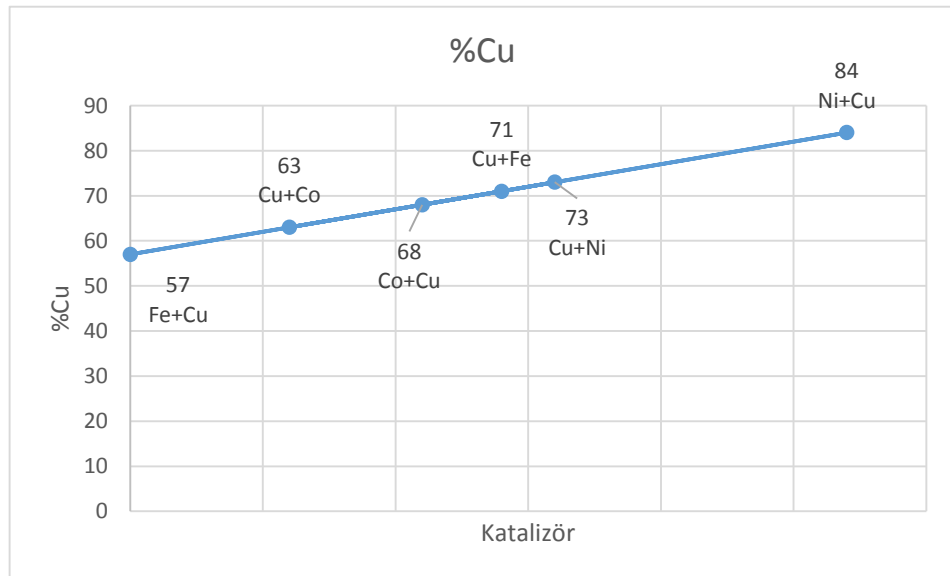
Şekil 4.22 Si taban malzeme deneylerinde Ni'in KNT içerisinde kütlece yüzdesi

Şekil 4.22'deki grafik incelendiğinde asetilen ve etilen deneylerinde olduğu gibi Si taban malzeme deneylerinde de (sadece Ni'in kaplandığı durumda) Ni'in kütlece yüzde olarak KNT'e katılım oranının yüksek olduğu görülmektedir. Si taban malzeme deneylerinde Ni'e ek olarak ikinci bir metal, özellikle Fe ve Cu ile birlikte kaplandığında Ni'in KNT'e geçme oranının düştüğü gözlenmektedir.



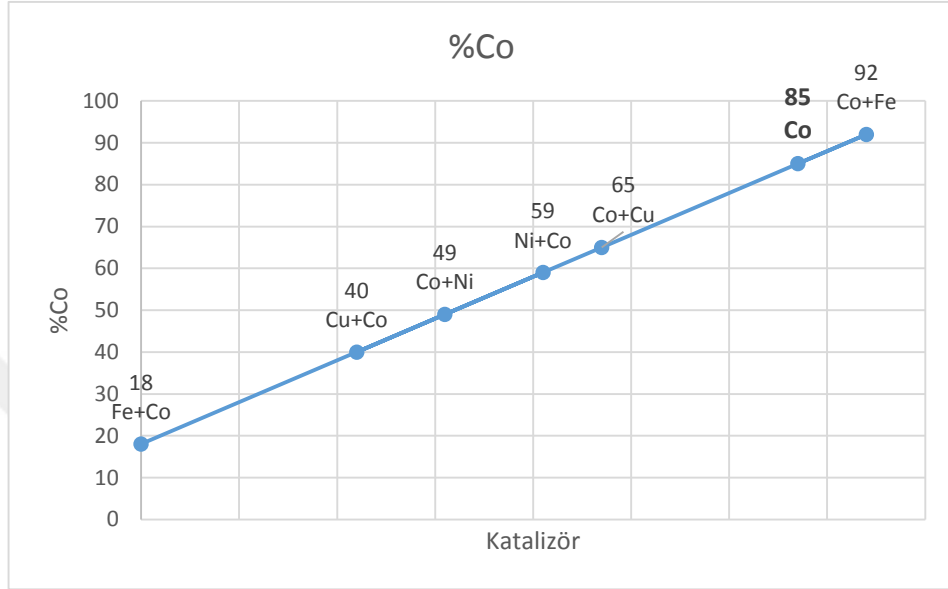
Şekil 4.23 Si taban malzeme deneylerinde Fe'in KNT içerisinde kütlece yüzdesi

Şekil 4.23'de görüldüğü gibi Si taban malzeme deneylerinde Fe'in KNT'e geçme oranının ufak oynamalar dâhilinde belli bir aralıkta kaldığı görülmektedir. Bu durum Fe'in yüzeyden kopma eğilimin düşük olduğunu göstermektedir. KNT'e geçme oranı yüksek olan bir metal Fe kaplamanın üstüne kaplandığında (Fe+Ni ve Fe+Co) Fe'in kütlece yüzde KNT'e katılma oranını artırdığı görülmektedir.



Şekil 4.24 Si taban malzeme deneylerinde Cu'ın KNT içerisinde kütlece yüzdesi

Taban malzeme üzerine Cu tek başına kaplandığında büyüme gözlenmemiştir. Şekil 4.24’de görüldüğü gibi Cu ile birlikte yüzeye ikinci bir metal katalizör kaplandığında KNT yapısında Cu’nın da varlığına rastlanmıştır. Cu’nın KNT oluşumuna maksimum düzeyde katıldığı koşul Ni+Cu ikili kaplamasının yapıldığı durum olduğu görülmektedir.



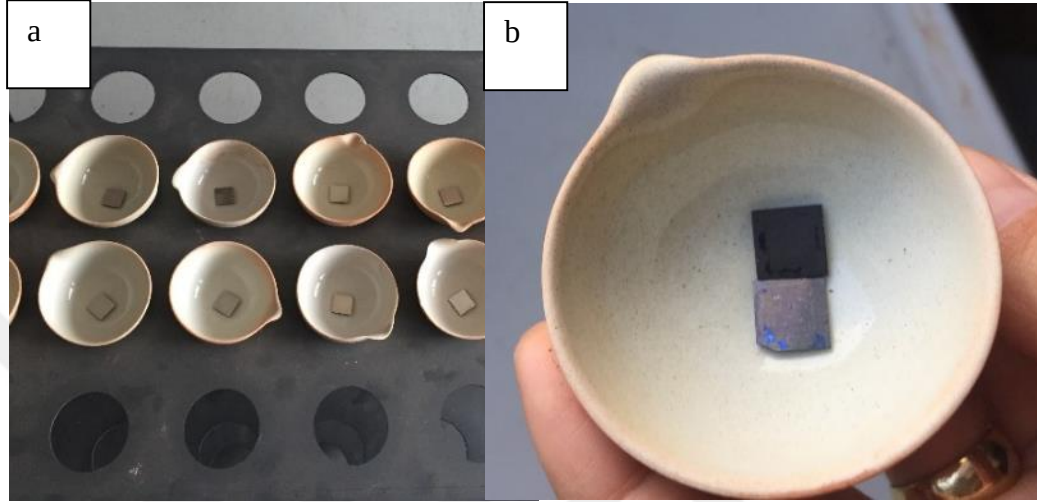
Şekil 4.25 Si taban malzeme deneylerinde Co’nun KNT içerisinde kütlece yüzdesi

Asetilen ve etilen deneylerinde Co’nun KNT’ye geçme oranı yüksektir. Şekil 4.25’de verilen grafikten yola çıkılarak Si taban malzeme deneylerinde bu oranın ikinci katalizör ile kaplanma durumuna göre değiştiği görülmektedir.

Si taban malzemeli deney setinden elde edilen sonuçlara bakıldığında asetilen ve etilen deney setlerinden farklı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bu da taban malzeme yüzeyine bir etki uygulandığında karbon nanotüp büyüme modelini etkilediğini göstermektedir.

Bunun üzerine taban malzeme yüzeyini değiştirilerek yapılacak yeni bir deney seti planlanmıştır. Yeni deney setinde Si wafer yerine alümina kullanılmasının nanotüp büyüme modeline bir etkisinin olup olmadığı incelenmek istenmiştir. Alümina taban malzeme bulunmadığı için alternatif bir yöntem düşünülmüştür. Magnetron cihazında mevcut Si wafer taban malzemeler Al ile kaplanmıştır.

Al kaplı yüzeyin 850 °C’de 3 saat fırınlanması ile Al_2O_3 kaplı bir yüzey elde etmek mümkün olmuştur (Coker, 2013). Taban malzemenin Al kaplama yapıldıktan sonra fırınlamadan önceki ve sonraki hali şekil 4.26’da verilmektedir. Burada görüldüğü Al kaplama sonrası elde edilen parlak yüzey fırınlama sonrasında mat bir hale gelmiştir.



Şekil 4.26 Al kaplanmış taban malzemenin görünümü

a. fırınlanmadan önce, b. fırınlandıktan sonra

Oldukça kalın bir Al_2O_3 kaplı yüzey elde etmek için taban malzeme yüzeyi magnetron kaplama cihazı ile 10 dakika boyunca Al ile kaplanmıştır. Daha sonra 850 °C’de 3 saat fırınlanarak elde edilen yeni taban malzemeler ile yeni bir deney seti planlanmıştır. Taban malzemelerde $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ dönüşümünü sağladıktan sonra Fe-Ni-Co ve Cu ve bunların kendi içinde kombinasyonları olmak üzere dört farklı katalizör ile toplam kaplama süresi 6 dk olacak şekilde kaplandıktan sonra 700 °C’lik fırında 4 saat boyunca bekletilmiştir. Alümina taban malzeme deney seti çizelge 4.7’de verilmiştir. Alümina taban malzeme deneylerinde kullanılan parametreler Si wafer taban malzeme deney setiyle tamamen aynı tutulmuş böylelikle metal kaplanan taban malzeme yüzeyinin değişmesinin nanotüp büyüme modelini nasıl etkilediği incelenmek istenmiştir.

Çizelge 4.7 Al kaplı taban malzeme deney seti

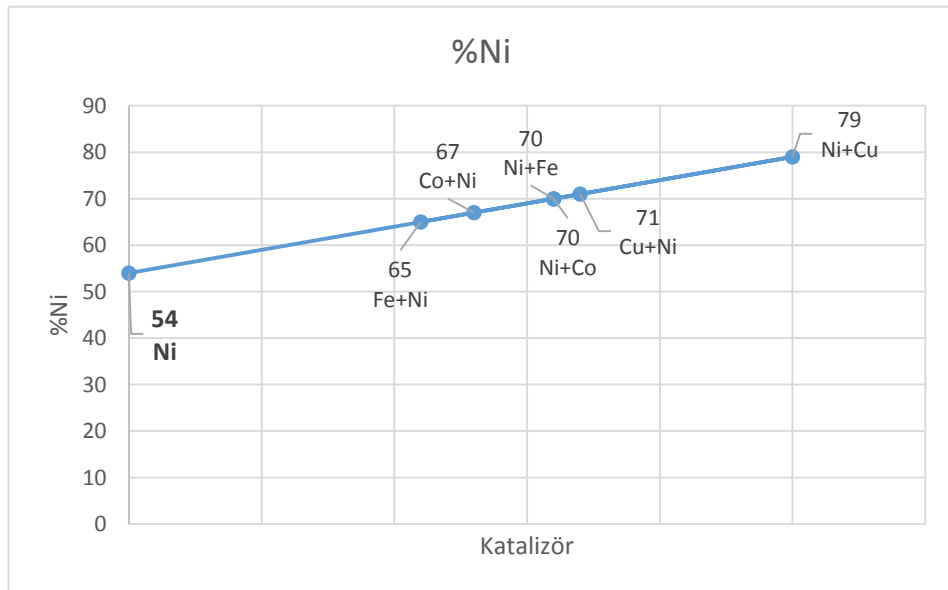
Si Wafer Üzerine Al Kaplı Taban Malzeme		
Tekli Kaplama	Ni	-
	Co	-
	Fe	-
	Cu	-
İkili Kaplama	Ni	Co
	Ni	Fe
	Ni	Cu
	Co	Ni
	Co	Fe
	Co	Cu
	Fe	Ni
	Fe	Co
	Fe	Cu
	Cu	Ni
	Cu	Co
	Cu	Fe

Deneyler paralelli olarak çalışılmıştır. Bir numuneyle metal analizi yapılırken aynı koşullarda üretilen bir diğer numunenin SEM görüntüsü alınarak yapısının incelenmesi amaçlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda üretilen nanotüpler sıvı faz oksidasyon yöntemi ile çözülmüş, nanotüp içerisindeki metal çözeltiye aktarılmıştır. Aynı zamanda paralel olarak taban malzemelerde sıvı faz oksidasyon yöntemi ile çözülmüş ve yüzeyde kalan metal çözeltiye aktarılmıştır. Metal içeren bu çözeltiler ICP-MS cihazında daha önce detaylı bir şekilde anlatıldığı gibi analizlenmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Al kaplı taban malzeme deney seti analiz sonuçları

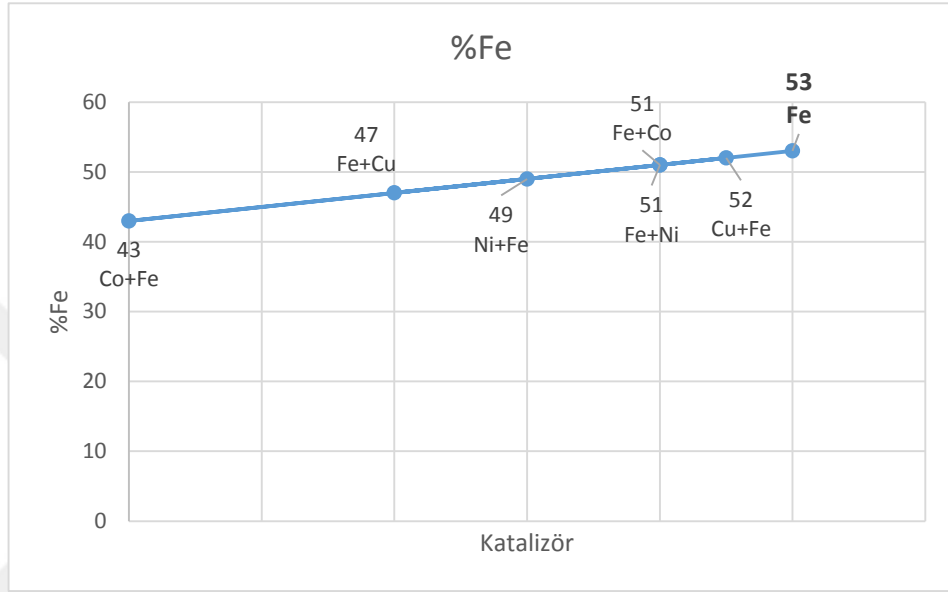
Numune	Katalizör		KNT'deki % Metal Miktarı	
	I	II	I	II
B-1	Ni	-	54,43	-
B-2	Ni	Fe	70,33	49,41
B-3	Ni	Cu	79,46	93,00
B-4	Ni	Co	70,13	76,05
B-5	Fe	-	53,83	-
B-6	Fe	Co	51,76	71,50
B-7	Fe	Ni	51,17	65,61
B-8	Fe	Cu	47,67	24,74
B-9	Co	-	83,13	-
B-10	Co	Fe	35,94	43,70
B-11	Co	Cu	58,48	63,91
B-12	Co	Ni	70,80	67,60
B-13	Cu	-	-	-
B-14	Cu	Co	74,09	66,25
B-15	Cu	Fe	66,92	52,98
B-16	Cu	Ni	86,26	71,86

ICP-MS cihazından alınan sonuçlar ICP-OES cihazı ile karşılaştırıldıktan sonra önceki deney setlerinde olduğu gibi aynı şekilde hesaplamalar yapılmış ve sonuçlar % olarak elde edilmiştir.



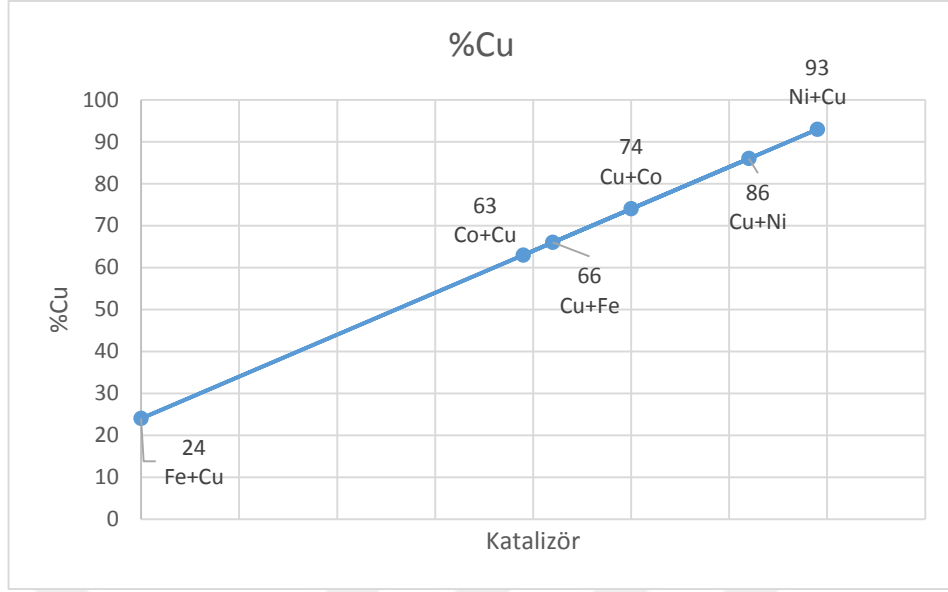
Şekil 4.27 Al kaplı taban malzeme deneylerinde Ni'in KNT içerisinde kütlece yüzdesi

Asetilen, etilen ve Si taban malzeme deneylerinde Ni'in karbon nanotüpe geçme oranı yüksek iken şekil 4.27'deki grafik yardımıyla alümina deneylerinde bu oranın düştüğü görülmektedir. Taban malzemeye kaplandığında sentezlenen nanotüplerin uç büyüme eğiliminde olduğunu düşündüğümüz Ni'in alümina deneylerinde yüzeye daha fazla tutunmasıyla açıklanabilir.



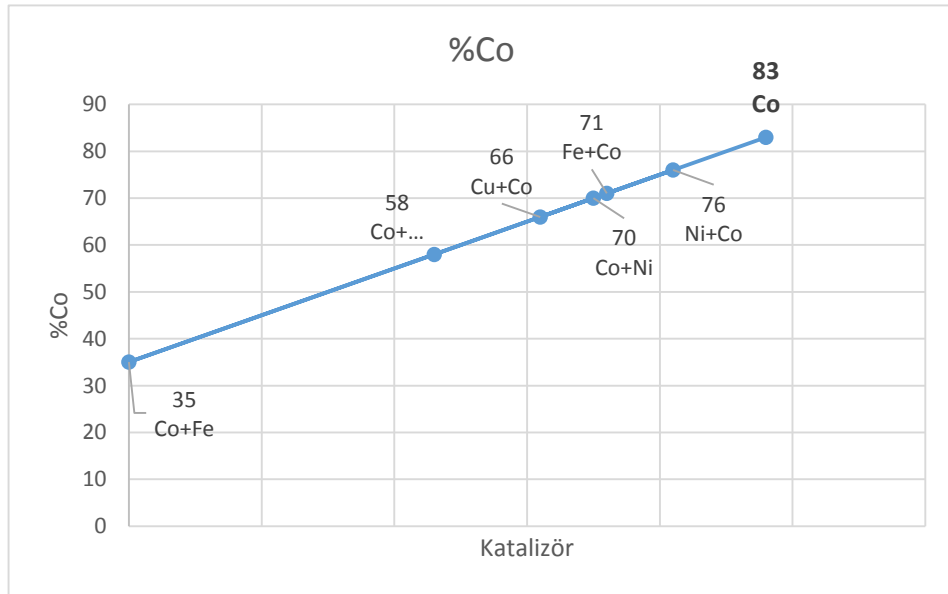
Şekil 4.28 Al kaplı taban malzeme deneylerinde Fe'in KNT içerisinde kütlece yüzdesi

Alümina deneylerinde Fe'in KNT oluşumuna katkısı şekil 4.28'deki grafikte görüldüğü gibi % 43 - % 53 arasındadır. Ancak bu değer Si taban malzeme deneylerine göre daha düşüktür. Taban malzeme tutunma eğilimi yüksek olan Fe'in alümina yüzeye daha sıkı tutunduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.29 Al kaplı taban mazleme deneylerinde Cu'ın KNT içerisinde kütlece yüzdesi

Taban malzeme yüzeyinden bağımsız olarak tek başına Cu katalizör kaplı koşullarda karbon nanotüp oluşumu görülmemektedir. Şekil 4.29'da Cu'ın da içinde bulunduğu ikili kaplama koşullarında karbon nanotüp yapısında Cu'ın da varlığı görülmüştür. Bu oranın yüksek olması diğer metallerin nanotüp oluşumuna katılırken yüzeyden Cu taneciklerini kopardığını göstermektedir.



Şekil 4.30 Al kaplı taban mazleme deneylerinde Co'ın KNT içerisinde kütlece yüzdesi

Asetilen, etilen ve Si taban malzeme deneylerinde olduğu gibi alümina deneylerinde de Co'ın KNT oluşumuna katılımı yüksektir (Şekil 4.30). Bu durum Co'ın uç büyüme modeline uyan nanotüp üretimi sağladığının bir göstergesi olarak düşünülmektedir.

Al kaplamalı deney setinden elde edilen sonuçlar daha önceki deney setlerinden farklı özelliktedir. Bu durum taban malzeme yüzeyine herhangi bir etki uygulandığında aynı koşullarda gerçekleşen reaksiyon sonucunda büyüyen karbon nanotüpün büyüme modelini etkilediğini göstermektedir.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yüksek lisans kapsamında gerçekleştirilen bu çalışmada henüz netlik kazanmamış olan karbon nanotüp büyüme modelinin aydınlatılması amaçlanmıştır. Karbon nanotüp büyüme modeli için taban büyüme ve uç büyüme olmak üzere kabul edilen iki farklı büyüme modeli vardır. Yapılan literatür araştırmasında hangi koşullar altında taban büyüme hangi koşullar altında uç büyüme gerçekleştiğine dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan bu çalışma sonunda elde edilen sonuçlar karbon nanotüp büyüme mekanizmasını aydınlatmaya yardımcı ve yeni çalışmalara öncü niteliktedir.

Yapılan deneysel çalışmalarda reaksiyon optimum koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Bu değerler kullanılarak farklı sıcaklık, farklı karbon kaynağı ve farklı karbon kaynağı derişimi değerlerinde ilk deney seti gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numuneler taban malzeme ve karbon nanotüp olarak ayrılmış ve her ikisi de sıvı faz oksidasyon yöntemi ile çözülmüştür. Elde edilen çözeltiler ICP-MS ve ICP-OES cihazında analiz edilmiştir. Cihazdan elde edilen sonuçlara göre gerekli hesaplamalar yapılarak taban malzemeye kaplanan metalin reaksiyon sonunda % kaçının nanotüpe geçtiği, % kaçının taban malzeme üzerinde kaldığı hesaplanmıştır. Asetilen ve etilen deney sonuçları incelendiğinde taban malzeme yüzeyine kaplanan toplam metal miktarının karbon nanotüpün uç kısmında bulunma oranının % 99 değerlerine kadar çıkabildiği görülmüştür.

Toplam metalin büyük çoğunlukta karbon nanotüpe geçmesi nanotüpün büyüme aşamasında tabandaki metal taneciğini koparıp birlikte büyüdüğünün bir göstergesi olduğu düşünülebilir. Bu durum da mevcut koşullarda üretilen nanotüplerin uç büyüme modeline uyduğunu göstermektedir. Ayrıca bu deney seti sonucunda sıcaklığın, karbon kaynağı değişiminin ve karbon kaynağı derişiminin büyüme modeli üzerinde etkili olmadığı söylenebilir.

Elde edilen veriler ışığında sabit sıcaklık, sabit karbon kaynağı (asetilen), sabit asetilen derişimi, sabit katalizör kalınlığı, farklı katalizör kaplama ve farklı yapıdaki taban malzeme yüzeyi ile yeni deney setleri yapılmıştır.

Si taban malzeme deneylerinde taban malzeme % 5'lik HF çözeltisi ile aşındırılmış, alümina deneylerinde ise aşındırılan taban malzeme yüzeyi kalın bir Al tabakası ile kaplanıp, fırınlanarak hazırlanmıştır. Farklı şekillerde hazırlanan taban malzemelerin üzerine Fe, Ni, Co ve Cu olmak üzere dört farklı katalizör ikili kombinasyonları da içerecek şekilde kaplanmıştır.

Sabit reaksiyon koşullarında CVD yöntemi ile nanotüp üretilmiştir. Üretilen nanotüpler taban malzemedan ayrılıp sıvı faz oksidasyon yöntemi ile çözüldükten sonra ICP-MS ve ICP-OES cihazlarında analizlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde asetilen deneylerinden elde edilen sonuçlardan farklı olduğu görülmektedir. Asetilen ve etilen deneylerinde farklı koşullarda üretilen nanotüplerin metal içerikleri birbirine oldukça yakın iken Si taban malzeme ve alümina deneyleri sonuçlarının birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu durum katalizör kaplanan yüzeyin ve katalizör cinsinin büyüme modelini etkilediğini göstermektedir. Her farklı metal katalizör ve taban malzeme için büyüme mekanizması farklılık göstermektedir.

Taban malzeme üzerine herhangi bir işlem uygulanmadığında ve yüzey HF ile aşındırıldığında Ni'in CNT'e geçme oranı yüksektir. Taban malzeme sadece Ni kaplandığında nanotüp uç büyüme eğilimi göstermektedir. Ni, Fe ve Cu ile birlikte kaplandığında ise Ni'in nanotüpe geçme oranını düşürmektedir. Bu durumda Ni'in taban büyüme eğilimi artmaktadır. Eğer ikili kaplamalarda en alt tabakaya Ni kaplanırsa üste kaplanan elementin nanotüpe geçme oranı artmaktadır. Tüm bu durumlar Ni ile kaplanan taban malzeme ile yapılan reaksiyon sonucu üretilen nanotübün uç büyüme eğiliminde olduğunu göstermektedir.

Ni Al kaplı yüzeye kaplandığında ise nanotüpe geçme oranı düşmektedir. Bu durumda Ni Al kaplı yüzeyden kopmadığı için nanotüp oluşumunda etkisi azalmıştır.

Üretilen nanotüplerden elde edilen gözlemlere göre Fe'in yüzeye tutunma eğilimi yüksektir. Fe ile başka bir metal kaplandığında ise Fe'in taban malzemeye tek başına kaplanmasına göre yüzeye tutunma durumu daha da artmaktadır. Bu durumun sonucu olarak Fe'in üzerine kaplanan metalin nanotüpe geçme oranı düşmektedir. Dolayısıyla Fe'in üzerine Ni-Co-Cu'dan herhangi biri kaplandığı takdirde taban büyüme eğilimi gösterirken, Fe Ni-Co-Cu'nın üzerine kaplandığında uç büyüme eğilimi gösterdiği söylenebilir. Fe'in diğer metallerle yapılan ikili kombinasyonları sonucu nanotüpe geçme oranı birbirine oldukça yakındır ve % 43-56 arasındadır. Bu oran taban malzemenin işlem görmemiş, HF ile aşındırılmış ya da Al ile kaplanmış olmasından bağımsız olarak yaklaşık aynıdır.

Taban malzeme sadece Cu ile kaplandığında büyüme gözlenmemiştir. Cu'a ilave olarak ikinci bir katalizör ile birlikte kaplandığında büyüme gerçekleşirken nanotüp yapısının içinde Cu'a da rastlanmıştır. Bu oran % 24-93 arasında değişkenlik göstermektedir. Bu oranın farklılık göstermesindeki en büyük etkenin Cu ile kaplanan ikinci metalin reaksiyona katılma eğilimi olduğu düşünülmektedir. Cu'ın kaplama sırasındaki farklılığın büyüme mekanizmasına bir etkisinin olmadığı düşünülmektedir.

Co taban malzeme yüzeyine tek başına ya da Fe dışında ikili olarak kaplandığında nanotüpe geçme oranı yüksektir. Co, Fe ile birlikte kaplandığında yüzeye daha iyi tutunmuş bir nanotüp büyümesi elde edilmektedir ve nanotüpün taban büyüme eğilimi artmaktadır. Ayrıca Co+Ni ve Ni+Co'da Si wafer üzerine hiçbir işlem yapmadan kaplama ile yapılan deneye göre yüzde değerleri daha düşük çıkmıştır bu da taban malzemeyi aşındırarak taban büyüme eğilimini artırmış olduğumuzun bir göstergesidir.

Dört farklı katalizör ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda taban malzeme yüzeyi ne olursa olsun Ni ve Co kaplanarak gerçekleştirilen nanotüp üretiminde nanotüp büyüme mekanizmasının uç büyüme modeline uyduğu tespit edilmiştir. Tek başına Cu kaplanarak gerçekleştirilen deneylerde kaplanan malzemenin yapısından bağımsız olarak büyüme gerçekleşmemiştir. Ancak Cu ikili kaplamalarında büyüme gerçekleşmiş büyüme mekanizması ise kaplanan ikinci metalin davranışına göre şekillenmiştir. Fe elementi ile kaplanarak gerçekleştirilen deneylerde taban malzeme yüzeyden bağımsız olarak üretilen

nanotüpler yüzeye daha fazla tutunmuştur. Bunun yanı sıra Fe'in ikili kaplamalarında ikinci metalin de nanotüpe geçme oranı d şm ştur.

Üç farklı taban malzeme yüzey yapısı ile gerçekleştirilen deneylerde yüzeyi aşındırmanın üretilen nanotüpün yüzeye tutunması açısından başarılı olduğu g r lm ştur. Ni ve Co ile kaplanan yüzeylerde uç büyüme modelinde, Fe ile kaplı yüzeylerde taban büyüme modeline uyan nanotüpler elde edildiği düşünülmektedir.

Daha sonraki çalışmalarda yüzeye daha fazla tutunan nanotüpler elde etmek için taban yüzeyi HF ile aşındırılmalıdır. Ayrıca katalizör olarak Fe kullanılmasının düzgün bir karbon nanotüp ormanı elde edilmesini sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Anonim. 2011. PVD-handy®/1M-sm İnce Film Kaplama Sistemi Kullanım Klavuzu. Vaksis Ar-Ge ve Mühendislik, Eğitim, Danışmanlık, Makine San. ve Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- Anonymous. 2017a. Web Sitesi: <https://graphene-supermarket.com/Multi-Walled-Carbon-Nanotube-Powder-100-grams.html>. Erişim Tarihi: 20.04.2017.
- Anonymous. 2017b. Web Sitesi: <https://tr.scribd.com>, Erişim Tarihi: 24.04.2017.
- Anonymous. 2017c. Web Sitesi: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/Separations_MassSpectrometry/Literature/Brochures/1815831_aurora_I_CP-MS_Brochure_01-2013_eBook.pdf, Erişim Tarihi: 24.04.2017.
- Anonymous. 2017d. Web Sitesi: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/842320072001>, Erişim Tarihi: 24.04.2017.
- Anonymous. 2017e. Web Sitesi: https://tr.wikipedia.org/wiki/Taramal%C4%B1_elektron_mikroskobu, Erişim Tarihi: 25.04.2017
- Anonim. 2017f. Web Sitesi: <http://www.taek.gov.tr/malzeme-teknolojisi/595-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html>, Erişim Tarihi: 25.04.2017.
- Anonim. 2017g. Web Sitesi: <http://www.nanokon.yildiz.edu.tr/nanoteknoloji/taramali-elektron-mikroskobu-scanning-elektron-microscope-sem/>, Erişim Tarihi: 25.04.2017.
- Anonim. 2017h. Web sitesi: <https://tr.wikipedia.org/wiki/Plazma>, Erişim Tarihi: 25.04.2017
- Abdi,Y., Koohsorkhi, J., Derakhshandeh, J., Mohajerzadeh, S., Hoseinzadegan, H., Robertson, M. D., Bennett, J. C., Wu, X. and Radamson, H. 2006. PECVD-grown carbon nanotubes on silicon substrates with a nickel-seeded tip-growth structure. Materials Science and Engineering C, 26, 1219 – 1223.
- Andrews, R., Jacques, D., Qian, D. and Dickey, E.C. 2001. Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures. Carbon, 39, 1681-1687.
- Anoshkin, I. V., Nefedova, I. I., Lioubtchenko, D. V., Nefedov, I. S. and Raisanen, A. V. 2017. Single walled carbon nanotube quantification method employing the Raman signal intensity. Carbon, 116, 547-552.
- Aqel, A., El-Nour, K.M.M.A., Ammar, R.A.A. and Al-Warthan, A. 2012. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. Arabian Journal of Chemistry, 5, 1-23.

- Bistamam, M. S.A. and Azam, M. A. 2014. Tip-growth of aligned carbon nanotubes on cobalt catalyst supported by alumina using alcohol catalytic chemical vapor deposition. *Results in Physics*, 4, 105-106.
- Cividanes, L. S., Simonetti, E. A. N., Moraes, M. B., Fernandes, F. W. and Thim, G.P. 2013. Influence of Carbon Nanotubes on Epoxy Resin Cure Reaction Using Different Techniques: A Comprehensive Review. *Polymer Engineering And Science*, 2461-2469.
- Coker, E.N. 2013. The oxidation of aluminum at high temperature studied by Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry. Sandia Report, 20.
- Dunlap, M. And Adaskaveg, J.E. 1997. Introduction to the Scanning Electron Microscope Theory, Practice, & Procedures. Facility For Advanced Instrumentation, 51, U.C. Davis.
- Dupuis, A.C. 2005. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes – a review. *Progress in Materials Science*, 50(8), 929-961.
- Erkmen, B. 2014. Karbon Nanotüplerin Büyüme Kinetiğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 140, Ankara.
- Fifield, F. W. and Kealey, D. 1990. Principles and Practice of Analytical Chemistry. Blackie, 578, Glasgow.
- Fonseca, A., Hernadi, K., Nagy, J. B., Bernaerts, D. and Lucas, A.A. 1996. Optimization of catalytic production and purification of buckytubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 107, 159-168.
- Gohier, A., Ewels, C. P., Minea, T. M. and Djouadi, M. A. 2008. Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size. *Carbon*, 46, 1331 – 1338.
- Harris, P., 2009. Carbon Nanotube Science Synthesis, Properties and Applications. Cambridge University Press.
- Hou, P., Liu, C., Cheng, H. 2008. Purification of carbon nanotubes. *Carbon* 46, 2003-2025.
- Iijima, S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.
- Iijima, S. and Ichihashi, T. 1993. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363, 603-605.
- Jia, Z., Yujun, W., Yangcheng, L., Jingyu, M. and Guangsheng, L. 2006. In situ preparation of magnetic chitosan/Fe₃O₄ composite nanoparticles in tiny pools of water-in-oil microemulsion. *Reactive & Functional Polymers*, 66, 1552–1558.
- Kapakin, K. A. T. 2006. Scanning- Elektron Mikroskobu. *YYÜ Vet. Fak. Derg.*, 17 (1-2), 55-58.

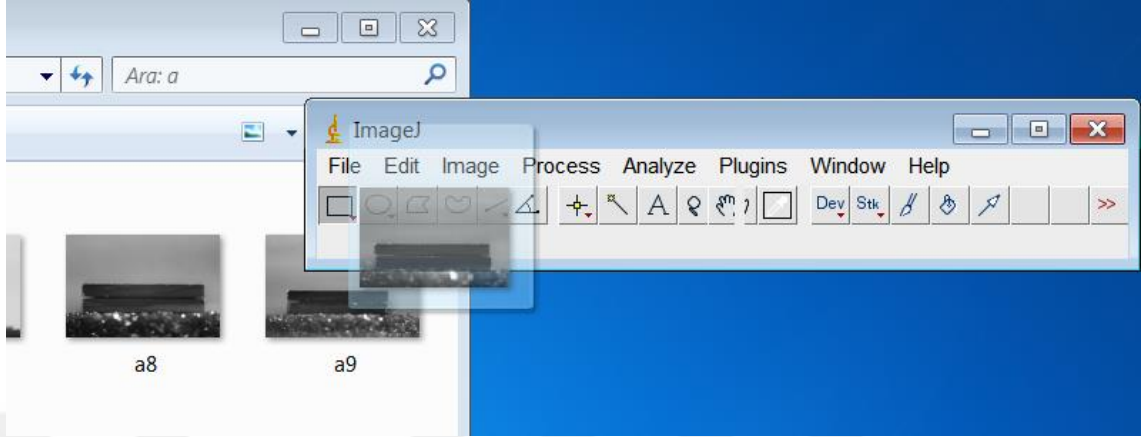
- Kumar, M. and Ando, Y. 2010. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (6), 3739-3758.
- Kuchibhatla S.V.N.T., Karakoti A.S., Bera D., Seal S. 2007. One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science* 52, 699-913.
- Lattore, C.H., Alvarez-Mendez, J., Barciela-Garcia, J.B., García -Martin, S.G., Peña-Creciente, R.M. 2015. Characterization of carbon nanotubes and analytical methods for their determination in environmental and biological samples. *Analytica Chimica Acta*, 853, 77-94.
- Li, J., Jia, G. and Zhang, Y. 2007. Chemical Anisotropies of Carbon Nanotubes and Fullerenes Caused by the Curvature Directivity. *Chem. Eur. J.*, 13, 6430 – 6436.
- Liew K.M., Wong C.H., Tan M.J. 2005. Buckling properties of carbon nanotube bundles, *Applied Physics Letters* 87.
- Liu, Y., Gao, L., Sun, J., Zheng, S., Jiang, L., Wang, Y., Kajiura, H., Li, Y., Noda, K. 2007. A multi-step strategy for cutting and purification of single-walled carbon nanotubes. *Carbon* 45, 1972-1978.
- Liu, W., Chai, S., Mohamed, A. R. And Hashim, U. 2014. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1171-1185.
- Lobach, A.S., Spitsina, N.G., Terekhov, S.V., Obraztsova. 2002. Comparative Analysis of Various Methods of Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physics of the Solid State*, 44, 475-477.
- Mackenzie, J. D. And Bescher, E. P. 2007. Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process. *Acc. Chem. Res.*, 40, 810–818.
- Meyyappan, M. 2005. *Carbon Nanotubes Science and Applications*. CRC Press, 290, New York.
- Moon, J.M., An, K.H., ve Lee, Y.H. 2001. High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 105, 5677-5681.
- Moraitis, G., Spitalsky, Z., Ravani, F., Siokou, C., ve Galiotis, C. 2011. Electrochemical oxidation of multi-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 49, 2702-2708.
- Morsy, M., Helal, M., El-Okr, M, ve Ibrahim, M. 2014. Preparation, Purification and Characterization of High Purity Multi-wall Carbon Nanotube. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132, 594-598.
- Mubarak, N.M., Abdullah, E.C., Jayakumar, N.S., Sahu, J.N. 2014. An overview on methods for the production of carbon nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1186–1197.

- Pelech, I., Narkiewicz, U., Kaczmarek, A., Jedrzejewska, A., Pelech, R. 2014. Removal of metal particles from carbon nanotubes using conventional and microwave methods. *Separation and Purification Technology*, 136 (2014), 105-110.
- Purohit, R., Purohit, K., Rana, S., Rana, R. S. and Patel, V. 2014. Carbon Nanotubes and Their Growth Methods. *Procedia Materials Science*, 6, 716-728.
- Reijenga, J.C. 2003. *The Wondrous World of Carbon Nanotubes*. Eindhoven University of Technology.
- Saeidi, M. 2015a. Tip-growth model of single carbon nanotubes. 2015. *Iranian Journal of Science & Technology*, 39A1, 1-6.
- Saeidi, M. 2015b. Effect of interaction between AC electric field and phonon oscillation of metal cluster on tip-growth of carbon nanotube. *Physica E*, 70, 225-230.
- Shah, K. A., Tali, B. A. 2016. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 67-82.
- Shelimov, K.B., Esenaliev, R.O., Rinzler, A.G., Huffman, C.B., Smalley R.E. 1998. Purification of Single-wall Carbon Nanotubes by Ultrasonically Assisted Filtration. *Chemical Physics Letter*, 282, 429-434.
- Shirazi, Y., Tofighy, M.A., Mohammadi, T., Pak, A. 2011. Effect of different carbon precursors on synthesis of multiwall carbon nanotubes: Purification and Functionalization. *Applied Surface Science*, 257 (2011), 7359-7367.
- Skoog, D.A., Holler, F. J. and Nieman, T. A. 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Philadelphia, 769.
- Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, G., Vuono, D. and Nagy, J.B. 2010. Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. *Materials*, 3(5), 3092-3140.
- Trojanowicz, M. 2006. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. *Trends in Analytical Chemistry*, 25(5), 480-489.
- Tohji, K., Takahashi, H., Shinoda, Y., Shimizu, N., Jeyadevan, B., Matsuoka, I., Saito, Y., Kasuya, A., Ito, S., Nishina, Y. 1997. Purification Procedure for Single - Walled Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 101, 1974-1978.
- Wei, Q., Liu, Y., Zhang, L. and Huang, S. 2013. Growth and Formation Mechanism of Branched Carbon Nanotubes by Pyrolysis of Iron(II) Phthalocyanine. *Nano-Micro Lett.* 5(2), 124-128.
- Yu, A., Beryarova, E., Itkis, M.E., Fakhrtudinov, D., Webster, R., Haddon, R.C. 2006. Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Elektric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 9902-9908.
- Yudasaka, M., Zhang, M., Jabs, C., Iijima, S. 2000. Effect of an organic polymer in purification and cutting of single-wall carbon nanotubes. *Appl. Phys. A*, 71, 449-451.

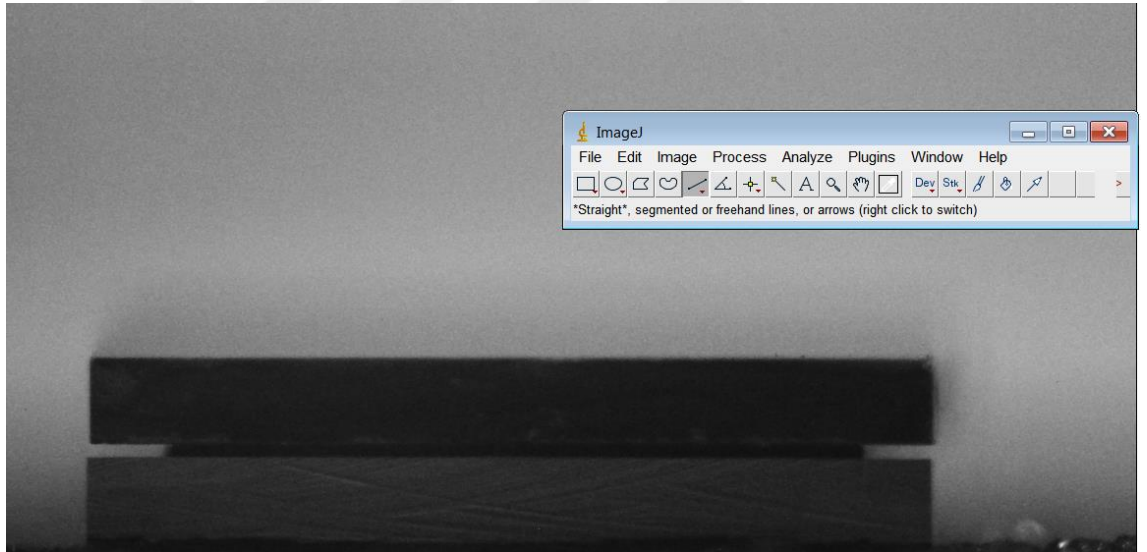
Zhang, H., Sun, C.H., Li, F., Li, H.X., Cheng, H.M. 2006. Purification of Multiwalled Carbon Nanotubes by Annealing and Extraction Based on the Difference in van der Waals Potential. *J. Phys. Chem. B*, 110, 9477-9481.



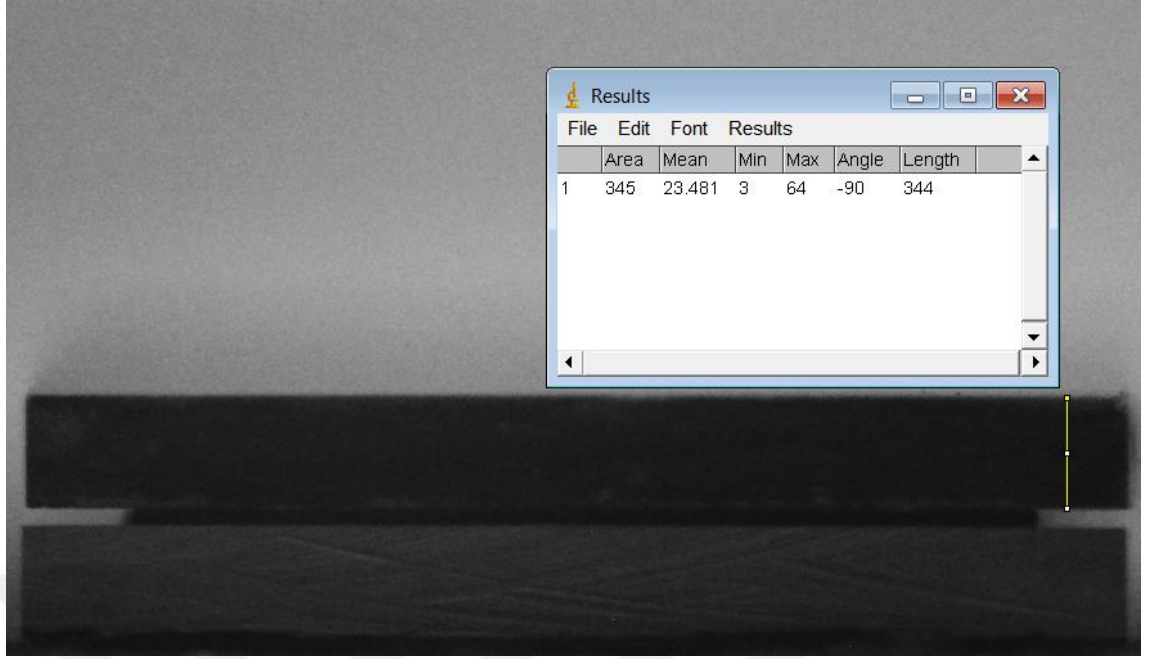
EK 1 Image J Programı İle Nanotüp Boylarının Ölçülmesinde İzlenen Adımlar



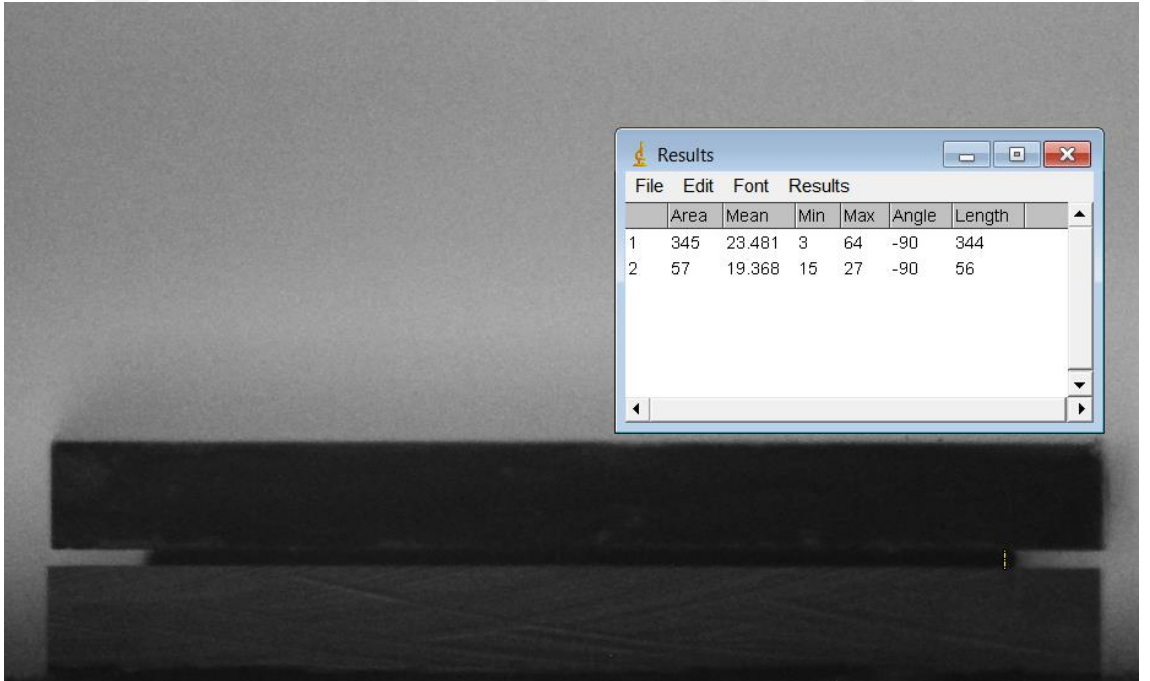
Şekil 1 ImageJ programı açılır ve fotoğraf üzerine sürüklenir.



Şekil 2 Araç çubuğundan “line” seçilir.



Şekil 3 Gerçek uzunluğu bilinen bir kısım ölçülür ve Ctrl+M ‘ye basılarak açılan “Result” ekranından bu uzunluğa karşılık gelen değer okunur.



Şekil 4 Nanotüp boyu seçilerek Ctrl+M ‘ye basılır ve nanotüp boyuna karşılık gelen değer okunur.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Melike BÜYÜK

Doğum Yeri : BOLU

Doğum Tarihi : 30.06.1987

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise : İzzet Baysal Anadolu Lisesi (2005)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği
Bölümü (2011)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2011-Temmuz 2017)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Bolu Çalışma ve İş Kurumu İl Müdürlüğü, Büro Memuru (Mayıs 2013-Ocak 2014)

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Kimya Mühendisi (Ocak 2014-)