

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜREKLİ KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ

İbrahim MUTLAY

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2007

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜREKLİ KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ

İbrahim MUTLAY

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Burhanettin ÇİÇEK

Bu çalışmada, sürekli karbon nanotüp üretimi amacı ile yenilikçi bir yöntem geliştirmek hedeflenmiştir. Bu maksatla, karbon nanotüp üretiminde uzun zamandır kullanılan elektrik ark boşalım tekniğinde çeşitli ilkesel modifikasyonlar gerçekleştirilmiş ve ortaya yeni bir üretim süreci konmuştur. Yeni tasarım uyarınca üretim sisteminin gerekli kısımları imal ettirilerek kurulumu gerçekleştirilmiştir. Sistem, katı toz halindeki farklı tepkime girdileri, elektriksel koşullar ve atmosfer/taşıyıcı gazları ile işletilerek nanotüp üretilebilirliği araştırılmıştır. Karbon nanotüp üretimi için en uygun koşullar, tepkime girdisi olarak karbon siyahı-grafit karışımına nikel, ferrosen ve kükürt katalizör katkısı; yüksek akım/potansiyel değerleri ve atmosfer/taşıyıcı gaz olarak helyum kullanımı biçiminde tespit edilmiştir. Böylece adı "sürekli beslemeli ark tepkimesi (SBAT)" olarak konan yeni bir süreç, nanotüp üretimine yönelik olarak başarı ile tasarlanmış, kurulmuş ve işletilmiştir.

SBAT sistemi ile üretilen numuneler Raman spektroskopisi, TEM ve DSC-TGA yöntemleri ile incelenmiştir. Laboratuvar ortamında Raman spektroskopisi çalışmaları için bir düşük maliyetli Raman spektrometresini esas alan analiz sistemi geliştirilmiş ve ürünlerin incelenmesinde kullanılmıştır.

2007, 197 sayfa

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, sürekli üretim, ark plazma

ABSTRACT

Master of Science Thesis

CONTINUOUS CARBON NANOTUBE PRODUCTION

İbrahim MUTLAY

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

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Burhanettin ÇİÇEK

The goal of this study is to develop an innovative production method for continuous synthesis of carbon nanotubes. The electric arc discharge technique which is widely used for nanotube production was modified aiming to continuous operation. Different experimental parameters were explored such as reactants in the form of powdered solids, electrical conditions and gases as reaction medium and reactant carrier. The results showed that most appropriate reactant mixture is carbon black and graphite powder with nickel, ferrosen and sulphur. Additionally, elevated levels of current and potential, and helium as buffer gas and reactant carrier were more suitable for continuous operation. The samples from the new process were analyzed via Raman spectroscopy, TEM and DSC-TGA methods. For Raman spectroscopy at home, an analysis system was developed using a low cost Raman spectrometer and it was utilized successfully.

2007, 197 pages

Key Words: Carbon nanotube, continuous production, arc plasma

TEŞEKKÜR

Tabii ki ailem, bana karşı gösterdikleri sabır ve tüm yardımları için en büyük teşekkürü haketmektedir. Fakat daha önce tanıdık olmadığım birçok bilimsel yöntem, teknik ve yaklaşımı öğrettiği için sanırım en başta hocam Doç.Dr. Burhanettin ÇİÇEK'e teşekkürlerimi sunmalıyım. Yanısıra, özellikle Prof. Dr. Adnan KENAR ve Yrd.Doç.Dr. Hasan NAZIR'a da bizimle teknik sorunlarımız konusunda tartışıp fikir alış-verişinde buldukları ve daha da önemlisi çalışmalarımızın belli önemli kısımlarına doğrudan katıldıkları için teşekkür etmeliyim. Doç.Dr. Yusuf K. KADIOĞLU hocama Raman spektroskopisi konusundaki yardımları, sayın Lucian BARBU-TUDORAN'a TEM analizleri ve sayın Haydar DİŞ-BUDAK'a ısı analiz çalışmaları için ayrıca teşekkürlerimi bildirmeliyim. Son olarak çalışmamızın konusu olan SBAT sisteminin imalatı ve kurulumunda gösterdikleri çabalar nedeni ile Yuva Makina Sanayi çalışanlarına, Raman spektrometresinin kullanımı ve modifikasyonlarındaki yardımları için Enwave Optronic Inc. firmasına, arkadaşlarıma ve şu an hatırıma gelmeyen ancak emeği geçen herkese teşekkürlerimi sunarım. Bunlarla birlikte, faydalı olacağını düşündüğüm için belirtmem gerek ek bir teşekkür daha bulunmaktadır. Bu tez tümüyle Linux ortamında açık kaynak yazılımlarla hazırlanmıştır. Bu sebeple Linux esaslı yazılımlarla tanışmamı sağlayan Doç.Dr. Burhanettin ÇİÇEK'e tekrar olmak üzere bunu mümkün kılan tüm yazılımcılara da teşekkürlerimi göndermeliyim.

Bu çalışma TÜBİTAK destekli 104M363 projesi ile mümkün olmuştur. Bu bakımdan, TÜBİTAK'a tüm yardım ve destekleri için teşekkürü bir borç bilirim.

İbrahim MUTLAY

Ankara, Temmuz 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1 Karbon Nanotüpler.....	2
2.1.1 Tanım.....	2
2.1.2 Karbon nanotüplerin kristal yapısı.....	6
2.1.3 Karbon nanotüplerin kökenleri.....	11
2.2 Karbon Nanotüplerin Özellikleri ve Uygulamaları.....	15
2.2.1 Karbon nanotüplerin mekanik davranışı.....	16
2.2.2 Karbon nanotüplerin elektronik/elektriksel davranışı.....	25
2.2.3 Karbon nanotüplerin ısı davranışı.....	31
2.2.4 Karbon nanotüplerin kimyasal ve kolloid davranışı.....	33
2.2.5 Karbon nanotüplerin titreşimsel özellikleri–Raman spektroskopisi.....	41
2.3 Karbon Nanotüplerin Üretimi.....	51
2.3.1 Üretim yöntemlerinin incelenmesi.....	51
2.3.2 Ark plazma kuramı.....	57
2.3.3 Elektrik ark boşalımı ile karbon nanotüp üretimi.....	67
3. MALZEME ve YÖNTEM.....	75
3.1 Sürekli Beslemeli Ark Tepkimesi Sistemi–SBAT.....	75
3.1.1 Ark boşalımı tepkime haznesi.....	78
3.1.2 Flanşlar ve sızdırmazlık.....	81
3.1.3 Elektrot kolları.....	83
3.1.4 Hammadde besleme sistemi.....	86
3.1.5 Toz tutma sistemi.....	88
3.1.6 Besleme kolu tahrik sistemi ve denetimi.....	90

3.1.7 Vakum regülatörü.....	92
3.1.8 Güç kaynağı ve vakum pompaları.....	94
3.2 Düşük Maliyetli Raman Spektrometresi.....	95
3.3 Kullanılan Malzeme ve Kimyasallar.....	98
3.4 SBAT Deneyi.....	99
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	103
4.1 Raman spektroskopisi çalışmaları.....	103
4.1.1 Numune hazırlama yönteminin tayini.....	103
4.1.2 Altaş etkisi.....	105
4.2 SBAT Üretim Çalışmaları.....	111
4.2.1 Elektrot tasarımı.....	111
4.2.2 SBAT sisteminde karbon nanotüp üretimi.....	113
5. SONUÇ.....	123
KAYNAKLAR.....	125
EKLER.....	139
EK 1 Ön çalışmalarda kullanılan eski ark reaktörü.....	140
EK 2 Ön denemelerde geliştirilen besleme sistemi prototipleri.....	141
EK 3 Besleme kolunun denetiminde kullanılan yazılım.....	145
EK 4 Eski ark reaktöründe gerçekleştirilen üretim çalışmalarına ait Raman spektrumları.....	148
EK 5 S1 deneyi ürünlerine ait TEM resimleri.....	149
EK 6 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı ile KNT ve fulleren sentezi.....	153
EK 7 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı ürünleri üzerinde Raman spektroskopisi çalışmaları.....	156
EK 8 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı çalışmalarına ait TEM resimleri.....	166
EK 9 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı çalışmalarına ait DSC-TGA sonuçları.....	174
EK 10 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı çalışmalarına ait fulleren verimleri.....	182
EK 11 "Purge" işlemine ait hesaplar.....	183
EK 12 Ticari KNT üretimi/satışı yapan kuruluşlar.....	184
ÖZGEÇMİŞ.....	186

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 1B nanomalzemeler.....	2
Şekil 2.2 Grafit, grafen ve karbon nanotüp.....	3
Şekil 2.3 Tek duvarlı karbon nanotüp.....	4
Şekil 2.4 Çok duvarlı karbon nanotüp.....	5
Şekil 2.5 Grafen örgü.....	6
Şekil 2.6 $C_h = 5a_1 + 3a_2 \equiv (5, 3)$ nanotüp.....	7
Şekil 2.7 Çeşitli KNT'ler için birim hücreler.....	8
Şekil 2.8 Karbon nanotüp türleri.....	9
Şekil 2.9 "Keşfedilmemiş" nanotüpler.....	11
Şekil 2.10 Koklaşma ürünü karbon nanotüpler.....	12
Şekil 2.11 Bilimsel araştırmalarda elde edilmiş ilk TEM görüntüleri.....	13
Şekil 2.12 Karbon nanotüplerde Stone-Wales kusuru.....	18
Şekil 2.13 Karbon nanotüplerin eğilme davranışı.....	20
Şekil 2.14 Salvetat vd.'nin mekanik eğilme deneyi.....	21
Şekil 2.15 Ticari nanotüp-kompozit ürünler.....	22
Şekil 2.16 Tek duvarlı nanotüp-PVA lifi.....	23
Şekil 2.17 Nanotüp esaslı AFM problemleri.....	24
Şekil 2.18 Çok duvarlı nanotüplerden "kaymalı yatak".....	24
Şekil 2.19 Uç geometrisinin alan emisyonuna etkisi.....	27
Şekil 2.20 Karbon nanotüplerin alan emisyonu uygulamaları.....	28
Şekil 2.21 KNT esaslı RAM (NRAM).....	29
Şekil 2.22 Karbon nanotüplerin diğer bazı elektronik uygulamaları.....	30
Şekil 2.23 Karbon nanotüplerin ısı uygulamaları.....	31
Şekil 2.24 TDNT TGA eğrisi.....	32
Şekil 2.25 Karbon malzemelerin kimyası.....	33
Şekil 2.26 KNT'lerin bazı kimyasal uygulamaları.....	37
Şekil 2.27 Yüzey aktif maddeler ve sonikasyonla dispersiyon mekanizması.....	39
Şekil 2.28 Tek duvarlı karbon nanotüp Raman spektrumu.....	44
Şekil 2.29 Tek duvarlı nanotüpte titreşimsel modlar.....	45

Şekil 2.30 Tek duvarlı nanotüpte G-bandı.....	46
Şekil 2.31 ÇDNT ve grafitin G-bandı.....	50
Şekil 2.32 Elektriksel boşalımların sınıflandırılması.....	58
Şekil 2.33 Ark boşalımında katot bölgesi.....	61
Şekil 2.34 OKAB plazması.....	66
Şekil 2.35 Elektrik ark boşalımı reaktörü.....	68
Şekil 2.36 Katodik çökelti.....	69
Şekil 3.1 SBAT sistemi.....	76
Şekil 3.2 SBAT sistemine ait görüntüler.....	77
Şekil 3.3 SBAT tepkime haznesi.....	79
Şekil 3.4 Flanşlar ve sızdırmazlık.....	82
Şekil 3.5 Elektrot kolu.....	84
Şekil 3.6 Hammadde besleme sistemi.....	87
Şekil 3.7 Toz tutma sistemi.....	88
Şekil 3.8 Besleme kolu ve tahrik sistemi.....	90
Şekil 3.9 Vakum regülatörü hattı.....	93
Şekil 3.10 Güç kaynağı ve vakum pompaları.....	94
Şekil 3.11 HRC-10HT Raman Analyzer.....	95
Şekil 3.12 Raman analiz sistemi.....	96
Şekil 3.13 Odak yüksekliğinin KNT Raman spektrumuna etkisi.....	97
Şekil 4.1 Enwave Optronics Inc. tarafından gönderilen referans numune.....	103
Şekil 4.2 Raman numunesi olarak ilk film hazırlama çalışmaları.....	104
Şekil 4.3 KNT'lerin Raman spektroskopisinde alttaş ve dispersiyon etkileri.....	106
Şekil 4.4 Saf TDNT Raman spektrumları.....	108
Şekil 4.5 Besleme elektrodunun harcanma hızı.....	111
Şekil 4.6 18.7.6-4 Filtre numunesi Raman spektrumu.....	114
Şekil 4.7 S1 deneyi sonrası görüntüler.....	119
Şekil 4.8 S1 anodik çökeltide KNT'ler.....	121
Şekil 4.9 S1 çeper isinde KNT'ler.....	122
EK 1 Şekil 1 İlk reaktör.....	140
EK 2 Şekil 2 İlk kuşak besleme sistemleri.....	141
EK 2 Şekil 3 Kalorimetre besleme kabının toz besleme başarımı.....	142
EK 2 Şekil 4 Cam kabın toz besleme başarımı.....	143
EK 2 Şekil 5 İkinci kuşak besleme sistemleri.....	144
EK 2 Şekil 6 Mekanik toz aktarım düzeneği.....	144

EK 4 Şekil 7 18.7.6-3 Raman spektrumu.....	148
EK 4 Şekil 8 18.7.6-5 Raman spektrumu.....	148
EK 5 Şekil 9 Anodik çökelti TEM resimleri.....	149
EK 5 Şekil 10 Anodik çökelti TEM resimleri.....	150
EK 5 Şekil 11 Çeper isi TEM resimleri.....	151
EK 5 Şekil 12 Çeper isi TEM resimleri.....	152
EK 7 Şekil 13 B dizisi deneyler için I_D/I_G oranları.....	156
EK 7 Şekil 14 B dizisi deneylerin Raman spektrumları.....	157
EK 8 Şekil 15 B23 TEM görüntüleri.....	166
EK 8 Şekil 16 B23 TEM görüntüleri.....	167
EK 8 Şekil 17 B26 TEM görüntüleri.....	168
EK 8 Şekil 18 B26 TEM görüntüleri.....	169
EK 8 Şekil 19 B42 TEM görüntüleri.....	170
EK 8 Şekil 20 B42 TEM görüntüleri.....	171
EK 8 Şekil 21 B46 TEM görüntüleri.....	172
EK 8 Şekil 22 B46 TEM görüntüleri.....	173
EK 9 Şekil 23 DSC-TGA sonuçları. (A) B20, (B) B23.....	174
EK 9 Şekil 24 DSC-TGA sonuçları. (A) B25, (B) B26.....	175
EK 9 Şekil 25 DSC-TGA sonuçları. (A) B30, (B) B32.....	176
EK 9 Şekil 26 DSC-TGA sonuçları. (A) B34, (B) B35.....	177
EK 9 Şekil 27 DSC-TGA sonuçları. (A) B36, (B) B39.....	178
EK 9 Şekil 28 DSC-TGA sonuçları. (A) B41, (B) B43.....	179
EK 9 Şekil 29 DSC-TGA sonuçları. (A) B45, (B) B46.....	180
EK 9 Şekil 30 B49 DSC-TGA sonuçları.....	181
EK 10 Şekil 31 B dizisi deneyler fulleren verimleri.....	182

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 TDNT türleri.....	9
Çizelge 2.2 KNT'lerin mekanik özellikleri.....	17
Çizelge 2.3 KNT kimyasının uygulamada kullanımı.....	38
Çizelge 2.4 RBM-çap ilişkisine dair parametreler.....	47
Çizelge 2.5 Karbon malzemelerin G-bandına ilişkin özellikler.....	48
Çizelge 2.6 Karbon malzemelerin D-bandına ilişkin özellikler.....	49
Çizelge 2.7 KNT üretim yöntemlerinin karşılaştırılması.....	56
Çizelge 2.8 Ark boşalımı süreç koşulları.....	72
Çizelge 2.9 Ark meşalesi süreç koşulları.....	74
Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan malzemeler.....	98
Çizelge 4.1 Gözlenen nanotüp özellikleri.....	109
Çizelge 4.2 Eski ark boşalım reaktörü deneyleri.....	113
Çizelge 4.3 Yatay SBAT konfigürasyonu çalışmaları.....	115
Çizelge 4.4 Düşey SBAT konfigürasyonu çalışmaları.....	118
EK 6 Çizelge 1 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı süreç koşulları.....	153
EK 6 Çizelge 2 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı katalizör dolguları.....	154
EK 11 Çizelge 3 Ticari KNT üretimi/satışı yapan kuruluşlar.....	184

KISALTMALAR

AFM: Atomik Kuvvet Mikroskopisi

küt.: Kütlece

ÇDNT: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp

DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

hcm.: Hacimce

HRTEM: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopisi

KNT: Karbon Nanotüp

k.b.: Keyfi birim

OTB: Ortalama Tanecik Boyutu

SEM: Taramalı Elektron Mikroskopisi

SPM: Taramalı Prob Mikroskopisi

TDNT: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

TEM: Geçirimli Elektron Mikroskopisi

TGA: Termogravimetrik Analiz

XRD: X-Işını Kırınımı

YA: Yüzey Alanı

1B, 2B, 3B : 1-, 2-, 3-boyutlu

GİRİŞ

Karbon nanotüpler, 1990'lı yılların başındaki keşiflerinden sonra olağanüstü özelliklerinin farkedilmesi ile yoğun biçimde araştırılmaya başlanmış ve ilerleyen zamanla bu ilgi, söz konusu malzemenin özellikle nanobilim olmak üzere bir çok farklı sahada bir "fenomene" dönüşmesine yol açmıştır. Hem uygulamalı hem de kuramsal birçok çalışmada karbon nanotüpler, nanoteknoloji için bir "model sistem" olmuştur. Kaydedilen ilerlemeler o denli çarpıcıdır ki, mevcut alanda, malzemenin bir özelliğinin keşfi, bu özellikten yola çıkan bir uygulamanın geliştirilmesi ve son olarak da uygulamanın ticari ürüne dönüşmesi birkaç yıllık süreler zarfında mümkün olabilmektedir. Şu an, konu üzerinde çalışmalarını sürdüren dünya çapındaki sayısız araştırma grubunun yanında birçok dev şirket karbon nanotüp esaslı ürünleri piyasaya sürmek için yarışmaktadır.

Günümüzde geline nokta, nanotüp üretim miktarları ciddi rakamlara ulaşsa da halen büyük çaplı tüketimleri karşılayacak ölçeklerin çok gerisindedir. Üstelik, üretilen ve satışı yapılan karbon nanotüplerde önemli bir "fiyat/nitelik" sorunu söz konusudur. Şöyle ki, üstün nitelikli karbon nanotüpler 2000 USD/g'a kadar çıkan fiyatlarla pazarlanırken, ticari uygulanabilirlik bakımından oldukça makul bir değer olan 10(lar) USD/kg fiyatına sahip nanotüpler son derece zayıf malzeme özellikleri gösterebilmektedir. Bahsedilen bu iki sorun, ürün geliştirmenin önündeki en büyük engellerdendir. Bu sebeple de karbon nanotüpler konusundaki en etkin çalışma konularından birisi yığın ölçekli/sürekli üretim çabaları olagelmıştır. Amaca uygun bir sentez yöntemi bulabilmek adına farklı, çok sayıda teknik denense de halen elektrik ark boşalımı ve kimyasal buhar çökeltimi en başarılı olanlardır. Bunlardan elektrik ark boşalımı yöntemi, plazma süreçleri üzerinden işlemesi açısından özellikle dikkat çekmektedir. Adı geçen teknik, çok yüksek nitelikli ürünler vermekte ancak hem kesikli çalışmakta hem de ölçek büyümeye izin vermeyen kısıtlamalar göstermektedir. Bu bakımdan elektrik ark yönteminin sınıai üretime uyarlanması ve sürekli hale getirilmesi anlatılan güçlüklerin aşılmasında mühim bir adım olabilecektir. Bu çalışma da söz konusu amacı kendisine temel hedef olarak edinmiştir.

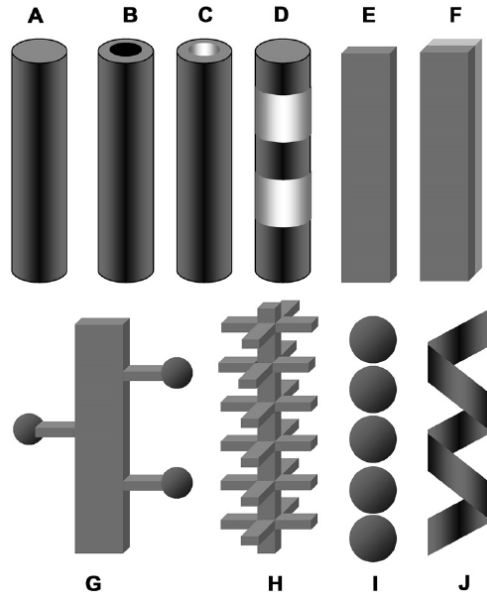
Mevcut tezin hazırlanmasında özellikle konuya yabancı araştırmacıların yeterli bir altyapı oluşturmasını sağlayacak ayrıntılı bir tanıtımın sunulmasına çaba gösterilmiştir. Yönteme ilişkin kısımlarda ise, kullanılan reaktör ve yardımcı sistemler, yeniden kullanım, kurulum ve düzenlemeye izin verecek biçimde tarif edilmiş ve anlatılmıştır. Bunların ardından elde edilen sonuçlar sunularak daha ileri çalışmalara zemin oluşturmak maksatıyla çeşitli yorumlar getirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Karbon Nanotüpler

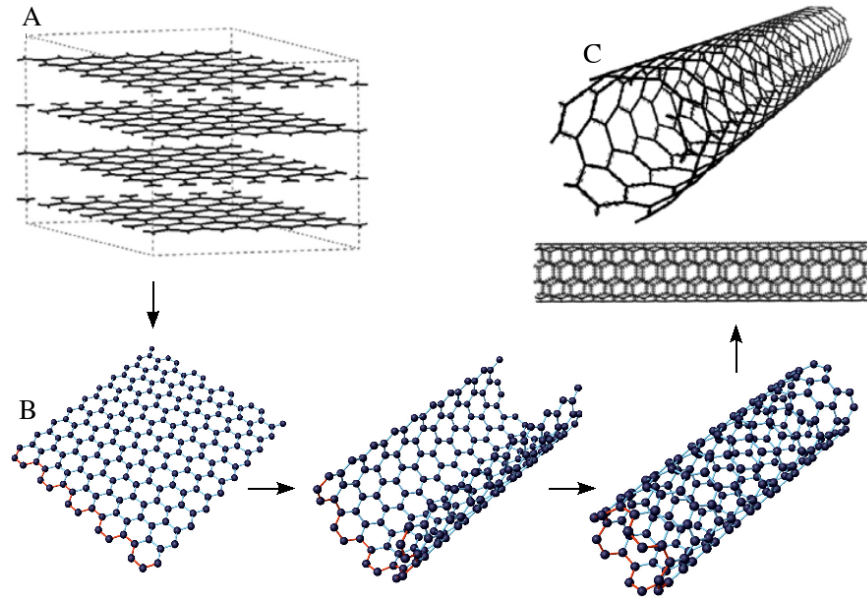
2.1.1 Tanım

Nanomalzemeler, en az bir boyutu 100 nm'nin altında olan maddesel sistemlerdir (Kuchibhatla et al. 2007). Uzunluk/genişlik oranı çok yüksek olan 1B, ya da kuvazi-1B nanomalzemeler, KNT'lerin ve benzer yapıların keşfi ile özellikle ilgi kaynağı olmuştur (Kuchibhatla et al. 2007). Şekil 2.1'den de görüldüğü üzere 1B nanomalzemeler çok farklı biçimlerde olabilmektedir.



Şekil 2.1 1B nanomalzemeler. (A) nanotel ve nanoçubuklar, (B) nuve-kabuk yapıları, (C) nanotüpler, (D) heteroyapılar, (E) nanokuşaklar, (F) nanoşeritler, (G) dendritler, (H) hiyerarşik nanoyapılar, (I) nanotanecek dizilimleri, (J) nanosarmallar (Kuchibhatla et al. 2007)

KNT'ler, diğer tüm nanomalzemeler içerisinde belki de en büyük öneme sahip olanlardır. KNT, en basit manada, nanometre çaplı, μm boylu borsal yapılardır (Dresselhaus et al. 2004, Charlier et al. 2007). Diğer bir ifade ile KNT'ler, yapısal açıdan bakıldığında, tek ya da daha çok grafen (grafitin tek bir katmanı) levhadan yapılmış, içi boş bir silindir gibi hayal edilebilir (Şekil 2.2) (Kuchibhatla et al. 2007,). Söz konusu silindirin çapı 0.4 nm'den (Dresselhaus et al. 2004, Kuchibhatla et al. 2007) 100 nm ya da daha yüksek değerlere kadar çıkabilir (Maultzsch 2004, Kuchibhatla et al. 2007). Bununla birlikte Dresselhaus vd. 15 nm'nin üstündeki çaplara sahip borsal yapıların "karbon nanolif" olarak sınıflandırılmasını önermiştir (Dresselhaus et al. 2004). Üretim yöntemi ve şartlarına bağlı olarak



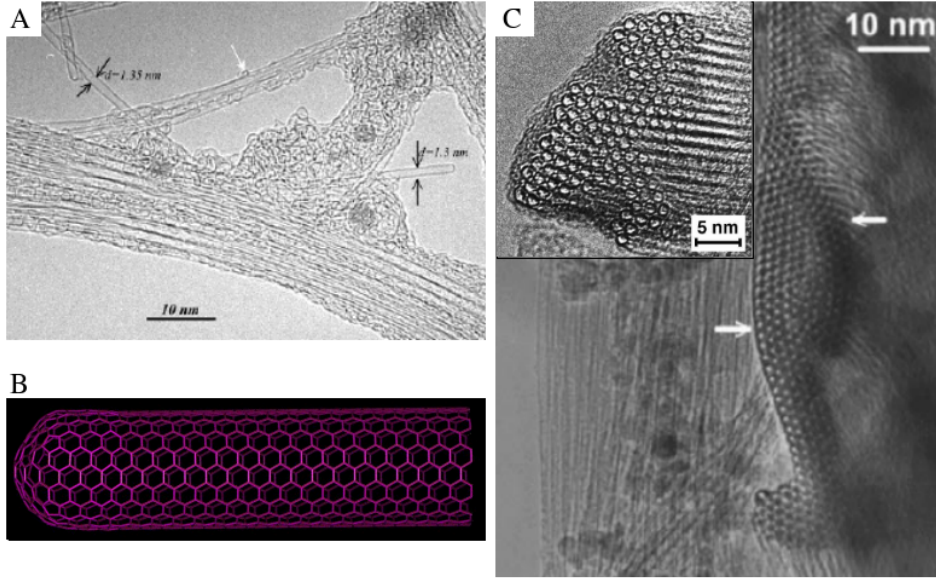
Şekil 2.2 Grafit (A), grafen levha (B) ve karbon nanotüp (C) (Kuchibhatla et al. 2007, <http://www.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp>).

çok farklı olabilen KNT'lerin boyları ise yüzlerce μm 'den cm mertebesine kadar çıkabilir (Dai 2002).

KNT'ler genelde kendisini oluşturan grafen duvar sayısına göre sınıflandırılır. Nihai nanotüp yapısı, grafen borusu biçimli TDNT'dir (Şekil 2.3). TDNT'ler, 1-2 nm aralığında değişen (Ajayan et al. 1999, Maultzsch 2004) ve Gauss dağılımı gösteren çap değerlerine sahiptir (Maultzsch 2004). Fakat zeolit gözenekleri içerisinde sentezlemek sureti ile 0.4 nm kadar küçük çaplı TDNT'ler de üretilebilmiştir (Wang et al. 2000, Terrones 2003). TDNT'ler, kendisini oluşturan grafen silindirin tüp eksenine göre yönlenimine bağlı olarak üç farklı türde olabilir: "Koltuk", "zigzag" ve "kiral" nanotüpler (Chen et al. 2000). TDNT'ler çoğu kez altıgen-paketlenmiş kristalli demetler (halatlar) halinde bulunurlar (Dresselhaus 2004, Maultzsch 2004). Bu demetler birbirlerine van der Waals kuvvetleri ile tutunurlar (Sinnot and Andrews 2001) ve 100-500 TDNT içerebilirler (Gao et al. 1998)

ÇDNT, ikiden fazla¹ grafen çepere sahip nanotüplerdir (Şekil 2.4). ÇDNT'lerin iççapları 0.4 nm'ye kadar inebilmekle beraber (Qin et al. 2000) 5 nm civarındadır (Maultzsch 2004). Dışçapları ise daha önce de belirtildiği üzere 15 nm mertebesindedir (Dresselhaus et al. 2004). Kuramsal hesaplamalarla ÇDNT'lerde duvarlararası mesafenin 0.339 nm olacağını tahmin edilmiştir (Mauron 2003). XRD ve TEM analizlerinde ise grafen duvarların

¹İki duvarlı nanotüpler özel bir durum arz etmekte olup "çift duvarlı nanotüp (ÇfDNT)" adını alır

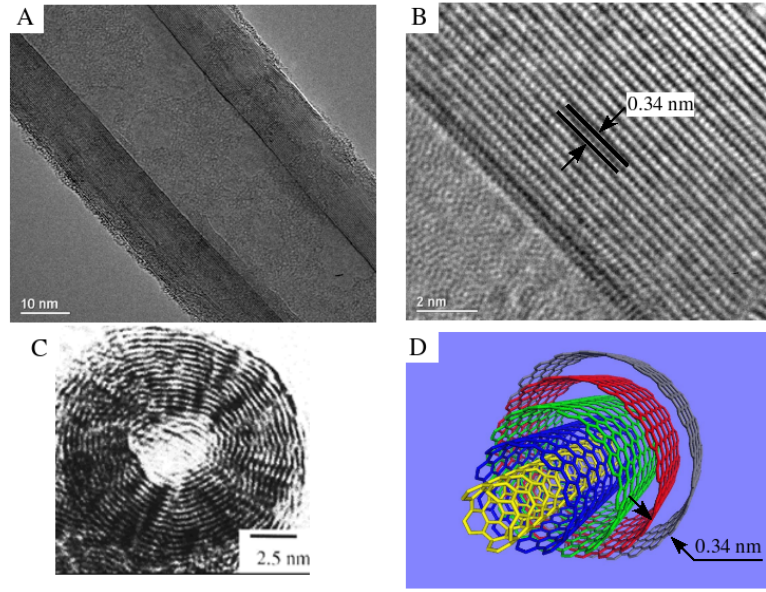


Şekil 2.3 Tek duvarlı karbon nanotüp. (A) Çeşitli yanürünlerle beraber TDNT'lerin TEM görüntüsü, (B) TDNT'nin şematik yapısı, (C) TDNT demetleri (Colomer et al. 2002, Ek-lund et al. 2002, Terrones 2003, <http://cohesion.rice.edu/naturalsciences/smalley/> 2007)

birbirlerine olan uzaklıkları 0.34-0.39 nm aralığında ölçülmüştür (Sun et al. 1996, Chen et al. 2000, Sinnott and Andrews 2001, Mauron 2003). Bu değerler "turbostratik sınırın $(0.344 \text{ nm})^2$ " (Sun et al. 1996) ve grafitteki levhalararası uzaklığın (0.335 nm) (Chen et al. 2000, Terrones 2003) üstünde bulunduğundan ÇDNT'lerde komşu grafen duvarlarının, birbirleri ile kristalografik açıdan ilişkili olmadığı söylenebilir (Sun et al. 1996, Mauron 2003). Ayrıca hesaplamalar ÇDNT'lerde komşu duvarlararası etkileşimlerin az olduğuna, ve dolayısı ile duvarların birbirlerinden bağımsız dönme ve öteleme hareketleri yapabileceğine işaret etmektedir (Sun et al. 1996, Kuchibhatla et al. 2007)

KNT'ler buraya kadar literatürdeki geleneksel yaklaşımı takip ederek nitel ve yapısal açıdan tariflenmiştir. Fakat yazar, bu yaklaşımın diğer nanomalzeme kavramlarında olduğu gibi KNT'lerde de algı hatalarına yol açtığı kanısındadır. Bu sebeple bilimsel ve sistematik bakış açısı ile konuyu bir kez daha irdelemek önemlidir. KNT'ler için kullanılan "nihai karbon lifi" vb. yakıştırmalar (Ajayan and Ebbesen 1997, Ajayan et al. 1999) sahadaki en yaygın hatalardandır. Nitekim KNT'ler bir yığın malzeme değildir ve fiziksel/kimyasal davranışı bir bilindik malzemelerden çok moleküllere yakındır. Araştırmacılar, üyesi ol-

²Grafit kristalindeki komşu grafen düzlemleri normalde "ABAB yerleşimi" adı verilen bir düzende konumlanır. Buna göre, herhangi bir dört adet grafen levha ele alındığında, birinci ve üçüncü, ikinci ve dördüncü düzlemler, uzaysal olarak birbirlerinin izdüşümündedir. Ancak turbostratik grafitte bu düzen bozulur.

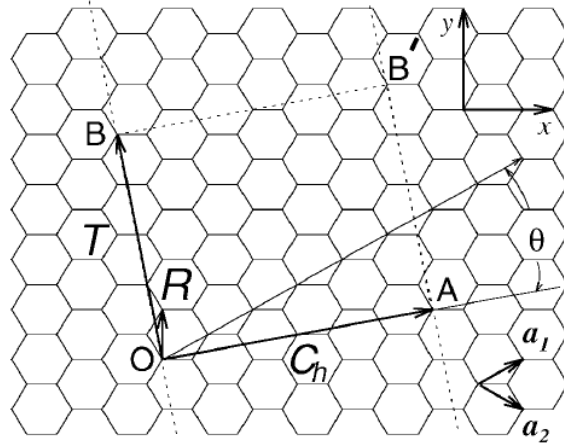


Şekil 2.4 Çok duvarlı karbon nanotüp. (A) yanal TEM görüntüsü, (B) yüksek çözünürlüklü yanal TEM görüntüsü, (C) TEM ön kesit görüntüsü, (D) ÇDNT'nin şematik yapısı (Kiselev ve Zakharov 2001, Miki-Yoshida et al. 2004, <http://www.thomas-swan.co.uk/> 2007, <http://www.fibrils.com/> 2007).

dukları bilimsel topluma, ilgi alanlarına veya uygulama alanlarına bağlı olarak nanotüpleri bir tekil molekül ya da kuvazi-1B kristaller olarak alabilmektedir (Charlier et al. 2007). Analogik bir fikir yürütme ile ise, mevcut maddesel sınıflar içerisinde KNT'lerin en çok makromoleküllerle (polimerler) benzeştiği görülebilir. Şöyle ki, aynen polimerlerde olduğu gibi KNT'lerde de boy (polimer için molekül ağırlığı) ve çap/geometri (polimerler için stereospesifik yapılar) herhangi bir numune içerisinde istatistiksel dağılım göstermektedir. Zaten literatürde de KNT'leri makromolekül olarak isimlendiren yazarlar mevcuttur (Ajayan and Ebbesen 1997, Ajayan et al. 1999, Niyogi et al. 2002, Hough et al. 2006). Makromolekül yaklaşımının yaygınlaşması KNT kuramının gelişmesi açısından önemlidir.

2.1.2 Karbon nanotüplerin kristal yapısı

Başlıkta KNT'lerin kristal yapısı olarak belirtilse de sunulacak kuram esasen TDNT'lerin kristal geometrileri ile ilgilidir. ÇDNT'ler, burada tanımlanan yapıları ile çok sayıda TDNT'nin eşeksenli yerleştiği sistemler olarak alınabilir. Bir ÇDNT'deki her bir TDNT farklı ya da aynı türlerde olabildiğinden (Ajayan and Ebbesen 1997, Kuchibhatla et al. 2007) ve komşu TDNT'lerin yerleşiminde kristalografik bir ilişki bulunmadığından (Sun et al. 1996, Mauron 2003) ÇDNT'lerde tam anlamı ile bir yapı tanımından bahsetmek zordur.

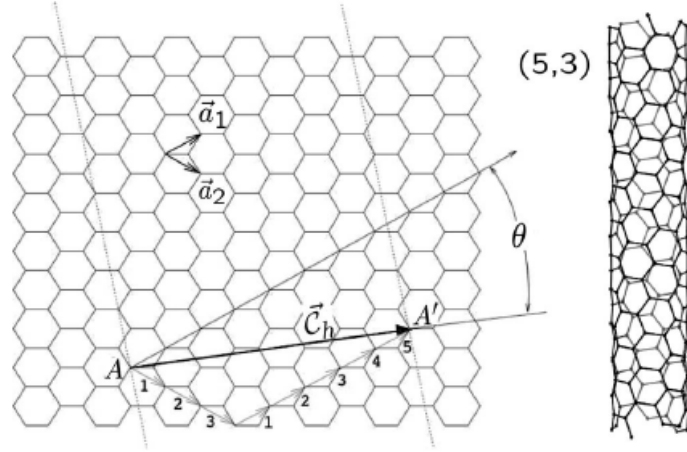


Şekil 2.5 Grafen örgü (Dresselhaus et al. 2004).

KNT'leri tanımlamada Hamada et al. tarafından geliştirilen ve grafen kristal örgü yapısını (Şekil 2.5) esas alan bir yöntem kullanılır (Hamada et al. 1992, Ajayan and Ebbesen 1997). Nanotüpleri geometrik açıdan tümüyle tarifleyebilen (Charlier et al. 2007) bu yöntemde her bir KNT'ye bir kiral vektör – C_h atanır (Terrones 2003, Dresselhaus et al. 2004):

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1)$$

Bağıntı 1'de \mathbf{a}_1 ve \mathbf{a}_2 birim vektörlerdir (Dresselhaus et al. 2004). Kiral vektör, bir grafen levhanın geometrik olarak nanotüpe dönüşümü sırasındaki katlanma yönünü belirler (Kuchibhatla et al. 2007). Daha açık bir ifade ile, kiral vektörün ucu ve kuyruğu olan sırası ile O ve A noktaları, kristalografik açıdan özdeş olup (Dresselhaus vd 2004, Charlier et al. 2007), bunlar üstüste çakışacak biçimde kiral vektör çember halinde katlandığında (Charlier et al. 2007) AB' ve OB çizgileri de birleşir ve böylece nanotüpün birim hücresi elde



Şekil 2.6 $C_h = 5\mathbf{a}_1 + 3\mathbf{a}_2 \equiv (5, 3)$ nanotüp (Charlier et al. 2007).

edilmiş olur (Dresselhaus et al. 2004). Şekil 2.6'da verilen bir C_h için buna karşılık gelen nanotüpün oluşumu sunulmuştur. Görüldüğü gibi C_h , birim vektörlerin toplamlarından ibarettir.

KNT çapı (d_t) Bağını 2 ile ifade edilir (Terrones 2003, Dresselhaus et al. 2004):

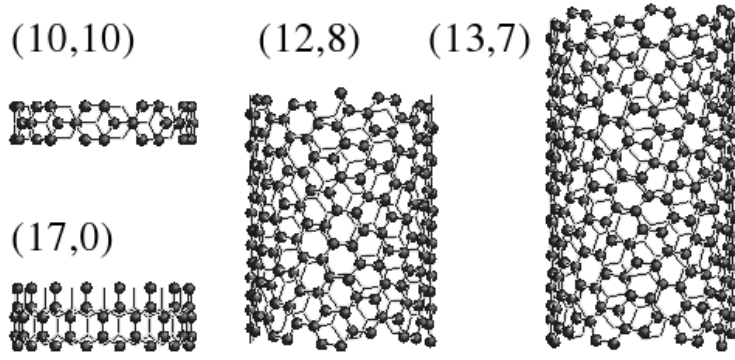
$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a_{C-C}}{\pi} \sqrt{3(m^2 + mn + n^2)} \quad (2)$$

Burada a_{C-C} karbon-karbon bağ uzunluğu olup grafitte $a_{C-C} = 0.1421$ nm alınabilir. C_h ise C_h 'nin boyudur ve sayısal büyüklüğü

$$C_h = \pi d_t$$

ile hesaplanır (Dresselhaus et al. 2004). Görüldüğü gibi C_h , KNT'nin çevresine tekabül etmektedir (Charlier et al. 2007). \mathbf{a}_1 doğrultusu ("zigzag" doğrultu) ile C_h arasındaki açığa "kiral açısı - θ " adı verilir (Mauron 2003, Dresselhaus et al. 2004, Maultzsch 2004). Kiral açının değeri, (n, m) cinsinden ifade edilebilir (Terrones 2003, Dresselhaus et al. 2004):

$$\theta = \tan^{-1} \left(-\frac{m\sqrt{3}}{m + 2n} \right) \quad (3)$$



Şekil 2.7 Çeşitli KNT'ler için birim hücreler (Reich 2002).

Sıralanan bağıntılar incelendiğinde de anlaşılacaktır ki, KNT'leri tanımlamak için (n, m) tamsayı ikilisine özdeşçe d_t ve θ kullanılabilir (Dresselhaus et al. 2004).

Şekil 2.5'teki OB vektörü, nanotüp eksenini boyuncaki en kısa kristalografik tekrar mesafesi, yani öteleme vektörü \mathbf{T} 'dir (Dresselhaus et al. 2004, Charlier et al. 2007). Öteleme vektörü,

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (4)$$

denklemleri ile verilir (Dresselhaus et al. 2004, Charlier et al. 2007). (t_1, t_2) ikilisi ile (n, m) ikilisi arasındaki ilişki şöyledir (Dresselhaus et al. 2004, Charlier et al. 2007):

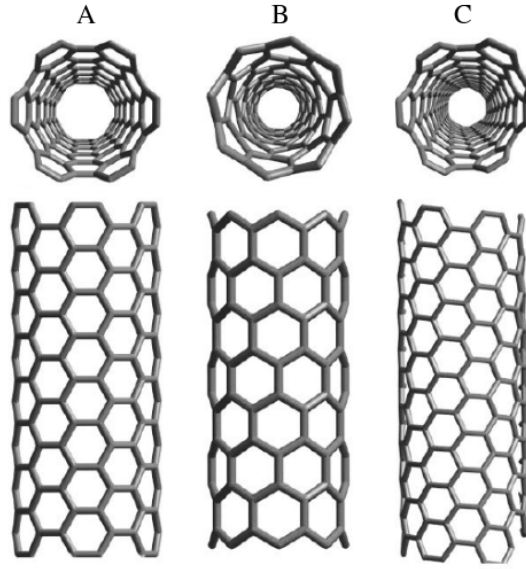
$$\begin{aligned} t_1 &= \frac{2m + n}{d_R} \\ t_2 &= -\frac{2n + m}{d_R} \end{aligned} \quad (5)$$

Bağıntı 5'teki d_R katsayısı,

$$d_R = \begin{cases} b & n-m \text{ } 3b \text{'nin katı değilse} \\ 3b & n-m \text{ } 3b \text{'nin katı ise} \end{cases} \quad (6)$$

olup, b , (n,m) 'in OBEB değeridir (Dresselhaus et al. 2004). Öteleme vektörünün boyu ise

$$T = |\mathbf{T}| = \frac{C_h \sqrt{3}}{d_R}$$



Şekil 2.8 KNT türleri. (A) koltuk, (B) zigzag ve (C) kiral nanotüpler (Terrones 2003).

büyükliğindedir. KNT kristalinin birim hücresi, Şekil 2.5'teki OBB'A grafen parçasına karşılık geldiği (Dresselhaus et al. 2004) dolayısı ile de yüksekliği T , çevresi ise C_h vektöründen ibaret bir silindir olduğu görülebilir (Mauron 2003, Dresselhaus et al. 2004, Charlier et al. 2007). Şekil 2.7'de bazı nanotüpler için birim hücre gösterilmiştir.

Artık KNT'lerin sınıflandırılmasına geçilebilir. Fakat tekrar belirtmek gerekir ki, burada verilen sınıflandırma TDNT'ler için yapılacaktır. Üç tür KNT mevcuttur: Koltuk, zigzag ve kiral nanotüpler (Şekil 2.8). TDNT'lere verilen koltuk ve zigzag adlandırmaları, söz konusu nanotüplerin kesit halkalarının görünüşünden türetilmiştir (Chen et al. 2000, Charlier et al. 2007). Koltuk ve zigzag nanotüplerin ayna görüntüleri asılları ile özdeş iken kiral TDNT'ler sarmal bir simetri göstermekte ve ayna görüntüleri kendileri ile çakışmamaktadır (Kuchibhatla et al. 2007).

Çizelge 2.1 TDNT Türleri (Ajayan and Ebbesen 1997, Terrones 2003, Dresselhaus vd 2004, Charlier et al. 2007)

TDNT Türü	Kiral açısı	(n,m)	Yapı
Koltuk	$\theta = 30^\circ$	$n = m$	<i>trans-</i>
Zigzag	$\theta = 0^\circ$	$m = 0$	<i>cis-</i>
Kiral	$0 < \theta < 30^\circ$	$n \neq m$ ve $m \neq 0$	<i>trans- ve cis-</i>

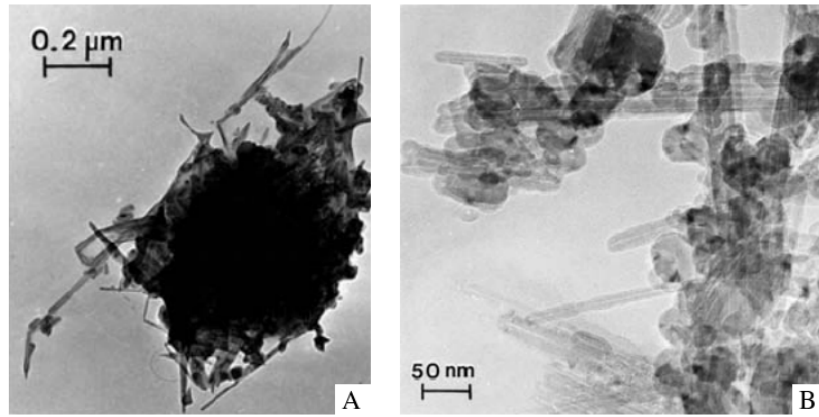
TDNT'lerin sınıflandırılmasına ait koşullar ve özellikler Çizelge 2.1'de özetlenmiştir. $\theta = 0^\circ$ veya $m = 0$ ise ilgili KNT zigzag türündendir. $\theta = 30^\circ$ veya $m = n$ ise bu nanotüp koltuk cinsinden olacaktır (Terrones 2003, Dresselhaus vd 2004, Charlier et al. 2007). Bunların dışında kalan diğer tüm nanotüpler kiraldır (Mauron 2003).

KNT'lerin simetrisi "çizgi grubu" adı verilen simetri grupları ile açıklanır. Çizgi grupları, 1B sistemlerin uzay grupları olup öteleme ve nokta (dönme, yansıma vb.) gruplarını içerir. Her bir (n, m) nanotüp ayrı bir çizgi grubuna dahildir. Yalnızca aynı n değerine sahip nanotüpler aynı simetri grubuna dahildir. Tek bir karbon atomundan yola çıkıp çizgi grubuna ait simetri işlemleri uygulanarak tüm bir nanotüp yapılandırılabilir (Charlier et al. 2007).

2.1.3 Karbon nanotüplerin kökenleri

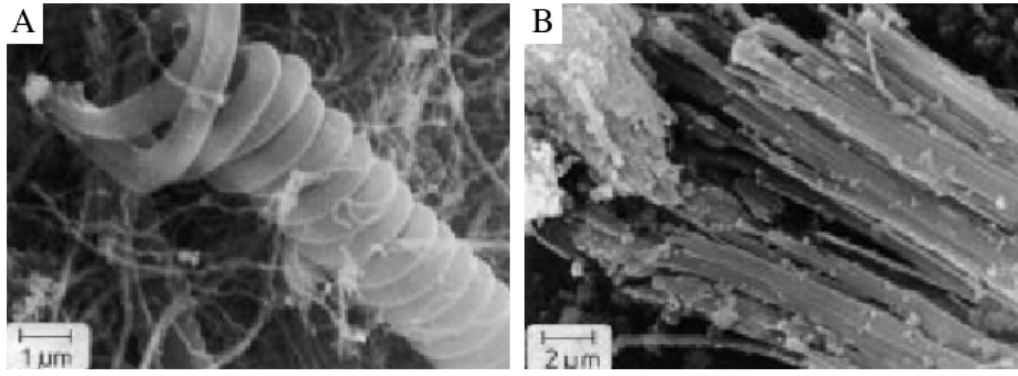
KNT literatüründeki geleneksel bilgilerden biri ÇDNT'lerin 1991 yılında Japon NEC firmasından Sumio Iijima tarafından; TDNT'lerin ise yine NEC'den Iijima ve Ichihashi ile IBM'den (California, ABD) Bethune vd. tarafından birbirinden bağımsızca 1993 yılında bulunduğu (Monthioux and Kuznetsov 2006). Ancak gerçek öykü daha farklı gibi görünmektedir.

"Keşif" ve İngilizce "discover" sözcükleri etimolojik olarak "örtüsünü kaldırmak" manasındadır (<http://www.etymonline.com/> 2007, <http://www.nisanyan.com/> 2007). Bu bakımdan KNT lerin bulunuşu, keşif kelimesine mükemmel bir örnektir. Gerçekten de KNT'ler için "onlar hep oradaydı" deyişi çok anlamlıdır. Nitekim Şekil 2.9(A)'da da sunulduğu üzere Grönland'tan alınmış 10,000 yıllık buz örneklerinde KNT yapıları gözlenmiştir. Araştırmacılar bu nanotüplerin yanma ürünü olabileceğine işaret etmiştir. Yine çok "tanıdık" bir yer olarak, propanla çalışan bir mutfak ocağının tepesindeki aspiratörden alınan numunelerde yüksek nitelikli ÇDNT'ler tespit edilmiştir (Şekil 2.9(B)) (Murr et al. 2004).



Şekil 2.9 "Keşfedilmemiş" nanotüpler. (A) Grönland buz numunelerinde 10,000 yıllık KNT'ler (B) Propan yakıtlı sıradan mutfak ocağının tepesinden alınmış numunelerde KNT'ler (Murr et al. 2004).

Çevremizde denetimsiz süreçler sonucu bulunan KNT'lere benzer biçimde istenmeden ortaya çıkan karbon filamentleri, özellikle kimya mühendisliği alanında uzun zamandır tanınmaktadır. Bilindiği gibi hidrokarbon dönüşüm süreçlerinde, metal ve katalizör yüzeylerine katı karbon çökeli (koklaşma) çok yaygın bir sorundur. Kok birçok farklı



Şekil 2.10 Koklaşma ürünü KNT'ler. (A) Naftanın kraking işleminde 36XS alaşımından yapılı reaktör duvarlarına çökelmiş karbon filamentleri; (B) parafınların dehidrojenasyonunda kullanılan katalizörler üzerine çökelmiş kottaki filamentler (Figueiredo 1998).

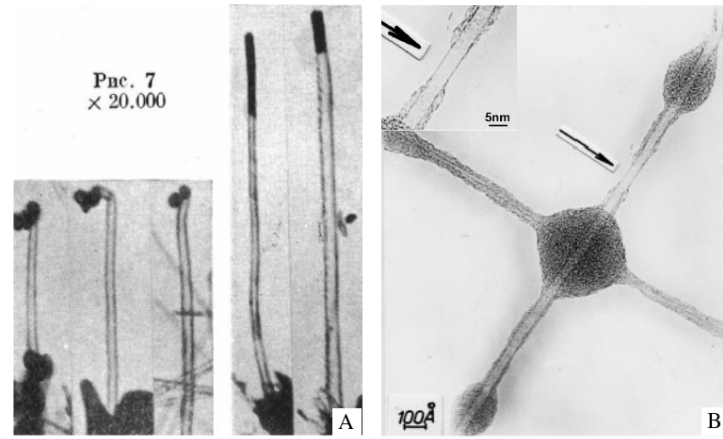
bileşenden oluşsa da reaktör çeperleri ve metal katalizörler için en zararlı olan bileşeni karbon filamentleridir (Şekil 2.10) (Figueiredo 1998).

Karbon filamentlerin gaz hidrokarbonların ısı parçalanması vasıtası ile üretimine ilişkin bilinen ilk kayıt 1889 yılındaki bir patent başvurusudur. Patent sahibi ise beklenildiği gibi Thomas Alva Edison'dur ve elde edilecek filamentlerin ampüllerde kullanmayı planlamaktadır. Fransız Bilimler Akademisi'ne 1890 ve 1903 yılında sunulan iki ayrı makalede de hidrokarbonlardan VGCF³ benzeri yapıların sentezlenmesinden bahsedilmiştir. 1952'de the Journal of Physical Chemistry of Russia adlı dergide Radushkevich ve Lukyanovich tarafından yayınlanan bir çalışmada yaklaşık 50 nm çaplı KNT benzeri yapılar gözlenmiştir (Şekil 2.11(A)). Ancak makalenin Rusça olması ve Soğuk Savaş dönemi sebebi ile bu yayın ün kazanmamıştır (Monthieux and Kuznetsov 2006). Yaklaşık aynı dönemde Gibson, Nature dergisinde yayınlanan bir mektubunda, nanotüp benzeri yapıların, 1953 kadar eski bir tarihte karbon monoksitin ateş tuğlalarındaki demir oksitler üzerinde 450 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş disproporsinasyon tepkimeleri ile de sentezlendiğine işaret etmiştir. Fakat söz konusu yapılar nanotüpler gibi düzgün değil, kıvrık ve eğridir (Boehm 1997).

1960 yılında Bacon, 92 atm argon basıncında gerçekleştirdiği 3900 K'lik DC ark boşalımında grafit kılımların⁴ oluştuğunu gözledi (Kuchibhatla et al. 2007). Yaklaşık 10 yıl sonra, 1970'lerin ortasında, Morinobu Endo, benzen ve ferrosenin 1000 °C'teki pirolyzi ile sentezlenen karbon lifleri üzerine çalışmalarını sürdürmekteydi (Terrones 2003).

³Bu tür liflere buharda büyümüş karbon lifleri (vapor grown carbon fiber – VGCF) adı verilir

⁴Kılısı: Whisker



Şekil 2.10 Bilimsel araştırmalarla elde edilmiş ilk KNT TEM resimleri. (A) Radushkevich ve Lukyanovich tarafından 1952’de; (B) Morinobu Endo tarafından 1976’da (Terrones 2003, Monthioux and Kuznetsov 2006). (B)’de iç resim, aslının büyütülmüşüdür.

Endo’nun elde ettiği ürünler yapısal açıdan KNT’ye, hatta TDNT’lere çok benzese de çapı 5 nm civarındadır (Şekil 2.11(B)). Kullanılan TEM büyütmesi grafen duvarları seçebilecek yükseklikte değildir, bununla birlikte hesaplamalarla bu kadar geniş çaplı TDNT’lerin olamayacağı tahmin edilmiştir (Monthioux and Kuznetsov 2006). Boehm, küçük taneli silisyum karbür tozunun 800 – 850 °C’taki klorlama tepkimesinde ÇDNT–vari türler elde etmiş ve bunların TEM görüntülerini almıştır. Boehm söz konusu resimleri 1974 nisanında kaydettiğini belirtmiştir (Boehm 1997). 1984 tarihli bir diğer çalışmada da, Tibbetts, mikronaltı boyutlu katalizör tanecikleri üzerinde 900 °C’ta parçaladığı hidrokarbonlardan borsal karbon filamentleri ve kılsıları sentezlediğini bildirmiştir (Kuchibhatla et al. 2007).

Yıllarca suskun bir biçimde ilerlemiş 1B karbon yapıları literatürü, tarihler 1991’i gösterdiğinde muhteşem bir parlama gerçekleştirmiştir. Bu dönemde, Yoshinori Ando ve araştırma grubu, SiC üretimi için kullanılan bir sistemi modifiye ederek iki grafit çubuk arasına DC voltaj uygulanması vasıtası ile fulleren üretimi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Elde edilen ürünlerin bir kısmı katot üzerine çökelti halindedir. İşte, Iijima KNT’leri bu çökeltide gözlemiştir (Ando et al. 2004). 7 Kasım 1991’de Nature dergisinde yayınlanan çalışma ile (Iijima 1991) birçok bilim insanının ilgisi KNT’lere yoğunlaştı. İlgi o kadar yoğundu ki, bir yıl sonrasında, ve daha TDNT’ler deneysel olarak gözlenmemişken, TDNT’lerin elektronik özelliklerini ortaya koyabilecek kadar ciddi çalışmalar yapılmıştı. İki yıl sonra ise, yine Nature dergisinde, aynı tarihte (17 Haziran 1993) yayınlanan iki ayrı makale TDNT varlığının fiziksel kanıtlarını sundu. Bunlardan biri Iijima ve Ichihashi

(Iijima and Ichihashi 1993), diğeri ise Bethune vd. (Bethune et al. 1993) tarafından hazırlanmıştı. Bu andan sonra bilim dđnyası hiç yavaşlamayan bir hızla konuyu araştırmaya devam etti.

2.2 Karbon Nanotüplerin Özellikleri ve Uygulamaları

İlk moleküler diyotu KNT'leri kullanarak 1996 yılında geliştiren ve nanotüp bilimi konusunda önemli bir araştırmacı olan California-Berkeley Üniversitesi'nden A. Zettl, KNT'lerin uygulamaları için

"Eğer mevcut tüm uygulamaları yazacak olsaydım bu, fullerenler için bir sayfa, KNT'ler için ise bir kitap tutardı"

demıştır (Chen et al. 2000). Nanonesnelerde, boyut küçüldükçe kuvantum etkiler daha baskın hale gelmektedir (Dresselhaus et al. 2004). KNT'ler ise, nanobilim dünyası için bile ince kabul edilebilecek kadar küçük çaplarına karşın inanılmaz derecede uzun olabilmeleri (Dresselhaus vd. 2004), kendilerine özgü kristal yapıları gibi özellikleri, onların "eşine çok az rastlanır" denebilecek sayısız davranış göstermelerini sağlamıştır. Bu kadar çok sayıda farklı ve ilginç özelliğin biraraya gelmesi onu bir çok uygulamaya gebe yapmıştır.

İlerleyen bölümlerde anlatılacak olan, KNT'lere ait özellikler ve uygulamaların veriliş sırası ve hacminin, ilişkin özellik ve uygulamanın önemine bağlı olmadığını belirtmek gerekir. Yazar, sunacağı bilgileri ve veriliş biçimini seçerken, özellikle burada, olası okurları düşünerek hareket etmiştir. Şöyle ki, örneğin nanotüplerin elektronik özellikleri hususunda devasa bir literatür oluşmuş ve hatta uygulama açısından bu konuda hayli yol kat edilmiş bulunulmakla beraber bu alandaki bilgileri anlamak ve yorumlamak için katı hal fiziği alt yapısı gerekmektedir. Buna karşın kuramsal olgunluk açısından görece daha geride bulunsa da, temel mühendislik eğitimi açısından daha anlaşılır olan mekanik davranışlar ve uygulamaları, söz konusu nedenle daha ayrıntılı biçimde irdelenmiştir.

2.2.1 Karbon nanotüplerin mekanik davranışı

Grafendeki karbon-karbon bağı, doğada gözlenmiş en kuvvetli bağ olduğundan (Terrones 2003, Dresselhaus et al. 2004) KNT'lerin sentezlenmiş en güçlü ve dayanıklı malzemeler olması doğaldır (Bernholc et al. 2002, Terrones 2003, Dresselhaus et al. 2004). Çizelge 2.2'de özet halinde verilmiş mekanik özellikler incelenince bu durum çok daha iyi anlaşıl-maktadır. Görüldüğü gibi nanotüplerin mekanik özellikleri gündelik kullanımda bulunan ve dayanıklılığı ile bilinen çelikten çok daha yüksektir. Hatta kurşungeçirmez malzeme imalatında yaygınca kullanılan Kevlar® liflerinin mekanik özellikler bile KNT ile kıyasla-namayacak derecede düşüktür. Bu üstünlüklerine karşın akılda tutulması gereken önemli bir olgu mevcuttur. Şöyle ki, daha önce bahsedildiği gibi karbon nanotüpler bir makromo-leküldür. Dolayısı ile bu makromolekülden oluşacak yığın malzemelerde, Çizelge 2.2'de verilen mekanik özellikler belli mertebelerde indirgenecektir. Bu duruma örnek olması açısından Kevlar® incelenebilir. Kevlar® polimer zincirlerinin kuramsal çekme muka-vemeti 29.6 GPa iken, yığın malzeme hali Kevlar® liflerinin çekme mukavemeti 3.5 GPa'dır (Chae and Kumar 2006, <http://www.weizmann.ac.il/wagner/> 2007). Görüldüğü üzere neredeyse onda birlik bir düşüş yaşanmıştır. Sonuç olarak anlatılacak tüm mekanik özelliklerde, bunun moleküler seviyede tanımlanmış olduğu unutulmamalıdır.

Nanotüplerin mekanik davranışı oldukça tartışmalı bir literatür sahasıdır. Aslında bu du-rum oldukça doğaldır; nitekim KNT'lerin mekanik özelliklerinin ölçümüne yönelik cihaz ve yöntemler yeterli olgunlukta değildir (Chatterjee and Deopura 2002). Ayrıca KNT du-varlarının fiziksel kalınlığının tanımı tam olarak yapılamamıştır (Dresselhaus et al. 2004, Sinnott and Andrews 2002). Bu sebeple ölçülen ve/veya tahmin edilen özellikler ciddi farklılaşmalar göstermektedir (Popov 2004). Yakobson vd. duvar kalınlığını 0.066 nm hesaplamış, Vodenitcharova ve Zhang ise TDNT duvar kalınlığı 0.0617 nm ve buna teka-bül eden Young modülünü 4.88 TPa olarak tahmin etmiştir (Vodenitcharova and Zhang 2003). Bununla birlikte literatürde kullanılan kalınlık değerleri çok daha yüksek olabil-mektedir. Yapılan kuramsal çalışmalarda Young modülü ÇDNT'ler için 0.15 TPa kadar düşük (Kuchibhatla et al. 2007), TDNT'ler için ise 5.5 TPa kadar yüksek değerler alabil-miştir (Vodenitcharova and Zhang 2003, Popov 2004). Gao vd. kuramsalca TDNT'lerin mekanik özelliklerinin çapa bağlı olduğunu göstermiş ve ~1 nm çaplı nanotüpler için 0.6-0.7 TPa değerinde Young modülü tahmin etmişlerdir (Terrones 2003). Bunlarla birlikte genel olarak hesaplamalar, TDNT'lerin Young modülünün hem kuramsal hem deney-sel açıdan 1 TPa civarında olduğuna (Bernholc et al. 2002, Sinnott and Andrews 2002,

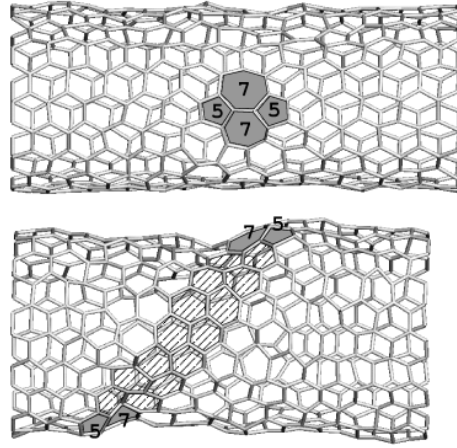
Çizelge 2.2 KNT'lerin mekanik özellikleri ve bilinen bazı malzemelerle karşılaştırılması (Sinnott and Andrews 2001, Demczyk et al. 2002, Belluci 2005, Chae and Kumar 2006, Meo and Rossi 2006, <http://www.assda.asn.au/> 2007, <http://www.weizmann.ac.il/wagner/> 2007)

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

^D Deneysel veri

^K Kuramsal tahmin

Vodenitcharova and Zhang 2003, Dresselhaus et al. 2004) ve tahminler ışığında çap ile kirallik açısına çok fazla bağımlılık göstermediğine işaret etmektedir (Sinnott and Andrews 2002, Dresselhaus et al. 2004). Ancak belirtmek gerekir ki akma noktasının kirallığe bağlı bir parametredir (Sinnott and Andrews 2002). Rochefort vd. eğilme davranışının da çapa bağlı olup nanotüp çapı arttıkça eğilme direncinin süratle düştüğünü hesaplamıştır (Chatterjee and Deopura 2002). Atomistik benzetimlere göre KNT'ler sıradan koşullarda esnek, yüksek gerinimler ve düşük sıcaklıklarda yoğruk davranış gösterir. Yanısıra, nanotüplerin gevrek mi yoksa sünek mi olduğu çap ve kirallığe bağlıdır. Moleküler dinamik benzetimlerine göre TDNT'ler yüksek sıcaklıklarda yoğruk akma; düşük sıcaklıklarda gevrek kopma gösterirler. Ancak her iki durumda da kırılma süreci, duvar üzerinde bir 5/7 kusurunun oluşup tüp eksenini boyunca sarmal bir yol boyunca ilerlemesi biçimindedir (Sinnott and Andrews 2002). 5/7 kusurları, "Stone-Wales dönüşümleri" olarak adlandırılmakta olup kritik bir gerilme değerinin ötesinde, C - C bağının merkezi etrafında 90° dönmesi yoluyla ortaya çıkan topolojik kusurlardır. Şekil 2.12'de verildiği üzere burada iki beşgen-iki yedigen birleşik-komşu halde bulunur (Bernholc et al. 2002).



Şekil 2.12 Stone-Wales kusurunun oluşumu ve KNT üzerinde ilerlemesi (Nardelli et al. 1998)

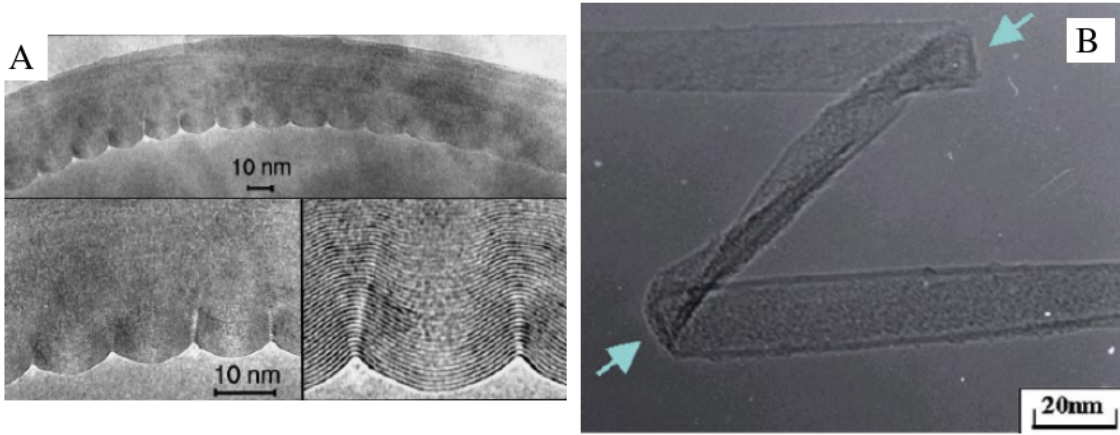
TDNT'lerden farklı olarak ÇDNT'lerin mekanik özellikleri çapları ile sıklıkla ilişkilidir. Mesela, 5 nm'den küçük çaplı ÇDNT'ler için Young modülü 1 TPa dolaylarında iken 15 nm'de bu 150 GPa'a iner (Kuchibhatla et al. 2007). Yanısıra, Hernández vd. ÇDNT'lerin Young modülünü kuramsal olarak 1-1.2 TPa mertebesinde hesaplamış ve çap arttıkça düzlemsel grafitinkine yaklaştığını tahmin etmiştir (Terrones 2003). Duvar kalınlığı tanımlı ÇDNT'lerde TDNT'ler kadar sorun oluşturmamıştır. Burada kalınlık değeri olarak duvarlararası mesafe (0.34 nm) almak işlevsel çözümler sağlar (Vodenitcharova and Zhang 2003). Son olarak, daha önceden de verildiği üzere, ÇDNT'lerde komşu duvarlararası etkileşimlerin zayıf olduğu, ve dolayısı ile duvarların birbirlerinden bağımsız dönme ve eksenel yönde kayma hareketleri yapabileceği tahmin edilmiştir (Sun et al. 1996, Cumings and Zettl 2000, Kuchibhatla et al. 2007).

TDNT demetleri üzerine yapılan kuramsal hesaplamalarda, Young ve kayma modülünün demetteki tüp sayısına çok az derecede bağlı olduğu ve ortalama değerlerinin sırası ile ~ 1 ve ~ 0.5 TPa olduğu tahmin edilmiştir. Kiral olmayan tüplerden yapılmış sonsuz demetlerin modül ve esneklik özellikleri, TDNT'lerin çapları 0.4-3 nm aralığında olmak üzere nanotüp çapına şiddetlice bağlıdır. Burada 1.2 nm çap için demetin yığın modülü 38 TPa olarak hesaplanmıştır (Popov 2004). Kırılma davranışı açısından TDNT demetleri özellikle ilgi çekicidir. Çünkü, TDNT halatlarında nanotüpler ince ve tüplerarası etkileşim zayıftır. Böylece, yükleme altında bir tüp kırıldığında diğer KNT'ler bundan neredeyse hiç etkilenmez ve kırılma süreci durur (Terrones 2003). Liew vd. moleküler dinamik benzetimlerini kullanarak KNT demetlerinin burkulma davranışını incelemiştir. Çalışmada, TDNT demetlerinin burkulma yükünün bireysel nanotüplerden beş kata kadar daha yük-

sek olduğu, ve demetteki boyutu (demetteki TDNT sayısı) arttıkça büyüdüğü keşfedilmiştir. Ayrıca araştırmacılar demetin burkulma yükünün, kendisini oluşturan TDNT'lerinki ile doğru orantılı olduğunu hesaplamışlardır (Liew et al. 2005).

Nanotüplerin mekaniksel özelliklerinin tayinine yönelik deneysel çalışma literatürü kendine has yöntemlere sahiptir. Ancak burada da, kuramsal tahminlerde olduğu gibi uyumsuz sonuçlarla karşılaşılabilir. ÇDNT'lerin Young modülünü ölçme hususundaki ilk girişim Treacy vd.'den gelmiş, burada TEM kullanılarak ÇDNT'lerin ortalama Young modülü 1-1.8 TPa civarında ölçülmüştür (Terrones 2003). Wong vd. ise ilk kez bireysel ÇDNT'lerin mekanik özelliklerini AFM kullanarak ölçtü. Burada ÇDNT bir ucundan molidben disülfür yüzeyine tutturulup diğer ucuna AFM ile kuvvet uygulandı. Bu deneyde Young modülü 1.26 TPa ve ortalama eğilme mukavemeti 14.2 ± 8 GPa ölçüldü (Popov 2004, Kuchibhatla et al. 2007). ÇDNT'ler özel bir eğilme davranışı göstermektedir. TEM kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, ÇDNT çapı 8 nm'den 40 nm'ye yükseldikçe çarpıcı bir biçimde 1 TPa'dan 0.1 TPa'a indiği gözlenmiştir (Poncharal et al. 1999, Dresselhaus et al. 2004). İncelemelerde eğilen ÇDNT'nin iç tarafında dalgalı katlanmalar olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.13(A)) (Poncharal et al. 1999). AFM deneylerinde ÇDNT'lerin tekrarlı eğilme altında katastrofik kırılma göstermeden düşümler halinde eğilebildikleri gösterilmiştir (Şekil 2.13(B)) (Terrones 2003, Dresselhaus et al. 2004). Yu vd. ÇDNT'lerin çekme yükleri altındaki davranışını AFM ile incelemiştir (Chatterjee and Deopura 2002) ve kırılmanın en dış duvardan başladığını, daha iç duvarların buradan "kınından çekilen bir kılıç gibi" gibi sıyrılarak ayrıldığını gözlemiştir (Chatterjee and Deopura 2002, Dresselhaus et al. 2004). Araştırmada, en dış katmanın çekme mukavemeti ve Young modülünün sırası ile 11-63 GPa ile 270-950 GPa aralığında değişmekte olduğu ölçülmüştür (Chatterjee and Deopura 2002).

AFM prob ucuna tutturulmuş TDNT'lere çekme yükleri uygulanmış ve modül değerleri 320–1470 GPa aralığında ölçülmüştür. TEM kullanılarak yapılan başka bir ölçümde, çapları 1-1.5 nm aralığında değişen TDNT'lerin Young modülü ortalama 1.25 ± 0.45 TPa olarak tespit edilmiştir. Literatürde "ünlü" olduğu söylenebilecek bir deney de Salvétat vd. tarafından gerçekleştirilmiştir (Salvetat et al. 1999, Popov 2004). Bu deneyde, TDNT hatlarının mekanik özellikleri, bir membran yüzeyinde, membranın gözenekleri üzerinde köprü yapan TDNT demetlerini AFM ile gözeneklerin içine doğru itirilerek ölçümler gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.14). İncelemelerde demetlerin ortalama Young modülü 600 GPa, kayma modülü ise 19.5 GPa değerlerinde belirlenmiştir (Salvetat et al. 1999, Popov 2004). AFM kullanılarak yapılan bir diğer deneysel ölçümde de demetlerin ortalama

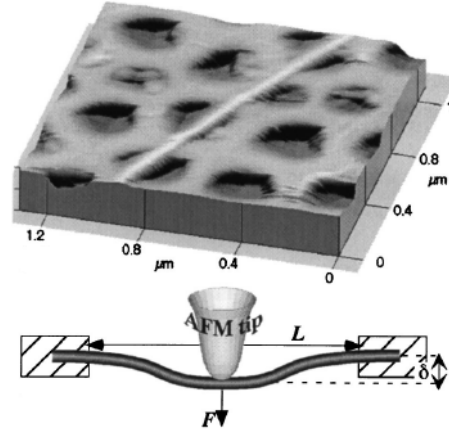


Şekil 2.13 KNT'nin eğilmesi. (A) ÇDNT'lerde eğilme altında oluşan dalgalı yapı, (B) Kırılmadan katlanabilmiş KNT'nin TEM resmi (Poncharal et al. 1999, Terrones 2003)

Young modülü 1002 GPa, kopma gerinimi en yüksek %5.2, ve kopma mukavemeti de ortalama 30 GPa olarak tayin edilmiştir (Popov 2004).

Anlatılan hali ile açıktır ki, bu tür mekanik özelliklere sahip bir malzeme uygulamada müthiş faydalar sağlayabilecektir. Özellikle, yüksek mekanik dayanımın neredeyse her zaman temel tasarım amaçlarından biri olduğu malzeme ve yapı bilimlerinde KNT esaslı sistemlerin önemi kısa zamanda anlaşılmiş ve birçok bilim insanı bu konuya yönelmiştir.

Özelliklerinin farkedilmesi ile sanayi ve akademi dünyasından sayısız araştırmacı, KNT'leri kompozitlerde kullanmak üzere yola koyulmuştur (Hayashi et al. 2007). Başlangıçta nanokompozitlerde, polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için karbon siyahı, silika, kil ve karbon nanolif gibi malzemeler kullanılmıştır. İlk KNT takviyeli polimer nanokompozit ise Ajayan vd. tarafından 1994 tarafından bildirildi. KNT'lerin mekanik, elektriksel ve ısı özelliklerinin çok iyi olması, onları geleneksel takviye malzemelerinin yerine ya da onlara yardımcı olarak çokişlevli nanokompozitlerin tasarımı için mükemmel bir aday yapmıştır (Moniruzzaman and Winey 2006, Ajayan and Tour 2007). Mesela nanotüp-matris arayüzü uygun tasarlanırsa mukavemet ve enerji sönümlene yeteneği iyileştirilebilir. Bir takviyelendiricinin takviye etkisi, matrisle olan toplan etkileşim yüzeyini artırdığından boyutu küçüldükçe belirgin biçimde artar. Mesela, 10 nm çaplı bir KNT'nin sağladığı arayüz alanı, 10 μm çaplı bir lifin sağlayacağı alanın neredeyse 1000 katıdır. Etkileşimin bu kadar yoğun olması sebebi ile elde edilecek karmaların beklenenden daha dayanıklı ve güçlü olması beklenir. İlave olarak yüksek uzunluk/çap oranları sayesinde, nanotüpler çok küçük miktarlar da bile kullanıldıklarında birbirleri ile bağlantılı bir şebeke oluşturu-



Şekil 2.14 Salvetat vd. tarafından TDNT demetleri üzerine gerçekleştirilen deney (Salvetat et al. 1999)

rarak matris malzemeyi iletken hale geçirirler (Ajayan and Tour 2007). Yanısıra, KNT katkılı kompozitler elektromanyetik kalkanlama, mikrodalga sönümlenme, yapılardaki gerilme dağılımlarının gerçek-zamanlı izlenmesi ve yapıların etkin denetimi için kullanılabilir (Ajayan and Tour 2007). Yine elektriksel/ısı iletkenlik özelliklerinin iyileştirilmesi için uygulanabilirler (Hayashi et al. 2007). KNT'lerin mekanik olmayan bu tür takviyelendirme amaçları ilerleyen bölümlerde anlatılacaktır. KNT'leri kompozit malzemeler için ideal yapan bir diğer etmen, ebat, kovalent bağlanma ve mekanik davranış açısından polimer zincirlerine çok benzemeleri ve dolayısı ile polimer içerisine katılanmaya müsait olmalarıdır. Bu bakımdan bilindik karbon ve cam liflerinden de farklılaşırlar (Ajayan and Tour 2007).

KNT esaslı kompozit malzemeler beklenen "mucizevi" özelliklerine rağmen bazı aşılması gereken ciddi sorunlarla da yüzyüzedir. Günümüzde nanotüplerin boyları ancak "kısa lif" tabir edilen takviyelendiricilerle benzer mertebededir. Dolayısı ile yakın gelecekte, KNT'lerin ancak matrisin özelliklerini modifiye edici olarak kullanılabileceği düşünülmektedir (Ajayan and Tour 2007, Hayashi et al. 2007). Yanısıra, ve belki de daha da önemlice, KNT nanokompozitlerin hazırlanması oldukça zordur. Bu alandaki aşılması gereken en büyük zorluk, KNT'ler aralarındaki güçlü van der Waals etkileşimleri ve lif-vari geometrileri sebebi ile demetlenmeye ve topaklanmaya eğilimli olduğundan (Moniruzzaman and Winey 2006) nanotüpleri matris ortamında başarılı biçimde dispers edebilmektir. Ancak bu amaçla bazı yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır (Ajayan and Tour 2007). Bu konudaki bir diğer temel sorun nanotüp-matris bağlanmasının zayıf olmasıdır ki bu sorun karbon lifleri konusunda da ilk zamanlar yaşanmıştır (Ajayan and Tour 2007). Ancak aşı-

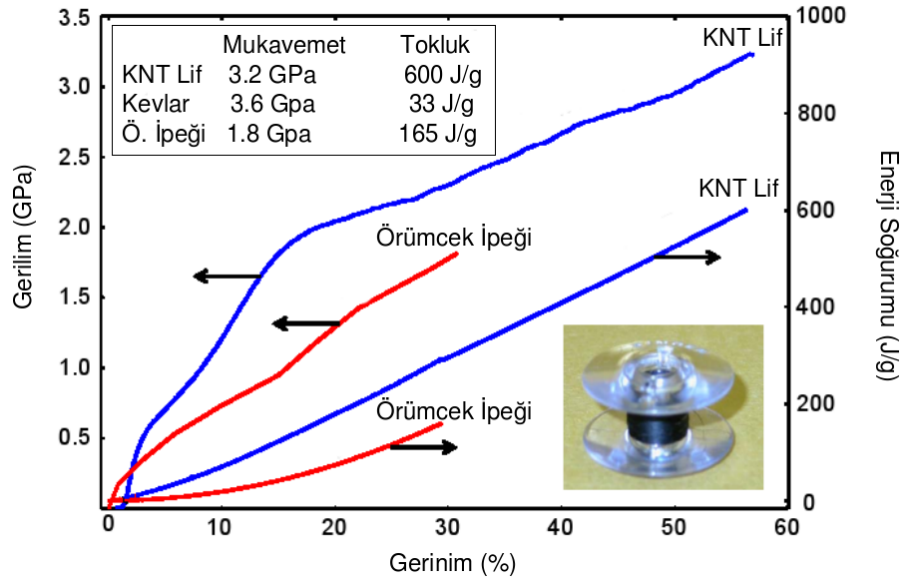


Şekil 2.15 KNT nanokompozit bileşenler barındıran çeşitli ticari ürünler (<https://www.milletsports.co.uk/> 2006, <http://baseball.eastonsports.com/> 2007, <http://www.cyclingnews.com/> 2007)

lamazsa, zayıf bağlanmanın yaşandığı kompozitlerde takviyelendirici, özellikleri iyileştirmek yerine daha da bozabilmektedir (Hayashi et al. 2007). KNT'lerin arayüz özelliklerini geliştirmek için yüzeyleri kimyasal olarak modifiye edilebilir. Bu amaçla çeşitli yöntemler denenmiştir. Eğer yüzeye kimyasal gruplar kovalent bağlanırsa nanotüpün özelliklerini bozar. Burada, mekanik ve ısı özelliklerindeki bozulma görece önemsiz seviyede ise de kovalent bağlanmanın elektriksel özelliklere etkisi oldukça derindir (Moniruzzaman and Winey 2006). Bununla birlikte kimyasal bağlı işlevsel gruplar yerine aromatik grupların yüzeye adsorplanması ya da polimerlerle sarma gibi kovalent olmayan yöntemler uygulanabilir. Ancak belirtmek gerekir ki, arayüz bağlanmasının zayıf olması katılık ve mukavemet açısından zararlı olsa da uygun tasarlandığında yüksek mekanik enerji sönümleme yetisi oluşturabilir. Ancak burada da halen iyi dispers etme çok önemlidir (Ajayan and Tour 2007).

KNT nanokompozit literatüründe tüm zorluklara karşın daha şimdiden çok önemli sonuçlara ulaşılabilmektedir. Xu vd. epoksi reçineye sadece küt.%0.1 ÇDNT katkısı ile Young modülünün %20 arttığını belirlemişlerdir. Ancak bu özel bir durum olup çoğu kez benzer mekanik başarımları iyileştirmeleri için daha fazla oranda KNT gerekir. Karbon lifi (asıl takviyelendirici)–KNT (katkı maddesi)–matris üçlemesi ile kompozitlerin yapılması umulmaktadır. Burada KNT hem tokluk (toughness⁵) hem de bası mukavemetini artırmaktadır. Ayrıca bazı uygulamalarda yorulma mukavemetini de artırdığı tespit edilmiştir.

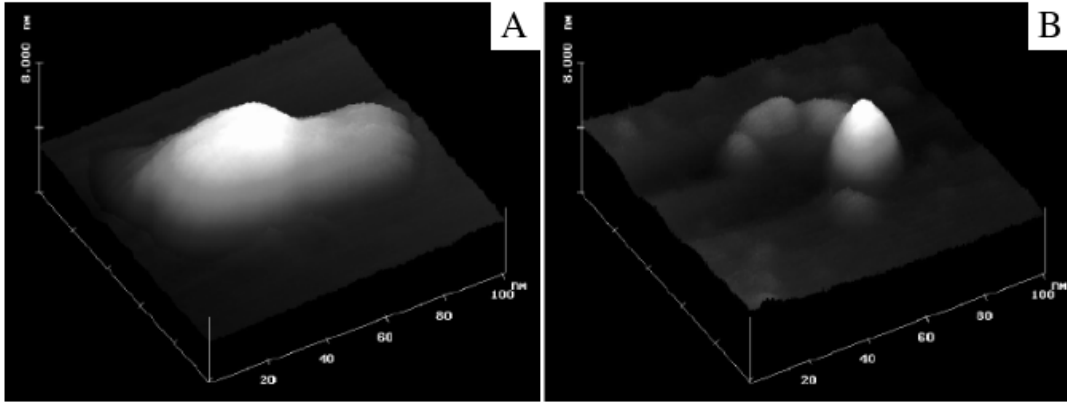
⁵Malzemeyi kırmak için gereken enerji miktarı. Özellikle malzemelerin darbe yükleri altındaki davranışını belirler (<http://www-materials.eng.cam.ac.uk/> 2007)



Şekil 2.16 TDNT–PVA lifinin gerilim–gerinim eğrisi ve ilgili değerler (<http://www.utdallas.edu/> 2006).

KNT-nylon kompozit mikrokater yapılmış ve burada hem Young modülü hem de biyouyumluluk iyileştirilmiştir (Hayashi et al. 2007). Bunlar vb. sonuçlar yanında pazarda halihazırda satışta bulunan KNT nanokompozit ürünler mevcuttur. Şekil 2.14’te bunlardan bazıları görülmektedir. Sadece nanokompozitler değil belki de tüm KNT literatürünün en başarılı sonuçlarından biri, anlatılanları gölgede bırakacak niteliktedir. Teksas Üniversitesi’nden (Dallas, ABD) araştırmacıların ortaya koyduğu bu çalışmada TDNT takviyeli polivinil alkol (PVA) lifleri üretilmiş ve küt.%60 TDNT takviyesi ile insanoğlunun şu ana kadar gözlemiş olduğu en yüksek tokluk değeri elde edilmiştir (Dalton et al. 2003, <http://www.utdallas.edu/> 2006). Bu durum Şekil 2.16’da verilmiş olan grafik ve değerler incelenince daha da iyi anlaşılır. Görüldüğü üzere TDNT–PVA lifinin tokluk değeri, dünya çapında ün kazanmış balistik koruma amaçlı lif, Kevlar®’ninin yaklaşık 20 katı olup mukavemetleri de benzerdir. Üstelik, çeliğin beş katı tokluğa sahip ve yine bir "mucize" malzeme olarak uzun zamandır ticarileştirilmeye çalışılan örümcek ipeğinden hem mukavemet hem de tokluk açısından çok daha iyi bir başarımlı göstermektedir (<http://www.utdallas.edu/> 2006).

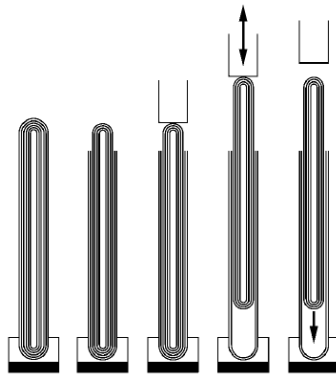
KNT’ler yüksek modül değerleri sayesinde AFM probu olarak kullanılabilir. Bu amaçla KNT proba yapıştırılabilir ya da özel yöntemlerle doğrudan orada büyütülebilir (Sinnott and Andrews 2002). KNT’li AFM problemleri, uçlarının eğrilik yarı çaplarının çok küçük olması ile yanal çözünürlüğü artırır, mekanik anlamda dayanıklı ve esnek olduklarından



Şekil 2.17 (A) Geleneksel Si prob ve (B) KNT probta alınmış AFM görüntülerindeki çözünürlük farkı (Nakayama and Akita 2003).

uzun ömürlüdürler, ayrıca yine esneklikleri sayesinde biyolojik yapılar gibi hassas numuneleri zarar vermeden incelemek mümkündür (Nakayama and Akita 2003). Şekil 2.17’de, aynı yapının geleneksel Si probta (A) ve KNT probta (B) elde edilmiş AFM görüntüsü verilmiştir.

Cumings ve Zettl, ÇDNT’lerden "kaymalı yataklar" yapmışlardır. ÇDNT’lerdeki duvarlar arası sürtünme çok az olduğundan, ÇDNT’lerin belli sayıda duvardan oluşan iç kısmı bir çubuk gibi tutularak tekrarlı biçimde dış kabuğun içerisinde eksenel yönde kaydırılabilir (Şekil 2.18). İç çubuk bırakıldığında eski haline çekilme hızı 1-10 ns mertebesinde olup sistemin bu genel davranışı ile mikroeletromekanik cihazlar için ideal olduğu düşünülmektedir (Cumings and Zettl 2000).



Şekil 2.18 Cumings ve Zettl tarafından ÇDNT’lerden yapılan "kaymalı yatak" (Cumings and Zettl 2000).

2.2.2 Karbon nanotüplerin elektronik/elektriksel davranışı

KNT üzerindeki elektron dalgaları birbirlerini yok edecek ya da destekleyebilecek biçimde girişim yapabileceğinden ancak doğru dalgaboyundaki elektronlar ilerleyebilir. Bu bakımdan, bir düz grafen levhadaki tüm olası elektron dalgaboylarından, veya kuvantum durumlarından, çap ve kiralliğe bağlı olarak yalnızca bazıları nanotüpte oluşabilir (Mamalis et al. 2004). Aralarında Hamada vd.'nin (n,m) kavramını geliştirdiği de bulunan, 1992 yılına ait önemli çalışmalarla (Hamada et al. 1992, Mintmire et al. 1992, Saito et al. 1992) ortaya çıkan resime göre gerçekten de nanotüplerin geometrilerine bağlı olarak elektronik özellikleri sıradışı bir biçimde değişmektedir (Dresselhaus et al. 2004). Buna göre, nanotüpün elektronik davranışı şöylece belirlenir, herhangi bir (n, m) TDNT için (Dresselhaus et al. 2004, Mamalis et al. 2004):

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

Nanotüplerin yapısı değiştikçe iletkenlik band davranışı metallere kadar değişir ki bilinen hiçbir malzemede elektronik davranış bu kadar kolay ayarlanamaz. Kristal kusuru barındırmayan nanotüplerde elektronlar, elektriksel direnç kavramının temelini oluşturan saçılımlar göstermeden seyahat edebilirler. ÇDNT'lerde her bir katman farklı kristal yapısında olduğundan davranışları yukarıda bahsedilenden daha karmaşıktır. (Mamalis et al. 2004).

1994'te Langer vd. ÇDNT demetleri üzerine ilk elektronik ölçümleri gerçekleştirdi. Burada elektriksel iletkenliğin 2-300 K aralığında sıcaklığa bağımlı olduğu gözlenmiştir. Birreysel ÇDNT'ler üzerine gerçekleştirilen ölçümlerde her bir tüpün kendine has iletkenlik davranışı gösterdiği ve 300 K'deki öz direncin $\sim 1.2 \times 10^{-4} - 5.1 \times 10^{-6}$ ohmcm olduğunu buldular. TDNT demetlerinin direncinin metalik davranış gösterdiği ve 0.34×10^{-4} ile 1.0×10^{-4} ohmcm aralığında bulunduğu gözlenmiştir (Terrones 2003). Burada sıradan bakırın öz direncinin yaklaşık 1.7×10^{-6} ohmcm olduğunu belirtmekte fayda vardır

(<http://www.matweb.com/> 2007). Görüldüğü üzere elektriksel dirençleri yaklaşık olarak bakırla aynıdır.

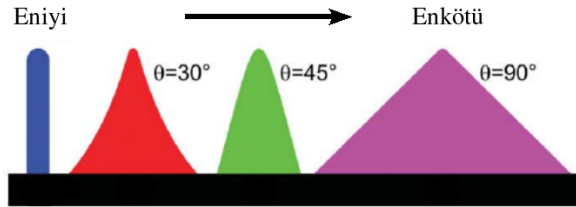
Metalik nanotüpler gerçekten çok iyi iletkenlerdir. Bir KNT demeti 1×10^9 A/cm² yoğunluğunda akım taşıyabilirken bakır tellerde bu değer 1×10^6 A/cm² seviyesine iner (Mamalis et al. 2004). TDNT'lerde $20 \mu\text{A}$ civarında doyumluğa ulaşan bir elektronik akım ölçülmüş ise de düşük kusurlu ÇDNT'lerde 1 mA'e kadar çıkılabilmektedir (Kuchibhatla et al. 2007). KNT'lerin üstüniletkenlik (superconductivity) gösterebileceği deneysel olarak ilk kez Kasumov vd. tarafından 1999'da gösterildi. Yazarlar, iki üstüniletken elektroda bağladıkları TDNT halinde 1 K altında üstüniletkenlik olgusunu gözlemişlerdir. Daha güncel bir çalışmada bir Çinli grup, 0.4 nm çaplı TDNT'lerin 20 K altında üstüniletken hale geçtiğini tespit etmişlerdir. Kasumov vd. ayrıca KNT'lerin elektronik özelliklerinin harici manyetik alanlar vasıtasıyla denetlenebileceğini bildirmiştir (Terrones 2003).

Günümüzde en yaygın kullanılan elektron kaynakları termiyonik olarak çalışan sistemlerdir. Termiyonik katotlar, televizyonların katot-ışını tüpleri ve yüksek güçlü mikrodalga yükselticiler gibi yerlerde kullanılmaktadır. Termiyonik elektron kaynaklarında, kaynak malzeme 1000-3000 °C sıcaklığa ısıtılır. Böylece elektronlar, malzemenin iş fonksiyonunu yenecek enerjiye sahip olurlar. Ancak daha küçük boyutlu cihaz üretme isteği, düz ekranlı monitörler, paralel elektron demeti mikroskopisi, nanolitografi, taşınabilir X-ışını tüpleri gibi yenilikçi uygulamalar araştırmacılar daha küçük ve daha verimli bir elektron kaynağı bulma konusuna yöneltmiştir. Elektronlarını ısıtılmış bir filamentten yayınladığı termiyonik emisyonun farklı olarak "alan emisyonu", oda sıcaklığındaki soğuk kaynaklardan elektrik alanı etkisi altında gerçekleşir. Burada uygulanan şiddetli elektrik alanı, potansiyel bariyerini en basit manada "inceltir". Böylece kaynak malzemedeki elektronlar incelmüş bariyerden kolayca tünellenip oda sıcaklığındaki vakuma yayınlanırlar. Açık ki, alan emisyonu kaynakları, ısıtma gerekemediğinden geleneksel termiyonik kaynaklardan çok daha verimlidirler. İlave olarak, alan emisyonu kaynaklarının şu tür üstünlükleri vardır:

- Elektrik alanındaki değişimlere ani yanıt verebilmesi
- Sıcaklık dalgalanmalarına ve ışınımına karşı dirençli olması
- Elektron optiğinde yüksek odaklanabilirlik sağlaması
- Başarılı açık/kapalı davranışı göstermesi

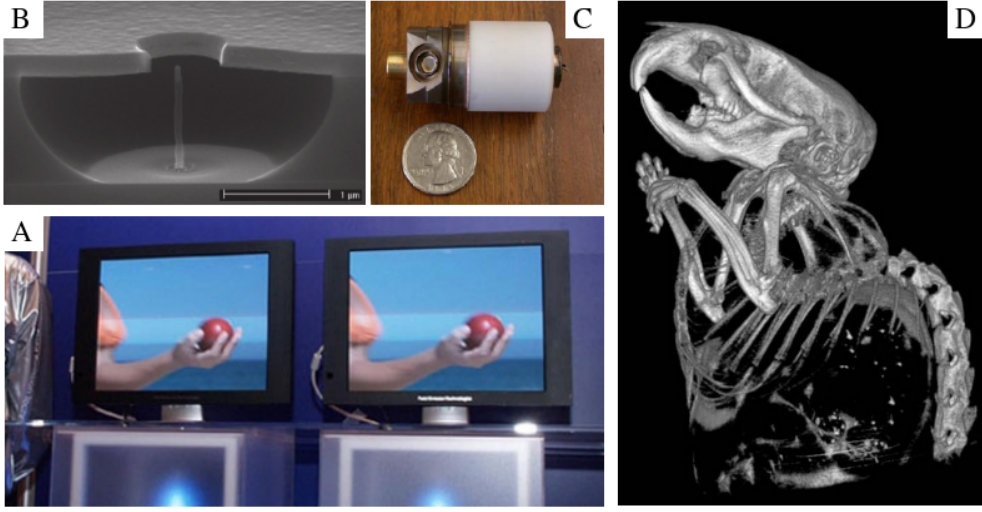
- Çizgisel-olmayan I-V ilişkisi; yani voltajdaki küçük değişimlerle emisyon akımında yüksek değişimler elde edilebilmesi

Ancak bu faydaları kullanabilmek için, işlevsel bir alan emisyonu kaynağı birkaç V/nm kadar şiddetli lokal elektrik alanlarına ihtiyaç duyar. Bunu sağlamanın yolu ise, çok ince iğne/çubuk-vari yapıları kaynak olarak kullanmaktır. Utsumi çeşitli alan emisyonu kaynağı geometrisini incelemiş ve en uygunun çubuksu yapılar olduğunu gözlemiştir (Şekil 2.19) (Milne et al. 2004). İşte KNT'ler alan emisyonu uygulamalarına burada girer. Nanotüpler yüksek uzunluk/çap oranına sahip olduklarından aynı amaçla kullanılan diğer bir çok elektrot malzemesinden daha alçak voltajlarda elektron yayınlarlar. Mesela KNT'ler 1-3 V/mikrometre alan şiddetinde fosforları etkinleştirebilirken molibden alan emisyon kaynakları 50-100 V/mikrometre şiddetinde bunu başarabilir ve bunlar sınırlı ömre sahiptir (Mamalis et al. 2004). Ayrıca KNT'ler, Si, W vb. gibi diğer kaynak malzemelerine nazaran yüksek sıcaklıklarda (Milne et al. 2004) ve inanılmaz akım yoğunluklarında bile bozunmadan karalılıklarını devam ettirirler (Robertson 2004). Yine KNT'lerin elektriksel direnci, metallerin tersine sıcaklıkla düştüğünden bu önemli bir üstünlük sağlar. Çünkü yüksek sıcaklıklarda metallerin direnci artar, bu da daha fazla ısınmaya ve sonuçta bozulmaya yol açar (Milne et al. 2004). Bu özelliklerin birleşimi olarak da KNT esaslı alan emisyonu kaynakları uzun ömürlüdür (Terrones 2003, Milne et al. 2004).



Şekil 2.19 Farklı uç geometrilerinin alan emisyonu başarımlarının karşılaştırılması (Milne et al. 2004).

KNT'lerin alan emisyonu konusundaki üstün başarısı 2003 yılı itibarı ile, bu konu üzerine yaklaşık 550 makale yayınlanmış olmasından anlaşılabilir (Terrones 2003). Sanayi çevrelerinde de bu uygulamayı kullanan ticari ürünler geliştirme yönünde ciddi bir çaba vardır. Yıllık monitör benzeri görüntü sistemleri pazarının 50 milyar dolar seviyesinde olduğu belirtilirse aslında bu çaba daha iyi anlaşılacaktır (Robertson 2004). Samsung, Motorola ve Sony gibi kuruluşlar KNT alan emisyonu kaynaklı televizyonlar üretmek üzeredir (Amaratunga 2007). Samsung normal video hızlarında çalışan renkli 38" monitör ürettiğini bildirmiş (Milne et al. 2004, Amaratunga 2007), Sony ise ürettiği KNT

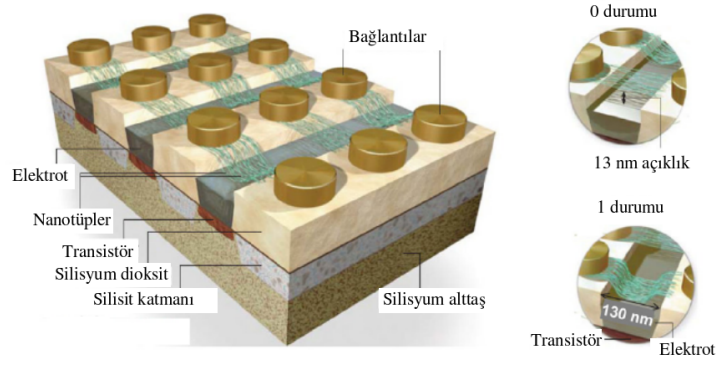


Şekil 2.20 Çeşitli KNT alan emisyonu uygulamaları ve ürünleri. (A) Sony tarafından üretilmiş televizyon, (B) nanolitografi vb. amaçlar için yüksek çözünürlüklü mikro-katod, (C) küçültülmüş X-ışını kaynağı, (D) bir KNT X-ışını kaynağı ile elde edilmiş fareye ait tomografi (Anantram and Leonard 2006, Robertson 2007, <http://www-g.eng.cam.ac.uk/2007>, <http://www.tech2.com/2007>, <http://www.xintek.com/2007>).

esaslı televizyonları tanıtmayı başarmıştır (Şekil 2.20(A)) (<http://www.tech2.com/2007>). Alan emisyonu ile çalışan monitörler, LCD monitörlere nazaran daha yüksek video hızı, yüksek enerji tasarrufu ve geniş çalışma sıcaklığı aralığı gibi (Robertson 2004) artılara sahip olduğu için yakın gelecekte piyasada önemli bir yere sahip olabileceği beklenebilir.

Görüntü sistemleri dışındaki önemli KNT alan emisyonu uygulaması da taşınabilir X-ışını spektrometresi olmuştur. Şekil 2.20(C)'de verilene benzer bir X-ışını kaynağı kullanan ChemMin adlı X-ışını spektrometresi yalnızca 15 kg ağırlığındadır ve "2009 Mars Bilim Laboratuvarı" görecinde minerolojik araştırmalarda kullanılması düşünülmektedir (Anantram and Leonard 2006). Yine KNT alan emisyonunu esas alan, baz istasyonlarındaki "klystron"lar gibi mikrodalga yükselticiler yapılabilir (Robertson 2004).

Doğaldır ki KNT gibi sıradışı bir elektronik doğaya sahip malzemelerin uygulamaları sadece bunlarla kalmayacaktır. Nantero firması KNT'leri kullanarak özel bir RAM geliştirmiştir (Şekil 2.21). NRAM (Nanotüp esaslı/uçucu olmayan RAM) adını verdikleri bu yeni teknoloji, geleneksel DRAM'lerden çok daha hızlı ve düşük güç tüketimlidir. Ayrıca ısı, manyetik vb. çevresel etkilere karşı çok dirençlidir. Daha da önemlisi kalıcı hafıza olduğu için bilgisayarların hiç beklemeden açılıp kapanması mümkün olacaktır (<http://www.nantero.com/2007>).

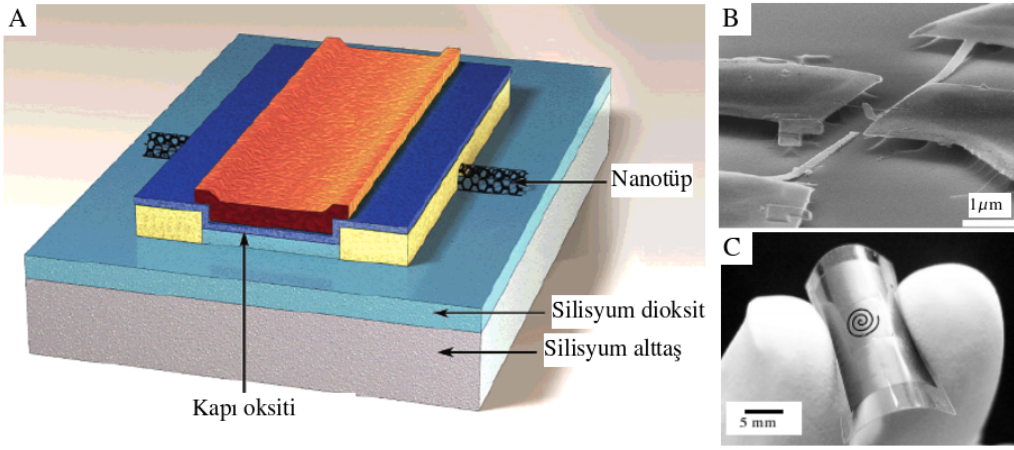


Şekil 2.21 Nantero firması tarafından geliştirilen NRAM ve çalışma ilkesi (Anantram and Leonard 2006, <http://www.nantero.com/> 2007).

Önümüzdeki on yıllık dönemler içinde silisyum esaslı geleneksel transistör teknolojisinin sınırlarına ulaşılabileceği tahmin edilmektedir. Bu bakımdan çalışmalar yeni sistem arayışlarına yönelmiştir. Alan etkili transistörler en etkin transistör türü olarak kendini kanıtlamıştır. Yanısıra, gelecekte transistörlerin "moleküler elektronik" kavramını temel alarak yapılandırılacağı düşünülmektedir ki KNT'ler en çok umut vaat eden moleküler elektroniklerden biridir. Böylece, KNT esaslı alan etkili transistörler geleneksel silisyumlu aygıtların en başarılıları ile aynı, hatta daha iyi işletme özellikleri göstermiştir (Avouris 2002).

Polimer esaslı esnek elektronikler hem şekil değişimleri altında çalışabilmeleri hem de düşük maliyetli olmaları sebebi ile araştırılmaktadır. KNT'nin özellikleri onu dış etkilere karşı dirençli organik elektroniklerde elektrot malzemesi olmaya aday hale getirmiştir (Allen et al. 2006). Şekil 2.22 (C)'de buna bir örnek gösterilmektedir.

Daha önce verildiği üzere nanotüplerin elektriksel özellikleri kompozit uygulamalarında da büyük önem arz eder. Polimerler gibi yalıtkan malzemelerin elektriksel özelliklerini geliştirmek için çeşitli katkı malzemeleri kullanılır. Bu amaçla kullanılan önemli bir malzeme, karbon siyahında, %16'lık takviye oranı ile katkılama ortamı olan polimer iletken hale geçer. ÇDNT-epoksi kompozitlerde ise bu oran %0.01-0.004 aralığındadır (Robertson 2004). KNT'ler yüksek uzunluk/çap oranları sayesinde, çok küçük miktarlar da bile kullanıldıklarında birbirleri ile bağlantılı bir şebeke oluşturarak matris malzemeyi iletken hale geçirmektedir (Ajayan and Tour 2007). KNT'lerin hava taşıtlarının kanat ve gövde parçalarının antistatik kalkanlanmasında kullanılabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte nanotüp esaslı iletken kompozitler için asıl önemli pazar saydam iletken kaplamalardır. Yaklaşık kırk yıldır bu maksatla indiyum kalay oksit kullanılsa da bu malzeme

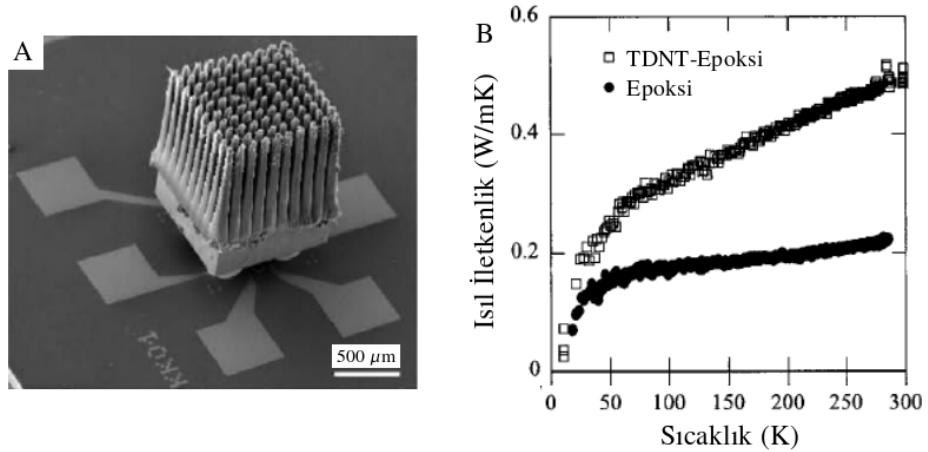


Şekil 2.22 Nanotüplerin çeşitli elektronik uygulamaları. (A) alan etkili transistör, (B) nanoelektromekanik sistem, (C) esnek elektronikler (Avouris 2002, Bourlon et al. 2004, Allen et al. 2006).

kırılgandır ve özellikle büyük çaplı üretimlerde maliyetler inanılmaz derecede yükselebilir (Glatkowski et al. 2005). Ayrıca plastıklere yapışma yetisi de düşüktür (Robertson 2004). Buna karşın nanotüplü saydam iletkenler, indiyum kalay oksit esaslılarınkine benzer çalışma başarımı değerlerine sahipken onlardan çok daha esnek ve dayanıklı olup, basit süreçler ve düşük maliyetlerle üretilebilir (Glatkowski et al. 2005). Üstelik KNT'lerin polimerle yapışma uyumluluğu çok iyidir (Robertson 2004).

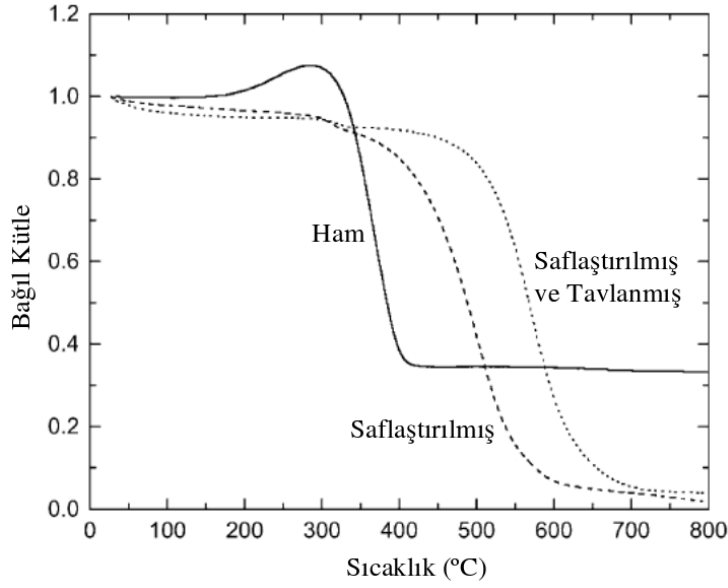
2.2.3 Karbon nanotüplerin ısı davranışı

TDNT'lerin ısı özellikleri elektronik, mekanik ya da fonon özellikleri kadar çalışılmamış olsa da çok özel davranışları içerir. Tekil bir ÇDNT üzerine gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik ölçümünde 3000 W/mK üstünde ısı iletkenlik ölçülmüştür. Bi-reysel TDNT'lerde ise daha yüksek ısı iletkenlik değerlerine ulaşılacağı düşünülmektedir (Dresselhaus et al. 2004). Gerçekten de hesaplamalara göre bir (10,10) nanotüp, 100 K'de yaklaşık 37,000 W/mK ısı iletkenlik gösterirken oda sıcaklığında bu değer 6600 W/mK'e iner. Mevcut olağanüstü ısı iletkenliğinin, ortalama fonon serbest yolunun devasa büyüklüklerde olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Sinnott and Andrews 2002). Bunlarla birlikte moleküler seviyedeki ısı olgularıyla ilgili deneyler teknik açıdan oldukça zordur ve ölçümlerin gerçekleştirilmesini beklemek gerekmektedir. Bi-reysel KNT'lerin özgül ısı yüksek sıcaklıklarda grafene benzerken düşük sıcaklıklar ve küçük çaplı TDNT'ler için kuvantum etkiler gözlenmeye başlar (Dresselhaus et al. 2004). TDNT'lerin termoelektrik güçleri oksijen katılanması veya adsorpsiyonuna karşı aşırı hassastır. Şöyle ki, hava veya oksijen etkisi altında TDNT'ler pozitif termoelektrik güce sahipken oksijen giderilince negatif termoelektrik güç gösterirler ve bu halde güç sıcaklıkla azalır (Sinnott and Andrews 2002). KNT'ler aynı zamanda oldukça iyi bir ısı kararlılık gösterirler. Vakum altında 2800 °C, hava ortamında ise 750 °C sıcaklığa dayanabilmektedirler (Mamalis et al. 2004).



Şekil 2.23 KNT'lerin ısı uygulamaları. (A) Silisyum yonga için soğutucu, (B) küt.%1 TDNT takviyeli epoksinin ısı iletkenlikliğinin iyileştirilmesi (Biercuk et al. 2002, Kordas et al. 2007)

TGA ve DSC gibi ısı analiz yöntemleri KNT numune niteliklerinin tayininde çokça kul-

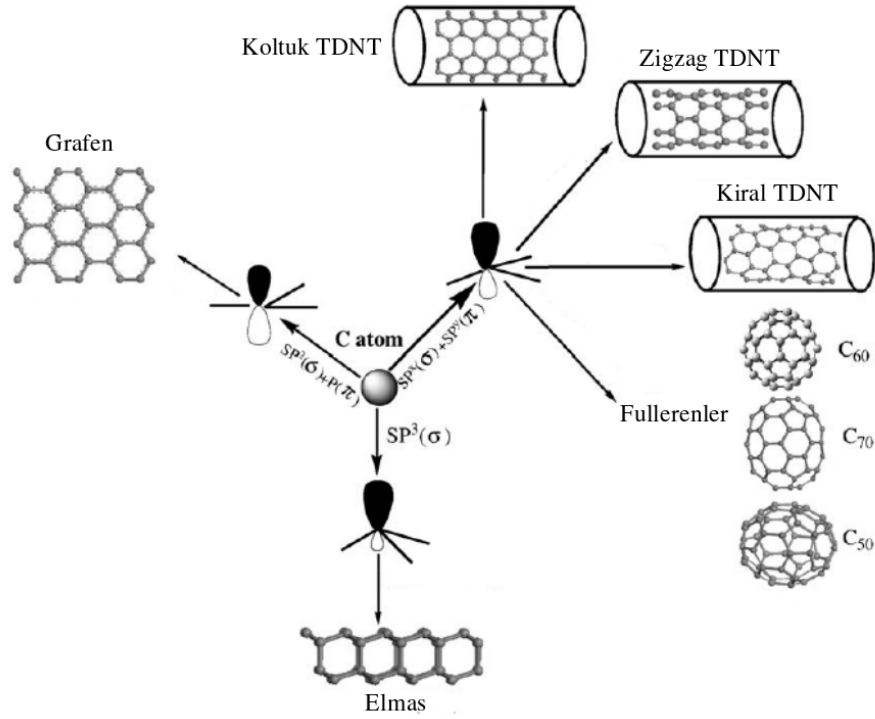


Şekil 2.24 TDNT TGA eğrisi. HiPco numunesinin ham (düz çizgi), saflaştırılmış (kesikli çizgi) ve saflaştırılıp ardından 1150 °C sıcaklıkta vakum altında tavllanmış (noktalı çizgi) halleri (Zhou et al. 2001).

lanılmaktadır. Özellikle karbon-dışı safsızlık oranı ve nanotüp duvar yapısının kristallik miktarını araştırılması ile TGA başarılıca uygulanabilir. Ayrıca numunenin homojenliği, aynı numunede tekrarlanan TGA deneyleri sonucunda oksidasyon sıcaklığı için hesaplanan standart sapma değerinden yola çıkılarak yorumlanabilir (Arepalli et al. 2004). Yapılan çalışmalarda, saflık analizi konusunda IR, Raman ve TGA sonuçları arasında belirgin bir korelasyonun mevcut olduğu görülmüştür (Itkis 2005). Şekil 2.24'te HiPco yöntemi ile sentezlenmiş TDNT numunesinin TGA'sı verilmiştir. HiPco yöntemi üstün nitelikli ve yüksek saflıkta TDNT sentezi gerçekleştiren özgün bir üretim tekniğidir. Bu bakımdan sunulan TGA, TDNT TGA'sı olarak değerlendirilebilir. TGA eğrisinden, safsızlıkların azalması ve sonra da, tavlama ile kristal yapısının iyileşmesinin etkisi aşikar biçimde görülebilmektedir. Ham numune eğrisinde 200-300 °C aralığındaki kütle artışı, yazarlar tarafından katalizör kalıntısı olarak numunede mevcut bulunan demirin oksitlenmesine atfedilmiştir (Zhou et al. 2001).

2.2.4 Karbon nanotüplerin kimyasal ve koloidal davranışı

Maalesef KNT kimyası, uygulamada olağanüstü önem arz etse de halen tam olarak anlaşılammıştır. Aslında bu durumun nanotüplerin ilk keşfedildikleri günden itibaren bir molekülden çok bir malzeme olarak görülmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Sebebi ne olursa ne olsun, nanotüplerin elektronik uygulamalarında bile kimyasal davranışlarının denetlenebilecek kadar öğrenilmiş olması gerektiği düşünülürse, bu alanda çok daha ciddi çalışmaların gerektiği açıktır.



Şekil 2.25 Karbon malzemelerin kimyası (Li et al. 2007).

Karbon malzemelerin kimyası, saf elementli diğer malzemelere nazaran olağanüstü çarpıcı davranışlara sahne olmaktadır (Şekil 2.25). Grafit, elmas, fullerenler, KNT'ler ve lonsdaleit gibi farklı allotroplar ile camsı yapılar içeren karbon lifleri, karbon siyahı ve camsı karbon gibi malzemeler birbirlerinden tümüyle farklı davranışlardadır.

Yalın hali ile ideal TDNT'ler, düz grafenden, eğrilikleri sebebi ile daha reaktif olmakla (Li et al. 2007) beraber görece inerttir (Niyogi et al. 2002). Nanotüplerin reaktivliği π -orbitallerinin yönlenmesi ve kimyasal bağların geometrik piramitleşmesi ile belirlenir.

TDNT'lerdeki kimyasal bağların bir kısmı, tüp eksenine ne paralel ne de diktir. Bu sebeple π -orbitalleri düzgün yönlenebilir. π -orbitallerinde gözlenen bu olgu reaktivliği belirleyen temel etmen olmakla beraber bağ piramitleşmesinin de katkısı vardır. Ancak belirtmek gerekir ki piramitleşme kuramı tek başına TDNT'lerin kimyasal davranışını açıklamaktan çok uzaktadır. Buna karşın "bağ-eğriselliği" yaklaşımı KNT'lerin reaktivliklerini açıklamada çok başarılıdır (Li et al. 2007).

KNT ve fulleren gibi kapalı kafes yapılı karbon malzemelerdeki eğrisellik etkisi "doğrultusal eğrisellik- K_D " kavramı ile tanımlanabilir (Li et al. 2007). K_D aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$K_D = \frac{1}{2} \sum_{i=a,b} (K_{i1} \sin^2 \theta_i + K_{i2} \cos^2 \theta_i) \quad (7)$$

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

$$K_M = \frac{1}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} K_D(i) d\theta_i = \frac{1}{2} (K_1 + K_2) \quad (8)$$

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

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

hallerine indirgenir (Li et al. 2007). Bu bağıntıların da açıkça gösterdiği gibi eğrisellik, dolayısıyla ile de hem π -orbitallerindeki dizilim sorunu hem de piramitleşme nanotüp çapı ile ters orantılı olduğundan çap küçüldükçe KNT reaktivliği artar (Banerjee et al. 2005).

Kimyasal açıdan bakıldığında bir KNT iki kısımdan oluşur: uç ve gövde duvarları (Niyogi et al. 2002, Balasubramanian and Burghard 2005). Uçlar, beş-halkalı yapılarla ve yüksek eğrisellikli geometrisi ile fullerenlere benzerler ve daha yüksek reaktivlik gösterir (Niyogi et al. 2002, Balasubramanian and Burghard 2005, Banerjee et al. 2005). Gövde duvarları ise daha inerttir (Balasubramanian and Burghard 2005). Bununla birlikte pratikte nanotüpler duvarlarında ciddi oranlarda kristal kusuru barındırabilir. Sıradan bir numunede,

KNT'deki karbon atomlarının %1-3'ü kusurlu yerlerdedir (Balasubramanian and Burghard 2005). Gövde duvarlarındaki kusurlar Stone-Wales yapıları, sp^3 hibritleşmeleri ve örgü yapısında boşluklar biçiminde olabilir. Bu tür kusurlar kimyasal olarak bilinçlice de oluşturulabilir (Banerjee et al. 2005).

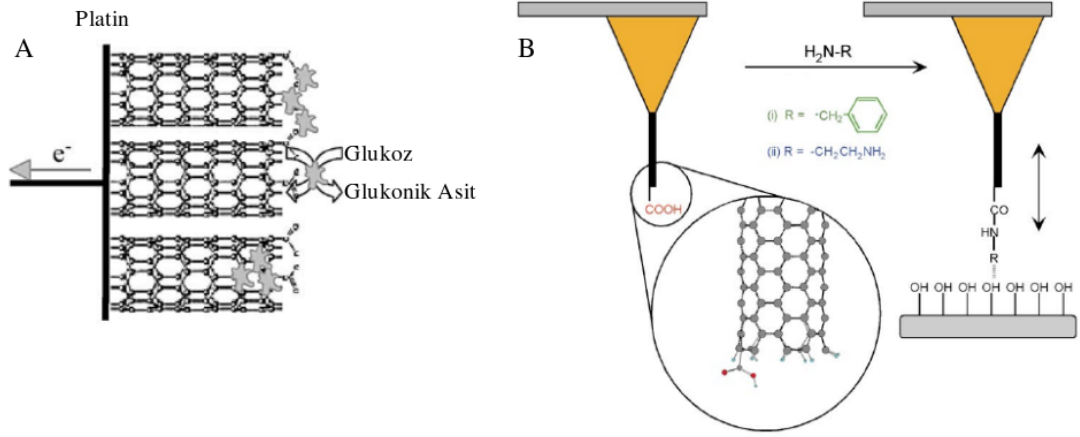
TDNT'lerin birçok uygulamasında kimyasal modifikasyon gereklidir. Kompozitlerde dispers etme ve matrisle bağlanma; sensör uygulamalarında ortamdaki türleri tespit edecek türleri yüzeylere tutturma; gaz depolama ve lityum katkılama çalışmalarında duvarlarda delikler açma vb. amaçlarla kimyasal modifikasyon zorunludur (Banerjee et al. 2005). Bu bakımdan düşünülünce TDNT duvarlarına yan grupların denetimli ve sistematik biçimde bağlanması başarılı olabilirse bunun birçok uygulamanın önünü açabileceği aşıkardır (Niyogi et al. 2002). İşlevsellendirme kovalent ya da kovalent-olmayan yollarla gerçekleştirilebilir. Kovalent-olmayan işlevsellendirmenin ana üstünlüklerinden biri TDNT'nin elektronik yapısına zarar vermemesidir. Kovalent-olmayan işlevsellendirmeye örnek olarak TDNT'leri çizgisel polimerlerle sararak suda çözünür hale getirme verilebilir. Polimerlerle sarmanın yanında, özel biyolojik moleküllerin TDNT yüzeylerine adsorplanması sağlanarak da işlevsellendirme yapılmıştır. Kovalent işlevsellendirme, bu tür modifikasyon yaklaşımlarına nazaran TDNT özellikleri ve yapısının ayarlanmasında müthiş bir esneklik sağlar (Banerjee et al. 2005). TDNT'ler çok yüksek oranlarda işlevsellendirilebilse de yanduvarlara gerçekleşen kovalent bağlanma elektronik yapıyı bozar. Bu tür kovalent bağlanmalarla TDNT'lerin burkulma dayanımının %15'e kadar düşeceği tahmin edilmiştir. Benzer biçimde, sadece %1 oranında fenil grubu bağlı TDNT'lerin ısı iletkenlik katsayısı üçte birine ineceği hesaplanmıştır (Banerjee et al. 2005). Kesilerek kısaltılmış KNT'lerin uçlarına uzun zincirli hidrokarbonlar bağlanarak organik çözücülerde çözünürlük sağlanabilir (Niyogi et al. 2002). Suda çözünürlüğü artırmak için de farklı kimyasal gruplar bağlanabilir (Banerjee et al. 2005).

TDNT'lerde yüzey alanı $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine kadar çıkar (Robertson 2004). Ayrıca karbon esaslı malzemelerin katalizör destek malzemesi olarak, asit/bazlara olan dayanımları, yüzey kimyası ve özelliklerinin denetlenebilirliği, geri dönüşümlerinin basitçe yakma ile sağlanabilmesi gibi üstünlükleri bilinmektedir (Serp et al. 2003). Bu bakımdan nanotüplerin katalizör destek malzemesi olarak kullanılmasının yolları aranmıştır. Destek malzemesi uygulamalarında TDNT'lerin metal koordinasyon bileşiklerine karşı olan reaktifliği büyük önem taşır. KNT ucu ve kusurlu noktalarındaki oksijenli işlevsel gruplarla yapılacak metal koordinasyon etkileşimleri, bu noktalardan nanotüpe metal kümecikleri ve nanotanecikleri tutturabilme olanağı sağlar. İyice dağıtılabilmiş-homojen 1.5-2.5 nm boyutlu Rh kümecikleri ÇDNT'ye bağlı karboksilat grupları üzerinden nanotüpe tutturulmuş

ve elde edilen katalizörle, aktif karbon esaslı olana göre daha yüksek katalitik başarıma ulaşılmıştır (Banerjee et al. 2005). Genel olarak da bakıldığında, KNT esaslı katalizör destek malzemeleri, aktif karbona göre, işlevini kaybetmeden uzun ömürlü çalışma, me-zogözenekli yapı ve metalle kendine has etkileşimleri gibi üstünlükler göstermektedir (Serp et al. 2003).

KNT'lerdeki tüm atomlar aslen yüzey atomu olduğundan nanotüpler kimyasal sensör yapımı için muhteşem adaylardır. KNT'lerden yapılmış gaz sensörleri, oda sıcaklığında bile yüksek duyarlılık gösterilen ticari olarak mevcut geleneksel yarıiletken sensörler ancak 200 °C üstünde çalışır. KNT sensörler, kendisine adsorplanan molekülün iletkenliğinde yol açtığı değişimin tespit edilmesi esasına göre işler. Ancak izlenen molekül eğer nanotüp yüzeyine çok zayıf biçimde adsorplanıyorsa KNT'ler uygun biçimde modifiye edilmelidir. KNT'ler, yüksek elektron aktarım hızları ile, çözelti ortamlarında çalışacak amfoterik-elektrokimyasal sensörler ve özellikle biyosensörler için çok uygundur (Balasubramanian and Burghard 2005). Örneğin Sotiropoulou ve Chaniotakis tarafından geliştirilen ÇDNT esaslı amperometrik biyosensör glukoz tespiti konusunda literatürdeki en başarılı duyarlılık değerlerinden birini vermiştir (Sotiropoulou and Chaniotakis 2003). Kimyasal kuvvet mikroskopisinde AFM ucu özel kimyasal işlevsel gruplarla modifiye edilir. Böylece incelenen yüzeyin kimyasal özelliklerine bağlı bir görüntü elde edilebilir. Görüntü sinyali, uç ile numune arasındaki yapışma etkilerinden oluşur. Geleneksel silisyum ve silisyum nitrür uçlarla çalışılan kimyasal kuvvet mikroskopisinde hayli yol kat edilmiş ise de bu uçların eğrilik yarıçaplarının yüksek olması ve teşhisi sağlayacak işlevsel grubun uç üzerinde bağlanacağı noktanın denetimli olmaması pratikte ciddi sınırlamalar getirmektedir. Ancak KNT uçlar kullanarak bu sorunlar aşılabılır. Nanotüp uçların eğrilik yarıçapı çok küçük olup işlevsel grubun uca bağlanacağı yer neredeyse tümüyle bellidir. Bu tür TDNT uçları ile nanometre-altı çözünürlükte kimyasal yüzey analizi yapılabilir (Hafner et al. 2001).

KNT'lerin yüksek yüzey alanları ve düşük dirençleri elektrokimya alanında muazzam bir ilgiye yol açmıştır (Robertson 2004). KNT'lerin yakıt hücrelerinde metal desteği olarak kullanılan geleneksel karbon siyahının yerini alabileceği belirtilmiştir (Serp et al. 2003). Yanısıra, KNT'ler birim ağırlık başına en yüksek iletkenlik değerine sahip olmaları ve yüksek yüzey alanları ile süperkapasitörler için ideal bir elektrot malzemesidir. Amorf karbon elektrotlarla kıyaslayınca KNT'ler, yüksek iletkenlik, yapısal dayanım ve bağlayıcı gerektirmeden film hazırlayabilme gibi üstünlükler göstermektedir (Kaempgen et al. 2007).



Şekil 2.26 KNT'lerin bazı kimyasal uygulamaları. (A) glukoz tespiti için biyosensör, (B) KNT uç ile kimyasal kuvvet mikroskopisi (Woolley et al. 2000, Sotiropoulou and Chaniotakis 2003).

Niyogi vd.'nin belirttiği gibi "kimya çözeltide yürür" ve bu bakımdan KNT'lerin çözünmesi ya da üstün nitelikli süspansiyonlar haline getirilmesi uygulamalar açısından büyük önem arz eder (Niyogi et al. 2002, Balasubramanian and Burghard 2005). KNT'ler, mevcut üretim yöntemleri ile maalesef dolaşık, lifli topaklar/kümecikler halinde elde edilirler (Hilding et al. 2003). Üstelik nanotüpler yüksek yüzey alanları ve uzunluk/çap oranları, esneklikleri ile kendi kendilerine de dolaşık topaklanmaya oldukça müsaittirler (Vaisman et al. 2006). Ayrıca, ve daha da önemlisi, KNT'ler birbirleri ile olan şiddetli van der Waals etkileşimleri kristal yapıları demetler oluşturma eğilimindedirler (Vaisman et al. 2006). Dolayısıyla araştırmacılar KNT'leri yalıtık hallerine kadar dispers edip süspansiyonlarını hazırlamak ve bunları 1B (lifli yapılar), 2B (membranlar) veya 3B (yığın katılar) olarak kullanmak istemektedirler (Hilding et al. 2003). KNT dispersiyonları mekanik ya da kimyasal yollarla hazırlanabilmektedir. Mekanik yöntemlerin en önemlilerinden ultrasonikasyon KNT'leri başarı ile dispers etse de kristal yapılarına zarar verebilmekte hatta onları parçalayabilmektedir (Hilding et al. 2003). Kimyasal yöntemler ise yüzey aktif madde kullanımı ya da işlevsel grup bağlayarak ıslanma özelliklerini iyileştirir. Fakat işlevsellendirme yaklaşımı KNT'lerin bozunması tehlikesi ile beraber gelir (Hilding et al. 2003).

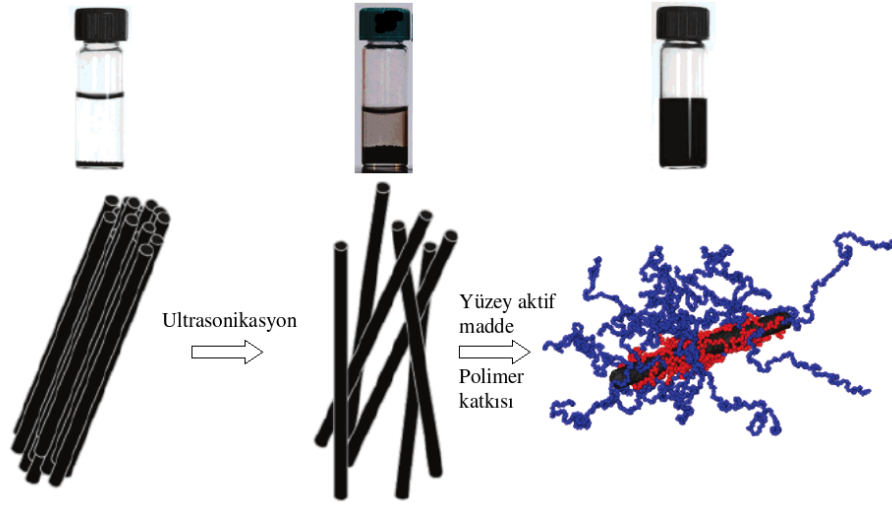
Dispers etme, saflaştırma, karıştırma vb. amaçlarla da ultrasonikasyon inanılmaz derecede yaygın bir yöntemdir. Mesela KNT'leri alkoller vb. çözücüler içerisinde ultrasonikasyon altında dispers etme, bugüne kadar standart bir TEM numunesi hazırlama yöntemi olmuştur. Ultrasonikasyon işleminde katıların dispers edilme mekanizması, kabarcık olu-

Çizelge 2.3 KNT kimyasının uygulamadaki kullanımı (Balasubramanian and Burghard 2005)

Uygulama	Kimyasal modifikasyonun işlevi
Nanoelektronikler	Elektronik bant yapısının lokal modifikasyonu
(Biyo-)kimyasal sensörler	Analit moleküllerinin seçimli tespiti
Katalizör destek malzemeleri	Moleküllerin veya metal nanotanciklerin tutturulması
Kompozit malzemeler	Matrisle bağlanma
Kimyasal kuvvet mikroskopisi	Yüzeylerle kimyasal açıdan seçimli etkileşim
Alan emisyonu	Tüp uçlarındaki iş fonksiyonunun düşürülmesi
Nanofiltrasyon	Moleküllerin veya iyonların sterik engellerle seçimli geçişi
Yapay kaslar	Çapraz bağlanma ile nanotüp filmlerin kararlılıklarını artırmak
Denetimli ilaç salımı	Biyouyumluluk, hedef moleküllerin tespiti
Farmakoloji	Enzim inhibisyonu, hücre zarındaki iyon kanallarının bloke edilmesi
Hücre büyümesi	Hücre yüzeyleri ile özel etkileşimler

şumu ve bu kabarcıkların patlamaları üzerinden işleyen bir süreçtir. Burada katı yüzeylerinde vuku bulan kabarcıklanma ile oluşan küçük baloncuklar yine buralarda patlamaları ile katılar dispers olur, hatta mekanik olarak kırılabilir (Hilding et al. 2003). Ancak bu yoğun etki KNT'lerin de zarar görmesine yol açabilir (Vaisman et al. 2006).

Kimyasal dispersiyon hazırlama yaklaşımlarından TDNT yan-duvarlarına işlevsel grup bağlama yöntemi, özellikle organik çözücülerde çok başarılıdır. Yüzeyine uygun kimyasal gruplar bağlayarak TDNT'lerin THF, kloroform, metilen klorür ve DMF gibi organik çözücülerdeki çözünme oranları artırılabilir. Yüzey aktif maddeler ise nanotüplerin yüzeyini kaplayarak tüpler arasındaki van der Waals kuvvetlerini dengeleyecek elektrostatik ya da sterik itme kuvvetleri oluşturarak dispersiyonu sağlar. KNT dispersiyonlarına yönelik olarak sayısız türü denenmişse de en çok kullanılan yüzey aktif maddelere örnek olarak TDNT ve ÇDNT'ler için sodyum dodesil sülfat (SDS) ve TDNT'ler için Triton X-100 (TX-100) verilebilir. Zaten hem SDS hem de TX-100 daha önce karbon siyahı dispersiyonlarının hazırlanmasında kullanılmıştır (Hilding et al. 2003). Yüzey aktif maddelerin ultrasonikasyonla beraber uygulanması ile daha iyi bir başarıml sağlanır. Burada



Şekil 2.27 Yüzey aktif madde kullanımı ve sonikasyon uygulanması ile dispersiyon oluşumu (Nativ-Roth et al. 2007)

sonikasyon, yüzey aktif madde moleküllerinin KNT demetlerini ayırmasına yardım eder. Önerilen mekanizmaya göre, ultrasonikasyon ilk önce demet uçlarını açar ve buradan yüzey aktif madde molekülleri nüfuz ederek asıl dispersiyonu gerçekleştirir (Şekil 2.27). Ayrıca burada, demetten ayrılan bireysel nanotüplerin yüzeylerini kaplayan yüzey aktif madde molekülleri KNT'lerin yeniden demetlenmelerini önler. Yüzey aktif maddelerin nanotüplerin yüzeyine adsorplanması ile su ortamında çözünürlük bile elde edilebilir. Hatta artık yüzey aktif madde kullanımı birçok uygulama için standart hale gelmiştir. Bunlara karşın sadece bazı organik çözücüler KNT'ler için yeterli oranda çözünürlük sağlayabilmektedir. Mesela, N,N-dimetilformamit (DMF), metilpirolidin ve heksametilfosforamid gibi yüksekçe polar çözücüler TDNT'leri oldukça iyi biçimde ıslatabilmektedir (Vaisman et al. 2006). Günümüzde, organik çözücülerden TDNT'ler için bildirilen en iyi olanları DMF ve N-metilpirolidindir (Ausman et al. 2000). Ancak bunlardan DMF, yeterli süspansiyon kararlılığı verememekte (Ausman et al. 2000) ve KNT yapısının bozunmasına yol açabilmektedir (Vaisman et al. 2006).

Başarılı bir dispersiyon, homojenliğin yanısıra kararlı olmalıdır. Bazen bir dispersiyon, içinde yoğun biçimde dispers edilmiş tanecikler bulundursa da kısa süreler (bazen saniyeler) içerisinde kararlılığını kaybederek, topaklanma ve çökelmeler halinde bozulmaktadır. Bu bakımdan, gerek sulu gerek organik KNT dispersiyonlarında polimer katkısı kullanılmak, dispersiyonun kararlılığını önemli mertebede artırabilmektedir (Vaisman et al. 2006). Yang vd., KNT-dimetil formamit dispersiyonunda polietilen glikol-200 kullanarak

Çarpıcı biçimde homojen ve düzgün ÇDNT takviyeli poliimid filmleri elde edebilmişlerdir (Yang et al. 2007). Polimer-KNT dispersiyonlarında, makromolekül zincirlerinin nanotüpleri tutarak askıda kalmalarını sağladıkları söylenebilir.

2.2.5 Karbon nanotüplerin titreşimsel özellikleri – Raman spektroskopisi

Normal mod titreşimlerinin kuvantize olmuş hali fononlar olup fonon davranışı, ısı iletim, ısı sığıması gibi termodinamik özellikler, elektriksel iletkenlik, termoelektrik süreçler, mekanik özellikler vs. birçok olguda temel rol oynar (Dresselhaus et al. 2004). Bu bakımdan KNT'lerdeki fonon süreçleri çok geniş bir olgular kümesi ile ilgilidir. Ancak bunlar mevcut çalışmanın erimi ötesindedir. Yine bir fonon ilişkili süreç olan Raman saçılımı ise KNT'ler için kullanılan en başarılı analiz yöntemlerinden birini, Raman spektroskopisini olanaklı kıldığı için özel bir öneme sahiptir. Bu çalışmada da temel numune analiz yöntemi olarak Raman spektroskopisi kullanıldığından söz konusu yöntem üzerine yoğunlaşılacaktır.

1928 yılında Hintli fizikçi Chandrasekhara Venkata Raman, moleküllerden saçılan ışığın çok küçük bir kesrinin dalgaboyunun gelen ışıktan farklı olduğunu ve bu farkın moleküle bağlı olduğunu keşfetmiştir. Bu keşif 1931 yılında Raman'a Nobel ödülü kazandırmıştır (Skoog et al. 1998). Raman, gözlediği bu olgunun malzemelerin spektroskopik analizinde başarı ile kullanılabilceğini belirtmiştir (<http://nobelprize.org/> 2007). Saçılma, bir birincil ışık kuvantumunun atomlar, moleküller veya bunların kristalleri gibi tanecikler ile etkileşerek farklı faz, polarizasyon veya enerji özelliklerine sahip ikincil bir ışık kuvantumu oluşturduğu olaylardır. Birincil ışıkla aynı enerjide ışınım oluşturan saçılmalar "esnek saçılma" adını alır. Saçılımın gerçekleştiği taneciğin boyutu ve tanecik malzemesinin çevreyle bağlı kırılma indeksine göre esnek saçılmalar Rayleigh, Mie ya da Tyndall türünden olabilir. "Esnek olmayan saçılma" ise farklı enerjilerde ikincil ışık kuvantumu meydana getiren süreçtir. Raman etkisi, Brillouin saçılımı ve Dopler etkisi birer esnek-olmayan saçılma sürecidir (Schrader and Moore 1997). Kuantal açıdan bakıldığında Raman saçılımı üç aşamalıdır. İlk önce elektron bir foton soğurup valens bandından iletkenlik bandına yükselir. Uyarılmış elektron ya bir fonon yayınlarken (Stokes kayması) ya da bir fonon soğurarak (anti-Stokes kayması) saçılır. Elektron bir fonon yayınlarken valens bandına geri döner (Dresselhaus et al. 2005).

Yöntemsel açıdan Raman spektroskopisinde, tetkik edilecek numune, monokromatik lazer kaynağı ile ışınlanıp eş zamanlı olarak saçılan ışık belli bir açıdan (genellikle 90°) toplanır (Skoog et al. 1998). Bir lazer ışınımına maruz kalan tekil tanecik ise Φ ışınımını yayınlar (Athalin and Lefrant 2005):

$$\Phi = \Phi_R + \Phi_E + \Phi_F + \Phi_T + \Phi_N \quad (9)$$

Burada,

- Φ_R = Raman saçılımı
- Φ_E = Elastik saçılma
- Φ_F = Fluoresans
- Φ_T = Isıl radyasyon
- Φ_N = Çizgisel-olmayan emisyon

olarak verilir (Athalin and Lefrant 2005). Stokes kayması, anti-Stokes kaymasından daha şiddetli sinyal verir (Skoog et al. 1998) ve bu bakımdan spektroskopik amaçla gözlenen foton, enerjisi saçılan fonon kadar azalmış olmalıdır: Yani Stokes kayması ölçülür (Skoog et al. 1998, Dresselhaus et al. 2005). Saçılan ışığın şiddetini, saçılan ışığın enerji kaybına tekabül eden frekans kaymasının fonksiyonu olarak çizilmesi ile Raman spektrum grafiği oluşur (Dresselhaus et al. 2005).

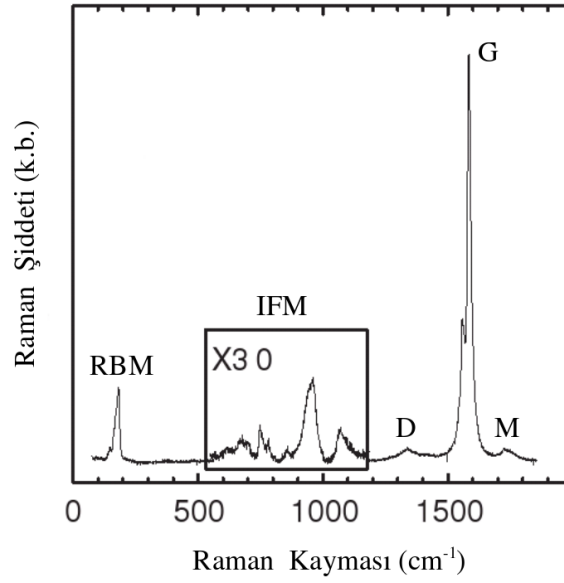
Raman spektroskopisi kendine has özellikleri ile dikkat çeker:

- Numune hazırlama süreci oldukça kolay olup (Ryder et al. 2000) katı numunelerde önhazırlık neredeyse gereksizdir (Giles et al. 1999)
- Farklı evrelerdeki numuneler ek işleme gerek olmadan doğrudan incelenebilir (Athalin and Lefrant 2005)
- Toz biçimindeki numuneyi pellet haline getirmeye gerek yoktur (Bugay 2001)
- IR'ye nazaran daha "temiz" spektrumlar verir ve tepelerin üstüste binmesi sorunu azalmıştır (Giles et al. 1999)
- Tahribatsız muayene imkanı verir (Ryder et al. 2000)
- Suyun Raman spektroskopisindeki sinyal şiddeti zayıf olduğundan sulu çözeltilerde çalışmak mümkündür (Giles et al. 1999, Ryder et al. 2000)
- Numunenin fiziksel görünümüne karşı çok hassas değildir (Athalin and Lefrant 2005)
- Yığın halindeki numunelerin analizine uygundur (Ryder et al. 2000)

- in situ tetkiklerde kullanılabilir (Ryder et al. 2000)
- 1 μm 'ye varan çözünürlük ile noktasal/lokal analiz mümkündür (Ryder et al. 2000)
- İnsan dokuları gibi biyolojik malzemeler önhazırlıksız incelenebilir (Ryder et al. 2000)
- Numune kabı olarak paslanmaz çelik kaplar (Bugay 2001), geleneksel cam şişe ve pencereler kullanılabilir (Giles et al. 1999, Bugay 2001)
- Görünür veya yakın-IR ışık kullanıldığında fiberoptiklerle uzaktan analiz imkanı vardır (Giles et al. 1999)
- Nanogram kadar az miktarlardaki numune analizlenebilir (Bugay 2001)
- Kristal biçimdeki malzemelerin kafes titreşimlerini incelemeye olanak tanır (Bugay 2001)

Doğal olarak Raman spektroskopisi bazı sorunlarla da karşı karşıyadır. Şöyle ki, Raman sinyali doğası gereği zayıftır ve spektral tekrarlanabilirlik düşüktür (Giles et al. 1999). Zayıf Raman sinyalini yakalayabilmek için gerekli donanımlar, lazer teknolojisi, numunenin lazer altında floresans etki göstermesi ve/veya bozunması gibi sorunlar sebebiyle Raman spektroskopisi yakın zamana kadar yaygınlaşmamıştır (Skoog et al. 1998, Weber 2000, Adar et al. 2003). Yakın tarihte ise holografik çentik filtreleri ve CCD gibi teknolojiler sıralanan sorunların çözümünde önemli rol oynamıştır (Weber 2000). Son olarak, elde edilmiş spektrum sadece lazerin spotu içindeki numune bölgesine aittir ve dolayısı ile eğer numune homojen değilse sonuçlar yanıltıcı olacaktır (Bugay 2001).

Yukarıda sıralanan üstünlüklerden faydalanmaya karşı en büyük engel halen 100,000 USD seviyesinde seyreden aşırı yüksek satış fiyatları olmuştur. Yakın tarihteyse düşük maliyetli Raman spektrometreleri, mevcut emsallerinin onda biri düzeyine çektiği fiyatlar ile alanda yeni bir dönemi başlatmıştır. Katı hal diyot lazerler, düşük çözünürlüklü spektrometreler [(Clarke et al. 1999) ve fiberoptik kablolar olabildiğince basit yapılı düşük maliyetli Raman cihazlarının tasarımına olanak tanımıştır. Söz konusu tasarım sayesinde Raman cihazları ayrıca hafiflemiş ve hacimce de küçülmüştür. Özellikle saha çalışmalarında, aygıtın kullanıcı tarafından inceleme bölgesine götürülebilmesini sağlayan bu özelliği sebebi ile düşük maliyetli Raman cihazlarına "taşınabilir Raman" adı yakıştırılmıştır. Söz konusu cihaz tasarımları, basit yapılarına rağmen ölçümlerde istenen performansı



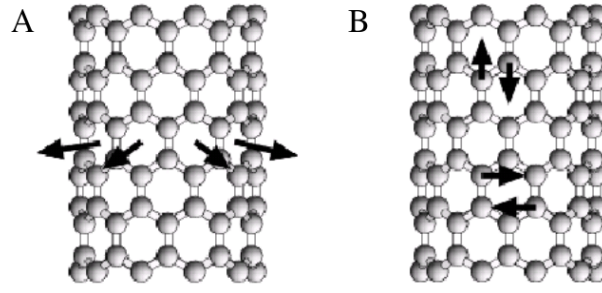
Şekil 2.28 Sıradan bir TDNT Raman spektrumu (Dresselhaus et al. 2005).

sağlamaktadır. Mevcut çalışmada da, ayrıntılı özellikleri daha sonra incelenecek bir düşük maliyetli Raman spektrometresi kullanılmıştır.

Raman spektrumundaki tepelerin şiddeti farklı etmenlerce belirlenir. Numune içerisindeki bileşenlerin derişimi genellikle şiddet ile doğru orantılıdır (Skoog et al. 1998). Lazer kaynağının gücü de önemli bir parametredir (Athalin and Lefrant 2005). Kaynak lazerin frekansı ise, eğer soğurum yoksa frekansın 4. kuvveti ile orantılı olacaktır (Skoog et al. 1998). Saçılan ışınımın ve numunenin soğurum yetisi şiddeti belirleyebilmektedir. Bunlara ilave olarak detektör aygıtın fiziksel yanıtını da dikkate almak gerekir (Athalin and Lefrant 2005). Lazer gücü ile dalgaboyundaki ve optik katardaki varyasyonlar Raman cihazı tarafında oluşturulacak yanıtı olumsuz yönde etkileyebildiği bilinmektedir (Giles et al. 1999).

Şekil 2.28'te TDNT demetinin 2.41 eV enerjili lazerle elde edilmiş (Dresselhaus et al. 2005) Raman spektrumu verilmiştir. KNT'lerin Raman spektrumu altı belirgin kısımdan oluşmaktadır (Dresselhaus et al. 2005):

- Düşük frekans bölgesindeki RBM
- Ara frekans bölgesindeki IFM
- Ara bölgenin ardından gelen D-bandı



Şekil 2.29 TDNT’de titreşimsel modlar. (A) radyal soluklanma modu, (B) teğetsel modlar (Jorio et al. 2003).

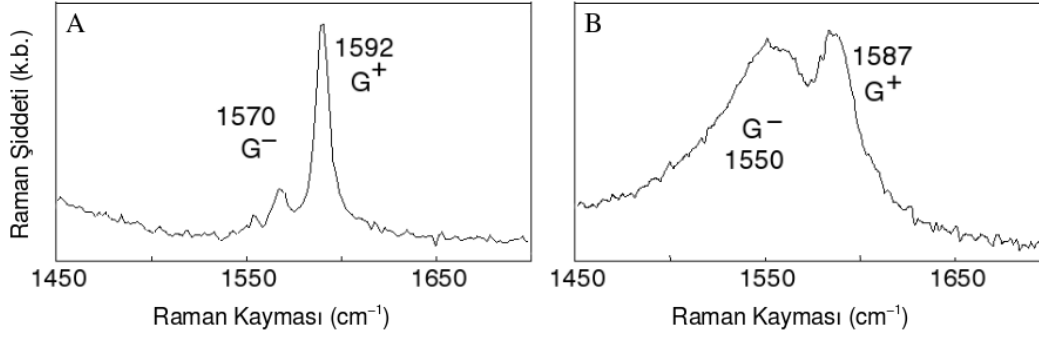
- D-bandına yüksek frekans yönünde komşu teğetsel mod G-bandı
- G-bandının yüksek frekans yönünde ardılı M-bandı
- Takip eden frekanslarda iTOLA bandı
- En sonda (en yüksek frekans bölgesinde) G’-bandı

Bununla birlikte sayılan bantlardan en baskınları/önemlileri RBM, D- ve G-bantlarıdır.

Radyal soluklanma modu RBM (radial breathing mode), karbon atomlarının toplu halde radyal doğrultuda yaptıkları (Şekil 2.29(A)) titreşimlere tekabül eden (Jorio et al. 2003, Dresselhaus et al. 2005) bir düzlem dışı fonon modudur (Dresselhaus et al. 2005). RBM gerçekten özel bir bölgedir, nitekim spektrumda RBM gözlenmesi numunenin nanotüp içerdiğinin nitel (ve kesin) işaretidir (Qian et al. 2003, Dresselhaus et al. 2005). Ayrıca $E_{RBM} \times d_t$ çarpımı sabittir; yani RBM modunun enerjisi nanotüp çapıyla ters orantılıdır (Kahn and Lu 1999). Bu durumun basitçe nanotüpü çevreleyen karbon atomlarının toplam kütesinin çapla orantılı olmasından kaynaklandığı söylenebilir (Dresselhaus et al. 2005). Bu olgudan yola çıkarak, rezonans Raman spektroskopisi ile RBM frekansından TDNT’lerin çap ve (n,m) değerleri tayin edilebilir (Dresselhaus et al. 2002, Dresselhaus et al. 2005). Bu maksatla literatürde çeşitli denklemler verilmiş olup aşağıda genelleştirilmiş biçimi sunulmuştur (Kukovecz et al. 2002, Jorio et al. 2003, Dresselhaus et al. 2005):

$$\omega_{RBM} = \frac{C_1}{d_t^n} + C_2 \quad (10)$$

Burada,



Şekil 2.30 TDNT'lerde G-bandı. (A) yarıiletken TDNT'lerin G-bandı, (B) metalik TDNT'lerin G-bandı (Jorio et al. 2003).

- ω_{RBM} : RBM frekansı, cm^{-1}
- C_1 : Orantı katsayısı
- d_t : TDNT çapı, nm
- n: Mertebe
- C_2 : TDNT demetlerinde tüp-tüp etkileşimlerinin sonucu olan yukarı yönlü frekans kayması; yalıtık TDNT'lerde $B=0$ alınabilir (Jorio et al. 2003)

olarak verilmektedir. Bağıntı 10'un literatürdeki farklı halleri için Çizelge 2.4 incelenmelidir. RBM frekansı-çap ilişkisi numunenin bulunduğu alttaşa ve nanotüpün yalıtılmışlığına (demetlilik vb.) bağlı değişir (Dresselhaus et al. 2002). Mesela demet halindeki TDNT'lerde RBM frekansı yukarı doğru 10 cm^{-1} mertebesinde kayabilir (Alvarez et al. 2001, Zhao et al. 2002). Bunlarla birlikte, normal koşullarda frekansı kirallik açısından bağımsız olan RBM (Dresselhaus et al. 2002), $d_t < 1\text{ nm}$ olan küçük çaplı nanotüplerde kafes yapısının çarpılması sebebi ile (Jorio et al. 2003, Dresselhaus et al. 2005) kirallığe bağlı hale gelir (Dresselhaus et al. 2005) ve çap-RBM ilişkisi basitçe ifadenemez (Jorio et al. 2003). RBM en genel hali ile $100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmekte olup dispersiv de değildir; yani frekansı lazer enerjisinden bağımsızdır (Dresselhaus et al. 2005). TDNT Raman spektrasındaki en şiddetli tepeler genelde G- ve RBM bantlarıdır (Dresselhaus et al. 2005). Metalik TDNT'lerin G-bandı ile ilgili bir istisna dışında tüm nanotüp Raman spektrumu Lorentzian eğrilerden oluşur (Jorio et al. 2003). TDNT çapı arttıkça RBM tepelerinin genişliği artar (Jorio et al. 2003) ve $d_t > 2\text{ nm}$ çaplı TDNT'lerde RBM tepelerinin şiddeti azalarak tespitlerini zorlaştırır (Jorio et al. 2003, Dresselhaus et al. 2005).

Çizelge 2.4 RBM-çap ilişkisine dair bazı parametreler

Kaynak	ω_{RBM} (cm^{-1})	d_t (nm)	C_1	C_2	n
Zhao et al. 2002	100–350	–	248	0	1
Alvarez et al. 2001	<300	–	238	0	0.93
Kukovecz et al. 2002	–	–	224–248	8–14	1
Jorio et al. 2003	120–250	1–2	234	10	1
Dresselhaus et al. 2005	120–350	0.7–2	234	10	1
Dresselhaus et al. 2005*			248	0	1
Dresselhaus et al. 2005**	–	–	228	16	1

*Oksitlenmiş Si alttaş üzerindeki tekil TDNT'ler için

**Sodyum dodesil sülfatla kaplı, küçük çaplı TDNT'ler için

sp^2 karbon malzemeleri ile ilişkili olan (Dresselhaus et al. 2002) ve "grafit"e atfen G-bandı adını alan (Jorio et al. 2003) teğetsel mod $1400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde (Alvarez et al. 2001) dispersiv olmayan biçimde gözlenmektedir (Dresselhaus et al. 2002). TDNT'lerin G-bandı çok parçalı olup bunlardan en baskın şiddette olan iki tanesi göze çarpar: G^+ ve G^- (Jorio et al. 2003, Dresselhaus et al. 2005). G^+ tepesi tüp eksenini boyuncaki atomik titreşimleri ifade ederken (Jorio et al. 2003, Athalin and Lefrant 2005, Dresselhaus et al. 2005) düşük frekans tarafındaki (Jorio et al. 2003) G^- tepesi, atomların çevresel doğrultudaki hareketlerine tekabül eder (Şekil 2.29(B)) (Jorio et al. 2003, Athalin and Lefrant 2005, Dresselhaus et al. 2005). Ancak bu spektral yapı nanotüp çapı arttıkça yok olur ve G-bandı tek tepeli hale dönüşür (Dresselhaus et al. 2005). G tepesinin en çarpıcı özelliği nanotüpün yarıiletken/metalik olmasına göre şeklinin değişmesidir (Şekil 2.30) (Dresselhaus et al. 2002, Dresselhaus et al. 2005). Mesela metalik TDNT'lerde G^+ görece küçük iken G^- tepesi serbest elektronlar sebebi ile genişleyerek Breit-Wigner-Fano cinsi bir eğri haline gelir (Jorio et al. 2003, Athalin and Lefrant 2005). Bu özelliğinden yararlanarak nitel açıdan bu tüpleri ayırtmakta kullanılabilir (Zhao et al. 2002). Yine metalik nanotüplerde, 1550 cm^{-1} 'de teğetsel atomik titreşimlerdeki elektronik sürekliliğin birleşmesinden kaynaklanan ilave bir tepe oluşur (Alvarez et al. 2001). G-bandından yola çıkarak çap tayini yapılabilir de bu sadece tekil TDNT seviyesinde mümkündür. TDNT'lerle beraber karşılaştırma amacı ile diğer bazı karbon malzemelerin G-bandı özellikleri Çizelge 2.5'te özet halinde verilmiştir.

Diğer sp^2 karbon malzemelerde olduğu gibi TDNT'lerde de kusur nedenli olarak ortaya

Çizelge 2.5 Çeşitli karbon malzemelerin G-bandına ilişkin özellikler

Kaynak	Malzeme	G ⁺ (cm ⁻¹)	G ⁻ (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)
Athalin and Lefrant 2005	Yarıiletken TDNT	1592	1570	
Athalin and Lefrant 2005	Metalik TDNT	1587	1550	
Dresselhaus et al. 2005	TDNT	1590	1570	
Qian et al. 2003	TDNT	1589	1553	
Athalin and Lefrant 2005	ÇDNT		1582	70 <
Qian et al. 2003	ÇDNT		1589	
Dresselhaus et al. 2005	ÇDNT		1582	
Jorio et al. 2003	Grafit		1582	
Dresselhaus et al. 2005	Grafit		1582	

çıkan ve kaynak lazerin enerjisine bağlı olarak 1250-1450 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen bir D-bandı mevcuttur (Dillon et al. 2005). Düzensiz grafit, KNT'ler ve sp² karbon malzemelerde D-bandı 2.41 eV lazer enerjisi için 1350 cm⁻¹'de gözlenir (Saito et al. 2002). Belirtildiği üzere D-tepesi dispersivdir (Dillon et al. 2005, Dresselhaus et al. 2005) ve frekansı artan lazer enerjisi ile 50 cm⁻¹/eV (Dillon et al. 2005) ya da 53 cm⁻¹/eV (Saito et al. 2002, Dresselhaus et al. 2005) oranında artar. Saf TDNT numuleri için D-bandının şiddeti kusur yoğunluğu ile orantılıdır (Dillon et al. 2005). Kusursuz, sonsuz boyuttaki TDNT'ler ise kuramsal açıdan D-bandı vermez (Dillon et al. 2005) ise de TDNT'lerin zayıf bir D tepesine sahip olabileceğine işaret eden hesaplamalar mevcuttur (Athalin and Lefrant 2005). Demet halindeki nanotüplerde D-bandı amorf karbon varlığına işaret eden tekil TDNT'lerde bu durum kötü rezonans koşullarının göstergesidir⁶. Ancak pratikte, eğer rezonans koşulları başarılıca sağlanabilirse TDNT'lerin D-tepesi vermediği söylenebilir (Jorio et al. 2003) ve bu bakımdan D-bandı numunenin nanotüp içeriğinin tayini için kullanılır (Athalin and Lefrant 2005). Bunlarla birlikte D-bandının TDNT-olmayan malzemelerle mi yoksa TDNT'ler üzerindeki kusurlarla mı ilişkili olduğu hususunun tartışmalı bir sorun olduğu unutulmamalıdır (Athalin and Lefrant 2005).

Belirtildiği gibi TDNT'ler için RBM, G- ve D-bantları en baskın spektral yapılar olsa da gerçekte diğer bazı bantlar da mevcut olup bunlar temel tanım ve özellikleri şöyledir

⁶Kötü rezonans halinde ~1450 cm⁻¹'de bir tepe gözlenir

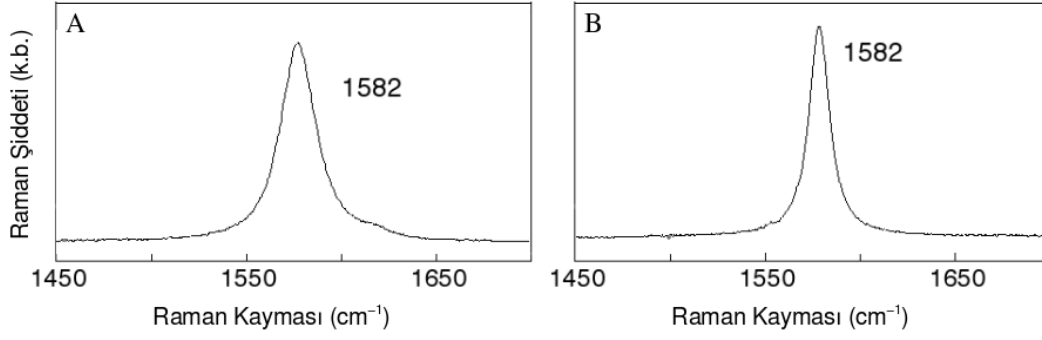
Çizelge 2.6 Çeşitli karbon malzemelerin D-bandına ilişkin özellikler

Kaynak	Malzeme	Frekans (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	I_D/I_G
Athalin and Lefrant 2005	TDNT	~1285–1300	~10–30	0.01
Dillon et al. 2005	TDNT	1360	–	–
Qian et al. 2003	TDNT	–	–	0.05
Dresselhaus et al. 2002	TDNT	~1350	–	–
Thomsen 2000	TDNT	1345	–	–
Thomsen 2000	ÇDNT	1355	–	–
Thomsen 2000	Grafit	1362	–	–
Athalin and Lefrant 2005	Camsı karbon	~1305–1330	~30–60	–

(Dresselhaus et al. 2005):

- **IFM:** 600–1100 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen ara frekans modu; karmaşık fiziksel süreçlerden kaynaklanır
- **M-Bandı:** Grafitte 867 cm⁻¹'de gözlenen IR-etkin modun bir "overtone" modu olup 1750 cm⁻¹ civarında konumlanır
- **iTOLA:** iTO (in-plane transverse optic) ve LA (longitudinal acoustic) modlarının birleşimidir; 1950 cm⁻¹ yakınlarında gözlenmesine rağmen lazer uyartım enerjisi açısından yüksekçe dispersiv olup 1864–2000 cm⁻¹ aralığında değişen konumlarda yer alabilir
- **G'-Bandı:** D-bandının "overtone" modudur; 2.41 eV lazer enerjisi için 2700 cm⁻¹ civarında gözlenir, TDNT'lerde 106 cm⁻¹/eV oranında dispersivlik gösterir

ÇDNT'lerin büyük çapları ve değişen çap değerlerindeki bir çok TDNT'nin içiçe geçmiş hali olmaları sebebi ile TDNT'lerde gözlenen özgün Raman spektrumunun bu malzemelerde de gözlenebileceği kanıtlanamamıştır (Dresselhaus et al. 2005). Örneğin ÇDNT'ler, sace en iç tüp 2 nm'nin altındaki çaplarda ise ve rezonans koşulları başarıyla sağlanabilirse RBM verebilir (Dresselhaus et al. 2005). Zhao vd. 0.4-0.8 nm çaplı eniç tüplere sahip ÇDNT'lerde 100-600 cm⁻¹ bölgesinde RBM gözlemiştir (X. Zhao et al. 2002). Bununla birlikte ÇDNT'lerin RBM frekansı aynı çaplar için TDNT'lere kıyasla %5 kadar yukarı kayma yapar (X. Zhao et al. 2002) ve büyük çaplı ÇDNT'lerde elde edilen RBM frekansı çok zayıftır (Jorio et al. 2003). Normalde ÇDNT'lerin G-bandı çok zayıf asimetrili



Şekil 2.31 ÇDNT ve grafitin G-bandı. (A) ÇDNT, (B) HOPG (Jorio et al. 2003).

ve 1582 cm^{-1} 'de yerleşik tek bir tepeden ibarettir (Şekil 2.31) (Dresselhaus et al. 2005). Ancak kusurlu grafit-vari malzemelere has $\sim 1618 \text{ cm}^{-1}$ omuzu iyi nitelikli ÇDNT numunelerinde küçük de olsa gözlenebilir (Jorio et al. 2003). G-bandı yarılmaması, ancak ince çaplı eniç tüplere sahip ÇDNT'lerde tekil nanotüp seviyesinde gözlenebilir (Dresselhaus et al. 2005). Genel olarak bakıldığında ise ÇDNT'lerin Raman spektrumunu grafitten ayırt etmek zordur (Jorio et al. 2003).

Literatürde, karışım halindeki karbon nanotüp numunelerinin kantitatif saflık tayini amacı ile D ve G tepelerinin birbirlerine oranlarını (I_D/I_G) kullanan yazarlar mevcuttur (Athalin and Lefrant 2005, Dresselhaus et al. 2005, Qian et al. 2003). Bununla birlikte I_D/I_G oranı amorf yapılar ve kristal boyutu gibi etmenlere bağlı olup (Saito et al. 2002) kantitatif analiz amacı ile kullanımı tartışmalıdır (Athalin and Lefrant 2005). Bu nicelik ile TDNT'ler başarıyla diğer bileşenlerden ayırt edilebilse de ÇDNT'leri amorf karbondan ayırmak zordur ve bu amaçla XRD, TGA vs. yardımcı tekniklere ihtiyaç vardır (Qian et al. 2003).

2.3 Karbon Nanotüplerin Üretimi

2.3.1 Üretim yöntemlerinin incelenmesi

Ark boşalımı ve lazer yöntemleri ilkesel açıdan kesikli olup üretim kapasiteleri sınırlıdır. Denetimli sentez ve sürekli işletim bakımında bir çıkar yol olarak kimyasal buhar çökeltimi (CVD) önerilmiştir. Ayrıca CVD yöntemi ark boşalımı ve lazer buharlaştırımına kıyasla daha basit ve düşük maliyetlidir (Ando et al. 2004). CVD süreci esasen, karbonca zengin gazların yüksek sıcaklıklarda metal katalizörleri varlığında pirolizi ve açığa çıkan parçalanma ürünlerinin KNT'ye dönüştürülmesidir (Kingston and Simard 2003, Ando et al. 2004). Bu yöntem yıllardır karbon lifleri ve filamentlerinin üretimi için kullanılmasına rağmen (Kingston and Simard 2003, Ando et al. 2004) KNT (ÇDNT biçiminde) sentezi ilk olarak, 1993 yılındaki Endo vd. ile José-Jacamán vd. tarafından gerçekleştirilen iki ayrı çalışmada başarılmıştır. Endo vd. burada, benzeni 1100 °C sıcaklıkta ve demir varlığında piroliz ederek sonuca ulaşmış; José-Jacamán vd. ise asetileni demir katalizörlüğün 700 °C 'de parçalayarak sentezi gerçekleştirmiştir. CVD süreci ile ilk TDNT sentezi ise, 1996 yılında, karbon monoksitin Mo katalizör üzerindeki disproporsiyon tepkimesini kullanan Dai vd.'nin çalışması ile mümkün olmuştur (Ando et al. 2004). CVD sentezi iki biçimde gerçekleştirilebilir (Kingston and Simard 2003):

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

Katı-katalitik üretimde, bir destek malzeme üzerine çökeltilen katalizörler, bu hali ile bir fırın içerisindeki borsal reaktöre yerleştirilir. Yüksek sıcaklıkta (500-1100 °C) ve genelde atmosferik basınçta ortama karbonlu gazlar beslenir ve bu gaz molekülleri katalizör üzerinde parçalanarak yine burada KNT'lere dönüşür. Katı-katalitik yöntemde, en çok kullanılan destek ortamı metalik Si, Si ve SiO₂ esaslı çeşitli malzemelerdir. Yanısıra grafit ve çeşitli metalik ince filmler de kullanılmıştır. CVD sürecinin en başarılı katalizörleri olarak ise Fe, Co ve Ni vazgeçilmez bir üstünlüğe sahip olup bunlardan en sık kullanılanı demirdir. Destek malzeme üzerine katalizör yüklemek için elektrokimyasal uygulamalar, litografi, "sputtering" yöntemleri, "spin coating" işlemi vb. kullanılabilir. Yüzeyler üzerinde elektronik aygıt imalatı vb. amaçlarla desenli KNT büyütme uygulamalarında ise desenlendirmede, fotolitografi, elektron ışın litografisi, lazer ile kazıma, mikrokalıplama ve hatta mürekkep-jeti baskısı başarı ile kullanılmıştır. Katı-katalitik yöntemin bir sakıncası, süreçte katalizörün denetimsiz piroliz tepkimeleri gerçirmiş hidrokarbon ürünleri

ile kaplanıp etkinliğini kaybetmesidir. Birçok hidrokarbon bilindiği üzere 600-700 °C'yi aşan yüzeylerle temas ettiğinde pirolize olacaktır. Bu ise amorf safsızlıklar nedeni ile katalizörlerin etkinliklerini kaybetmesine yol açacaktır. Ayrıca katı-katalitik süreçler daha çok ÇDNT üretmeye meyillidir (Kingston and Simard 2003).

TDNT'leri başarı ile üretebilen gaz evre tepkime yaklaşımında ise, katı-katalitik sürecine benzer koşullar altındaki akış ortamına katalizör ve karbon kaynağı sisteme eşzamanlıca, buhar/gaz veya aerosol biçiminde beslenir. Bu hali ile tüm tepkime ya gaz evrede gerçekleşir ya da bileşenlerin kendi kendine çökelmelerini takiben vuku bulur (Kingston and Simard 2003).

CVD'de en yaygın kullanıma sahip karbon kaynağı asetilendir ve yanısıra metan, etilen, propilen ve bazı aromatik bileşikler de kabul görmüştür (Kingston and Simard 2003). Bunlara ilave olara çeşitli alkoller, kamfor ve naftalin gibi bileşikler de başarı ile kullanılmıştır (Ando et al. 2004). CVD yöntemini ilgi çekici kılan bir olgu, katalizör tanecik çapının ürün özelliklerine doğrudan etkimesidir. Örneğin katalizör boyutu birkaç nm mertebesinde iken TDNT; birkaç on nm iken ise ÇDNT sentezlenmektedir (Ando et al. 2004). Daha da önemlisi, katalizör çapı tekil nanotüp ölçeğine (birkaç ya da birkaç 10 nm) indirildiğinde nanotüp çapının katalizör boyutu ile orantılı hale gelmesidir (Kingston and Simard 2003). Bu bakımdan katalizör tanecik boyutu üzerinden nanotüplerin çaplarını seçimli ve denetimli biçimde üretmek mümkündür (Ando et al. 2004). Tepkime sıcaklığı da ürün niteliklerini denetlemek için kullanılabilir. Nitekim, sıcaklık 600-900 °C aralığında iken ÇDNT'ler, 900-1200 °C bölgesinde ise TDNT'ler sentezlenmektedir (Ando et al. 2004).

Lazer yöntemi ile KNT'lerin üretildiği ilk çalışmalar, metalofulleren sentezi üzerine gerçekleştiren araştırmalardı. Bu çalışmalarda, bir grafit hedef bir yüksek sıcaklık fırınında pulslu Nd:YAG lazerle buharlaştırılması sonucunda karbonlu iste iyi nitelikli ÇDNT gözlemlendi. Böylece elde edilecek ÇDNT'lerin duvar sayısı 4-24 arası olup boyları 300 nm'yi bulabilir. Fırın sıcaklığı 1200 °C iken, kusur bulundurmeyen kapalı uçlu nanotüpler oluşur. Eğer fırın sıcaklığı 900 °C 'ye inerse kusurlar artar ve 200 °C 'nin altında nanotüp oluşmaz (Journet and Bernier 1998). Guo vd. aynı yöntemi grafit hedefi geçiş metal tezgahları ile katkılayarak TDNT üretimine uyarladı. Standart lazer yönteminde tepkime 1200 °C 'ye ısıtılmış bir fırında, genelde 100-250 sccm'lik argon olmak üzere bir inert gaz akışında ve sabit 500 Torr basınçta gerçekleştirilir. Burada 5 cm çapında bir kuvars borunun bir ucuna gaz girişleri ile Brewster penceresi, diğer ucuna ise soğutmalı kollektör ile pompalama portu takılır (Journet and Bernier 1998, Kingston and Simard 2003). Grafit

hedef metal katalizör katkılı olup en başarılı katalizör bileşiminin eşit orandaki %0.5-1.0 Co-Ni karışımı olduğu ispatlanmıştır. Bununla birlikte %0.6 Co ve % 0.2 Pt karışımı da çok başarılıdır. Asıl kuvarz borunun içerisine, lazer vurumu ile oluşan plazmayı hapsederek daha iyi bir sıcaklık gradyeni oluşturan ikinci bir boru konabilir. Sıradan bir lazer yönteminde, üç tür ürün elde edilir (Kingston and Simard 2003):

1. Esas ürün, su-soğutmalı kollektör ve ona yakın kuvarz boru çeperlerindeki kauçumsu kalın keçe-vari yapı; yüksek oranda TDNT içerir
2. İkinci malzeme, hedef ve kuvarz boru çeperleri arasında uzanan, yine yüksek oranda TDNT içeren fakat az miktarda bulunan ağsı üründür
3. Sıralanlara ilave olarak kuvarz boru tabanında gevşek yapıli çökeltiiler mevcuttur

Lazer yöntemindeki en önemli ilerleme ise, Thess vd. tarafından daha düzgün bir buharlaştırma etkisi ortaya koyabilmek için önerilen (Journet and Bernier 1998), birincisinden belli bir faz kayması ile daha geç ateşlenen ikinci bir pulslu Nd:YAG lazer kullanımınıdır (Journet and Bernier 1998, Kingston and Simard 2003). İki lazer kullanımını daha düzgün bir buharlaşma sağlayarak ölçek büyümeye yardımcı olur. Ayrıca ateşleme sürelerini ayarlayarak ikinci lazerin, birinci lazer tarafından yüzeyden kaldırılmış malzemeyi parçalaması, böylece de isteki amorf karbon oranının azaltılması mümkündür (Journet and Bernier 1998, Kingston and Simard 2003). Sıralanan modifikasyonlarla %60-90 oranında TDNT içerebilen bir ürün elde edilebilmektedir. Üretim hızları 50 mg/gün ile 1 g/gün arasında değişir (Kingston and Simard 2003). Lazer yönteminde gözlenen safsızlıklar, ark yönteminde olduğu gibi, amorf ve grafitik tanecikler ile karbon kaplı tezgen tanecikleridir. Güncel bir çalışmada, Eklund vd. Thomas Jefferson Ulusal Hızlandırıcı Tesisi'ndeki pikosaniye-altı 1.7 kW'lık serbest elektron lazerini (FEL) kullanarak 1.5 g/h üretim hızına ulaştılar. Burada, bir yüksek sıcaklık fırınında konumlanmış hedef döndürülürken üzerine lazer vurdurulmuştur (Kingston and Simard 2003). Lazer yöntemi ile üretilen TDNT'lerin çap dağılımı olağanüstü bir birörneklik gösterir ve 5-20 nm çaplı halat-vari kristaller (demetler) halindedirler. Bu demetlerin boyu yüzlerce μm ve içerdikleri TDNT sayısı 100-500 olabilir. Kullanılan metal katalizöre göre nanotüp verimi çarpıcı biçimde değişebilir. Mesela, Ni/Co katalizör ikilisi, tek metal katalizör durumuna göre 10-100 kat yüksek verim sağlar. Yine Co/Pt ve Ni/Pt yüksek TDNT verimi sağlarken Pt tek başına yeterli etkinlik gösteremez (Journet and Bernier 1998). Co/Ni ikili katalizörü ile en yüksek TDNT veriminin sağlandığı ve 1.38 ± 0.2 nm gibi dikkat çekici mertebede tekdüze

bir çap dağılımının oluştuğu ortaya konmuştur. Grafit hedefe %1.2 Rh ve Pd eklentisi ile ortalama çapı 0.85 nm, cinsi esasen metalik olan TDNT numunesi elde edilmiştir. Co/Ni karışımına eşit oranda FeS eklenince 6 nm kadar geniş çaplarda TDNT elde edilir (Kingston and Simard 2003). Lazer yöntemi ile sentezlenen TDNT'lerin bir diğer özelliği amorf karbon tabakası ile kaplı olmaması, çok temiz olmasıdır (Journet and Bernier 1998).

Fransa Odeillo'da bulunan güneş fırınında, güneş ışığı bir izleyici ayna tarafından toplanıp bir parabolik aynaya yansıtılır. Bu parabolik ayna güneş ışığını doğrudan bir hedef üzerine odaklayabilir. Uygun koşullarda hedef sıcaklığı 3000 K'i (Journet and Bernier 1998) ve enerji girdisi 1600 W/cm^2 'yi bulabilir (Kingston and Simard 2003). Bu güneş fırınında, grafit hedef kullanılıp süreç boyunca ortamdan helyum ya da argon akıtılırsa bu şekilde elde edilen iste fullerenler bulunur (Journet and Bernier 1998). Bununla birlikte eğer hedef, içerisinde grafit tozu + katalizör karışımı bulunan bir grafit pota ise, katalizör, basınç ve akış koşullarına bağlı olarak TDNT ya da ÇDNT sentezlenbilir (Kingston and Simard 2003).

KNT üretimini araştırmak maksatı ile dünya çapında birçok araştırma grubu sayısız sentez yöntemi önermiştir. Geleneksel olmayan bu özgün üretim yöntemlerinden bazıları şöyledir:

- Ark meşalelerinde üretim (Kingston and Simard 2003)
- Alevde sentez (Sinnot and Andrews 2001)
- Grafit elektrotların erimiş LiCl, NaCl veya KCl tuzları içerisinde elektrolitik dönüşümü (Journet and Bernier 1998, Sinnot and Andrews 2001, Kingston and Simard 2003)
- Bilyalı öğütme (Kingston and Simard 2003)
- Yüksek basınç ve sıcaklık altındaki saf su içerisinde amorf karbondan sentez (Sinnot and Andrews 2001)
- Grafit yüzeylerinin iyon bombardımanı (Sinnot and Andrews 2001)
- Co/Ni karışımında metalik potasyum varlığında heksaklorobenzenin dorudan indirgenmesi (Sinnot and Andrews 2001)
- Karbonlu polimerlerin yüksek sıcaklık ve basınçta ısıl işlemi (Journet and Bernier 1998, Sinnot and Andrews 2001)

- Katı hal yer değiştirme (metathesis) tepkimeleri (Kingston and Simard 2003)
- Refrakter metakararlı karbonlu bileşiklerin görece düşük sıcaklıklarda pirolizi (Journet and Bernier 1998)

KNT üretiminde kabul görmüş başlıca üretim yöntemleri, doğaları gereği oldukça farklı ürün ve süreç özellikleri gösterir. Bu özellikler, teknolojik manada bir sorun/eksiklik olabileceği gibi bazen de önemli bir fayda sağlayabilir. Bu bakımdan, Çizelge 2.7’de, üç ana üretim yöntemi karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.7 En yaygın KNT üretim yöntemlerinin karşılaştırılması (Baddour and Briens 2005, Balasubramanian and Burghard 2005, <http://students.chem.tue.nl/> 2007)

Yöntem	Elektrik Ark Boşalımı	Kimyasal Buhar Çökeltimi	Lazerle Buharlaştırma
Kâşif	Ebbesen ve Ajayan, 1992, NEC, Japonya	Endo, Shinshu Üni. Nagano, Japonya	Smalley, 1995 Rice Üniversitesi
Verim	%30–90	%20–100	Enfazla %70
Üretim	120 g/gün	50 kg/gün	50 g/gün
TDNT Sentezi	0.6–1.4 nm çaplı kısa tüpler	0.6–4 nm çaplı uzun tüpler	1–2 nm çaplı TDNT'ler 5–20 μ m çaplı demetler
ÇDNT Sentezi	İççapı 1–3 nm, dışçapı 10 nm çaplı kısa tüpler	10–240 nm arası çaplı uzun tüpler	Mümkün
Üstünlükler	Kolay, düşük maliyet üstün nitelikli ürünler	Sınai üretime, enuygun, kolay, ucuz yüksek saflık, KNT'ler uzun boylu, basit süreç, TDNT çapı denetlenebilir,	Yüksek nitelikli ürün, birörnek çap dağılımı, yüksek saflık
Sorunlar	Aşırı safsızlık, kısa KNT'ler, rastgele ürünler, ölçek büyütme zor	Kusurlu ürünler, esasen ÇDNT sentezi	Aşırı yüksek maliyet, ölçek büyütme çok zor

2.3.2 Ark plazma kuramı

Sıklıkla maddenin dördüncü hali olarak adlandırılan plazmalar, pozitif/negatif iyonlar, elektronlar ve de nötral türler içeren iyonlaşmış gazlardır (Bogaerts et al. 2002). Yıldızlar ve yıldızlararası madde plazma halinde olduğundan evrendeki görünür maddenin büyük kısmının plazmadan ibaret bulunduğu söylenebilir (Bogaerts et al. 2002). Plazmalar, elektriksel yük taşıyıcılarının açığa çıkması için bir nötral gaza enerji verilmesi sureti ile oluşturulurlar. Elektronlar ve iyonlar, yani elektriksel yük taşıyıcıları, besleme gazının nötral atomları/molekülleri ile yeterli enerjiye sahip elektronların (elektron darbesi iyonlaşması) veya fotonların (fotoiyonlaşma) çarpışması sonucunda gaz evrede açığa çıkarlar. Nötral gaza plazma oluşumu için gerekli enerjinin aktarılması çeşitli yollarla gerçekleştirilebilir. Mesela alevlerde, ekzotermik kimyasal tepkimelerden gelen ısı enerjisi ile plazma oluşumu vuku bulur (Conrads and Schmidt 2000).

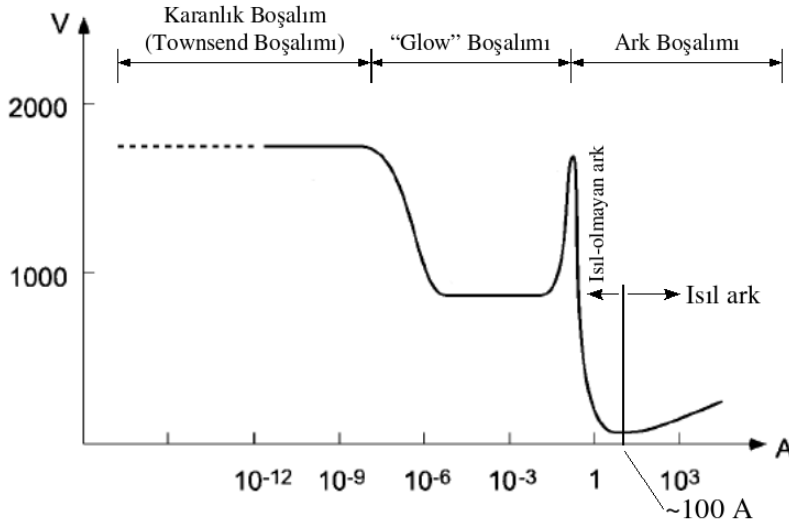
Laboratuvar ortamında oluşturulan plazmalar sıcaklıklarına göre sınıflandırılırlar (Bogaerts et al. 2002):

- Yüksek sıcaklıklı plazmalar: Örnek, füzyon plazmaları...
- Alçak sıcaklıklı plazmalar: Örnek, gaz boşalimleri...

Sıcaklığın yanında plazmalar denge durumlarına göre de sınıflandırılabilir. Isıl denge, elektronlar, iyonlar ve nötral türler gibi tüm bileşenlerin eşit sıcaklıkta olduğu haldir. Denge plazmalarının oluşması için gereken sıcaklıklar çok yüksek değerler olup bu bakımdan yıldızlar ve füzyon plazmalarında ısıl denge gözlenir. Yanısıra, plazmada lokal olarak tüm türlerin eş sıcaklıkta olduğu durumu tanımlamak için yerel ısıl denge (YID)⁷ terimi kullanılır. Bu durumun gerçekleşmediği hale "YID-olmayan" plazmalar adı verilir ve yıldızlararası madde bunun bir örneğini oluşturur. YID-olmayan plazmalarda genelde elektronlar ağır taneciklerden (iyonlar, atomlar, moleküller) daha yüksek sıcaklıklılıdır (Bogaerts et al. 2002).

Teknolojik uygulamalarda, düşük sıcaklıklı plazma üretimi maksatı ile en çok kullanılan yöntem nötral gazı elektrik alanına maruz bırakmaktır (Conrads and Schmidt 2000). Bir elektriksel boşalım, farklı elektriksel potansiyele sahip iki noktanın arasında, buldukları

⁷Yerel ısıl denge: Local thermal equilibrium



Şekil 2.32 Elektriksel boşalımların I-V değerleri ışığında sınıflandırılması (Kennedy 2001, <http://www.glow-discharge.com/> 2007).

ortam üzerinden birbirleri ile gaz evrede bağlantı kurmaları ile doğar. Eğer iki nokta vakum ile ayrılırsa boşalım gerçekleşmez. Süreçte iyonlar ve elektronlar rol oynasa da akım esasen elektronlarca taşınır (<http://www.du.edu/> 2007). Gaz boşalım plazmalarının denge durumları temelde basınca bağlı olduğu kabul edilebilir. Şöyle ki, yüksek gaz basınçlarında, plazmadaki çarpışmaların sayısı artar (yani, boşalım mesafesi ile kıyaslayınca çarpışmalardaki ortalama serbest yol kısadır). Bu durum plazma bileşenleri arasında etkin bir enerji aktarımı sağlar ki böylece eş-sıcaklık, dolayısı ile de YID haline ulaşılır (Bogaerts et al. 2002). Mesela 700 Torr üstünde (atmosferik basınçta), elektron, iyon ve gaz sıcaklığı eşit olup 6000 K gibi bir değerde bulunabilir. Plazma fiziği açısından "ısı plazma" adı verilen bu halde iyonlaşma ısıl etkilerle vuku bulur (<http://www.du.edu/> 2007). Buna karşın düşük basınçlarda, çarpışmalar çok azdır (yani, boşalım mesafesi ile kıyaslayınca ortalama serbest yol uzundur), bu nedenle de enerji aktarımı etkinliğini kaybeder ve sonuçta plazma bileşenleri farklı sıcaklıkta kalır (YID-olmayan plazma) (Bogaerts et al. 2002). Temsili bir durum olarak, 100 Torr altında, elektron sıcaklığı 40,000 K gibi inanılmaz değerlerde iken iyon ve gaz sıcaklıkları 300 K mertebesindedir. Bu durumda iyonlaşma esasen elektron darbesi ile olur (<http://www.du.edu/> 2007). Gazlarda gerçekleşen elektriksel boşalımlar akım-voltaj (I-V) değerlerine göre sınıflandırılır. Bu amaçla literatürde çokça verilen bir eğri Şekil 2.32'de görülmektedir. Mevcut eğri üzerinde ilerledikçe birbirlerinde tümüyle farklı plazma hallerine ulaşılabilir.

Gaz boşalımları, son yıllarda uygulamaları süratle artan süreçlerdir. Bu durumun nedeni,

diğer etmenlerin yanısıra, denge-dışı plazmanın sağladığı muazzam kimyasal serbestlikten kaynaklanır. Bu tür plazma ortamlarında, harici koşulların kolayca değiştirilebilmesi ile birbirinden tümüyle farklı sayısız denge-dışı koşula ulaşılabilir. Gaz boşalımı esasına dayanan plazma tepkimelerinde,

- Kimyasal girdiler: Mesela çalışma gazı değiştirilerek plazmadaki bileşenler değiştirilebilir.
- Basınç: 0.1 Pa'dan atmosferik basınca kadar değişebilir; basınç yükseldikçe ortalama serbest yol düşer ve plazma dengeye ilerler.
- Elektromanyetik alan yapısı: Harici olarak uygulanabileceği gibi plazma türleri ile de ayarlanabilir. Elektrik ve/veya manyetik alanlar plazmadaki tanecikleri hızlandırmak, ısıtmak, yönlendirmek ve sıkıştırmak için kullanılabilir.
- Boşalım konfigürasyonu: Elektrotlu ya da elektrotsuz çalışılabilir; boşalım hacmi değiştirilebilir. Küçük boşalım hacimlerinde gradyenler büyüktür ve dengeden sapılır.
- Geçici etkiler: Plazma pulsu halde işletilebilir

gibi süreç parametre ayarlamalarına gidilerek istenen tepkime koşulları elde edilebilir (Bogaerts et al. 2002). Isıl plazmalar, yüksek elektron yoğunluğu (mesela 10^{22} m^{-3} çok sıradan bir değerdir) ve 5000-50,000 K aralığında sıcaklık değerlerinde olabilen özel bir plazma sınıfıdır. Isıl plazmaların ortaya çıkması için gerekli tanecik çarpışmaları sebebi ile bu plazma türünün oluşumu için gaz basıncı en az 0.01-0.1 atm mertebesinde olmalıdır. Isıl plazmalar, yüksek özgül ısı, herhangi bir ortamın plazma haline getirilebilmesi, yüksek ısıl iletkenlik, değişken elektriksel direnç ve yüksek radyasyon gibi özellikleri ile (Heberlein 1992) özellikle kimyasal süreçler olmak üzere birçok teknolojik uygulamaya sahiptir (Heberlein 1992, Ushio 1988, Benilov 2002). Isıl plazmaları oluşturmak için elektrik ark (DC ya da AC) ve yüksek frekanslı (HF ya da RF) indüksiyon boşalımları kullanılabilir (Heberlein 1992). Fakat ark boşalımları ısıl plazmaları elde etmek için en uygun yöntem olarak bilinirler (Ushio 1988). Elektrik ark boşalımları Şekil 2.32'de sunulduğu üzere yüksek akım-düşük voltaj bölgesinde olmaları ile diğer boşalımlardan ayrılırlar.

Gaz boşalımlarının oluşumunun ayrıntıları oldukça özgün süreçlere tanıktır. Kozmik ışınlar ve doğal radyoaktivite sebebi ile yeryüzündeki tüm gazlarda her zaman, az sayıda da

olsa elektron ve iyonlar mevcuttur (<http://www.rijnh.nl/> 2006, <http://www.du.edu/> 2007). Hatta bu tanecikler havaya iletkenliğini vermektedir (<http://www.du.edu/> 2007). Böylece, gaz ortamına elektrik alanı uygulandığında elektronlar anota, iyonlar ise katota gidecektir. Voltaj artırıldığında elektronlar ortamdaki atomlara/moleküllere çarparak yeni elektronlar açığa çıkaracak; iyonlar da, elektrot yüzeylerine "yağarak" elektronlar koparabilecektir. Böylece de yeni iyon-elektron çiftleri meydana gelecektir. Sonuçta, eğer yeterince yüksek voltajlar uygulanırsa bu süreç bir çığa yol açar ve böylece boşalım başlar (<http://www.rijnh.nl/> 2006, <http://www.du.edu/> 2007). Matematiksel açıdan, boşalmanın başlama kistası bağıntı 11 ile verilir (Jokes 1953):

$$1 - \left(\frac{\omega}{\alpha}\right) \left[\exp \left(pd f \left(\frac{V_S}{pd} \right) \right) - 1 \right] = 0 \quad (11)$$

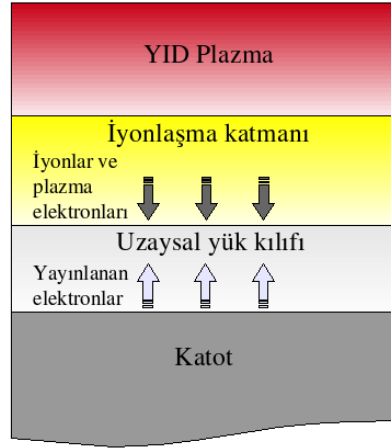
Burada $\frac{\omega}{\alpha}$ oranı ve $f \left(\frac{V_S}{pd} \right)$ fonksiyonu deneysel katsayılarıdır (Jokes 1953). Bağıntı 11 düzenlenirse kıvılcımlanma voltajını (V_S) doğrudan veren bir ifadeye ulaşılır:

$$V_S = \frac{Bpd}{\ln \left[\frac{Apd}{\ln(1/\gamma)} \right]} \quad (12)$$

Burada A ve B katsayıları sistem (ortam gazı-elektrot malzemesi) için verilir. γ ise iyonların elektron verme yetisini tanımlayan bir diğer katsayıdır. Paschen yasası adı verilen bu ifadeye göre kıvılcımlanma voltajı sadece pd çarpımına, yani basınçla elektrotlararası mesafenin çarpımına bağlıdır (<http://www.du.edu/> 2007). pd parametresi boşalımları tanımlamada oldukça önemli olup bir plazmanın YID durumunda bulunup bulunmadığını belirleyen asıl nicelik pd değeridir (Bogaerts et al. 2002).

Ark boşalımının başlaması ile artık üç bölgeli bir plazma hacmi elde edilir: Katot bölgesi, ark sütunu ve anot bölgesi. Ark sütununda elektriksel yük dengesi mevcut olup alan şiddeti düşük fakat sıcaklık yüksektir. Dolayısı ile gaz ısınmasındaki esas rol ark sütununa aittir. Bunlara karşın katot ve anot bölgelerinde sırası ile, uzay yükü pozitif ve negatif olup elektrik alanı ve sıcaklık gradyanı şiddetlidir (Ushio 1988).

Katot olgusu uzun yıllardır çalışılan bir konu olmasına rağmen, katot yakını bölgenin deneysel incelemeye izin vermeyecek kadar küçük; kuramsal yaklaşımlar içinse aşırı karmaşık olması araştırmaların ilerlemesini önlemiştir (Şekil 2.33) (Benilov 2002). Ark katodu, boşalım sürecinde elektron yayınlayıcı olarak vazife yapsa da düşük basınçlarda ark



Şekil 2.33 Ark boşalımında, katot yakını bölgedeki plazma oluşumları (Benilov 2002).

boşalımını sürdürmek için yeterli miktarda madde akısı da sağlar (Ushio 1988). Ark boşalmalarında, plazma-katot etkileşimi iki biçimde olabilmektedir (Heberlein 1992, Benilov 2002):

- Katot malzemesinin buharlaşması ile birlikte termiyonik emisyon
- Mikropatlama (katot spotları) ile birlikte alan emisyonu

Kendi kendine işleyen bir ark boşalımında, katottaki voltaj düşmesi, plazma gazının minimum iyonlaşma enerjisi mertebesinde olup aynı zamanda katottan özel mekanizmalarla elektron yayınlanmaktadır (Ushio 1988). Vakumda gerçekleşen ark boşalmalarında, katotlardaki bu akım aktarımı yatışkın-olmayan modda gerçekleşir. Atmosferik arklarda ise, eğer katot tungsten vb. refrakter malzemelerden yapılmışsa akım aktarımı kuvazi-yatışkın; bakır vb. eriyebilir malzemelerden yapılmışsa yatışkın-olmayan hal gözlenir. Kuvazi-yatışkın akım aktarımı, neredeyse tüm akımın katot yüzeyinin çok küçük bir kısmında yoğunlaşarak mikropatlamalara yol açtığı spot modda, ya da akımın tüm katot yüzeyine yayıldığı ve termiyonik emisyon/ısı alan emisyonu biçiminde gerçekleştiği dağınık modda gerçekleşebilir. Bu iki mod arasındaki geçişler histerisiz özelliği gösterir (Benilov 2002). Spotlar genelde katot yüzeyini dolaşır fakat sayıları, ömürleri ve hareketleri ark koşullarına bağlıdır. Katot spotunun oluşumu için çeşitli modeller önerilmiştir. Bunlardan biri, katotun dışarı doğru şişerek patlaması, patlama sırasındaki enerji dönüşümünün de plazma jetinin genişlemesine/püskürmesine yol açmasıdır. Bir diğer modelde ise, katotun buharlaşıp katot yakını plazmadaki ısı aktarımı süreçleri altında genişlediği

düşünülmüştür. Deneysel çalışmalarda katot spotuna ilişkin son derece ilginç sonuçlara ulaşılmıştır. Ark sonrasında, katot yüzeyinde gözlenen aşınma izleri katot spotundaki aşırı derecede şiddetli plazma olgularına işaret etmektedir. Öyle ki katot spotunda 10^{25} m^{-3} kadar yüksek plazma yoğunlukları ölçülmüştür. Ayrıca spotların hiyerarşik biçimde, kendi içlerinde rastgele hareket eden altspotlardan yapılandığı gözlenmiştir (Beilis 2003). Alan emisyonu, yüksek elektrik alanı şiddetlerinde gerçekleşmekle birlikte bu mekanizma, arkın sürekliliği için gerekli elektron akımını tek başına sağlayamaz. Burada elektron yayınlama esasen, katot spotlarında kısmi iyonlaşmış elektron buharının ark ortamına beslenmesi ile sağlanır (Heberlein 1992).

Katot spotlarının yanısıra, eğer katot yeterince ısınırsa, mesela 3000 K üstünde (Heberlein 1992) yukarıda belirtildiği gibi termiyonik elektron yayınlaması gerçekleşir ve bu durumda yayınlanan akım yoğunluğu Richardson-Dushman bağıntısı ile verilir (Ushio 1988):

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{e\psi}{kT}\right) \quad (13)$$

Burada $A = 6 \times 10^5 \text{ A/m}^2\text{K}^2$, ψ termiyonik iş fonksiyonu, e elektron yükü, k Boltzman sabiti ve T sıcaklıktır (Kelvin cinsinden). Yüksek erime noktalı tungsten, grafit vb. malzemeler termiyonik katot olarak işler (Jokes 1953, Heberlein 1992). Katot yüzeyinin yakın komşuluğundaki hacimde iyon derişimi yüksektir. Bu bölge, arkın sürekliliği için gerekli elektronları üreten iyonlaşmaların gerçekleştiği yer olup, buradaki akım yoğunluğu A/cm^2 cinsinden (Jokes 1953):

$$J = (3.85 \times 10^{-9}) \frac{V^{\frac{3}{2}}}{d^2} \quad (14)$$

denklemini ile hesaplanır. Ark boşalimlerindeki elektron yayınlama mekanizmasının pratikte termiyonik emisyon olduğu söylenebilir. Burada katota gelen iyon akısı katodu ısıtırken katottan yapılan elektron emisyonu bu ısınmayı dengeler (Kennedy 2001).

Bu bilgiler ışığında ark boşalimında elektrot olgusunun plazma özelliklerini belirlemede ciddi bir role sahip olduğu söylenebilir. Ark sütununa nazaran yüksek yoğunluktaki akım sebebi ile gerçekleşen büzölmeler plazma gazının, 10^2 – 10^3 m/s gibi hızlarla aksenel olarak elektrottan sütuna doğru püskürtülebilmesini sağlar (Ushio 1988).

Anotta vuku bulan süreçler ise tümüyle farklıdır. Anot, ark boşalımında elektron toplayıcı olarak görev yapar ve elektrot/boşalım özelliklerine bağlı olarak buharlaşan ya da soğuk modda çalışabilir. Böylece, boşalım sırasında anoda aktarılan toplam enerji bağıntı 15 ile hesaplanabilir (Ushio 1988):

$$Q_i = J \left(V_a + \Psi + kT_e \frac{5}{2} \right) Q(R) + Q(h) \quad (15)$$

Burada, J , akım yoğunluğu; V_a , anot voltaj düşmesi; Ψ , anot iş fonksiyonu; $kT_e \frac{5}{2}$, anoda çarpan elektronların entalpisi; $Q(R)$, ışımla gelen ısı ve son olarak $Q(h)$, plazma gazının konveksiyonu ile gelen ısıdır. Bu bağıntı uyarınca ısınan anodun sıcaklığı zamanla artar ve uygun koşullar altında kısa sürede anot yüzey sıcaklığı buharlaşma noktasına ulaşır. Düşük akımlarda anot sadece elektron toplar ve plazmadan etkilenmez. Bununla birlikte akım yükselince, sıcaklığı, anot malzemesinin atmosferik koşullardaki kaynama noktasına yakın olan "anot spotları" gözlenmeye başlar. Anot yüzeyinde ve onun komşuluğundaki sınır tabakada iyonlaşma, birleşme, parçalanma ve kimyasal tepkime gibi süreçler gerçekleşiyor olabilir (Ushio 1988).

Ark plazma ortamı, katot ve anot bölgeleri kadar olmasa da yine özgün süreçlere sahiptir. Anlatılan özelliklerdeki bir ark sütununda, iyonlaşma derecesi Saha bağıntısı ile ifade edilir (<http://www.du.edu/> 2007):

$$p \left[\frac{x^2}{1-x^2} \right] = 3.16 \times 10^{-7} T^{5/4} \exp \left(\frac{-eV_i}{kT} \right) \quad (16)$$

Burada, x , iyonlaşma derecesi; p , basınç (atm); T , sıcaklık (K); V_i , potansiyel fark (V) halinde tanımlanır (<http://www.du.edu/> 2007). Farklı iddialar mevcut olsa da katot yakını bölgede oluşan uzaysal yük kılıfının katotun ısınmasında önemli bir role sahip olduğu kabul edilir (Benilov 2002). Katottan gelen elektronlar ilk önce uzaysal yük kılıfı bölgesinde saçılım göstermeden (balistik) hareket altında (Kennedy 2001) muazzam yüksek kinetik enerjilerle hızlandırılmaktadır. Bu elektronların plazma ortamı ile çarpışarak yavaşlamaları ise plazmanın ısınmasına ve ortamda bulunan gaz taneciklerinin iyonlaşmasına sebep olur. Bu olgunun meydana geldiği bölgenin uzunluğu, iyonların serbest ortalama yolundan daha büyüktür ve bu durum geleneksel hidrodinamik yaklaşımların uygulanmasına izin verir (Beilis 2003). Bu sırada ise iyonlar, plazmadan uzaysal yük kılıfına girer ve oradan da katota doğru akar. Katot yüzeyinde elektronlarla çarpışan iyonlar atomlar halinde plazmaya geri döner (Kennedy 2001). Plazma hacmi, üretilen elektriksel gücün iletim, ışımlım ve konveksiyon ile kaybı arasındaki denge tarafından belirlenir. Bu bakımdan ısı

aktarım yetisi yüksek gazların boşalım plazmaları, aynı güç girdisi için daha dar çaplı olacak ve böylece de daha yüksek enerji yoğunluğuna ulaşılacaktır. Argon, azot, helyum ve hidrojen ark boşalım plazmaları, bu nedenle, verildikleri sıra ile gittikçe artan bir enerji yoğunluğuna sahiptir (Heberlein 1992). Elektrotlararası boşlukta, elektrot harcanması/buharlaştırılması ürünlerinin net akışı, katot tarafından yayınlanan atomların akışı ile plazmadaki ağır taneciklerin (mesela iyonların) geri akışı arasındaki farka eşittir. Katota geri dönen taneciklerin büyük bir kısmı denge-dışı Knudsen bölgesinden gelir. Bu bölge birkaç ortalama serbest yol kalınlığındadır (Beilis 2003).

Teknolojik manada büyük önem arz eden bir diğer plazma hali de "tozlu plazmalar"dır. Nanotüpler, fullerenler, mikronaltı boyuttaki katalizör tanecikleri ve diğer nanotanecik benzeri malzemeler tozlu plazmaları esas alan süreçler kullanarak üretilebilmektedir (Bogaerts et al. 2002). Tozlu plazma terimi, plazmanın içerisinde küçük toz, tanecik veya kümeciklerin bulunması halini tanımlar. Toz tanecikleri yalnızca plazma kimyasını değiştirmekle kalmaz aynı zamanda elektrik alanını da etkiler. Normalde, toz tanecikleri, yarıiletken/işlemci sanayisinde vb. yerlerde kirlilik olarak görülür ve plazma sürecinin başarım ve nihai sonucunun niteliklerini düşürdüğü kabul edilir. Tozlu plazmaların özellikleri, taneciklere plazma ortamında etkiyen çeşitli kuvvetlerce belirlenir. Şöyle ki (Bogaerts et al. 2002):

Elektriksel kuvvet: Plazmadaki her nesne iyon ve elektron akısına maruz kaldığı için, ve elektronlar iyonlardan daha hareketli olduğundan tüm nesnelere negatif yüklenir. Bu olgu, duvarlar, elektrotlar ve ayrıca plazmadaki toz tanecikleri için de geçerlidir. Dolayısıyla ile, toz tanecikleri negatif yüklüdür.

Yerçekimi kuvveti: Yalnızca 10 μm 'den büyük tanecikler için önemli bir kuvvettir.

Gaz akışı: Boşalım hücresi boyunca, sürüklenme kuvvetleri yardımı ile tanecikleri taşır.

İyon rüzgarı: İyonlar belli bir yönde hareket edince, mesela kılıf-yığın plazma hacmi arayüzündeki gibi, iyonlar ve toz tanecikleri arasındaki çarpışmalar, iyon akısı ile tanecikleri taşıyacaktır.

Isıl hareketler (Thermophoresis): Gaz sıcaklığı bir gradyan gösteriyorsa, tanecikler düşük sıcaklık yönünde hareket edecektir.

Sıralanan kuvvetlerin birleşimi, toz taneciklerinin davranışını belirler. Genelde üç ayrı durum oluşabilir (Bogaerts et al. 2002):

- Yeterli büyüklükte tanecikler yerçekimi altında "düşer".
- Daha küçük tanecikler iyon rüzgarları tarafından etkilenir ve her iki elektroda doğru

çekilir. Bu hareket elektrotların yüzeylerine yakın bölgelerdeki "toz bulutlarının" oluşmasına yol açar.

- 100 nm altı tanecikler ise elektriksel kuvvetlerden etkilenir ve genelde plazma içerisinde düzgün dağılmış halde bulunurlar.

Mevcut tezin konusu olarak tasarlanan ve işletilen plazma reaktörü ilkesel açıdan en çok "oyuk katotlu ark boşalımları (OKAB)" ile benzeşir. Bu bakımdan OKAB süreçlerini de incelemek gerekmektedir. Kennedy OKAB'taki plazma olgularını ayrıntılı biçimde incelemiştir. OKAB'lar malzeme işleme ve iyon itki sistemleri gibi yerlerde ticari olarak kullanılmaktadır. Ark sütununun kalınlığı oyuk katot yarıçapına yakınsa OKAB plazması 1B olarak modellenenir. Bu kabul plazma olgularını matematiksel olarak tanımlamada büyük kolaylık sağlar (Kennedy 2001). OKAB tarafından oluşturulan plazmadaki iyon derişimi n_i ise, silindirik hacim kabulü ile şöylece verilir:

$$n_i = \exp\left(\frac{1}{2}\right) \frac{\phi}{V + \varepsilon_{iz} v_B e T_e} j \quad (17)$$

Burada, ϕ , iş fonksiyonu; ε_{iz} , iyonlaşma enerjisi; j ; tanecik akısı; $v_B = \sqrt{k_B T_e} \gamma$, Bohm hızı olup k_B , Boltzmann sabiti; T_e , eletron sıcaklığı olarak verilir (Kennedy 2001). R yarıçaplı bir ark sütunu için, OKAB elektrotları arasında aktarılan güç,

$$P = \left(\frac{3}{2} k_B T_e\right) n_e u_e \pi R^2 \quad (18)$$

denklemleri ile kolayca hesaplanabilir. Burada n_e , elektron derişimi ve u_e ise aksel elektron akışkan hızıdır (Kennedy 2001). Bunlarla birlikte makul kabullerle, T sıcaklık ve J akım olmak üzere,

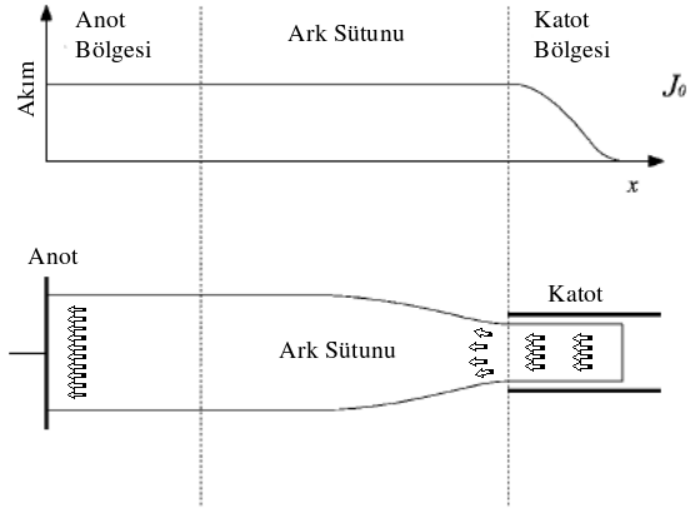
$$P \approx -\frac{3}{2} T J \quad (19)$$

yazılabilir (Kennedy 2001). Ark eksenini boyunca herhangi bir x konumundaki sıcaklık ($T(x)$) ise şu biçimde ifade edilebilir:

$$T(x) = T_0 + \frac{2}{3} \bar{\varepsilon}_L - \frac{2}{3} E x \quad (20)$$

Yukarıdaki bağıntıda, $\bar{\varepsilon}_L$, birim akım başına düşen kayıp değeri; E ise elektrik alan şiddetidir (Kennedy 2001).

Kennedy OKAB plazmasının uzaysal dağılımının nasıl olacağını Şekil 2.34'te temsili olarak resimlemiştir. Şekil, katottan çıkan plazmanın genişlemesini ve daha sonra anota



Şekil 2.34 OKAB plazmasının akım dağılımı ve yapısı (Kennedy 2001)

düzgün biçimde ilerlemesini göstermesi açısından önemlidir. Tüm bunlarla birlikte, unutulmaması gereken önemli bir nokta, OKAB plazması için çıkarılan bu denklemlerin akışsız (durgun atmosferli) koşullar için olduğudur. Eğer, mesela, katottan anota doğru bir gaz beslemesi olursa bağıntılar uygun biçimde değiştirilmelidir.

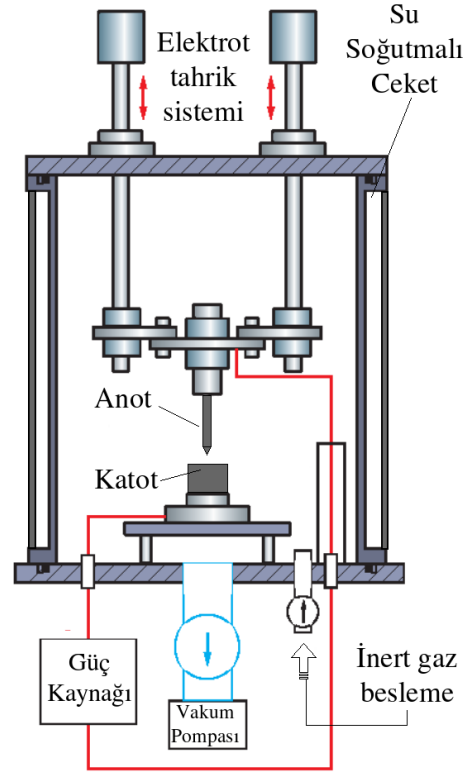
2.3.3 Elektrik ark boşalımı ile karbon nanotüp üretimi

Daha önce tartışıldığı gibi, literatürde kabul edilen ilk KNT gözlemi Iijima ve Ando'nun elektrik ark boşalımı çalışmasıdır (Journet and Bernier 1998, Ando et al. 2004). Elektrik ark boşalımı ile KNT sentezi bu sebeple uzun zamandır araştırılmaktadır. Sıradan bir elektrik ark yönteminde (Şekil 2.35), grafit elektrotlar arasında, inert helyum atmosferinde, 500 Torr basınçta DC ark oluşturulur. Tepkime boyunca aralarındaki mesafe ~ 1 mm'de tutulan elektrotlar su soğutmalı olup katot anottan daha geniştir. Elektrotlara 10-35 V potansiyel, $\sim 60-100$ A (150 A/cm^2) akım koşullarında elektrik verilerek ark oluşturulur. Ark ortamında $4000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstüne çıkan sıcaklıklarda anot buharlaşarak katota ve reaktör duvarlarına aktarılır (Journet and Bernier 1998, Kingston and Simard 2003). Plazma sıcaklığı burada en az $4000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir; hatta bazı yazarlar ~ 1 atm argon basıncı ve ~ 100 A akımda $5000-50,000 \text{ }^\circ\text{C}$ değerlerini vermiştir (Borisenko et al. 2002). Anot, tü-kendikçe ark kararlılığını sağlamak için katota doğru ilerletilmelidir. Bu tür bir işletimde iki tür ürün gözlenir (Journet and Bernier 1998, Kingston and Simard 2003):

- Katot üzerinde "katodik çökelti" (Şekil 2.36)
- Reaktör çeperlerinde "is"

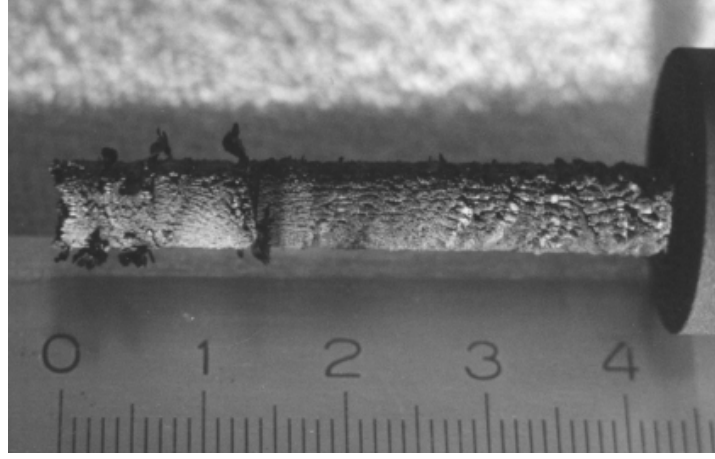
Katodik çökelti, gri renkli katı bir kabukla çevrili yumuşak, siyah, mikroyapısı lifli bir merkez çökeltiden oluşur (Journet and Bernier 1998). Burada, katodik depozitin merkez kısmı, esasen polikristalin grafit nanotanecikleri biçimindeki safsızlıklarla karışık halde ÇDNT'ler içerir. Katodik çökeltinin ÇDNT derişimi %20-50 dolaylarında olup (Sinnot and Andrews 2001) nanotüpçe zengin iç kısmı toplam karbonlu ürünün %30-50 kadarını oluşturur. Ark yönteminin bu hali ile en yüksek KNT derişimi katodik çökeltidedir (Kingston and Simard 2003). Dış kabuk ise kaynaşık nanotüpler-nanotanecikler ve amorf karbondan ibarettir (Journet and Bernier 1998, Kingston and Simard 2003). Yüksek nitelikli ÇDNT eldesi için atmosferin CH_4 ya da H_2 olması veya en azından bu gazları içermesi gerektiği bulunmuştur (Ando et al. 2004).

Journet vd.'nin meşhur çalışması ile ark boşalımında TDNT'lerin yığın üretimi mümkün olmuştur (Journet et al. 1997). Artık geleneksel bir yöntem haline gelmiş bu yaklaşımda, anot çubuk delinip metal katalizör ve grafit tozu karışımı ile dolgulanarak ÇDNT üretiminde kullanılanlarla benzer koşullarda tepkime gerçekleştirilir. Eğer katalizör olarak



Şekil 2.35 Elektrik ark boşalımı reaktörü (Ando et al. 2004)

Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Ni/Y, Ni/Lu ve Ni/Fe kullanılırsa sert çökeltiyi çevreleyen nanotüpçe zengin, %70-90 kadar yüksek oranda TDNT içerebilen, yumuşak bir "yaka" elde edilir (Journet and Bernier 1998, Kingston and Simard 2003). Ancak Ni, Ni/B, Fe, Cu, Mn, Li, B, Y, Lu katalizörleri kullanılırsa yaka ürününe rastlanmaz (Journet and Bernier 1998). Yakaya ilave olarak, reaktör çeperlerinden sarkan "örümcek bağı" benzeri bir ağısı ürün elde edilebilir. Ağısı ürün, fullerenleri, amorf karbonu, bazı grafitik levhaları ve düşük derişimde de olsa TDNT'leri içerir. Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Co/Pt, Ni/Y, Ni/Lu ve Ni/Fe katalizörleri kullanıldığında ortaya çıkan ağısı ürünün, Co/Ru, Co/Cu, Ni, Ni/B, Fe, Cu, Mn, Li, B, Y, Lu katalizör sistemleri ile oluşmadığı tespit edilmiştir. Katalitik arkta oluşan is, örümcek ağı ile aynı içeriğe sahip olup görünüm açısından kolayca ufalanan-dan süngersi hale kadar değişik yapılarda olabilir. Bu iste, La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Y, Lu, Gd tezgenlerinin kullanılması halinde katalizör taneciklerinden radyal yönde büyümüş kısa TDNT'lerden ibaret olan "denizkestanesi-vari" yapılar; Mn kullanıldığında ise önemli oranda metal dolgulu ÇDNT'ler gözlenebilir. Buna karşın, Co/Ru, Ni/B, Cu ve Ti katalizörleri ile is içerisinde KNT bulunmayacaktır (Journet and Bernier 1998). An-



Şekil 2.36 Katodik çökelti (Borisenko et al. 2002)

cak genel hali ile bakıldığında, ark yöntemi ile TDNT sentezi için en etkin katalizörlerin Co-Y ve Ni-Y olduğu konusunda genel bir kabul vardır (Wang et al. 2002, Kingston and Simard 2003). Ayrıca katalizör karışımına kükürt eklemenin verimi artırdığı belirtilmektedir (Ando et al. 2004)

Ark yöntemindeki esas ilerlemeler 1990'ların son yarısında gerçekleşmiştir. Katalitik katkılar, atmosfer gazı, basınç akış hızı, elektrot malzemeleri ve boyutları, elektrik alan gücü gibi parametreler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ne var ki ark yönteminin verimi ve sentezlenen ürünlerin özellikleri, reaktör ebatı ve geometrisi, soğutma aygıtları nedeni ile ortaya çıkan ısıl gradyanlar ve üretim sistemine has diğer bazı parametrelere de bağlıdır. Çalışmalar arası bu farklılıklar yüksek nanotüp verimi için genel bir reçete oluşturmayı zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, Journet vd.'nin ilk çalışmalarında uyguladıkları ~1:4 Y:Ni oranlı ikili katalizör kullanımı (Journet et al. 1997) günümüzde de çok yaygındır. Ando vd. elektrotları birbirlerine göre 30°'lik açı yapacak biçimde konumlandırıp %4 Ni-%1 Y katalizörü ile ~1-1.2 g/min kadar yüksek üretim hızlarına ulaşmışlardır (Ando et al. 2000, Ando et al. 2001, Ando et al. 2004). Wang vd., Ni-Y ikili katalizörünün farklı oranlarını denedikleri çalışmalarında, 500 Torr He basıncı ve 90 A koşullarında enyüksek verimi 1:4:95=Y:Ni:C oranı ile elde etmişlerdir (Wang et al. 2002). 60 A ve 26 V koşullarında, He basıncı 150-700 Torr aralığında arttıkça katodik çökeltideki KNT veriminin de arttığı tespit edilmiştir (Zhang et al. 1997). Kok, katalizör, doğal grafit tozları ile ve zift karışımı kalıplanıp karbonlaştırılarak küt.%8.6 Ni ve yine küt.%8.6 Co içeren elektrotlar hazırlanmış ve bunlarla yaklaşık 20-25 V, akım yaklaşık 100-120 A ve atmosfer 600 Torr He olarak koşullarında ark boşalımı gerçekleştirilmiştir. İncelemelerde, optimal

koşullar altında yaklaşık küt.%25 verimle TDNT üretilebildiği görülmüştür (Seth et al. 2007). Shi vd. 1/1 molar oranındaki grafit- YNi_2 karışımını anot ortasındaki deliğe doldurmuş ve farklı koşullarda ark boşalımı gerçekleştirmiştir. Çalışmada 40 A ve 500 Torr He koşullarında, reaktör çeperlerini bir "kumaş" gibi kaplayan ve %40 TDNT içeren bir is elde edilmiştir (Shi et al. 1999). CVD ile üretilmiş ÇDNT ve karbon nanolifler, Fe, Ni, Co ve kükürtlü bir bileşikten oluşan katalizör karışımı ile eş oranlardaki grafit tozlu geleneksel karışım ark boşalımında karşılaştırılmış ve ilk durumda TDNT üretiminin belirgin biçimde iyileştiği belirlenmiştir (Zhong et al. 2002). Bir diğer çalışmada Lange vd. anot dolgusundaki karbonlu malzemenin ark boşalımı sürecine etkisini incelemiştir. Çalışmada farklı grafit, karbon siyahı ve is tozları %1 Fe katalizörü ile kullanılmıştır. 26.6 kPa basıncındaki akışsız Ar- H_2 (60/40 karışımında) atmosferi altında DC elektrikle gerçekleştirilen deneyde küçük tane boyutlu grafit veya karbon siyahı kullanımı ile ağırsı ürün oluşumu artırılmıştır (Lange et al. 2006). Doherty ve Chang, karbon siyahı doldurdıkları bir elektrodu anot olarak kullandıkları ark boşalımı deneyinde 100 μm kadar uzun KNT'ler sentezlemeyi başarmışlardır (Doherty and Chang 2002). Ark yönteminde üretim hızı, aynı nitelikli ürün eldesi açısından diğer yöntemlerle kıyaslayınca gerçekten yüksektir. 20-100 mg/min üretim hızı tipiktir ve hatta 1.2 g/min kadar yüksek üretim hızları bildirilmiştir. Fakat tepkime süreleri kısadır; anodun düzgün olmayan bir biçimde tükenmesi ile oluşan katodik depozit DC arkın kararsızlaşmasına yol açar ve tepkimenin sonlandırılmasını gerektirir (Kingston and Simard 2003).

Ark boşalımı tepkimesi, yüksek üretim hızı (Kingston and Simard 2003) ve yüksek kristal nitelikli ürün eldesi gibi üstünlükleri ile KNT'ler alanında önemli bir yere sahiptir. Bununla birlikte ancak kesikli işletimle çalışabilme (Kingston and Simard 2003), plazma sürecinin denetimindeki zorluklar (Sinnot and Andrews 2001) ve ölçek büyütmenin neredeyse imkansız olması (Kingston and Simard 2003) gibi ciddi sorunlarla yüzyüzedir. Bu sebeple birçok araştırmacı bahsedilenler ve ilişkin sorunlar üzerine yoğunlaşmıştır. Lee vd. "dönen elektrotlu plazma süreci-PREP" kullanarak daha kararlı bir ark plazma elde etmişlerdir. Bu yaklaşımda, anot kendi eksenini etrafında hızla döndürülerek mikroboşalımları daha düzgünce dağıtarak kararlı bir plazma oluşturur. Böylece anot daha tekdüze biçimde tükenerek tepkime süresi uzar. Ayrıca, hızlı dönme hareketi, merkezkaç nedenli türbülanslar oluşturarak buharlaşan malzemeyi çevreye doğru saçar. Böylece ÇDNT verimi dönme hızı 0-10,000 rpm arasında arttıkça artmaktadır. Bu yöntem daha sonra TDNT sentezine uygulanmıştır. Yüksek verimin yanısıra dönme hızı arttıkça TDNT çapı 1.24 nm'den 0.86 nm'ye indiği, dolayısı ile de çap denetiminin mümkün olduğu tespit edilmiştir (Bae et al. 2002, Lee et al. 2002, Kingston and Simard 2003). Mikro-yerçekimi

ortamında gerçekleştirilen ark tepkimesinde toplam is miktarı ve TDNT'nin isteki oranı ve nanotüp çapı artırılabilmiştir (Kingston and Simard 2003). Yenilikçi ark boşalımı yaklaşımlarından biri de sıvı-altı ark boşalımıdır. Jung vd. sıvı azot altında 20-27.5 V potansiyel ve 80 A akım koşullarında gerçekleştirdikleri boşalımda, kararlı bir ark plazma ile %70 oranında iyi nitelikli ÇDNT içeren bir katodik çökelti üretebilmişlerdir. Bu yöntemin en önemli getirisi, karmaşık vakum sistemleri, soğutma bağlantıları ve diğer teçhizatları ortadan kaldırarak düşük maliyetli işletimi olanaklı kılmıştır (Kingston and Simard 2003). Çok daha basit bir tasarımda, Ishigami vd., tümüyle atmosfere açık bir sıvı azot tankının içinde ark gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar, birbirlerine bağlanmış anot çubuklarını ardarda katoda doğru besleyip eşzamanlı olarak da sentezlenmiş ÇDNT'leri tankın girişinden alabilmektedirler (Ishigami et al. 2000). Son yıllarda hızla önem kazanan bir diğer yenilikçi tasarım da ark meşaleleridir. Gruenberger vd., atmosferik basınçlı 3-fazlı AC plazma kullanarak TDNT'ler ve bambu-vari nanotüpler de dahil olmak üzere çeşitli karbon nanomalzemeleri sentezleyebilmişlerdir. Burada üretim, karbon siyahından etilene kadar çok farklı karbon kaynaklarının metal katalizörleri ile beraber plazma ortamına beslenmesi ile olmuştur (Gruenberger et al. 2004). Başka bir çalışmada ark meşaleye C_2Cl_4 besleyerek TDNT üretimi yapılmıştır (Harbec et al. 2004). Smiljanic vd. de atmosferik basınçta işletilen mikrodalga plazma meşalesine ferrosen buharı-etilen karışımını beslemek suretiyle TDNT sentezi gerçekleştirmişlerdir (Smiljanic et al. 2002). Çok daha yeni bir çalışma ise gelinen noktayı göstermesi açısından ilginçtir. Kim vd. RF plazma meşalesine karbon siyahı ve metal katalizör karışımı beslemişlerdir. Yazarlar %40 TDNT verimi ve ~ 100 g/h gibi inanılmaz yüksek üretim hızı bildirmişlerdir (Kim et al. 2007).

Son olarak, literatürde elektrik ark boşalımı ve diğer plazma esaslı nanotüp üretim süreçlerinde kullanılan süreç koşulları, karbonlu hammaddeler, katalizörler ve bazı tasarım özelliklerini vererek bölüm sonlandırılabilir. Aşağıdaki çizelgeler sadece genel bir fikir vermesi amacı ile sunulmuş olup, ayrıntılı bilgiler için ilgili yayınlar incelenmelidir.

Çizelge 2.8 Literatürdeki ark plazma çalışmalarına ait süreç koşulları

Yöntem	Akım	Potansiyel	EAE	Ortam	Katalizör	Elektrot	Süre
Ando et al. 2001	50-100 A DC	-	-	400-700 Torr He	%4Ni-%1Y	Ø6 mm anot ve katot 30° açılı	-
Waldorff et al. 2004	78.5 A DC	120 V	-	500-700 Torr He	13:1:4= C:Y:Ni	Ø1.27 cm katot Ø0.64 cm anot	180 sn
Seth et al. 2007	100-120 A DC	20-25 V	1-2 mm	600 Torr He	küt.%8.6 Ni küt.%8.6 Co	Ø8 mm anot Ø10 mm katot	
Shi et al. 2000	40 A	-	10 mm	500/700 Torr He	YNi ya da CaC ₂ Metal/C=3/10	Ø6 mm anot	2 saat
Zhao and Liu 2004	60 A	-	2 mm	Isıtmalı He 400 Torr	Fe:Ni:Mg=2:1:2 19:1 oranında	Ø6 mm anot	5 dk
Huang et al. 2001	180 A	-	-	680 Torr He	%1.5 Ni+%1.5 Co (anot); %6Co + %6Ni + %Fe + %Ce + %0.5S + %0.5 Sn	15x15 mm anot kase katot	
Park et al. 2002	60-80 A	25 V	-	100-500 He	küt. %5 tezgenli grafit tozu; Tezgenler: Ni:Fe=1:1 ya da Ni:FeS=1:1 ya da Ni:Co:FeS=1:1:1	Ø6 mm anot	5 dk
Ando et al. 2005	40-70 A	25-30 V	2 mm	200 Torr H ₂ -N ₂ karışımı	%1 Fe	Ø6 mm anot Ø10 mm katot	15 dk

Çizelge 2.8 Literatürdeki ark plazma çalışmalarına ait süreç koşulları (Devam)

Yöntem	Akım	Potansiyel	EAE	Ortam	Katalizör	Elektrot	Süre
Wang et al. 2002	90 A	-	-	500 Torr	Y:Ni:C= 1:4:95	Ø6 mm anot	
	DC			helyum			
Hutchison et al. 2001	75-80 A	26-28 V	2 mm	350 Torr	%2.6 Ni + %0.7 Co	Ø8.2 mm anot	40 dk
				Ar:H ₂	%1.45 Fe + %0.75 S	Økatot 10 mm	
Kajiura et al. 2002	300 A	40 V	-	33.9 kPa	%1 Fe + %0.6 Co	-	15 dk
	DC			He	+ %2.4 Ni + %0.4 FeS		

Çizelge 2.9 Literatürdeki ark meşalesi çalışmalarına ait süreç koşulları

Yöntem	Akım	Potansiyel	Güç	Basınç	Besleme	Katalizör
Zajickova et al. 2005	-	-	-	Atmosferik	1000 sccm Ar + 300 sccm H ₂ + 50 sccm CH ₄	5-15 nm Fe kaplı SiO ₂
Harbec et al. 2004	-	-	35 kW (He) 30 kW (Ar)	200-500 Torr	0.15 mol/min C ₂ Cl ₄ (Sıcak taşınarak) + 225 slpm He (ya da 100 slpm Ar)	
Choi et al. 2006	300 A DC	48 V	-	500 Torr	10 slpm Ar + 20 slpm He + 1-4 slpm CH ₄	0.2 g/min 4:1 Ni:Y toz (2 slpm He ile)
Smiljanic et al. 2002	-	-	-	-	0-200 sccm etilen	50 mg/min Ferrosen (Sıcak Ar ile)
Bublievskii et al. 2006	123-275 A	140-330 V	24-88 kW		Azot + propan + bütan	
Hong and Uhm 2005	-	-	-	-	12.5 lpm Ar + 2.5 lpm azot + 3.5 lpm Ar	Demir pentakarbonil (0.045 lpm asetilen ile)
Kim et al. 2007	-	-	40 kW	500 Torr	120 slpm He (He/Ar) 25 slpm Ar + 1.2-2 g/min karbon siyahı (5 slpm Ar ile)	Ni/Co/Y ₂ O ₃ = %0.6/0.6/0.4

3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Sürekli Beslemeli Ark Tepkimesi Sistemi – SBAT

Çalışmada kullanılan plazma reaktörü, Sürekli Beslemeli Elektrik Ark Tepkimesi (SBAT) sistemi Şekil 3.1’de şematik olarak verilmiştir. Sistem, herbiri önemli vazifeler üstlenmiş ayrı bileşenlerden oluşur:

A: Elektrik ark boşalım reaktörü

B: Elektrot kolları

C: Hammadde besleme kabı

D: Toz tutma sistemi

E: Besleme kolu tahrik sistemi

F: Denetim bilgisayarı

G: Güç kaynağı

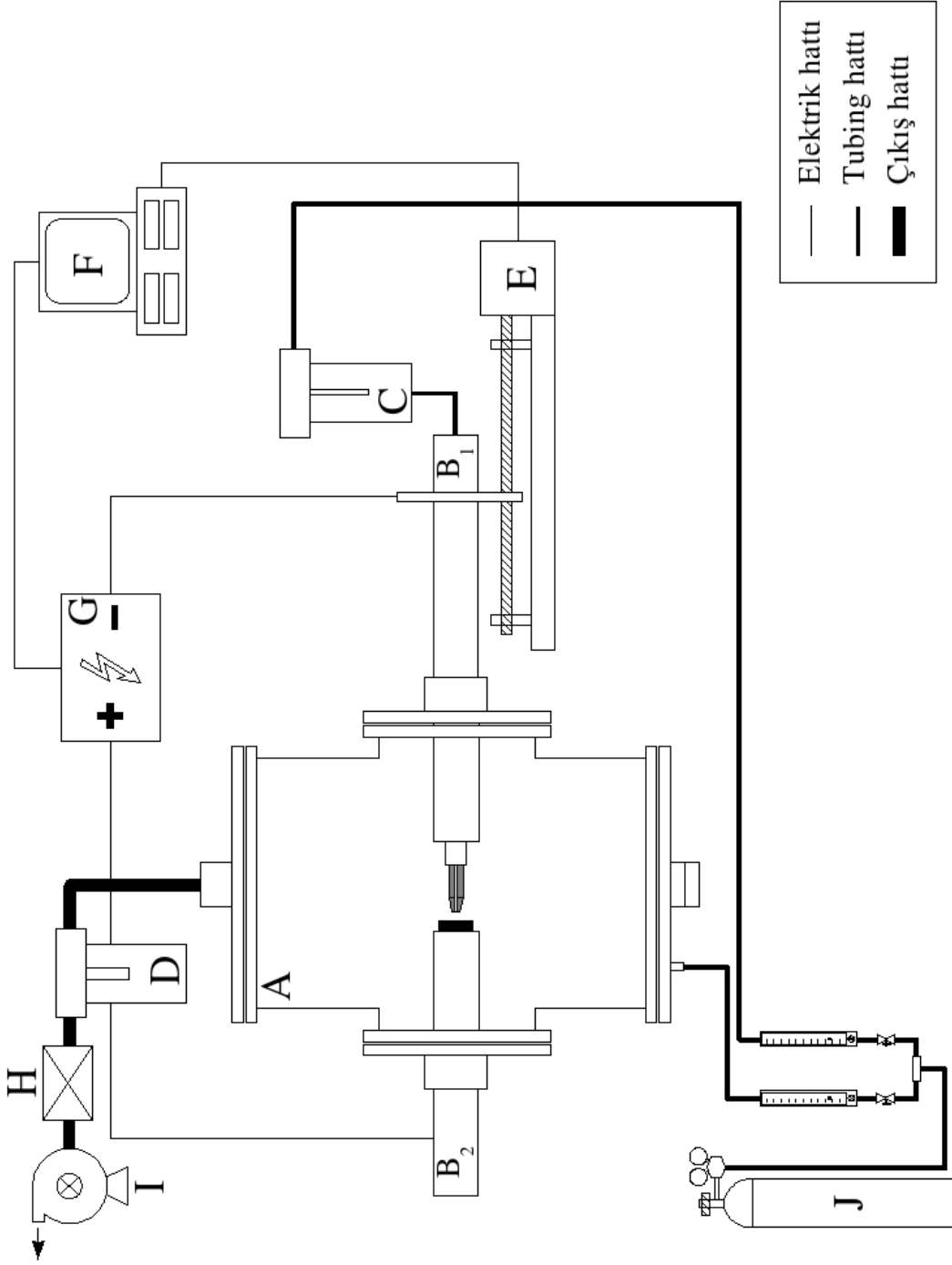
H: Vakum regülatörü ve yardımcı bileşenleri

I: Vakum pompası

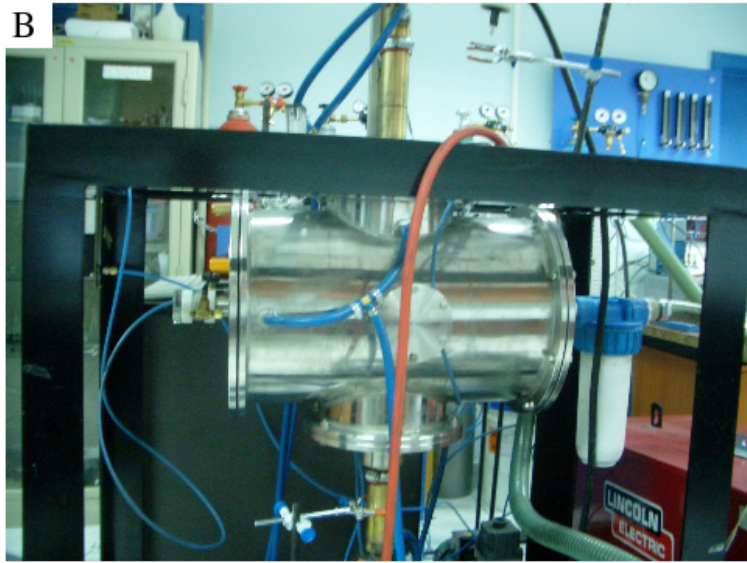
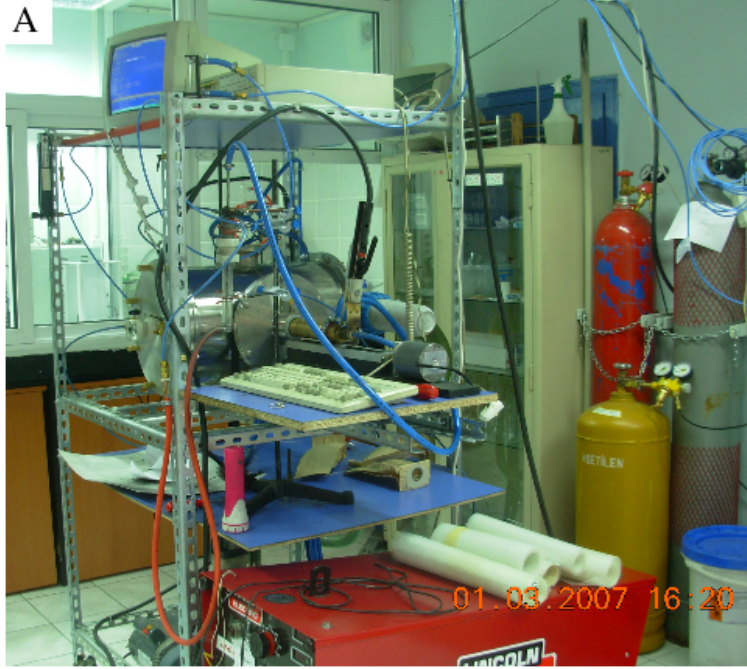
J: İnert tepkime gazları

Sıradan bir işletimde, **B** kollarına bağlı grafit elektrotlar arasında belli elektriksel koşullar ve **J** inert gazı atmosferindeki vakum ortamında ark boşalımı başlatılır. Ark plazmanın denetimi, **F** bilgisayarı tarafından **G** güç kaynağından okunan potansiyel değeri üzerinden yapılır. Bilgisayar okuduğu değere göre, tepkime öncesi atanan potansiyel değerini sabit tutmak adına katot-anot arası mesafeyi **E** tahrik düzeneği ile ayarlar. Ortam basıncı ise **H** vakum regülatörü ve **I** vakum pompası yardımı ile sabit bir değere ayarlanır. Bu işlemlerle oluşturulan kararlı ark plazma koşullarında, **J** inert gazı ile katı (toz) tepkime girdileri akışkanlaştırılarak **B₁** besleme kolu üzerinden ark plazmanın merkezine beslenir. Sonuçta tepkime ürünleri hem reaktör çeperlerine hem de **D** toz tutma sisteminde katı (toz) halde birikir. Tepkime sırasında elektrotlar bozunma/buharlaşıma göstermediğinden deney istenen sürelerde gerçekleştirilip ürün miktarı artırılabilir.

Şekil 3.2’de SBAT sisteminin fotoğrafları verilmiştir. Reaktör kabı deneysel sebeplerle yatay ve dikey konfigürasyonlarda çalıştırılmıştır. Bu konfigürasyonlar ve nedenleri daha sonra ayrıntılı olarak irdelenecektir.



Şekil 3.1 SBAT sisteminin şematik yapısı.



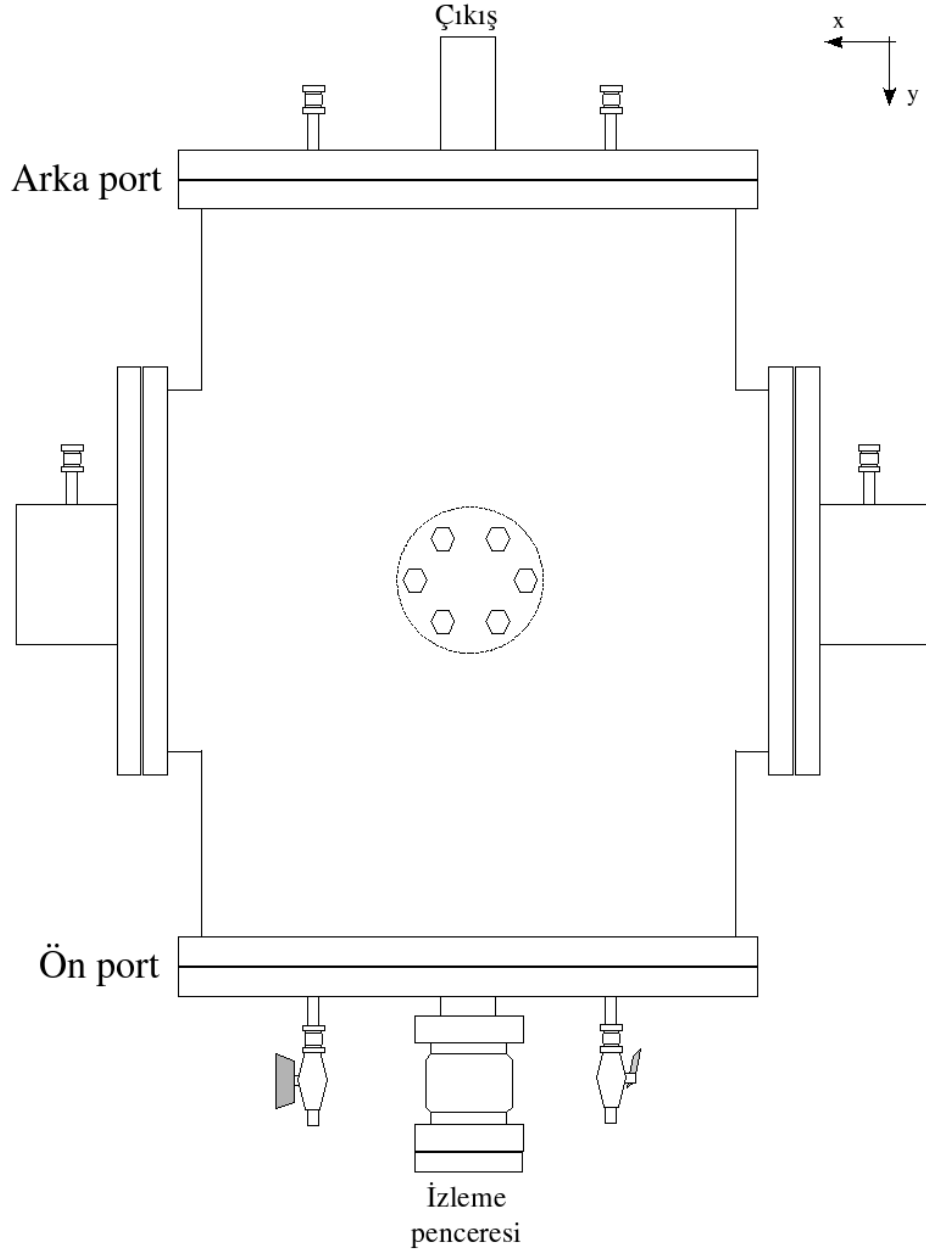
Şekil 3.2 SBAT sisteminin görüntüsü. (A) yatay, (B) dikey konfigürasyonlar.

3.1.1 Ark boşalım tepkime haznesi

Deneylere, laboratuvarında halihazırda mevcut bulunan bir ark reaktörü ile başlanmıştır. Bu reaktör birbirine özdeş ve simetrik dört portu bulunan haç biçimli bir hazneden ibarettir (Ek 1). Reaktör, Yuva Makina Sanayi (OSTİM) tarafından imal edilmiş olup gövdesi paslanmaz çeliktir ve ceketten su soğutmalıdır. Her bir portunun iç çapı 100 mm, toplam iç hacmi ise yaklaşık 5 L'dir. Reaktörün her iki yöndeki boyu ise 300 mm'dir. Bu reaktör ön çalışmalarda başarı ile kullanılmış fakat bu deneylerde sisteme ilişkin önemli bazı zorlukların farkına varılmıştır. Bunlardan en önemlisi, tepkime haznesinin çapının 100 mm olmasıdır. Bu sebeple içeride herhangi bir işlem yapabilmek için en az iki portu sökmek gerekmektedir. Sökme işlemleri ise inanılmaz zaman kayıplarına yol açar. Üstelik, ve belki de daha önemlisi, herbir açma/kapama işleminde reaktör ayarları bozulmakta ve bağlantılar yıpranmaktadır. Bu bakımdan çok daha geniş bir hazneye sahip reaktör zorunlu hale gelmiştir. Bir diğer sorun ise, reaktördeki soğutma suyu giriş/çıkışı, vida vb. bazı bağlantıların çalışmayı zorlayacak konumlarda bulunmasıdır. Bu da yine deneylerde önemli zaman kayıplarına sebep olmaktadır.

Yaşanan sorunlar ışığında uygun ebatlarda ve geometride bir reaktör tasarlanmıştır. Bu reaktörün imalatı da Yuva Makina Sanayi tarafından paslanmaz çelik kullanarak gerçekleştirilmiş ve gövdede, akış ölü noktalarına izin vermeyecek, suyun kolayca akmasını sağlayacak bir soğutma ceketini yapılandırılmıştır. SBAT ana tepkime haznesinin genel görünüşü Şekil 3.3'te verilmiştir. Hazne, ana silindirin ön ve arka giriş/çıkışlarına tekabül eden iki ana porta ilave olarak ana odacık üzerindeki iki büyük ve iki küçük yan porttan oluşur. Ana haznenin (y-doğrultusundaki uzun-geniş kısım) iç çapı 300 mm, dış çapı ise 380 mm'dir. Yine y-doğrultusundaki boyu 500 mm'dir. Reaktörün ön portu (y-doğrultusunda en büyük portlardan altta olanı) ana çalışma portudur ve tüm işlemlerde bu kapak açılıp/kapanır. Diğer tüm portlar gerekmedikçe takılı haldedir. Ön port üzerinde bir izleme penceresi, inert atmosfer gazını beslemek için bir ayar vanası (Şekil 3.3'te ön port üzerinde solda) ve bir de vakumu pratik biçimde kaldırabilmek amacıyla içeriye süratlice hava doldurabilen bir açma/kapama vanası (Şekil 3.3'te ön port üzerinde sağda) mevcuttur. En büyük portlardan diğeri ise çıkış portu olup vakum buradan reaktöre uygulanır ve toz tutma sistemi de buraya takılıdır. Yan portlardan büyük olanları Şekil 3.3'te sağ ve solda görülmektedir. Bu sağ ve sol portlar, elektrot kollarının girişi için kullanılır ve iç ve dış çapları sırası ile 200 mm ile 280 mm'dir. Küçük portlar ise yedek kullanıma yönelik eklenmiş olup diğer yan portlara diktir. Şekil 3.3'te, resmin ortasında daire biçiminde görülen bu enküçük portların iç çapı 50 mm'dir.

Daha önce belirtildiği gibi SBAT sistemi yatay ya da dikey konfigürasyonlarda çalıştı-



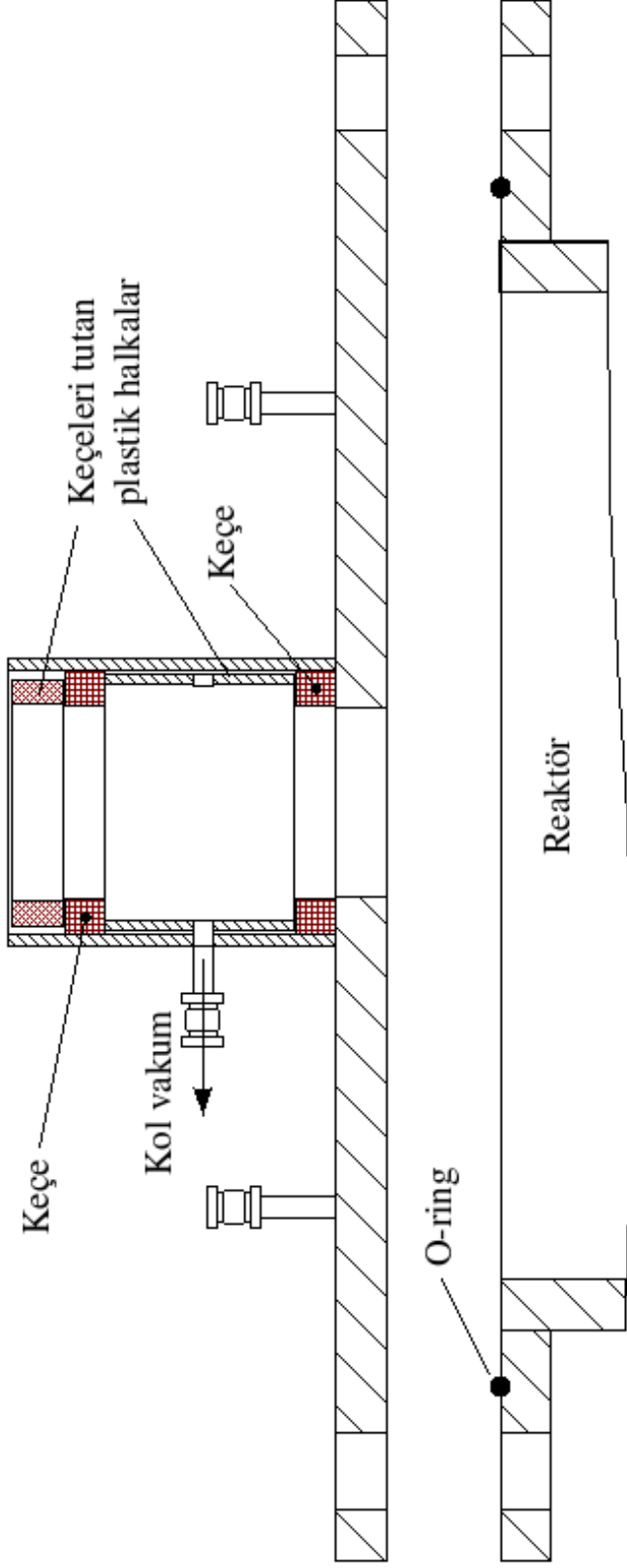
Şekil 3.3 SBAT tepkime haznesi (üstten görünüş)

rılabilmektedir. Yatay konfigürasyonda, Şekil 3.3'teki orta boylu sağ ve sol portlar aynı yükseklikte olup elektrot kolları yataydadır. Dikey konfigürasyonda ise bu en küçük boylu portlar aynı seviyededir. Elektrot kolları burada düşey yerleşmişlerdir. Yatay konfigürasyonda ceket soğutma başarımı daha yüksek olup sistemin genel yapılanması görece sağlamdır. Ancak ileride anlatılacağı üzere bu konfigürasyonda SBAT sistemine toz malzemelerin beslenmesi oldukça zordur. Ayrıca elektrot kollarının merkezlenememesi, bu çalışma biçiminin önemli sorunlarından. Bunlara karşın düşey çalışırken toz besleme çok daha etkin biçimde gerçekleşir ve elektrot kolları kolayca merkezlenir. Bununla birlikte soğutma ceketindeki akış çizgilerinin değişmesi sebebi ile çeşitli ölü akış bölgeleri oluşmuştur. Bunlar tepkimeye etki edecek mertebede olmasa da denetim dışı aşırı ısınma hallerinde dikkat edilmesi gerekir.

3.1.2 Flanşlar ve sızdırmazlık

KNT üretim tepkimeleri vakum koşulları altında inert atmosferde gerçekleştirildiğinden ark boşalım reaktörlerinde sızdırmazlık birincil önemde bir tasarım etmenidir. SBAT sisteminde kullanılan sızdırmazlık elemanları Şekil 3.4'te görülmektedir. Flanşlarda sızdırmazlık geleneksel O-ringli bağlantılar ile yapılmıştır. O-ring kauçuktan yapılmış bir halka olup, bir kanal içerisinde yerleşik halde flanş çember biçiminde çevreler. Kapağın kapanması ile ezilen O-ring, kesitinde elips şeklini alır ve kapağa yaslanarak sızdırmazlık sağlar. Bu yaklaşım benzer amaçlarla çokça kullanılan, iyi bilinen bir sızdırmazlık tekniğidir. SBAT sisteminin flanş çapları, piyasada satılan standart O-ring çaplarının üstünde olduğundan düz kauçuk şeritlerden O-ringler yapılmıştır. Bu amaçla, iki ucu verev biçimde kesilmiş bir şerit, bu uçlarından çember biçiminde kapatılarak güçlü bir yapıştırıcı ile yapıştırılır. Burada yapıştırılacak yüzeylerin yağ, toz vs. hiçbir kirlilik içermemesi çok önemlidir.

Flanşlardan çok daha önemli bir sızdırmazlık sorunu kapaklardan tepkime haznesine giren/çıkan elektrot kollarıdır. Bu kollar, özellikle de besleme kolu, tepkime sırasında sürekli olarak ileri/geri hareketleri yapmalıdır. Bu nedenle kollar için tasarlanacak sızdırmazlık elemanı bu tür bir öteleme hareketine izin vermelidir. SBAT sisteminde bu amaçla özel bir sızdırmazlık elemanı tasarlanmış ve kullanılmıştır. Bahsi geçen tasarım Şekil 3.4'te üstte görülmektedir. Burada keçe adı verilen halkalar kullanılır. Keçeler içinden metal bir halka ile takviyelendirilmiş özel bir geometriye sahip halka biçimli kauçuk parçalarıdır. Tasarımlarına göre keçenin bir yüzünde, halka biçimli bir yaya kanallık eden bir oluk mevcut olup diğer yüzü düzdür. Kolların bağlantısında iki adet keçe, oluklu yüzleri reaktörden dışarı bakacak biçimde kola geçirilir ve bu biçimde kapağa yerleştirilir. Ancak sadece bu biçimde sağlanan sızdırmazlık yetersizdir. Gerçek manada sızdırmazlığa ulaşabilmek için ilave bir vakum pompası ile, keçeler-kol arası hacme vakum uygulanır. Burada 10^{-3} Torr'a inilerek tepkime boyunca bu şekilde devam edilir. Böylece dış ortamdan kol bağlantısına gaz girişi olması halinde, bu kaçak hava girişi doğrudan vakum pompasına gidecektir. Reaktör tarafında ise, basınç farkı sebebi ile zaten kaçak imkansızdır. Şöyle ki, keçeli bağlantıdaki aşırı vakum, her zaman tepkime ortamı basıncından düşük olacaktır. Bu nedenle en kötü durumda bile gaz hareketi reaktörden keçelere doğru olacaktır. Bu durumun ise tepkimeye olumsuz bir etkisi olmayacağı aşıkardır. İşletimde ilk önce kollara vakum uygulanarak keçelerin yaylı yüzlerindeki yumuşak kauçuk dudakların kola yapışması sağlanır.

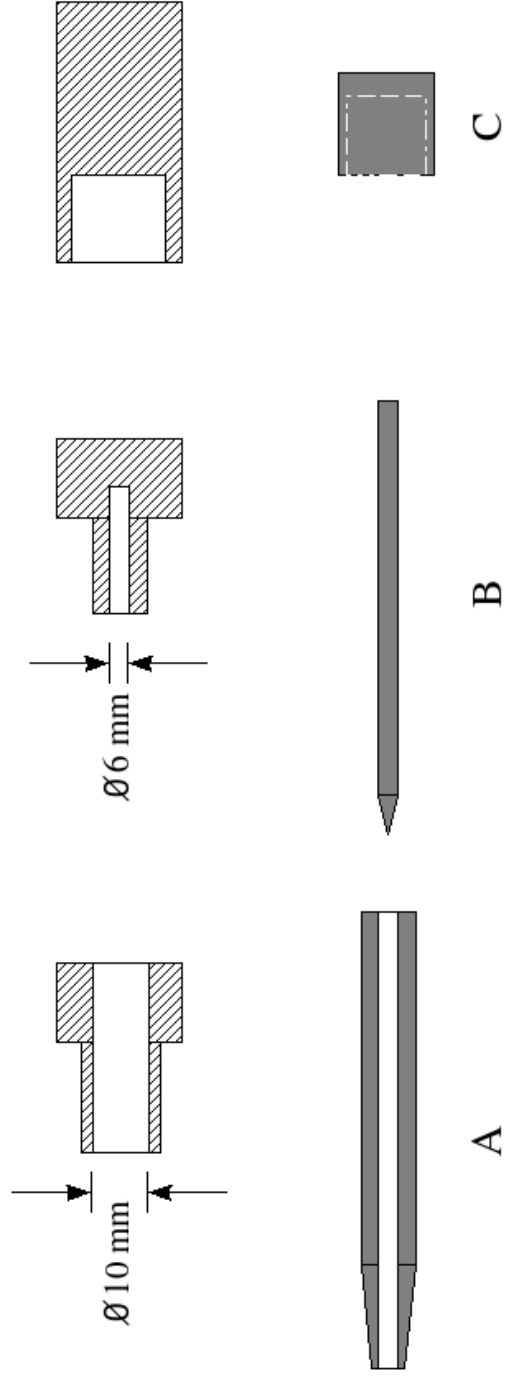
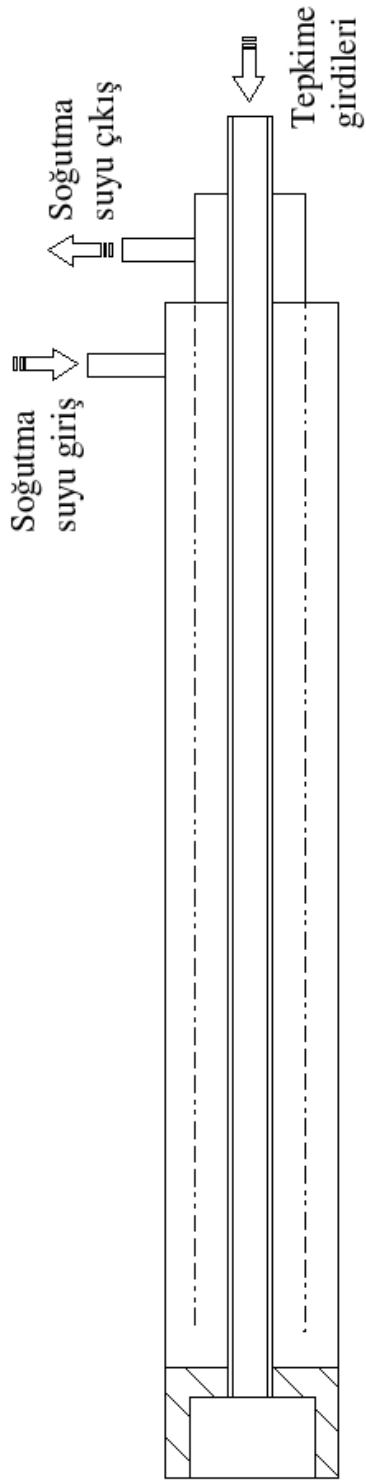


Şekil 3.4 SBAT sisteminde kullanılan flanş ve sızdırmazlık tasarımları

3.1.3 Elektrot kolları

SBAT sisteminin elektrot kolları onu geleneksel ark boşalım reaktörlerinden ayıran esas kısımdır. Elektrot kolları uçlarında tuttıkları asıl elektrotlara elektriği iletebilmeli, ark süresince açığa çıkan yüksek miktarda ısının başarılı bir biçimde giderimini sağlayacak özel bir tasarıma sahip olmalı ve en önemlisi, SBAT sistemi için sürekli üretimin temelini oluşturan katı hammaddelerin ark plazmaya beslenmesini sağlamalıdır. Bu amaçlara uygun biçimde tasarlanmış elektrot kolu ve yardımcı bileşenleri Şekil 3.5'te görülmektedir. Şekilde en üstte elektrot kolunun kendisi verilmiştir. Elektrot kolu çalışmada esneklik kazanmak amacı ile hem anot hem katot için tümüyle aynı tasarımda yapılmıştır. Kollar iletken olmaları maksatı ile pirinçten imal edilmiştir. Kollar bahsedildiği gibi, ark plazmadan gelen yüksek ısının elektrotlara zarar vermesini önlemek amacı ile su soğutmalıdır. Soğutma suyu kola en dış katmandan girip uça, elektrodun oturduğu yuvaya ilerler. Buradan ıslığı alıp iç katmandan geri dönen su gidere gönderilir. Tepkime girdilerinin beslenmesi elektrot kolunun merkezindeki hat üzerinden gerçekleştirilir. Bu hat doğrudan elektrot yuvasına açılmaktadır. Söz konusu besleme hattı, sadece besleme kolunda kullanıma açık olup diğer kolda ileri kullanımlara kadar kapatılmıştır.

Pirinç, elektriksel ve ısı iletkenlikler açısından yüksek nitelikli olsa da mekanik dayanımı düşüktür ve imalat sırasında bağlantıları ancak gümüş ile kaynak edilebilmektedir. Bu nedenle elektrot kolları reaktörün en hassas parçalarından biridir. Kollar çarpma, düşme vb. mekanik etkiler altında kolayca hasarlanabilmekte; ark plazmadaki beklenmedik sıcaklık dalgalanmalarında gümüş kaynaklı bağlantı noktalarında delinme ve hatta çatlama olabilmektedir. Yanısıra kolların dış yüzeyleri keçelere temas ettiğinden yüzeylerdeki çizik vb. kusurlar doğrudan reaktörün sızdırmazlık başarımına etki etmektedir. Tüm bu sebeplerle işletim sırasında elektrot kolları itina ile kullanılmalıdır. Kolların dış yüzeyleri belli aralıklarla gres yağı ile kaplanmalı ve çizilmesi önlenmeli, kollar mekanik etkilerden uzak tutulmalı ve tepkime sonlarında soğutma suyu girişini kapatmadan önce kolların soğuması beklenmelidir.



Şekil 3.5 Elektrot kolu ve yardımcı bileşenleri

Elektrotların kola bağlanma biçimi mevcut tasarımın önemli üstünlüklerindedir. Şekil 3.5'te orta sırada görülen bu adaptörler yine pirinçten uygun çap ve geometride imal edilmiştir. Elektrotların bir adaptörle kola bağlanması, pratik açıdan istenen her çapta çalışabilmeyi olanaklı kılmıştır. Burada yeni bir elektrot için sadece yeni adaptör yaptırmak yeterlidir. Bağlantı işleminde elektrot ilk önce kendi adaptörüne vida ile tutturulur. Ardından adaptör elektrot kolundaki yuvaya oturtularak yine vida ile sabitlenir. SBAT tepkime haznesi yeterince geniş olduğu için tüm bu işlemler sadece tek bir kapak açıkken rahatça gerçekleştirilebilmektedir.

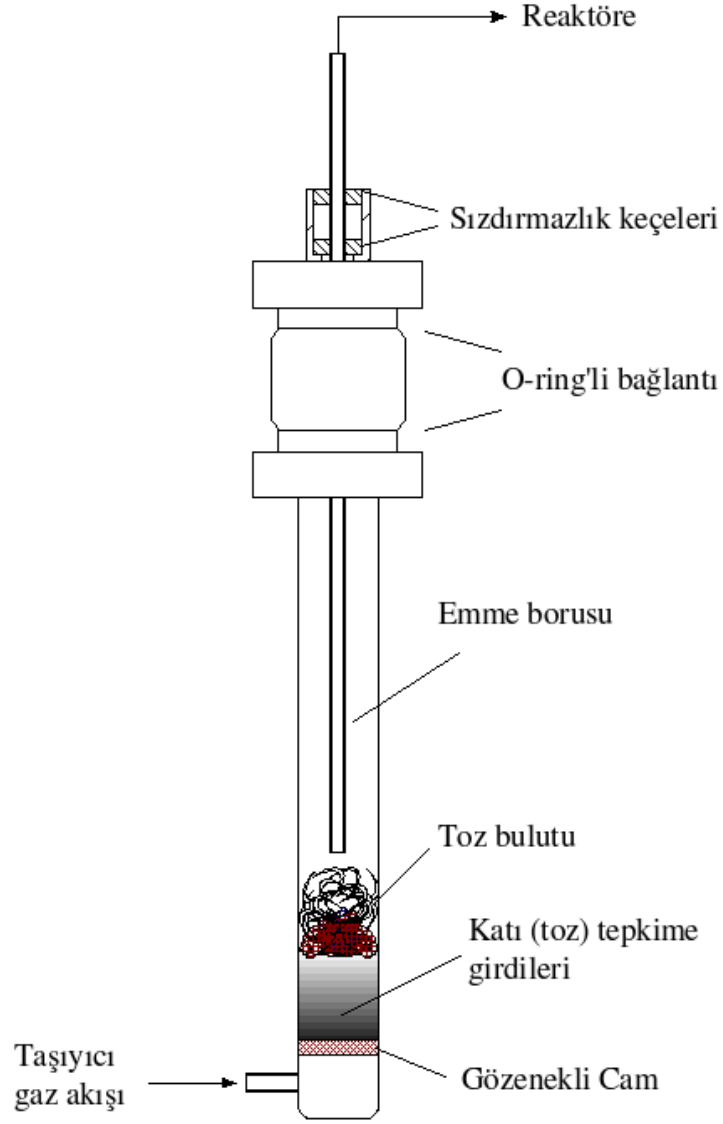
Ortaya konan tasarım çok farklı elektrotlara izin verse de bu çalışmada, Şekil 3.5'te A, B ve C ile simgelenen üç türlü elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar, literatürde de kullanıldığı üzere grafitten yapıldır. A elektrodu besleme elektrodu olup büyük önem arz eder. Dış çapı 10 mm, iç çapı ise ~3-4 mm olan boru biçimli bu elektrot Şekil 3.5'te kendi üstünde bulunan adaptörle kullanılır. Adaptörünün merkezinde de bir oluk mevcuttur ve elektrot, adaptör ile kol birleştirildiğinde üçündeki kanallar birleşerek besleme hatını oluşturur. Tepkime sırasında ark plazma A elektrodunun sivri ucundadır ve tepkime girdileri, elektrodun merkezindeki oyuktan plazmaya girer. Bahsedilen hali ile SBAT işletimine yönelik olan sistem B elektrodu kullanılarak geleneksel elektrik ark boşalımını da gerçekleştirmeye müsaade eder. Geleneksel süreçte, tüm literatürde kabul edildiği üzere elektrot çapı 6 mm'dir. B elektrodu da Şekil 3.5'te kendi üstündeki adaptörü ile kullanılır. Geleneksel ark tepkimesi için olan bu adaptörde boylu boyunca bir kanal bulunmayıp sadece elektrodun oturmasına yetecek bir yuva mevcuttur. Heriki işletim biçiminde de sıralanan elektrotların karşısında zıt kutup için bir elektrot bulunmalıdır. Burada bu zıt kutuplu elektrot daha geniş çaplı olarak tercih edilmiştir. C ile simgelenen bu geniş elektrot 32 mm çaplı olup bir yüzü düzdür ve diğer yüzünde 25 mm çaplı bir çukur mevcuttur. Bu geniş elektrodun düz yüzü, katodik çökelti oluşumuna izin vermesi açısından daha çok geleneksel işletimde, çukur yüzü ise plazmayı içine hapsedip tepkime girdilerinin kalma zamanını artırması açısından SBAT işletiminde tercih edilebilir. Elektrotların kutuplanması da işleme bağlıdır. SBAT çalışmalarında besleme elektrodu katot (OKAB benzeri işletim); geleneksel ark tepkimelerinde ise 6 mm'lik elektrot literatürde uygulandığı üzere anot olarak alınmıştır. SBAT sistemindeki işletim farklılığının nedenleri daha sonra ayrıntılı biçimde incelenecektir.

Elektrot kolları ve yardımcı bileşenlerinin imalatlarının tümü Yuva Makina Sanayi tarafından yapılmıştır.

3.1.4 Hammadde besleme sistemi

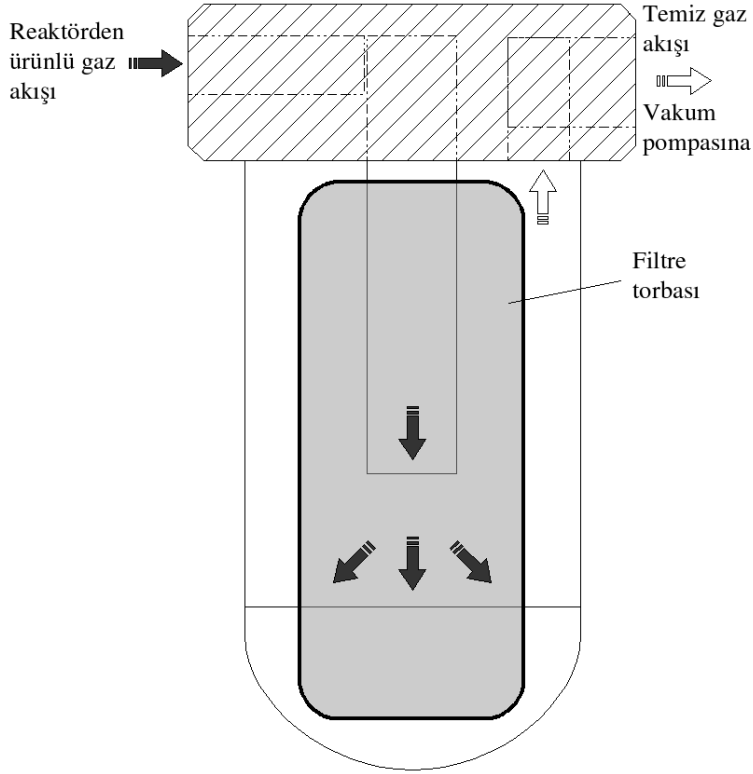
Toz halindeki katı tepkime girdilerinin, inert gazla taşıyarak ark plazmaya ulaştırma yaklaşımı SBAT sisteminin en özgün farklılığını oluşturmaktadır. Bu işlemi başarabilmek adına çok farklı besleme sistemleri denenmiş olup bunların ayrıntıları EK 2’de sunulmuştur. Bu ön çalışmalarda ulaşılan sonuçlar ışığında Şekil 3.6’da görülen besleme sistemi tasarlanmıştır. Sistem besleme tozunun bulunduğu kap ile sızdırmaz bağlantı elemanından oluşur. O-ringli sızdırmaz bağlantı elemanının bir yüzüne numune kabı, diğer yüzüne ise bir keçeli yatak bağlanmıştır. Keçeli yatak, emme borusunun yükseklik ayarı için gerekli öteleme hareketinin sızdırmaz biçimde gerçekleşmesini sağlar.

İşletimde, ilk önce katı tepkime girdileri numune kabına doldurulup kap sızdırmaz bağlantı elemanının alt tarafına takılır. Ardından emme borusu olabildiğince yükseltilerek denetimsiz beslemeler önlenir. SBAT sistemi kararlı hale geçince gaz akışı rotametre üzerinden dikkatlice başlatılır. Burada taşıyıcı gaz akışını açma/kapama vanası yerine rotametreden başlatmak önemlidir. Nitekim, eğer açma/kapama vanası kullanılırsa hatta sıkışmış gaz besleme tozu aniden genişlemesine ve dolayısı ile denetimsiz beslemelere yol açar. Rotametre ile istenen akış hızına gelinip kararlı bir akışkanlaştırma elde edilince emme borusu dikkatlice "kaynayan" toza yaklaştırılır. Böylece besleme başlamış olur. Burada, işletim süresince, toz seviyesi indiğinden belli aralıklarla emme borusunun yüksekliği düşürülmelidir. Benzer biçimde, besleme tozu zamanla kanallama yapma eğilimine girdiğinden besleme kabı çalkalanarak kanallamalar bozulmalıdır.



Şekil 3.6 Hammadde besleme sistemi

3.1.5 Toz tutma sistemi



Şekil 3.7 Toz tutma sistemi

Ark tepkimeleri sırasında gaz evrede ciddi bir katı madde oluşumu gerçekleşir. Aşırı derecede uçucu karbonlu tozlardan (is vb.) oluşan malzemenin tutulması iki açıdan gereklidir. İlki söz konusu malzemenin tepkimenin ürünlerini içeriyor olmasından dolayı yüksek değer arz etmesidir. İkincisi ise, bu ince tozların tutulmaması halinde, çıkış hattındaki vakum pompası ve vakum regülatörünün zamanla bozulmasına yol açabilmesidir.

Toz tutucu olarak su arıtmada kullanılan bir filtre kabı uyarlanmıştır (Şekil 3.7). Toz tutucuya reaktörden gelen akış, kabın kapağından girip merkezde bulunan bir borudan kaba geçer. Bu boru üzerinde plastik kablo kelepçeleri ile tutturulmuş bir filtre torbası takılıdır. Filtre torbası olarak sıradan elektrikli el süpürgelerine ait küçük boy filtre torbaları kullanılabilir. Gaz akışı ile taşınan katı ürünler bu filtre torbasında başarıyla tutulabilmekte, torbadan süzülerek geçen gaz akışı güvenle regülatöre ve oradan da pompaya yollanabilmektedir.

Çalışmalarda eğer kütle denklığı vb. hesaplamalar için filtrenin deneyden önce boş ve deneyden sonraki ürünli tartımları gerekiyorsa dikkat edilmesi gereken bir husus söz konusudur. Vakum altında gerçekleştirilen süreç sebebi ile deneyde, filtre yapısındaki nem uçmakta ve torba kurumaktadır. Bu sebeple deneyden sonraki filtre torbası tartımları hemen gerçekleştirilmemelidir. Bu torbalar özenle ancak hava alacak biçimde muhafaza edilerek enaz bir gün koşullandırılmalı ve normal nemine kavuşması sağlanmalıdır.

3.1.6 Besleme kolu tahrik sistemi ve denetimi



Şekil 3.8 Besleme kolu ve tahrik sistemi

Ark plazmanın kararlılığı açısından elektrotlara uygulanan potansiyel farkının denetimi hayati önem taşır. Bu ise mevcut sistemde besleme kolunun hareketinin denetlenmesi ile gerçekleştirilir. Burada, güç kaynağından alınan voltaj okumaları bir DC düşürücü ile 5 V'a indirilir. DC düşürücüden çıkan sinyal bir AD/DA kartı vasıtası ile bilgisayar tarafından okunur ve Q-Basic dilinde hazırlanmış bir yazılım (EK 3) ile değerlendirilir. Burada, sistem işleme alınmadan önce yazılıma "set değeri" adı verilen bir değer girilir. Set değeri yaklaşık olarak

$$\text{Potansiyel} \approx \frac{\text{Set Değeri}}{20} \quad (21)$$

bağıntısını sağlar. Dolayısı ile de deneyde uygulanacak voltaj değeri buradan ayarlanmalıdır. Yazılım, anlık olarak kendisine gelen voltaj okumalarını başta atanan set değeri ile karşılaştırır. Eğer okunan değer set değerinden 100 birim ya da daha yüksekse bu potansiyel değerinin olması gereken seviyenin üstüne çıktığına işaret eder ve böylece bilgisayar tarafından "ileri git" komutu oluşturulur. Tam tersi halde, eğer okunan değer set değerinden 100 birimden daha küçükçe bu kez "geri git" komutu üretilir. İleri/geri git sinyalleri

adım motorunun uygun yönde, hızda ve sürede sonsuz vida düzeneğini hareket ettirmesi ile besleme kolunu gerekli konumuna getirir (Şekil 3.8). İleri gitme hareketi, elektrotlar arası mesafeyi azalttığından potansiyel değerini düşürürken geri gitme artırmaktadır. Bu sebeple de potansiyel değeri istenenin altında iken besleme elektrodu katottan uzaklaştırılır; üstünde iken yakınlaştırılır.

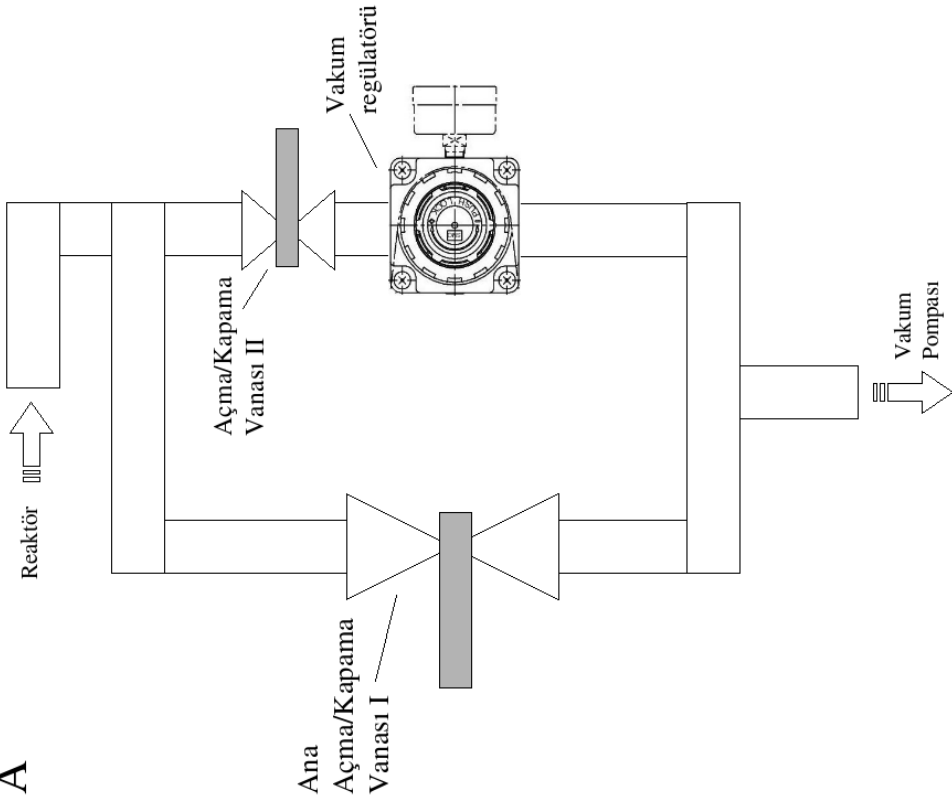
İlave olarak, kullanılan yazılım voltajı denetleme yanında istenirse besleme kolunun manuel olarak hareket ettirilmesine de izin verir.

3.1.7 Vakum regülatörü

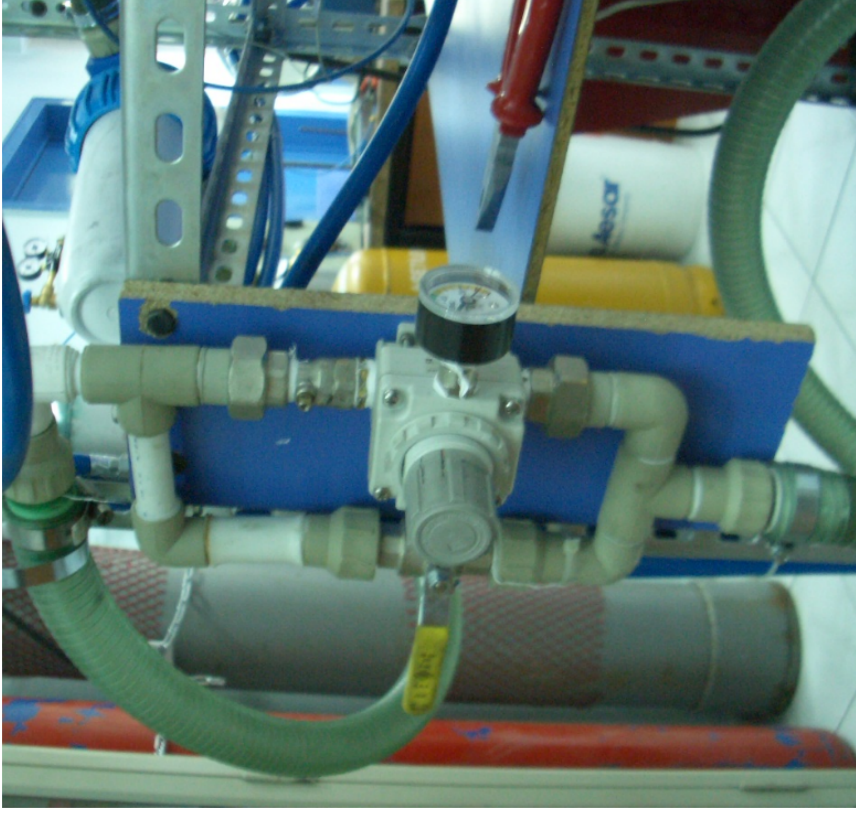
SBAT sisteminin basıncı pnömatik vakum regülatörü ile ayarlanmaktadır. Bu amaçla SMC firmasının IRV3000-F04 modeli vakum regülatörü kullanılmıştır. Şekil 3.9'da vakum regülatörü hattı görülmektedir. Vakum regülatörünün doğrudan çıkış hattına bağlanmayıp Şekil 3.9'daki "by-pass" hattının kullanılmasının sebebi regülatörün çalışma ilkesi ve işletim koşulları ile ilgilidir. Vakum regülatörünün giriş ve çıkış halinde iki adet bağlantısı vardır ve bu bağlantılardan biri vakum pompasına, diğeri basıncı ayarlanacak hacme bakmalıdır. İlave olarak, işletim sırasında sıklıkla reaktör basıncını tamamen indirmek gerekmektedir. Ancak bu işlemi her defasında vakum regülatörü üzerinden yapmak bu denli hassas bir aygıtın kısa sürede bozulmasına yol açacaktır. Bu sebeple SBAT sistemini doğrudan vakum pompasına bağlayan bir açma/kapama vanası ile (Şekil 3.9 Açma/kapama vanası I) regülatöre "by-pass" yapılmıştır. Fakat bu kez de biraz önce bahsedilen regülatörün bağlantı noktalarının basınç farkı ile ilgili bir sorun ortaya çıkmıştır. Şöyle ki, açma/kapama vanası I doğrudan açıldığında regülatörün heriki bağlantısı da aynı basınca maruz kalmaktadır. Bu da regülatör için oldukça tehlikeli olup yapısında barındırdığı hassas-esnek diyaframların zarar görmesine yol açabilecektir. Bu sebeple regülatörün SBAT haznesine bakan bağlantısına ilave bir açma/kapama vanası (Şekil 3.9 Açma/kapama vanası II) takılmıştır. Böylece basınç tamamen indirilmek istendiğinde ilk önce açma/kapama vanası II kapatılır ve ardından açma/kapama vanası I açılır.

Regülatörün ayarlanması ise üzerinde bulunan vana ile yapılır. Vana döndürülürken SBAT basınç göstergesi izlenerek istenen değere ulaşılır. Vakum regülatörünün kullanımında hatırd tutulması gereken önemli bir husus, doğası gereği sadece basınç düşürmesi yapabilmesidir. Diğeri bir ifade ile vakum regülatörü mevcut bir basınç değerini yükseltmez, sadece ondan daha düşük bir yere inebilir. Bu nedenle hedeflenen basınç değerinin üzerinde bir basınç değerine (hava ya da inert gazla doldurarak) çıkıp bundan sonra vakum regülatörü kullanılmalıdır.

A

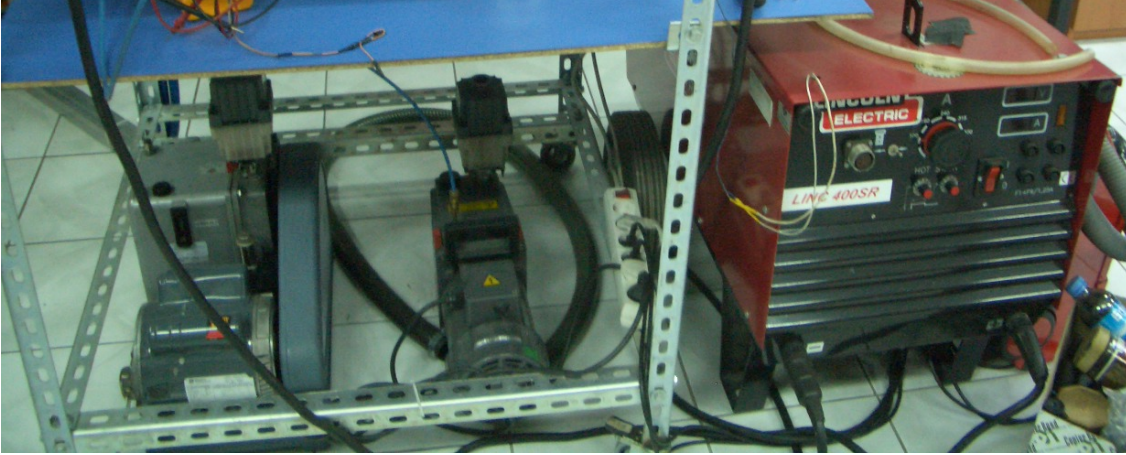


B



Şekil 3.9 Vakum regülatörü hattı. (A) sistemin şematik yapısı, (B) sistemin görüntüsü

3.1.8 Güç kaynağı ve vakum pompaları



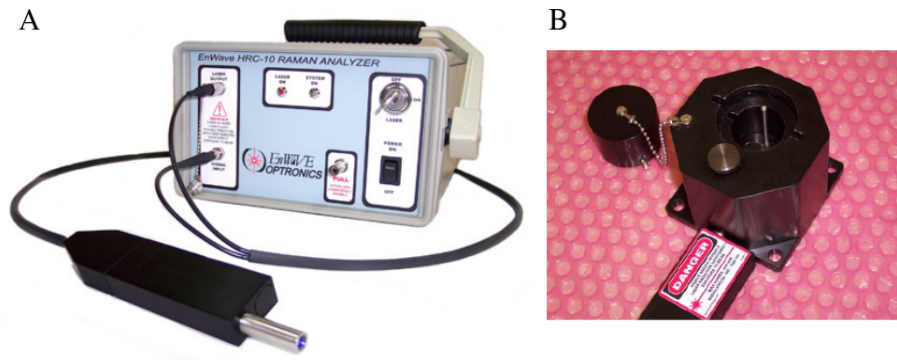
Şekil 3.10 Güç kaynağı ve vakum pompaları. Soldan sağa doğru: Welch Chemstar 1402N vakum pompası, Edwards E2M5 yüksek vakum pompası ve Lincoln 400SR güç kaynağı

Çalışmalarda Lincoln 400SR güç kaynağı kullanılmıştır. 20-400 A aralığında çalışabilen cihaz üzerinden akım/voltaj değerleri sayısal olarak okunabilmektedir. Mevcut güç kaynağı, işletim açısından önemli bir üstünlük olan ark başlangıç akımının normal akımdan yüksek olması özelliğine sahiptir. Güç kaynağı çıkışının elektrot kolları ile bağlantısı iki cins elektrotla sağlanır. Bunlardan biri kısaç biçiminde olup diğeri silindirik bir oluk üzerinden bağlanır.

SBAT sisteminde iki ayrı vakum pompası kullanılmıştır. Bunlardan tepkime haznesi için olan Welch Chemstar 1402N vakum pompası, kollar için olan ise Edwards E2M5 yüksek vakum pompasıdır.

3.2 Düşük Maliyetli Raman Spektrometresi

Çalışmada kullanılan düşük maliyetli Raman cihazı Enwave Optronics Inc. firmasının "HRC-10HT Raman Analyzer" adlı ürünüdür (Şekil 3.11). Cihaz standart konfigürasyonunda, en yüksek gücü 500 mW olan 785 nm diyot lazer kullanmakta, 100-2200 cm^{-1} aralığında yaklaşık 4.5 cm^{-1} çözünürlükle spektrum vermektedir. Dedektör olarak ise bir doğrusal CCD dizge kullanmaktadır. Bununla birlikte, nanotüp analizlerinde kullanılacak bir cihaz, optik gücü 40 mW'ın altında olan lazer vermeli (Jorio et al. 2003), ayrıca RBM tespiti için düşük frekans bölgesine karşı duyarlı olmalıdır. Bu amaçla firma tarafından lazer gücü 50 mW ile sınırlandırılmış ve 0-50 mW aralığında ayarlanabilir yapılmıştır. Ayrıca, yine firma tarafından düşük frekans bölgesine karşı yüksek duyarlılık sağlayan özel bir prob filtresi tedarik edilmiştir.

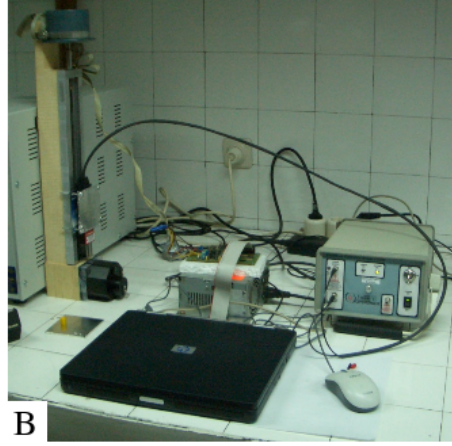
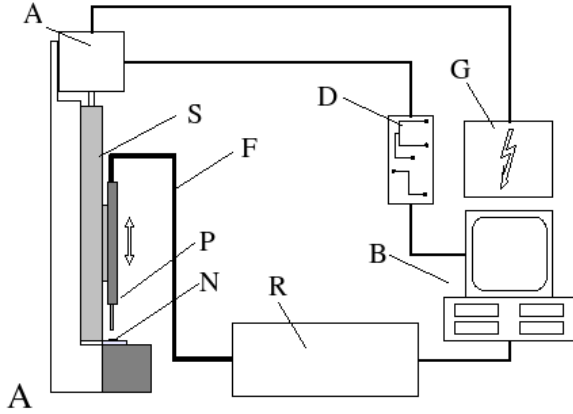


Şekil 3.11 "HRC-10HT Raman Analyzer" cihazı. (A) standart konfigürasyonu, (B) numune probu (HRC-10HT Operating Manual 2006, Enwave Optronics Inc. 2007).

Katı numune analizinde odak mesafesi⁸ büyük önem taşıdığından odaklamayı hassasça gerçekleştirebilecek bir düzenek geliştirilmiştir (Şekil 3.12). Bu amaçla, mikrometre hassasiyetli, SBAT sisteminde kullanılabenzer bir sonsuz vida düzeneğine bilgisayar denetimli adım motoru ile tahrik verilmiştir. Motorun bilgisayarla bağlantısı arayüz kartı vasıtası ile paralel port üzerinden yapılmış olup denetim, laboratuvar ortamında hazırlanmış bir yazılım yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Geliştirilen yazılımda iki ayrı çalışma seçeneği vardır. İlki sıradan Raman spektrumu eldesi olup basitçe spektrometreden gelen sinyallerin gnuplot programı üzerinden grafiklendirilmesini kapsar. Diğeri ise, belli bir odak mesafesi aralığı boyunca isteğe bağlı olarak belirlenen adımlarla Raman spektrumu kaydedilerek bu mesafenin taranması ve böylece en uygun odak mesafesinin tespitidir. Bu

⁸Prob-numune arası uzaklık

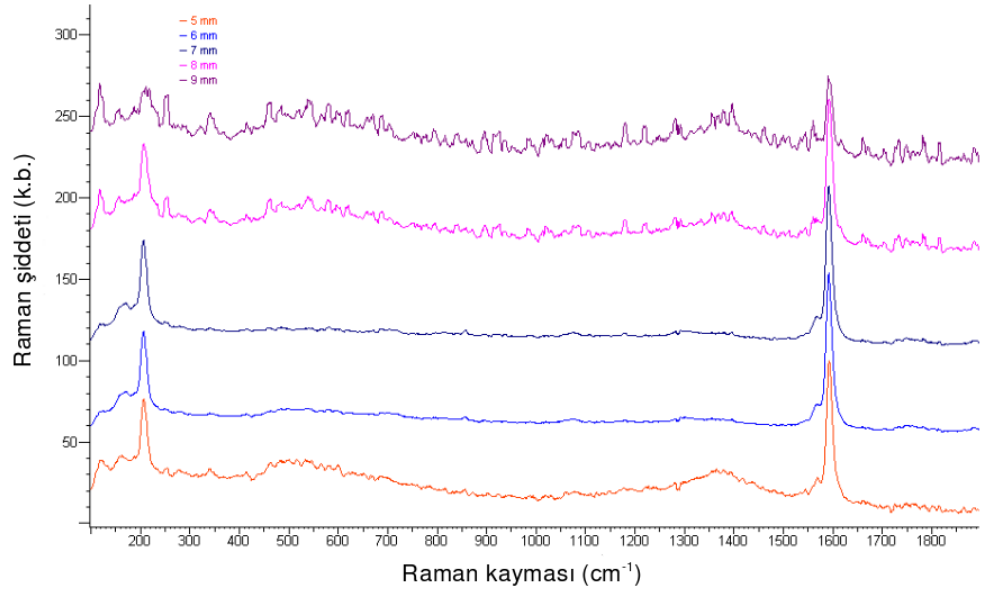
çalışma modundaki spektrum grafiklendirilmesi, ilk modla tümüyle aynıdır. Şekil 3.13'te bu yöntemle, 5-9 mm odak mesafesi aralığında 1 mm'lik adımlarla kaydedilmiş Raman spektrumları görülmektedir. Böylece mevcut durum için en uygun odak yüksekliğinin 7 mm olduğu söylenebilir.



Şekil 3.12 Laboratuvarda geliştirilen Raman spektroskopisi analiz sistemi. (A) şematik yapısı, (B) görüntüsü

R: Düşük maliyetli HRC-10HT Raman cihazı; **D:** Denetim bilgisayarı; **K:** Arayüz devre kartı; **G:** Güç kaynağı; **M:** Adım motoru; **S:** Sonsuz vida düzeneği; **F:** Fiber optik kablolar; **P:** Prob; **N:** Numune

Standart bir numune analizinde ilk önce prob, yazılım vasıtası ile istenen yüksekliğe (odak mesafesine) getirilir. Bu yükseklik öncül deneylerle ortaya konmuş optimum odak mesafesi olabilir. Ardından Raman cihazı "dark scan" moduna geçirilir. Burada cihaz, analiz sonunda ham spektral veriden çıkarmak amacıyla ortamdan kaynaklanan gürültüleri kaydeder. "Dark scan" modunda, Raman spektrumunun kaydı için de kullanılacak lazer vuruş süresi olan "integration time" değeri, eğrileri düzeltmek için kullanılan "boxcar" değeri girilir. İşlem bitince "integration time" değeri değiştirilmeden Raman analizi başlatılır. "Dark scan" işlemini lazer kapalı ya da açık iken yapmak mümkün ise de bu çalışmada kapalı mod tercih edilmiştir. Analiz için cihaz, lazer ışığını bir fiber optik kablo ile proba yollar ve bu süreçte numune "integration time" ile belirlenmiş süre boyunca lazere maruz kalır. Probtan numuneye çarpan lazer ışığı saçılma uğrar ve yine aynı probtan toplanarak filtrelendirilir. İkinci bir fiber optik kablo ile cihaza geri taşınan ışık bir CCD'ye gönderilir ve burada sayısal veriye dönüştürülür. Bilgisayara gelen sayısal verinin grafiklendirilmesi Raman cihazına ait paket yazılım, laboratuvarda geliştirilmiş yazılım yapılabilir. Bundan sonraki grafiksel işlemler için ise oldukça yetkin bir "freeware" spektroskopi yazılımı olan



Şekil 3.13 Odak yüksekliğinin KNT Raman spektrumuna etkisi. Eğriler, yukarıdan aşağıya doğru, 5-9 mm arasında 1 mm aralıklarla yükselen odak mesafelerine tekabül eder.

Spekwin32 kullanılabilir.

3.3 Kullanılan Malzeme ve Kimyasallar

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme	Açıklama
Karbon siyahı	Uçucu toz, Asetilen esaslı, %50 sıkıştırılmış, OTB= 42 nm, YA= 75 m ² /g, Alfa Aesar
Grafit-doğal	Pul tanecikli toz, -325 mesh, %99.8, Alfa Aesar
Grafit-kristal	Toz, krittalli tanecikler, -300 mesh %99, Alfa Aesar
Ni:G= 60:40	Nikel kaplı grafit tanecikli toz, küt. Ni/C= 60/40, -100 mesh, Ni %99.8, Alfa Aesar
Ni:G= 25:75	Nikel kaplı grafit tanecikli toz, küt. Ni/C= 25/75 -100 mesh, Ni %99.8, Alfa Aesar
Ferrosen	Toz, %98, Aldrich
Demir	Küresel tanecikli toz, OTB < 10 µm, %99.9+ Alfa Aesar
Nikel	Toz, OTB 2.2-3.0 µm, %99.9, C < %0.1, YA= 0.68 m ² /g, Alfa Aesar
Y ₂ O ₃	Yitrium (III) oksit, toz, %99.99 Alfa Aesar
Kükürt	Toz, -325 mesh, %99.5, Alfa Aesar
İs-fulleren+	Geçmiş elektrik ark boşalımı deneylerinde 100 Torr basınçta sentezlenmiş is, yüksek fulleren içeriği
İs-fulleren-	Geçmiş elektrik ark boşalımı deneylerinde 500 Torr basınçta sentezlenmiş is, alçak fulleren içeriği
Grafit-Med	Medmakina Medikal ve Savunma Sanayi tarafından tedarik edilen grafit parça imalatı artığı, toz, farklı tanecik boyutlarının karışımı
Karbon lifi	Öğütülmüş lif, ortalama boy= 0.2 mm, çap= 10.5 µm, %99.8, Kynol
Elicarb SW	TDNT, karbon-dışı safsızlık küt.%1.96 Fe, %0.01 Mg, %3.71 kül, Thomas Swan & Co. Ltd.

3.4 SBAT Deneyi

Bir SBAT deneyi oldukça standart ve sistematik adımlardan oluşmaktadır. Bununla birlikte bazı adımlar, kullanıcı ve reaktöre geri döndürülemez zararlar verebilecek kadar tehlikeli işlemleri içerir ve bu bakımdan olağanüstü dikkat ister. Bu sebeple her bir adım özenle gerçekleştirilmeli ve deney boyunca dikkat elden bırakılmamalıdır. SBAT deneyi şu safhalardan oluşur:

1. Ön Hazırlık: Deneyci, tüm çalışmaya başlamadan önce kesinlikle önlük, maske, gözlük ve eldiven takmalıdır. Nitekim kullanılan malzemelerin ve sonuçta üretilen ürünlerin önemli bir kısmı sağlığa zararlı bileşenler içermektedir. Özellikle karbon siyahı ve ürün is (KNT'ler, fullerenler vs...) ciddi rahatsızlıklara neden olabilecek malzemelerdir. Kullanıcı, SBAT sisteminin işletimine başlamadan önce kullanacağı parametreleri çok kesin bir biçimde belirlemiş olmalıdır. Gerekli güvelik araçları giyildikten sonra ilk önce yapılacak deneyde kullanılacak besleme karışımı hazırlanmalıdır. İstenen oranlarda hazırlanan karışım bir havan içerisinde hem homojen karışma sağlamak hem de topaklanmalarını parçalamak adına yoğun biçimde ezilip karıştırılmalıdır. Besleme karışımı hazır olunca ilk tartımı kaydedilip, hammadde besleme sisteminin numune kabına doldurulmalı ve kap içerisindeki ilk seviyesi bir asetat kalemi ile cam numune kabı üzerine işaretlenmelidir. Ardından numune kabı, dikkatli bir biçimde, hammadde besleme sisteminin sızdırmaz bağlantı elemanına bağlanmalıdır. Besleme sistemine gelen taşıyıcı gaz akış hattının açma/kapama vanasının açık, ayar vanasının (mevcut durumda rotametre üzerinde) kapalı ve de emme borusunun olabildiğince yüksekte tutulması gerektiği unutulmamalıdır. Beslemeden sonra elektrotlar hazırlanmalıdır. Bu amaçla bir grafit besleme elektrodu adaptörüne, adaptörü de besleme kolundaki yuvasına takılmalıdır. Burada özellikle grafit elektrodu takarken olabildiğince hassas çalışmak gereklidir. Çünkü elektrodu tutan vidanın çok sıkılması halinde grafit kolayca kırılabilir. Besleme elektrodunu taktıktan sonra karşı elektroda geçilir. Karşı elektrot isteğe bağlı olarak çukur ya da düz kısmı ark plazmaya bakacak biçimde adaptörüne oturtulup vidaları sıkılır. Burada da vidalar sıkılırken fazla zorlamamaya ve dengeli bir sıkma uygulamaya çabalanmalıdır. Her iki elektrotta yerine oturtulduktan sonra EK 3'te verilen yazılım vasıtasıyla besleme elektrodu manual olarak karşı elektroda yaklaştırılıp ~5-6 mm uzaklıkta konumlandırılır. Aslında bu işlem zorunlu olmayıp tepkimenin daha hızlı biçimde başlamasını sağlar. Son olarak toz tutma sisteminin çalışır hale getirilmelidir. Toz tutucu filtresi olarak, bilindiği gibi bilindik elektrikli süpürgelerinin küçük boy filtre torbaları kullanılabilir. Filtre torbası, eğer

gerekli ise boş hali ile tartılıp ağırlığı kaydedilir. Tartımı belli torba toz tutma sisteminin ortasındaki boruya geçirilip bir plastik kablo kelepçesi ile bağlanır. Kelepçe, olası is vb. kaçaklarını önlemek amacı ile olabildiğince sıkılmalıdır. Torbanın bağlanması ile toz tutucunun kapağı kapatılır.

2. İşleme Hazırlık: Ön hazırlıklar yapılması ile reaktörün hazırlık işlemlerine geçilebilir. Bu işlemlere SBAT sisteminin ön portu kapatılarak başlanır. Ön port kapağı oldukça ağırdır ve bu bakımdan bu işleme başlamadan flanşın en üst iki vidası yuvasına yerleştirilmeli, takiben, biri üst askısından biri de izleme penceresi çıkışından olmak üzere iki elle kavranarak kapak bu iki vidaya geçirilip asılmalıdır. Bu vidalara asıldıktan sonra diğer vidalar yuvalarına yerleştirilmeli ve sonra somunlarından sıkılmalıdır. Vida somunlarının sıkılması hazırlık sürecinin bir diğer önemli adımıdır. Eğer doğru bir biçimde gerçekleştirilmezse kapak yerine doğru oturmuyarak vakumun bozulmasına yol açacaktır. Ayrıca, ön port somunları özel olarak imal edilmiş olup elle sıkılmaları için tasarlanmışlardır. Pirinçten yapılmış bu somunlar eğer anahtar vb. ile sıkılırlarsa kısa sürede bozulabilirler. Yanısıra, sıkma işlemi, saat yönünde, kapak merkezi simetri merkezi olmak üzere karşılıklı somun çiftleri sıkılarak aşamalı biçimde yapılmalıdır. Diğer bir ifade ile somunlar bir anda sonuna kadar sıkılmamalı, bunun yerine, kapak üzerinde saat yönünde sıkma işlemi yapılırken, herbir turda, somunlar sertleştikçe daha fazla sıkılmamalı, ikinci turda gevşemişse tekrar sıkılmalı ve bu biçimde elle sıkılabilecek kadar zorlanmalıdır. Ön port kapağı kapatıldıktan sonra, vakum regülatörü hattına gidilip Şekil 3.9'daki açma/kapama vanası I sonuna kadar açılıp açma/kapama vanası I kapatılır. Böylece sistemin vakumlanmasına geçilebilir. Vakumlamada ilk önce kolların daha sonra da tepkime haznesinin pompası çalıştırılmalıdır (Bölüm 3.1.2). Tepkime haznesi 10^{-3} Torr basınca inince muhtemelen ön port somunları gevşeyecektir. Bunlardan gerekli olanlar yeniden sıkılmalıdır. SBAT tepkime haznesi 10^{-3} Torr'da kararlı hale gelince açma/kapama vanası I kapatılıp içeriye inert atmosfer gazı beslenmeye başlanır. İntert atmosfer gazı olarak mümkün olduğunca besleme taşıyıcı gazı ile aynı gaz kullanılmalıdır. Tepkime haznesinin doldurulması sırasındaki aşırı basınç artışları oldukça tehlikeli bir durum arz eder. Eğer hazne basıncı farkedilmeden 1 atm'in çok üstüne çıkarsa özellikle izleme penceresi bağlantısı olmak üzere çeşitli noktalardan patlamalar gerçekleşebilir. Tepkime haznesinin 1 atm'lik inert atmosfer gazı ile doldurulmasının ardından gaz akışı kesilip açma/kapama vanası II açılarak çalışılacak basınç değerine inilir. Vakum regülatörünün devreye girmesi ile ulaşılan basınç değeri eğer istenenin üstünde ise doğrudan regülatörün ayar vanası ile düzeltilir. Ancak istenen değer altındaysa ise sisteme yeniden, bir miktar, inert gaz beslenerek istenen basınç değerinin üstüne çıkılır. Sonra da bu yüksek basınç değerinden regülatör ile iste-

nen seviyeye inilir. Tepkime haznesinin inert gazla doldurulup/boşaltılmasına "purge" adı verilmektedir. "Purge" işlemi vakum teknolojisinde oldukça standart bir uygulama olup sistemdeki oksijen vb. reaktif safsızlıkları yoketmeyi amaçlar. Herbir doldurma/boşaltma periyodu ile haznedeki oksijen derişimi hızla seyrelerek önemsiz mertebelere iner. Yapılan hesaplamalarda mevcut SBAT haznesindeki oksijen derişiminin ilk "purge" periyodu ile ppm seviyesine indiği görülmüş ve mevcut tepkimelerin işleyişı açısından yeterli olduğu düşünülerek tek "purge" uygulaması ile deneylere devam edilmiştir. Anlatılan süreçler sonucu artık SBAT sistemi kapalı bir kap halinde basıncı sabit ve kararlı, inert vakum altında beklemektedir. Şimdi soğutmaya geçilmelidir. Soğutma suyu reaktörün "yaşamı" açısından belki de en önemli etmendir. Soğutma suyunun denetim dışı bir biçimde kesilmesi, akmaması halinde çok kısa süreler içerisinde, ark plazmanın etkisi ile reaktörde kalıcı hasarlar oluşacaktır. Dolayısı ile deneye başlamadan önce suyun açıldığından kesinlikle emin olmalıdır. Suları açarken ise, ilk önce tepkime haznesi ceketini, ardından da kolların soğutma suyu beslenmelidir. Aksi taktirde, tüm su kollardaki küçük hacimli ceketeye yüksek basınç uygulayarak buralardaki zayıf gümüş kaynaklarını hasarlayabilecektir.

3. İşletim: Hazırlık işlemlerinin bitmesi ile kararlı biçimde çalışan SBAT sistemi işleme alınabilir. Denetim yazılımına, istenen potansiyel değerinden Bağıntı 21 uyarınca belirlenen set değeri girildikten sonra kapalı haldeki güç kaynağı üzerinden akım şiddeti, denetim düğmesinin yaklaşık bir konuma döndürülmesi ile ayarlanır. Artık elektriksel koşullar ayarlı olduğu için sisteme güç beslemesine başlanabilir. Güç kaynağının açılıp kararlı çalışma haline geçmesi ile arkın başlaması için denetim yazılımı çalıştırılır. Bununla besleme elektrodu hızla ileri hareket etmeye başlayacak ve ark içerisinde oluşacaktır. Burada arkın kararlı hale geçmesi biraz zaman alabilir. Arkın sürekli/kararlı duruma gelmesi ile artık deney gerçek anlamda başlamıştır ve kullanıcı daha dikkatli hareket etmelidir. Bundan sonraki adımlarda yapılacak hatalar hem kendisine hem de reaktörde önemli hasarlarla sonlanabilecektir. Tepkimenin başlaması için, kararlı ark plazmaya besleme yapılmalıdır. Bu maksatla hammadde besleme sisteminin ayar vanası dikkatlice açılarak istenen taşıyıcı akış hızı değerine getirelerek katı tepkime girdilerinin akışkanlaştırılması sağlanır. Daha önce de bahsedildiği üzere ilk gaz besleme denetimsiz toz gidişlerine sebep olduğu için dikkatlice gerçekleştirilmelidir. Akışkanlaşmanın düzgün ve denetimli biçimde başarılması ile emme borusu yavaşça toz bulutu halindeki tepkime girdilerine yaklaştırılır. Böylece besleme dolayısı ile de tepkime başlamıştır. Bu andan itibaren eşzamanlı olarak reaktör ve besleme sistemi izlenmelidir. Belli aralıklarla, basınç, sıcaklık, soğutma suyu, akım/potansiyel, taşıyıcı akış hızı değerlerinin uygunlukları teyit edilmelidir. Ayrıca besleme tozunun kanallama veya topaklanma yapma tehlikesine karşılık besleme kabı çal-

kalanmalıdır. Aynı şekilde, kütleli besleme akış hızını sabit tutmak için belli aralıklarla emme borusunun yüksekliği alçaltılmalıdır. Bu biçimde devam edilerek tepkime girdilerinin istenen miktarı beslenir. Besleme ile ilgili belirtilmesi gereken önemli bir güvenlik unsuru mevcuttur. Yapılan deneylerde, besleme malzemesinin hat üzerinde çökelerek ilerlediği yolları tıkadığı ve bunun sonucu olarak da besleme kabında ani olarak gaz basıncının yükselerek kabın patlamasına yol açtığı belirlendi. Bu bakımdan besleme sistemi çalışırken muhakkak gözlük kullanılmalı ve akışın sürekliliği izlenmelidir. Tıkanma gerçekleştiği anda akışkanlaşma durmaktadır ve dolayısı ile bu durum tıkanmanın tespiti için kullanılabilir.

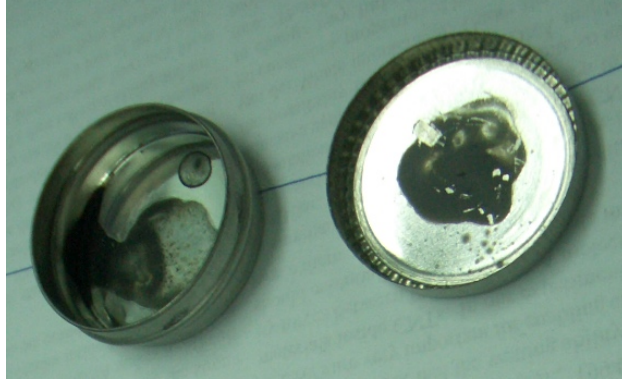
4. Sonlandırma: Deneyin sonlandırılmasına karar verilmesi ile ilk önce güç kaynağı ve denetim bilgisayarı kapatılır. İki sistem, eğer imkanı varsa aynı anda kapatılmalıdır; ni tekim böylece deney sonunda tepkime ortamı, ark plazmanın kesildiği andaki hali ile bulunabilir. Ark plazmanın kesilmesinden sonra besleme taşıyıcı gaz akışı ilk önce hat üzerinden ardından da geldiği tüpün regülatöründen kapatılır. Son olarak da vakum pompalarının kapatılması ile sistem soğumaya bırakılır. Eğer bundan önce içeriye oksijen girişi olursa özellikle sıcak bölgelerdeki ürünler oksitlenmeye maruz kalabileceğinden son soğutma özellikle gereklidir. Soğutma suları açık ve inert atmosfer altında 15-20 dk beklenmesi ile tüm SBAT sistemi oda sıcaklığına iner ve dolayısı ile artık sistemin açılmasında herhangi bir engel sözkonusu değildir. Bir anahtar yardımı ile ön port somunları gevşetilerek sökülür ve takiben kapak yerinden çıkarılıp üst askısından asılır. Sıradan bir deneyde genelde reaktör çeperlerinde ve anot yüzeyinde katı is halinde ürün birikmeleri olmaktadır. Çeperlerdeki isin eğer gerekli değilse tümünü almamak tercih edilir. Deney sırasında istenmeyen ürünler genelde alt kısımlarda biriktiğinden reaktör tavanındaki belli bir bölgeden temiz bir fırça yardımı ile kazınan is yine temiz bir kağıt üzerinde toplanır. Benzer biçimde anot yüzeyindeki ürün de başka bir kağıt üzerinde toplandıktan sonra her iki ürün ayrı ayrı, üzerinde gerekli açıklamalar yazılı bulunan kilitli poşetlere konur. Söz konusu ürünlere ilave olarak eğer reaktör içerisinde eğer beklenmedik ilginç ürün oluşumları mevcutsa bunlar ayrı paketlenmeli ve yine kilitli poşetin üzerine açıklamalarda bulunulmalıdır. Tüm bu ürünler, üzerinde deney numarası yazan kapaklı plastik kaplara konup muhafazaya alınır. Son olarak eğer gerekli ise, toz tutucu filtre torbası sökülüp nemini alması için koşullandırmaya bırakılır ve ortalama bir günün ardından ürün olarak paketlenip saklamaya bırakılır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Raman Spektroskopisi Çalışmaları

4.1.1 Numune hazırlama yönteminin tayini

Raman spektroskopisi çalışmalarına, analizin doğrudan granül ya da toz biçimindeki nanotüp numunesinden yapıldığı ön deneylerle başlanmıştır. Burada numune doğrudan bir yüzey üzerine konup, prob uygun bir odak mesafesine getirilmiş ve bu hali Raman analizleri denenmiştir. Fakat çalışmalarda her defasında numunenin yandığı ve anlamlı bir Raman spektrumu elde edilemediği görülmüştür. Bunun üzerine, daha ince ve düzgün bir nanotüp katmanı elde edebilmek amacı ile, toz halindeki nanotüp yapışkan bir kağıt yüzey üzerine çok ince bir biçimde kaplanmıştır. Bu kez de kağıt ısı aktarımını engellemiş ve yine kayda değer bir spektruma ulaşamamıştır.



Şekil 4.1 Enwave Optronics Inc. tarafından tedarik edilen referans numune.

Eşzamanlı olarak, mevcut sorunların çözümüne ilişkin Enwave Optronics Inc. firma yetkilileri ile görüşülmüş ve analizlenecek numunelerin, firma tarafından gönderilen referans numune gibi olması gerektiğine karar verilmiştir. Söz konusu referans numune saf TDNT'den ibaret olup, metal (kalay) alttaş üzerinde çok düzgün bir film halinde kaplanmıştır. Bu durumdan yola çıkarak metal alttaşlar kullanmaya yönelinmiştir. Ayrıca alttaş üzerinde düzgün bir kaplama yapısı elde edileceği düşünülerek katı numunenin süspansiyonları hazırlanmaya çalışılmıştır. İlk aşamada 1.5 mm et kalınlıklı alüminyum numune kaplarında dispers edici madde olarak kloroform ve Triton X-100 kullanılmış, fakat kloroformun nanotüpleri dispers edemediği ve ayrıca numune kaplarının yeterli ısı aktarımı sağlayamayacak kadar kalın olduğu fark edilmiştir. Daha ince metal levhalar üzerine, farklı Triton X-100 ve nanotüp derişimleri ile hazırlanmış dispersiyonları damlatarak filmler oluşturulmuştur (Şekil 4.2). Düşük nanotüp derişimlerinde homojen film eldesi



Şekil 4.2 Raman spektroskopisi için ilk numune film hazırlama çalışmaları.

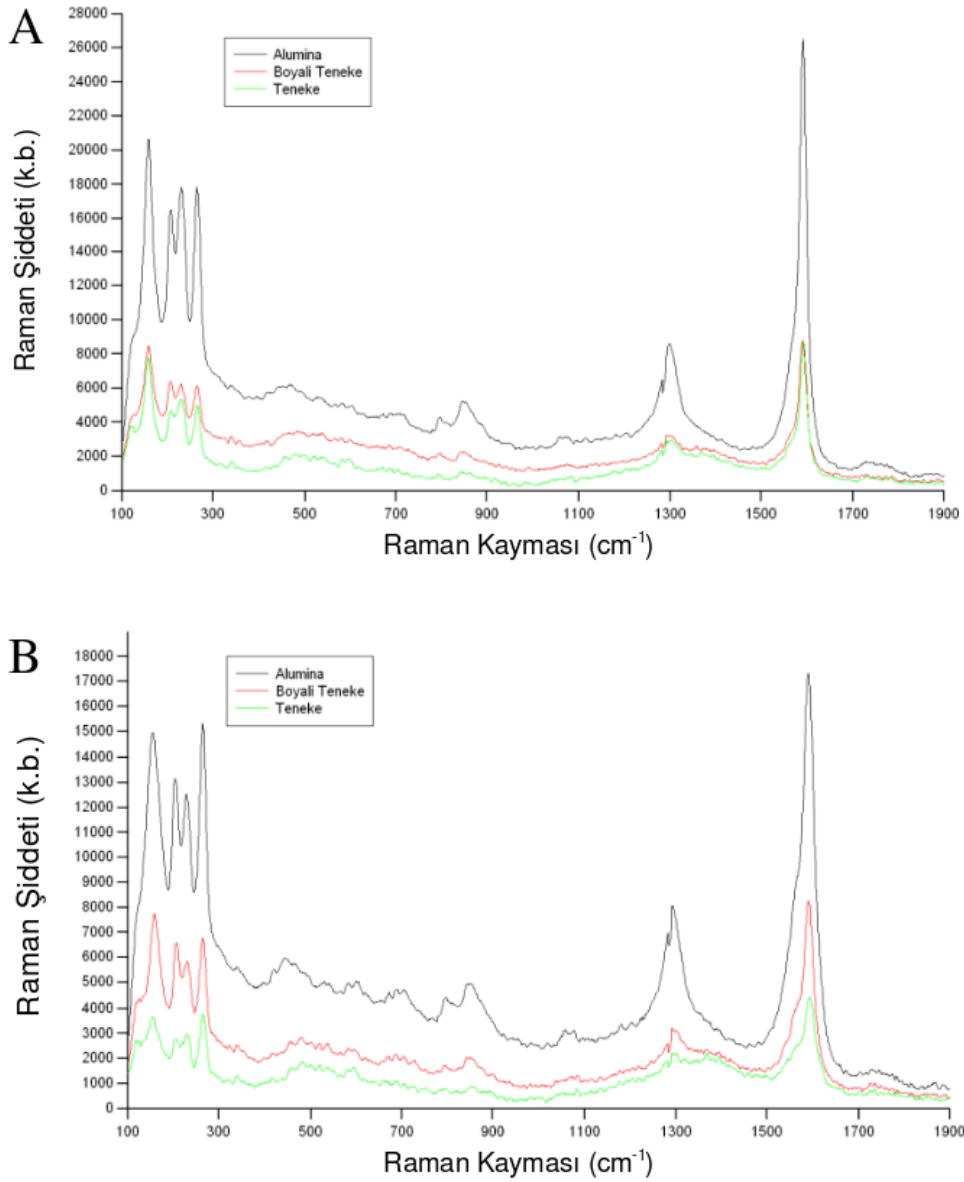
zorlaşmış, nanotüp derişimi artınca da elde edilen filmler ısı aktarımını kısıtlayarak yanmaya sebep olacak kadar kalın olmuştur. Triton X-100 derişimini değiştirdiğimizde ise, küçük değerlerinde dispersiyon nitelikleri yetersiz kalmış, aşırı derişimlerinde de bu kez jel benzeri malzemeler oluşmuştur. Bu ikinci halde, jelsi yapı yine ısı aktarımını önleyerek analizleri imkansız kılmıştır. Sonuçta optimum nanotüp ve Triton X-100 derişimlerinin ikisinin de küt.%1 olduğu bulunmuştur.

4.1.2 Alttaş etkisi

Yapılan numune hazırlama ön çalışmalarından çıkan bulgular ışığında, yöntem, özellikle de alttaş cinsi ve dispersiyon ortamının seçimi hakkında daha kesin bir karara varabilmek adına sistematik deneyler tasarlanmıştır. Söz konusu deneylerde, analiz numunelerini hazırlamak için ilk önce dimetil formamit ve % 1'lik Triton X-100 sulu çözeltisinden, küt.% 1 katı madde (nanotüp) içeren iki ayrı karışım hazırlanmıştır. Bu karışımlar 15 dakika süreyle 70 W'lık sonikasyona maruz bırakılarak dispersiyonlar elde edilmiştir. Son olarak dispersiyonlardan, daha önce etil alkolle temizlenmiş alttaşlar üzerine damlalar konularak oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Alttaş olarak kalay kaplı çelik, elektrostatik boyalı kalay kaplı çelik, alumina ve cam kullanılmıştır. Bunlardan metal (kalay kaplı çelik) levhalar 0.25 mm, cam alttaş (mikroskop lameli) 0.15 mm ve alumina levha 1 mm kalınlığında dır. Raman spektrometresi, odak mesafesi 7 mm, "integration time" 120 s, "boxcar" 3 ve lazer gücü 40 mW değerlerine ayarlanarak çalıştırılmıştır. Ayrıca her bir numunenin üç ya da dört farklı noktadan Raman spektrumu kaydedilmiş, bunlardan en anlamlısı alınmıştır. Elicarb SW, deneyde TDNT numunesi olarak kullanılmıştır.

Genel bir bakışla Triton X-100 esaslı dispersiyonların, dimetil formamit ile hazırlananlardan daha iyi bir spektrum verdiği söylenebilir (şekil 4.3). Bu fark özellikle alumina alttaş üzerinde kaydedilmiş spektrumlarda geçerlidir. Elektrostatik boyalı metal levha spektrumunda ise belirgin bir ayırım söz konusu değildir. Normal metal levhada küçük bir fark gözlenmiştir. Cam alttaş üzerinde kaydedilen spektrumlarda ise her iki dispersiyon türü için de yanma gözlenmiştir. Deney tekniği açısından gözlenmiş diğer bir ilginç bulgu spektral tekrarlanabilirlik ile ilgilidir. Her alttaş üzerinde farklı noktalardan alınan Raman spektrumlarında, metal ve boyalı metal levhalarda oldukça benzer spektrumlar elde edilmiştir. Fakat alumina alttaşa ait spektrumlarda önemli değişimler olmuştur. Burada bazı noktalardan alınan spektrumlarda temiz alumina alttaşın spektrumuna benzeyen yapılar olmuştur. Böylece, spektral şiddeti ve tekrarlanabilirliği yüksek veri sağlaması ile en başarılı alttaşın elektrostatik boyalı metal levha olduğu kabul edilebilir.

Dispersiyon ve alttaş seçimi, numune filminin niteliklerini ve çevre ile olan etkileşimini belirlemesi bakımından önemlidir. Sıradan bir Raman spektroskopisi çalışmasında numune hazırlama süreci belirleyici aşama olmasa da nanotüp çalışmalarında numune morfolojisi sonuçlar üzerine önemli etkilerde bulunur. Bunun nedeni nanotüplerin siyah renkleri ve topaklanma eğiliminde olmalarıdır. Koyu renkli malzemeler, lazer altında kendilerine gelen enerjinin önemli bir kısmını soğurarak ısınmaktadırlar. Özellikle nanotüplerde

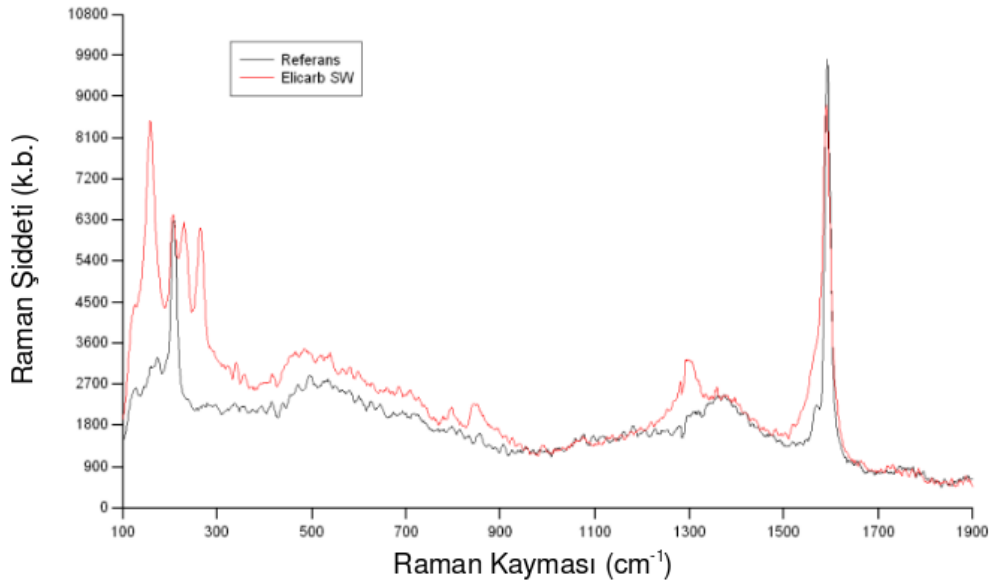


Şekil 4.3 KNT'lerin Raman spektroskopisinde alttaşı ve dispersiyon etkileri. (A) TX-100 esaslı dispersiyon, (B) DMF esaslı dispersiyon.

bu süreç yanmayla sonuçlanabilmektedir. Bunun önlenmesi için numune kalınlığını olabildiğince azaltıp çevreye olan ısı aktarımını yüksek tutacak bir ortam sağlanmalıdır. Numuneler incelendiğinde en homojen filmlerin Triton X-100 dispersiyonlarıyla, özellikle de boyasız metal levhalarda olduğu görülür. Alttaşı açısından bunu boyalı metal levha ve lamel takip eder. Alumina levhalar üzerindeki filmler kabul edilemeyecek mertebede parçalı, düzensiz bir dağılım göstermiştir. Spektral tekrarlanabilirlik için numune filmi- nin homojen olması gerektiğinden bu hususta metal levhaların daha iyi sonuçlar vermesi

doğaldır. Bununla birlikte kaplamasız metal levhanın en düzgün filmleri vermesine karşılık en iyi spektrumların boyalı levhalarda gözlenmesi film kalınlığı ile ilgilidir. Şöyle ki, boyalı metal levhalarda oluşan dairesel filmlerin çapları normal metal levhaya oranla daha büyüktür. Her iki alttaş üzerine damlatılan dispersiyon miktarı aynı olduğu için bu durum boyalı metal levha üzerinde daha ince bir film elde edildiğinin göstergesidir. Bu bilgilere ilave olarak alumina alttaşın vermiş olduğu yüksek şiddetli spektrumun ve kötü film özelliklerinin sebebinin açıklanamadığı belirtilmelidir. Triton X-100 ile hazırlanmış filmlerde daha iyi spektrumların gözlenmesi ise dispersiyonların kolloidal davranışı ile ilgilidir. Triton X-100 homojen ve kararlı bir dispersiyon oluşturmuş ancak buna karşılık dimetil formamit ortamında nanotüpler hızla topaklanarak çökme eğilimi göstermiştir. Öyle ki, alttaşlar üzerine dispersiyonları damlatırken dimetil formamit dispersiyonunda, her damlatmadan önce çalkalama gerekmiştir. Ayrıca, Triton X-100 dispersiyon damlaları alttaşlar üzerinde siyah bir sıvı halinde yayılırken dimetil formamit dispersiyonlarında nanotüpler saydam bir sıvı içerisindeki topaklanmış kütleler halindedir.

Şekil 4.4'te, Enwave Optronics Inc. tarafından metal alttaş üzerinde film halinde tedarik edilmiş referans karbon nanotüp numunesi ile TX-100 dispersiyonundan elektrostatik boyalı metal üzerinde hazırlanmış Elicarb SW filminin Raman spektrumları verilmiştir. Spektrumlarda gözlenen en belirgin iki fark RBM ve D-bantlarındadır. Referans nanotüp neredeyse tek bir RBM tepesine sahiptir. Bu en şiddetli tepe 206.58, diğerleri de 171.74 ve 159.55 cm^{-1} frekanslarında gözlenmiştir. Elicarb SW ise 156.50, 206.58, 229.15 ve 262.04 cm^{-1} konumlarında dört farklı RBM tepesi vermiştir. Mevcut frekans aralığı ve numunelerde nanotüp demetleri bulunma olasılığı göz önünde tutulursa bağıntı (8)'de gerekli parametreler için Dresselhaus vd. tarafından verilen değerler kullanılabilir. Burada C_1 ve C_2 için sırası ile 234 ve 10 alınmıştır (Dresselhaus et al. 2005). (n,m) tamsayı ikililerinin ve nanotüp cinslerinin tayini için literatürde hesaplanmış ve tablolanmış değerler kullanılabilir (Jorio et al. 2001, Mauron 2003, Jorio et al. 2005). Bu şekilde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Bu bilgilerle referans numunenin hemen tümünün 1.19 nm çaplı metalik (10,7) nanotüplerden oluştuğu söylenebilir. Elicarb SW'da çap dağılımı bu denli keskin olmayıp numune, bağlı miktarları yaklaşık aynı dört farklı nanotüpten ibarettir. D-bantındaki fark da benzer biçimde ilgi çekicidir. Elicarb SW numunesinin 1300 cm^{-1} civarındaki belirgin D-bantına karşılık referans spektrumun bu noktasında önemli bir spektral yapı yoktur. D-banti kusurlu karbon yapıları temsil ettiği için Elicarb SW numunesinde daha yüksek oranda karbonlu safsızlık bulunduğu veya buradaki nanotüplerin kristal yapılarının referans nanotüplere kıyasla daha kötü olduğu söylenebilir. Bahsi geçen spektral farklılıkların üretim yöntemlerinden kaynaklanıyor olması muhtemeldir. Bu



Şekil 4.4 Referans karbon nanotüp spektrumu (altta-siyah) ile Elicarb SW numunesine ait spektrumun (üstte-kırmızı) karşılaştırılması

durum özellikle D-bandı için geçerlidir. Enwave Optronics Inc. firması gönderdiği referans numunenin kaynağını saklı tutmuştur. Fakat Thomas Swan Co. Ltd. firmasının nanotüp üretiminde CVD yöntemini kullandığı bilinmektedir (<http://www.thomas-swan.co.uk/2006>). CVD ise büyük ölçekli fakat görece olarak daha düşük nitelikli nanotüp üretimi sağlamaktadır. Dolayısı ile bu numune de yüksek şiddetli D-bandı gözleniyor olması beklenen bir durumdur.

Yukarıda anlatılan deney sonuçlarının ve literatür araştırmalarının verdiği cesaretle, analizlerin daha da iyileştirilebileceği düşünülerek son aşama Raman spektroskopisi çalışmalarına geçilmiştir. Literatürde SDS'nin de dispersiyon amacı ile başarı ile kullanılabilirliği ve nitelikli nanotüp filmleri elde edebilmek için uzun zincirli moleküllerin dispersiyona katkılanması gerektiği daha önce de belirtilmişti (Bölüm 2.2.4). Bu sebeple SDS kullanarak ayrı; hem Triton X-100 hem de SDS içerisine polietilen glikol-2000 (PEG-2000) katkılayarak ayrı ayrı dispersiyonlar hazırlanmıştır. Bu yeni dispersiyon reçeteleri ile film nitelikleri fark edilir derecede iyileştirilebilmiştir. Bunun üzerine yeni dispersiyon yaklaşımı ile yukarıda verilen sistematik deneye benzer bir deney tasarlanıp gerçekleştirilmiştir. Burada küt.%0.5, 1.5 ve 2.5 oranlarında ayrı Triton X-100 ve SDS sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Herbirine küt.%0.25 TDNT (Elicarb SW) ve %5 PEG-2000 eklenmiştir. Elde edilen karışım 20 dk boyunca 70 W'lık sonikasyona maruz bırakılarak film dispersiyonları hazırlanmıştır. Burada da yine etil alkolle temizlenmiş gümüş, alumina, kalay ve

Çizelge 4.1 Gözlenen nanotüp özellikleri (Bazı (n,m) tamsayılarının belirlenmesinde yaklaşık değerler kullanılmıştır).

Numune	ω_{RBM} (cm ⁻¹)	Çap (nm)	(n,m)	Tür
Referans*	206.58	1.19	(10,7)	Kiral-Metalik
	171.74	1.45	(17,2)**	Kiral-Metalik
	159.55	1.56	(18,3)	Kiral-Metalik
Elicarb SW	262.04	0.93	(10,3)***	Kiral-Yarıiletken
	229.15	1.07	(11,4)	Kiral-Yarıiletken
	206.58	1.19	(10,7)	Kiral-Metalik
	156.50	1.60	(13,10)****	Kiral-Metalik

*Referans numune RBM'inde gözlenen 124.31 cm⁻¹ tepesi kullanılan korelasyonun tanım aralığının dışında olduğu için verilmemiştir.

** 1.44 nm için

*** 0.92 nm için

**** 1.59 nm için

cam alttaşlar üzerine damlalar konularak oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Analizlerde odak mesafesi 7 mm, "integration time" 40 s ve lazer gücü 40 mW değerlerine ayarlanmıştır. Her bir numunede, düşük "integration time" değerlerinde farklı noktalardan analizler alınıp en uygun noktada "integration time" 40 s'ye yükselttilerek, asıl sonuç için bir daha analiz gerçekleştirilmiştir. Bu biçimde tekrarlanan deneylerde, Çizelge 4.1'de sunulan ω_{RBM} değerleri büyük bir yaklaşıklıkla aynen elde edilmiş ve "integration time" önceki deneyin üçte biri oranında olmasına rağmen daha iyi spektrumlar elde edilebilmiştir. Alttaşlar arasında gümüş en güzel sonuçları vermiş, SDS ve Triton X-100 arasında anlamlı bir fark belirlenememiştir. Bu koşullar altında neredeyse kusursuz KNT filmleri elde edilebilmiştir. PEG-2000 ilavesinin hem dispersiyon kararlılığı hem de film özelliklerine olağanüstü bir etkide bulunduğu açıktır. Bunlarla birlikte, etanol ve DMF ile gerçekleştirilen ek çalışmalarda da oldukça kötü sonuçlar gözlenmiştir. Bu çalışma boyunca gözlenen bulgular yardımcı ile en uygun Raman spektroskopisi numunesi hazırlama yöntemi şöylece kesinleşir (tüm oranlar su kütlesine göre olmak üzere):

- Alttaş: Gümüş
- Süspansiyon ortamı: Sulu yüzey aktif madde çözeltisi

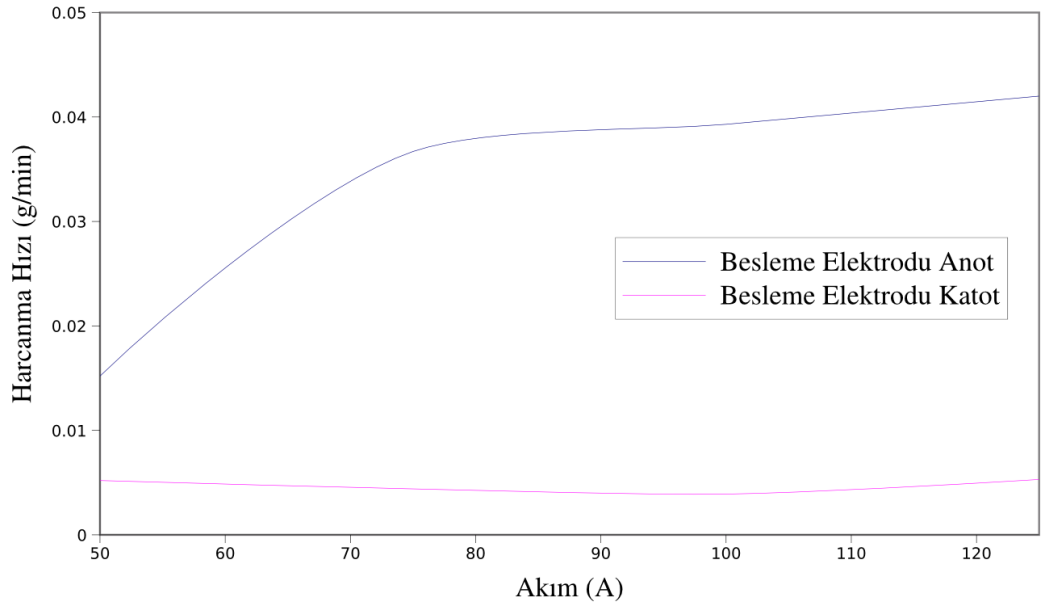
- Süspansiyondaki numune oranı: küt.%0.5 katı madde
- Yüzey aktif madde: küt.%1 SDS (Triton X-100 ile benzer başarımlar gösterse de SDS katı toz, Triton X-100 jel halinde satılmaktadır. Toz malzemenin tartımı çok daha kolay olduğu için SDS tercih edilmiştir)
- Polimer katkısı: küt.%5 PEG-2000

Yukarıdaki listede tüm derişimler tek bir değer halinde verilmiş olsa bile deneylerde, numunedeki nanotüp içeriğinin bileşimin değişmesini gerektirdiği görülmüştür. Şöyle ki, düşük oranda nanotüp içeren bir numune ile saf nanotüp numunesi için gereken yüzey aktif madde derişimleri farklıdır. Ancak yukarıdaki değerler, bu çalışmada sentezlenen ürünlere uygun olup analiz çalışmalarında bunlar kullanılacaktır.

4.2 SBAT Üretim Çalışmaları

4.2.1 Elektrot tasarımı

Geleneksel elektrik ark boşalımı yaklaşımının sürekli işletimini engelleyen en önemli etmen anot elektrodun deney sırasında harcanarak (buharlaşarak) tükenmesidir. Dolayısıyla, bu çalışmadaki esas tepkime ortamını oluşturan ark plazma belli bir süre sonra sonlanmaktadır. Bu bilgiler ışığında, tepkime girdilerinin sürekli beslenebileceği, bu zaman zarfında hiç sönmeden çalışmasına devam eden bir ark plazmayı üretebilecek, elektrotların harcanmadan işletimde kaldığı koşulları bulmak gerektiği aşikardır. Zaten ön çalışmalarda da anot/katot konfigürasyonunun geleneksel yaklaşımdaki gibi olması halinde, yani besleme elektrodunun anot olarak seçilmesi durumunda, normal durumdan (6 mm) çok daha geniş (10 mm) elektrot kullanılmasına rağmen bu elektrodun hızla buharlaştığı ve kullanılmaz hale geldiği görülmüştür. Bu sebeple, harcanma hızını en düşük seviyelerde tutacak farklı elektrot kutuplanmaları ve akım değerlerinde elektrot harcanma hızları araştırılmıştır. Deneyde besleme elektrotları ile aynı çap (10 mm) ve malzemede (grafit) fakat merkezi delinmemiş-içi dolu elektrotlarla çalışılmış ve reaktör gerçek ark koşullarında çalıştırılmıştır.



Şekil 4.5 Besleme elektrodunun harcanma hızına kutuplanmanın ve akımın etkisi

Şekil 4.5'te görüldüğü üzere besleme elektrodunun anot olması halinde harcanma çok şiddetlidir ve artan akım ile hızla yükselmektedir. Buna karşın besleme elektrodunun katot

yapılması durumunda harcanma hem önemsiz derecede alçaktır hem de akımın artması ile değişmemektedir. Bu bilgiler ışığında, açıktır ki besleme elektrodu katot olarak kullanılmalıdır. Böylece ark plazma istenen süreler boyunca işletimde kalabilecektir. Aynı zamanda besleme elektrodunun anot olması halinde ortaya çıkabilecek, oluşan ürünlerin beslenen tozlardan mı yoksa anottan mı geldiği sorunu önlenmiş olur. Üstelik besleme elektrodunun katot olması halinde SBAT sistemi OKAB plazmaları ile büyük benzerlik gösterecektir.

4.2.2 SBAT sisteminde karbon nanotüp üretimi

SBAT süreç tasarımı ile KNT üretiminin yapılabilirliğini görmek amacı ile EK 1’de verilen reaktör kullanılarak deneylere başlanmıştır⁹. Bu çalışmalarda, bir kalorimetre kabından uyarlanmış besleme sistemi (EK 2) kullanılmıştır. Tepkime girdileri, tam içerikleri Çizelge 4.2’de verilen farklı karbonlu tozlar ile çeşitli katalizörlerin karışımlarıdır. Söz konusu deneylerde uygulanan ortak süreç koşulları ise şöyledir:

Akım: 100 A

Voltaaj: ~20 V

Basıncı: 500 Torr

Taşıyıcı: Argon

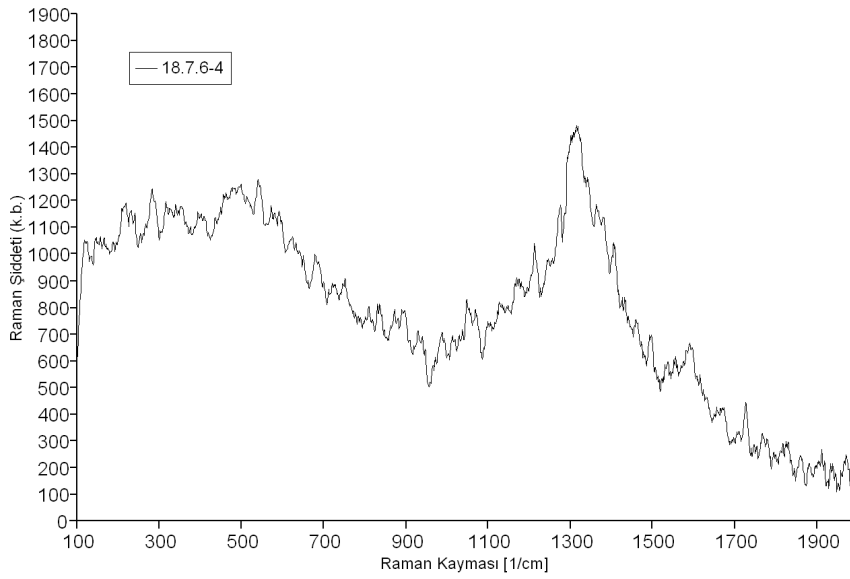
Taşıyıcı akış hızı: 10 L/min

Çizelge 4.2 Eski ark boşalım reaktöründe gerçekleştirilen SBAT deneyleri

Deney	Karbon Kaynağı	Katalizör
18.7.6-1	Grafit-doğal	–
18.7.6-2	Grafit-doğal	~küt.%9 Ferrosen
18.7.6-3	Karbon siyahı	–
18.7.6-4	Karbon siyahı	~küt.%9 Ferrosen
18.7.6-5	Karbon siyahı	küt.%3 Fe
19.7.6-1	Karbon siyahı	küt.%4 Ni + ~%1.3Y ₂ O ₃
19.7.6-2	Grafit-doğal	küt.%4 Ni + ~%1.4Y ₂ O ₃
19.7.6-3	Grafit-doğal	küt.%3 Fe

Sıralanan deneylerin başarı ile bitirildiği düşünülerek ürünlerin analizine geçilmiştir. Ön çalışma döneminde, ürünlerin daha çok toz tutucu filtresinde birikeceği görüşü hakimdir. Bu sebeple buralardaki ürünler üzerine yoğunlaşmıştır. Gerçekten de, filtrelerdeki isin, literatürde de söylendiği gibi yüzeyleri film halinde kapladığı, pulcuklar biçiminde soyulabildiği görülmüştür. Bununla birlikte sadece 18.7.6-3, 4 ve 5 deneyleri için önemli yapı ve miktarda ürün oluşumu gerçekleşebildiği tespit edilmiştir. Söz konusu deneylerin filtre torbalarından alınan numunelerin Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştiril-

⁹EK 1’de verilen reaktör tüm çalışmalarda yatay konfigürasyonda işletilmiştir.



Şekil 4.6 18.7.6-4 Filtre numunesi Raman spektrumu

miştir¹⁰. Şekil 4.6’da sunulduğu üzere spektrumun KNT varlığına işaret ettiği söylenebilmekle birlikte kesin bir yargıya ulaşmak zordur. Raman spektroskopisi ile yeterli veri elde edilememesi üzerine aynı numunelerin TEM analizleri yaptırılmış ve maalesef KNT yapılarına rastlanmamıştır. Bu olumsuz sonucun en önemli kaynağının, ayrıntıları EK 2’de ayrıntılıca verildiği üzere, kullanılan kalorimetre-besleme kabı ile kararlı bir hammadde beslemenin sağlanamaması olduğu düşünülmüştür.

Çalışmada kullanılan asıl SBAT sisteminin (Şekil 3.1 ve 3.2) yatay konfigürasyonunun kurulması ile ikinci aşama deneylere geçilmiştir. Burada ilk önce yeni bir besleme sistemi tasarımına yoğunlaşmıştır. EK 2’de anlatılan prototiplerin geliştirilip denenmesinin ardından varılan sonuçlar ışığında nihai tasarım olarak bölüm 3.1.4’te verilen besleme sistemi yaklaşımı ortaya konmuştur. Yeni besleme sisteminin kullanıma geçmesi ile üretim deneylerine başlanmıştır. Bu aşamadaki deneylerde, birbirinden olabildiğince farklı çalışma koşulları ve tepkime girdileri denenerek enuygun koşulları belirlemek amaçlanmıştır. Söz konusu hedefe yönelik olarak Çizelge 4.3’te verilen koşullarda deneyler gerçekleştirilmiştir¹¹. Deneyde taşıyıcı gaz olarak Ar kullanılmış; Ar akış hızı ise ~ 2 L/min seviyesinde alınmıştır. Sadece saf ferrosen beslemede Ar akış hızı 5 L/min olarak kullanılmıştır.

¹⁰EK 4’te bu analizlerde uygulanan yöntemeye ait ayrıntılar ve 18.7.6-3 ile 5 numunelerinin Raman spektrumları da verilmiştir

¹¹Çizelge 4.3’te verilenlere ilave olarak çok sayıda deney tasarlanmış, bir kısmı da gerçekleştirilebilmiş-

Çizelge 4.3 Yatay SBAT konfigürasyonu çalışmaları

Deney	Karbon Kaynağı	Katalizör	Basınç (Torr)	Akım (A)	Voltaj (V)
E1	Grafit-doğal	küt.%10 Ferrosen + %10 Ni + %3 S	100	100	~13
E2	Grafit-doğal	~küt.%9.1 Fe	700	70	~13
E19		Ferrosen	500	100	Set=300

Çizelge 4.3'te görüldüğü üzere katalizör oranları literatür değerlerinin çok üstündedir. Böyle bir yola gidilmesinin sebebi temelde besleme karışımındaki bileşenlerin yoğunluk farkları ile ilgilidir. Literatürde genelde küt.%1-4 seviyesinde olarak verilen katalizör oranları kullanıldığında, özellikle son derece hafif bir karbonlu toz olan karbon siyahı için %küt. katalizör oranları çok küçük kalmaktadır. Bu da yetersiz karışma, akışkanlaştırma ve taşıma sırasında faz ayrımı gibi sorunları göz önünde bulundurunca karbonlu tozların ve katalizörlerin plazma içerisinde çarpışma olasılıklarının yetersiz seviyelerde kalmasına yol açmaktadır. Bu bakımdan yüksek oranda katalizör yüklemesi yapılarak katalizör-karbonlu toz buluşma olasılıklarının yüksek tutulabileceği düşünülmüştür.

Çizelge 4.3'te sıralanan ve orada verilmeyen bazı başarısız deneylerin gerçekleştirilmesi ile çok önemli bir sorunun varlığı tespit edilmiştir. Şöyle ki, yapılan tüm deneylerde tepkime girdileri besleme kabından tümüyle beslenmekte ancak deney sonunda reaktör içerisinde fark edilir bir numune birikmesi olmamaktadır. Ancak deney sonunda, reaktörün açık halinde hammadde besleme hattından ani gaz beslemesi yapınca, aşırı miktarda toz malzeme reaktöre boşalmaktadır. Diğer bir ifade ile beslenen tepkime girdileri reaktöre ulaşmadan besleme hattında çökelmekte ve hat boyunca birikmektedir. Bu sorunu aşmak için ters kutuplanma (besleme elektrodu anot), farklı basınçlar ve elektrotlar arası mesafe değerleri denendiyse de bunlar çözüm olamamıştır. Bu besleme sorununa ilave olarak, saf ferrosen beslemede, tepkime girdilerinin neredeyse hiç bozunmadığı, diğer bir anlamı ile tepkime girdilerinin plazmadan hiç etkilenmediği anlaşılmıştır. Öyle ki, ferrosen ilk rengini (sarı) plazmaya besledikten sonra neredeyse halen korumaktadır. Son olarak, önceki kadar önemli olmasa da sürekli çalışmayı kısıtlayan akışkanlaştırma işlemine has bir sorun belirlenmiştir. Akışkanlaştırma bölgesinde zamanla toz tanecikleri topaklanmakta ve emme borusunu tıkamaktadır. Söz konusu sorun özellikle karbon siyahı beslendiğinde azami oranda görülmekte, kaba taneli tozlarda ise farkedilir bir topaklanma olmamaktadır.

Fakat bunlar tümüyle başarısız olduğu için verilmemiştir

tadır. Mevcut bilgilerle, olası sorunlar ve çözümlerine ilişkin olarak aşağıdaki yorumlar yapılmıştır:

Sorun I: Besleme hattının çok uzun olması sebebi ile, taşıyıcı gaz akış hızı katı maddeleri bu denli uzun bir yol mesafe boyunca taşımaya yetmemektedir. Gaz akış hızının oluşturduğu sürüklenme kuvveti ile belli bir mesafe boyunca tanecikler taşınabilse de, ağırlıklarının etkisi ile çökelmektedirler.

Yorum I: Taşıyıcı gaz akışını artırmak, tepkime girdilerinin ark plazmadaki kalma zamanını inanılmaz derecede düşürmektedir. Üstelik, saf ferrosen beslemenin de işaret ettiği gibi halihazırdaki durumda bile kalma zamanı çok küçüktür. Nitekim böyle bir hidrokarbon yapısı bile bozunmadan plazmadan geçebilmiştir. Bu bakımdan taşıyıcı akış hızını artırmak makul bir çözüm gibi görünmemektedir. Buna karşın besleme hattının olabildiğince kısaltılması açısından bir engel yoktur. Bu durumun çökeltme miktarını azaltacağı beklenebilir.

Sorun II: Çökeltme sorununa besleme hattının tasarımı da etki eder. Şöyle ki, hat üzerindeki dirsekler, daralmalar, kıvrılmalar vb. arttıkça tanecikler daha yüksek oranda çökelecektir. Örneğin, besleme elektrodu/adaptör bağlantısında ciddi daralma noktası mevcuttur. Çizelge 4.3'te verilen deneylerin neredeyse tümünde burada malzeme birikmesi olduğu tespit edilmiş, daralmanın en önemli çökeltme nedenlerinden biri olabileceği kanısına varılmıştır.

Yorum II: SBAT sisteminin tasarımı nedeni ile, elektrot-adaptör bağlantısı gibi bazı yerlerdeki daralmalar kaçınılmazdır. Bununla birlikte hattın genelinde doğrusal geçişler kullanılarak en azından dirsek ve kıvrılmalar en az seviyeye indirebilir.

Sorun III: Besleme hattı kısaltılıp dirsek ve daralmalar azaltılsa bile, yatayda duran besleme kolu, parçacıkların ağırlıklarının akışa dik yönde olduğu en uzun besleme hattı bölgesi olarak kalacaktır. Zaten elektrot-adaptör bağlantısı daralmasının da katkısı ile toz çökelmelerinin en yoğun yaşandığı bölge olarak burası kendini göstermektedir.

Yorum III: Besleme kolu düşeyde çalıştırılıp tepkime girdileri reaktörden yüksek bir konumdan beslenirse tozlar taşıyıcı akışı yanında kendi ağırlıkları ile ark plazmaya "düşecektir". İlkesel açıdan, ark plazmanın düşeyde oluşturulmasını engelleyen bir etmen yoktur.

Sorun IV: Akım ve/veya potansiyel değerinin, dolayısı ile ark plazma elektriksel gücünün düşük olmasının sonucu olarak sıcaklık, tanecik yoğunluğu vb. plazma parametreleri, katı tozları buharlaştırmaya yetecek şiddette değildir. Tepkime girdileri buharlaşmadıkça da KNT oluşumu başlayamaz. Nitekim, atomik haldeki karbon ve katalizörlerin gaz evrede buluşup gerekli etkileşimleri göstermeleri zorunludur.

Yorum IV: Mevcut reaktör tasarımı yüksek akım/potansiyel değerlerine çıkmayı engellemektedir. Mesela, 150 A ve 30 V civarı yapılan bir SBAT deneyinde anot elektrot adaptörünün erimiş olması bu durumun en iyi göstergesidir. Dolayısı ile elektriksel koşullarda da önemli kısıtlamalar söz konusu olup belli bir azami akım/potansiyel sınırının üstüne çıkılamaz.

Sorun V: Şu ana kadarki tüm deneylerde besleme gazı olarak Ar kullanılmıştır. Bu seçimdeki temel çıkış noktası ekonomik etmenlerdir. Argon, helyuma nazaran oldukça ucuz bir gazdır. SBAT sürecinde ise uzun süre boyunca sisteme gaz beslemek gerekmektedir. Bu bakımdan, maliyeti düşürmek amacı ile argon kullanılmıştır.

Yorum V: Literatürde KNT üretimi için He çokça kullanılan bir gaz olsa da Ar ile oldukça başarılı sonuçlar elde edilebilmiştir (Borisenko et al. 2002). Ancak yine de, ilk deneylerdeki Ar kullanımı tercihi, sonuç alınamamasının sebeplerinden biri olarak kabul edilebilir.

Sorun VI: Karbon siyahı doğası gereği topaklanmaya eğilimlidir. Grafit tanecikleri ise, granüllü yapıları ile neredeyse hiç topaklanma göstermemektedir.

Yorum VI: Tepkime girdisindeki karbon kaynağı olarak özellikle karbon siyahının tercih edilmesinin sebebi grafitten daha kararsız bir malzeme olmasıdır. Grafit olağanüstü yüksek erime ve kaynama noktası ile mevcut ark plazma ortamından etkilenmeyeceği açıktır. Buna karşın karbon siyahının uygun koşullarda parçalanabileceği düşünülmektedir. Dolayısı ile beslemede karbon siyahı kesinlikle bulunacaktır. Karbon siyahının topaklanması, içerisine granüllü bir katkı maddesi eklenerek önlenabilir. Fakat bu katkının, tepkimeyi etkilememesi açısından yine karbon esaslı olması zorunludur.

Bu yorumlar ile SBAT sisteminin konfigürasyonu kollar düşeyde çalışacak biçimde değiştirilmiştir (Şekil 3.2(B)). Ayrıca besleme hattı kısaltılıp, doğrusal tek bir boru ile besleme koluna girecek biçimde değiştirilmiştir. Son olarak besleme sistemi reaktörden yükseğe konumlandırılmıştır. Bu hali ile yapılan ön denemelerde tepkime girdilerinin başarı

ile beslendiğinin görülmesi üzerine son aşama üretim çalışmalarına geçilmiştir. Burada, plazma ortamındaki karbonlu tanecik-metal buluşmalarını artırmak maksatıyla besleme karışımına aşırı miktarda katalizör yüklemesi yapılmıştır. Ayrıca karbon siyahının topaklanmasını önlemek için içerisine az miktarda granüllü grafit (Grafit-Med) katılmıştır. Taşıyıcı gaz ve ortam atmosferi olarak ise He tercih edilmiştir. Akım ve potansiyel değerleri olabildiğince yüksek tutulmuş, taşıyıcı akış hızları kalma süresini artırmak için düşük değerlerde bırakılmıştır. Kullanılan süreç koşulları Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.4 Düşey SBAT konfigürasyonu çalışmaları (S1 deneyi)

Parametre	Özellik
Karbon kaynağı (Asıl)	Karbon siyahı
Karbon kaynağı (Topaklaşma önleyici)	Grafit-Med (küt.%22.5)
Katalizör	küt.%28.9 Ni + %16.5 Ferrosen + %23.1 S
Taşıyıcı	Helyum
Taşıyıcı akış hızı	~2 L/min
Basınç	~500 Torr
Akım	90–100 A
Potansiyel	20–30 V

S1 deneyi çarpıcı bir başarı ile yürütülebilmiştir. Topaklanmayı önleyici katkı yaklaşımı işe yaradığı ve deney boyunca karbon siyahı diğer girdilerle beraber düzgün biçimde beslenebilmiştir. Ayrıca besleme hattında herhangi bir tıkanma yaşanmamıştır. Deney sonunda reaktör açıldığında anot yüzeyinde ağsı ürünler oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.7(A)). Literatürden bilindiği üzere KNT içeren ürünler genelde lifli/ağsı malzemeler halinde bulunmaktadır. Ayrıca reaktör iç çeperlerinde diğer deneylerin oldukça üstündeki miktarlarda is benzeri ürün birikmesi olmuş ve üstelik katot harcanmadan kalabilmiştir (Şekil 4.7(B)). Bu sebeplerle deneyin başarılı olduğu düşünülerek anot üzerindeki lifli çökelti ile reaktör çeperlerindeki isin TEM analizleri yaptırılmıştır.

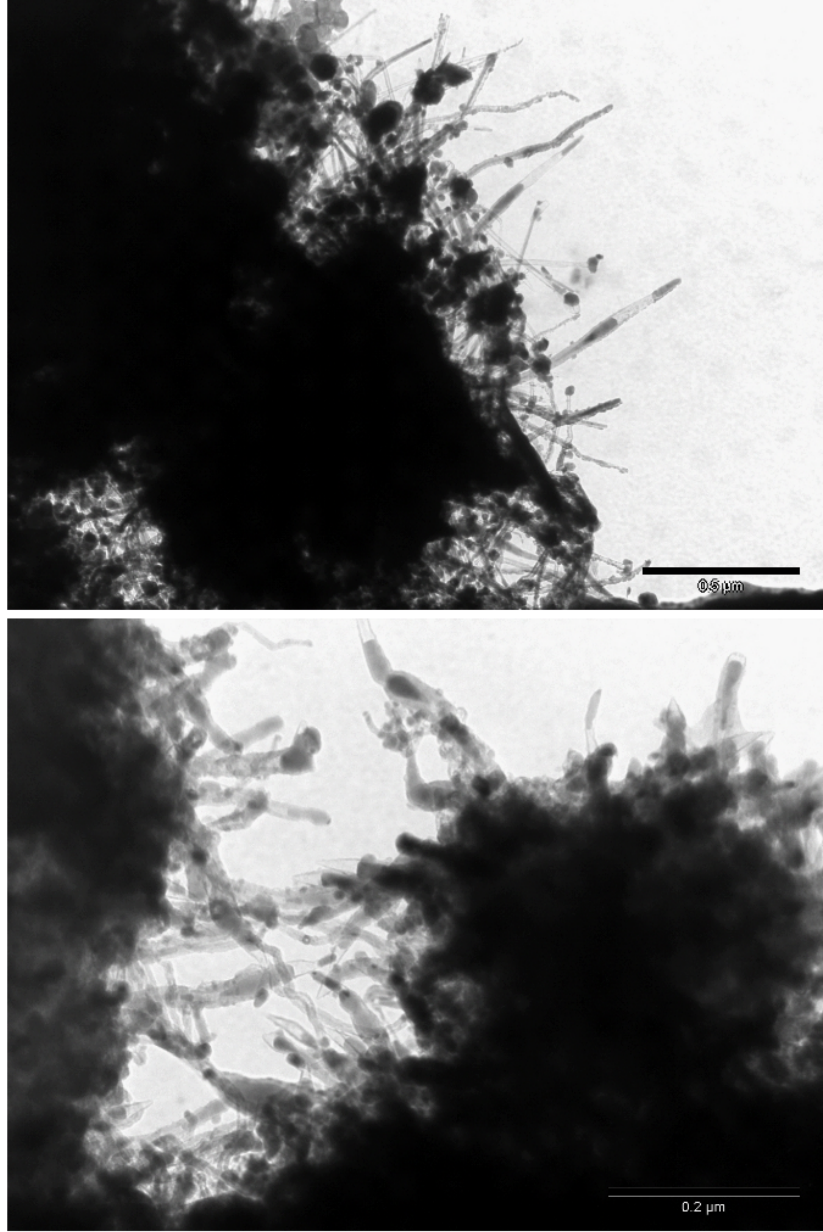
Şekil 4.8 ve 4.9 (ayrıca EK 5) ile verilen TEM analizleri açık bir biçimde göstermektedir ki SBAT süreci sürekli KNT üretimini başarmıştır. Anodik çökeltideki KNT'ler genelde ÇDNT yapısında olsa da oldukça yüksek bir nanotüp derişimi söz konusudur. Şekil 4.8 ve EK 5 Şekil 10 ve 12'nin incelenmesi ile, literatürde önerilen nanotüp büyüme kuramı ile uyumlu olarak, KNT'lerin uçlarında konumlanmış metal katalizörü tanecikleri görülebilir (Resimlerde koyu renkli). Ayrıca özellikle EK 5 Şekil 10 olmak üzere yine TEM



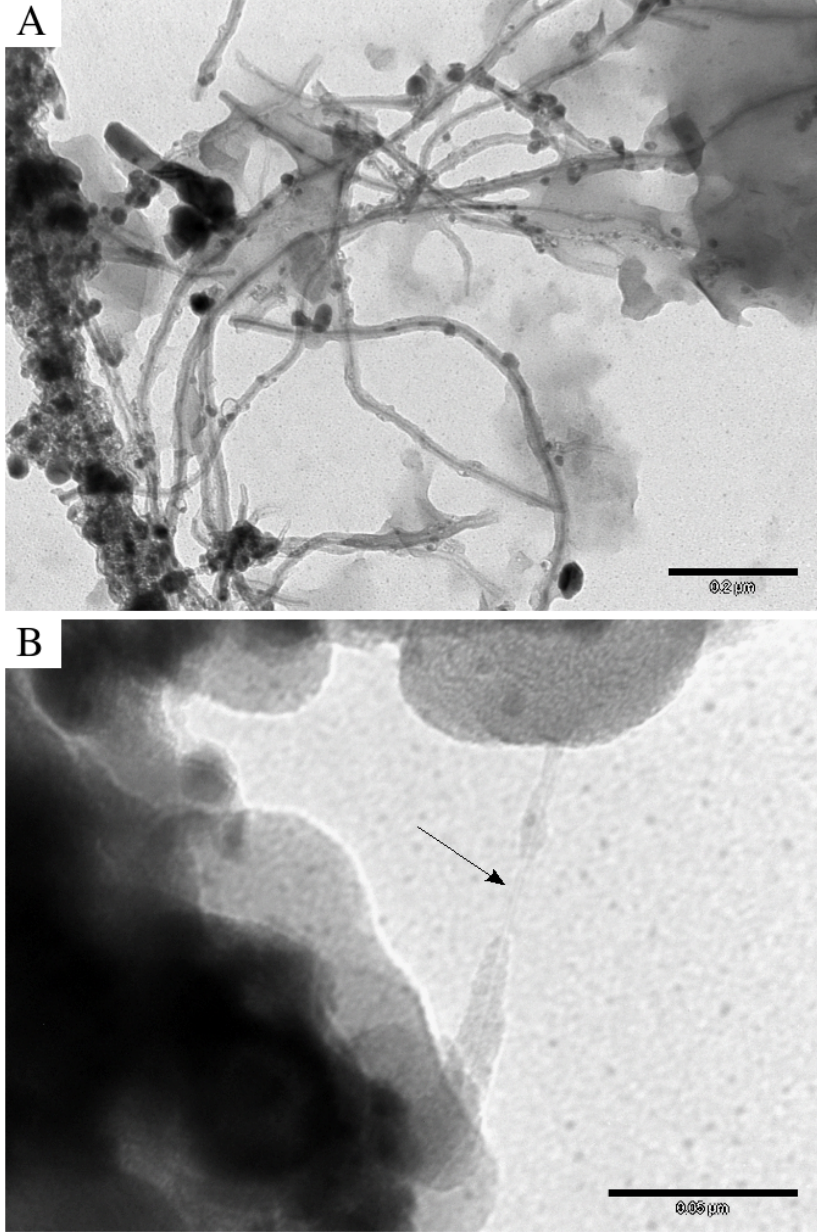
Şekil 4.7 S1 deneyi sonrası. (A) lifli anodik çökelti, (B) reaktör çerperlerinde biriken is.

resimlerinden anlaşıldığı gibi, nanotüplerin yüzeylerine tutunmuş halde çok sayıda metal nanotanecik mevcuttur. Bu oluşumun sebebi olarak aşırı katalizör yüklemesi gösterilebilir. İlk bakışta sorun gibi görülse de yüzeylerine metal nanotanecik tutturulmuş KNT sistemleri kimya sanayinde katalizör vb. amaçlarla kullanılabilirdiği (Bölüm 2.2.4) için elde edilen ürünler hiçbir ek işlem gerektirmeden buralarda uygulanabilecektir.

Çeperden alınan iste de özgün yapılara rastlanmıştır. İlk olarak, anodik çökeltiden farklı olarak burada TDNT'ler gözlenebilmiştir (Şekil 4.9(B)). Ayrıca EK 5 Şekil 12'de üstteki resimde, özel bir karbon nanotanecik kümesi görülmektedir. "Karbon nanobaloncuk" adı verilebilecek bu yapılar birbirleri ile kaynaşık haldedir ve içleri muhtemelen boştur. İçiboş karbon nanobaloncuklar hidrojen depolama vb. amaçlarla ilgi çekici özellikler gösterebilir. EK 5 Şekil 12'de altta görülen yapı, diğer malzemelerden farklı olarak dış katmanları grafiti andırmakta, içlerinde de metal dolgusu barındırmaktadır. Yine EK 5 Şekil 13'te de uçlarındaki katalizör taneciklerinden büyümüş KNT'ler açıkça görülmektedir.



Şekil 4.8 S1 deneyinde elde edilen anodik çökeltide gözlenen KNT'ler.



Şekil 4.9 S1 deneyinde üretilen reaktör çeperlerindeki iste KNT'ler. (A) ÇDNT'ler, (B) TDNT (ok ile işaretli).

5. SONUÇ

Bu tez çalışması, temel hedefi olan, sürekli KNT sentezi sağlayan yeni bir üretim sürecini başarı ile geliştirerek sonlanmıştır. Elde edilen başarı üzerine kendisine, sürekli beslemeli elektrik ark tepkimesi (SBAT) adı verilen bu yöntem çıkış noktası olarak geleneksel elektrik ark boşalımı tekniğini almıştır. Yüksek nitelikli ürün eldesi ve üstün üretim hızı ile tanınan bu yöntem ilkesel açıdan kesiklidir. Bu sebeple teknik üzerinde önemli bazı modifikasyonlar gerçekleştirilmiş ve böylece sürekli hale getirilmiştir. Getirilen yeniliğin esasını, KNT oluşum tepkimesi için gerekli reaktantların sürekli olarak ark plazmaya beslenmesi oluşturmaktadır. Ancak bunu sağlayabilmek adına, geleneksel yaklaşımdaki elektrot kutuplanması tersi alınıp ortası delik, boru biçimli bir elektrot katot olarak kullanılmıştır. Böylece elektrotlar harcanmadan ve ark plazma susmadan sürekli işler halde bir tepkime ortamı elde edilmiştir. İşte bu tepkime ortamına, katot ortasındaki kanaldan sürekli hammadde beslemesi yapılarak KNT üretimi başarılmıştır.

Mevcut çalışmada ana numune analiz yöntemi olarak Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Bu analizleri laboratuvar ortamında gerçekleştirebilmek için düşük maliyetli Raman spektrometresi kullanarak özel bir Raman spektroskopisi analiz sistemi kurulmuştur. Sistem, düşük maliyetli Raman spektrometresi, bilgisayar denetimli prob hareket düzeneği, spektral yazılımlardan oluşur. Bu hali ile hem saf TDNT numuneleri hem de çalışmalarda sentezlenen numunelerin analizinde başarı ile kullanılmıştır. Sonuçta, kullanılan düşük maliyetli Raman spektrometresi ve yardımcı sistemlerin, benzerlerinin neredeyse onda biri maliyetinde olmasına rağmen görece iyi bir başarımla KNT analizi yapabildiği söylenebilir. Pahalı örneklerine nazaran başlıca eksikliği, ancak özel alttaşlar üzerine film halinde kaplanmış nanotüp numunelerinde analiz yapılabilmesidir.

Gerçekleştirilen birçok deney sonucunda SBAT sistemi ile sürekli KNT sentezinin, karbon kaynağı olarak karbon siyahı, karbon siyahının akışkanlaştırma sırasında topaklanmasını önlemek için kaba taneli grafit tozu ve yüksek oranda katalizör yüklemesi içeren bir besleme ile üretilebileceği belirlenmiştir. Bu besleme kalma zamanını yüksek tutmak amacı ile olabildiğince düşük akış hızları ile ark plazmaya taşınmalıdır. Ark plazma şiddeti, akım ve potansiyel değerleri vasıtası ile reaktöre zarar vermediği sürece yüksek tutulmalıdır. Bunlara ilave olarak besleme hattı ve reaktör yapılanması tasarımları, akışkanlaştırılmış katı tozun etkin biçimde plazmaya nakledilmesine izin verecek özelliklerde olmalıdır.

Bu çalışmanın erimi, ancak SBAT süreç ilkesinin nanotüp yapabilirliğini araştırmayı kapsar. Bu anlamda çalışma, önerilen yaklaşımla sürekli nanotüp yapılabildiği sonucu ile tamamlanmıştır. Bununla birlikte SBAT sürecinin sanayiye uyarlanması için kat edilmesi gereken uzunca bir yol söz konusudur. İlk olarak, daha önce anlatılan kısıtlamaları ortadan kaldırılmış bir reaktör tasarlanmalıdır. Böyle bir reaktörde:

- Yüksek akım/potansiyel değerlerinde çalışılabilirliği,
- Tepkime haznesi vakum, atmosferik ya da yüksek basınçta işletilebilirliği,
- Düşey halde çalışmaya uygun bir yapılandırma tasarlanmalı,
- Pnömatik katı toz taşıma teknolojisini esas alan yeni bir besleme hattı kurulmalı
- Ürünlerin, reaktör çeperleri yerine daha işlevsel bir bölgede toplanılmasına çalışılmalıdır

Yukarıdaki özellikleri sağlayan bir reaktörün eldesi ile büyük çaplı bir deney başlatılarak, olası tüm katı hammadde karışımları, elektriksel koşullar, basınç ve akış hızı değerleri araştırılmalıdır. Böylece sadece sürekli değil aynı zamanda yığın üretimi olanaklı kılacak koşullar bulunabilecektir. Ancak muhtemelen sadece katı tepkime girdileri ile çalışmak yeterli olmayacaktır. Nitekim literatürdeki benzer plazma süreçleri ile sürekli üretim yapmaya çalışan yayınlarda, reaktant olarak daha çok hidrokarbon gazları, metalosen buharları vb. gaz/buhar beslemeler tercih edilmektedir. Aslında bekleneneği üzere, bu tür beslemeler toz malzemelerden çok daha kolay biçimde plazma ile etkileşime girerek tepkimeleri başlatabilecektir. Ancak gaz reaktant kullanan bir SBAT sistemi, içerisinde gerçekleşebilecek şiddetli/reaktif parçalanma süreçlerini işletebilecek yetide olmalıdır. Toz tepkime girdileri ile çalışırken ise tepkimeler bu denli reaktif koşullarda gerçekleşmekte ve dolayısı ile çalışmak daha kolay olmaktadır.

Anlaşıldığı üzere bu çalışma, muhtemel yeni bir sanai sürecin ilk adımıdır. Üstelik bu adım sürdürülüp gerçek manada sürekli bir yığın üretim yöntemi geliştirilse de aşılması gereken yeni sorunlar araştırmacıları beklemektedir. Tür ve çap bakımında seçimli üretim, yüksek safılıkta sentez, KNT'lere yönelik ayırma işlemleri vb. konular gelecekte yoğunlaşılması gereken konulardan sadece birkaçıdır.

KAYNAKLAR

- Adar F., leBourdon G., Reffner J., Whitney A. 2003. FT-IR and Raman Microscopy on a United Platform, *Spectroscopy* 18(2), 34-40,
- Ajayan P.M., Charlier J.-C., Rinzler A.G. 1999. Carbon nanotubes: From macromolecules to nanotechnology, *PNAS* December 7, vol. 96 no. 25 14199-14200
- Ajayan P.M. and Ebbesen T.W. 1997. Nanometre-size tubes of carbon, *Rep. Prog. Phys.* 60 1025-1062.
- Ajayan P.M. and Tour J.M. 2007. Nanotube composites, Vol 447, 28 June 2007, *Science*, 1066-1068
- Alvarez L., Righi A., Rols S., Anglaret E., Sauvajol J.L., Munoz E., Maser W.K., Banito A.M., Martinez M.T., de la Fuente G.F. 2001. Diameter dependence of Raman intensities for single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 63, 153401
- Allen A., Cannon A., Lee J., King W.P., Graham S. 2006. Flexible microdevices based on carbon nanotubes, *J. Micromech. Microeng.* 16 2722-2729
- Amaratunga G., *Watching the Nanotube*, 2007. Web Sitesi.
<http://ieeexplore.ieee.org/iel5/6/27552/1228005/1228005.html>. Erişim Tarihi: 26.07.2007
- Anantram M.P., Leonard F. 2006. Physics of carbon nanotube electronic devices, *Rep. Prog. Phys.* 69 507-561
- Ando Y., Zhao X., Hirahara K., Suenaga K., Bandow S., Iijima S. 2000. Mass production of single-wall carbon nanotubes by the arc plasma jet method. *Chem. Phys. Lett.*, 323: 580–5
- Ando Y., Zhao X., Hirahara K., Suenaga K., Bandow S., Iijima S. 2001. Arc plasma jet method producing single-wall carbon nanotubes. *Diamond Relat. Mater.*, 10: 1185–9
- Ando Y., Zhao X., Inoue S., Suzuki T., Kadoya T. 2005. Mass production of high-quality single-wall carbon nanotubes by H₂-N₂ arc discharge, *Diamond & Related Materials* 14 729-732.

- Ando Y., Zhao X., Sugai T., Kumar M. 2004. Growing carbon nanotubes, *Materials Today*, October, pp.22-29
- Arepalli S., Nikolaev P., Gorelik O., Hadjiev V.G., Holmes W., Files B., Yowell L. 2004. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality, *Carbon* 42 1783-1791
- Ausman K.D., Piner R., Lourie O., Ruoff R.S., Korobov M. 2000. Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104, No. 38.
- Australian Stainless Steel Development Association, 2007. Web Sites.
<http://www.assda.asn.au/asp/index.asp?pgid=17971>. Erişim Tarihi: 26.07.2007
- Athalin H. and Lefrant S. 2005. A correlated method for quantifying mixed and dispersed carbon nanotubes: analysis of the Raman band intensities and evidence of wavenumber shift, *J. Raman Spectrosc.* 36: 400-408
- Avouris P. 2002. Molecular Electronics with Carbon Nanotubes, *Acc. Chem. Res.* 35, 1026-1034
- Baddour C.E. and Briens C. 2005. Carbon Nanotube Synthesis: A Review, *INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING*, Volume 3, Review R3,
- Bae J.C., Yoon Y.J., Lee S.-J., Song K.M., Baik H.K. 2002. Diameter control of single-walled carbon nanotubes by plasma rotating electrode process. *Carbon* 40: 2905-11
- Balasubramanian K. and Burghard M. 2005. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes, *Small*, 1, No. 2, 180-192
- Banerjee S., Hemraj-Benny T., Wong S.S. 2005. Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Adv. Mater.*, 17, No. 1, January 6
- Beilis I.I. 2003. The vacuum arc cathode spot and plasma jet: Physical model and mathematical description, *Contrib. Plasma Phys.* 43, No. 3-4, 224-236
- Belluci S. 2005. Carbon nanotubes: physics and applications. *Phys. Stat. Sol. (c)*; 2(1): 34-47

- Benilov M.S. 2002. Theory and modelling of arc cathodes, *Plasma Sources Sci. Technol.* 11 A49-A54
- Bernholc J., Brenner D., Buongiorno Nardelli M., Meunier V., and Roland C. 2002. MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF NANOTUBES, *Annu. Rev. Mater. Res.* 32:347-75
- Bethune D.S., Klang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. 1993. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature* 363, 605-607
- Biercuk M.J., Llaguno M.C., Radosavljevic M., Hyun J.K., Johnson A.T., Fischer J.E. 2002. Carbon nanotube composites for thermal management, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 15, 15 April 2002
- Boehm H.P. 1997. The first observation of carbon nanotubes, *Carbon*, Volume 35, Issue 4, Pages 581-584
- Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., van der Mullen J. 2002. Gas discharge plasmas and their applications, *Spectrochimica Acta Part B* 57 609-658
- Borisenko D.N., Kolesnikov N.N., Kulanov M.P., Kveder V.V. 2002. GROWTH OF CARBON NANOTUBES (CNTs) IN ELECTRIC-ARC DISCHARGE IN ARGON, *International Journal of Nanoscience*, Vol. 1, Nos. 3 & 4 235-246
- Bourlon B., Glattli D.C., Miko C., Forro L., Bachtold A. 2004. Carbon Nanotube Based Bearing for Rotational Motions, *NANO LETTERS*, Vol. 4, No. 4 709-712
- Bublievskii A. F., Galinovskii A. A., Gorbunov A. V., Zhdanok S. A., Sharakhovskii L. I., Mosse A. L. 2006. PLASMA PYROLYTIC SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES IN A MIXTURE OF NITROGEN AND PROPANE-BUTANE, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, Vol. 79, No. 2
- Bugay D.E. 2001. Characterization of the solid-state: spectroscopic techniques, *Advanced Drug Delivery Reviews* 48 43-65.
- Calvert J.B. 2007. Web Sitesi. <http://www.du.edu/jcalvert/phys/dischg.htm>. Erişim Tarihi 26.07.2007

- Chae H.G. and Kumar S. 2006. Rigid-Rod Polymeric Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 791-802
- Charlier J.-C., Blase X., Roche S. 2007. Electronic and transport properties of nanotubes, *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, VOLUME 79, APRIL-JUNE
- Chatterjee A. and Deopura B.L. 2002. Carbon Nanotubes and Nanofibre: An Overview, *Fibers and Polymers*, Vol.3, No.4, 134-139
- Chen P., Lin J., and Tan K.L. 2000. Carbon Nanotubes: A Future Material of Life, *Life*, 49: 105-108, IUBMB
- Choi S.I., Nam J.S., Kim J.I., Hwang T.H., Seo J.H., Hong S.H. 2006. Continuous process of carbon nanotubes synthesis by decomposition of methane using an arc-jet plasma, *Thin Solid Films* 506-507 244-249
- Clarke R.H., Londhe S., Premasiri W.R., Womble M.E. 1999. Low-Resolution Raman Spectroscopy: Instrumentation and Applications in Chemical Analysis, *J. Raman Spectrosc.* 30, 827-832,
- Colomer J.-F., Henrard L., Lambin Ph., Van Tendeloo G. 2002. Electron diffraction and microscopy of single-wall carbon nanotube bundles produced by different methods, *Eur. Phys. J. B* 27, 111-118
- Conrads H. and Schmidt M. 2000. Plasma generation and plasma sources, *Plasma Sources Sci. Technol.* 9 441-454
- Cumings J. and Zettl A. 2000. Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multi-wall Carbon Nanotubes, 28 JULY VOL 289 *SCIENCE*, 602-604
- Çağdaş Türkçenin Etimolojik Sözlüğü, 2007. Web Sitesi.
<http://www.nisanyan.com/sozluk/default.asp>. Erşim Tarihi: 26.07.2007
- Dai H. 2002. Carbon nanotubes: opportunities and challenges, *Surface Science* 500 218-241
- Dalton A.B., Collins S., Munoz E., Razal J.M., Ebron V.H., Ferraris J.P., Coleman J.N., Kim B.G., Baughman R.H. 2003. Super-tough carbon-nanotube fibres, *NATURE*, VOL 423, 12 JUNE 2003, pp. 703

- Demczyk B.G., Wang Y.M., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A., Ritchie R.O. 2002. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering A334* 173–178
- Dillon A.C., Parilla P.A., Alleman J.L., Gennett T., Jones K.M., Heben M.J. 2005. Systematic inclusion of defects in pure carbon single-wall nanotubes and their effect on the Raman D-band, *Chemical Physics Letters* 401 522-528
- Doherty S.P. And Chang R.P.H. 2002. Synthesis of multiwalled carbon nanotubes from carbon black, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 13, 23 September 2002
- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A. 2004. UNUSUAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF CARBON NANOTUBES, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34:247-78
- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. 2005. Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports* 409, 47-99.
- Eklund P.C., Pradhan B.K., Kim U.J., Xiong Q., Fischer J.E., Friedman A.D., Holloway B.C. Jordan K., Smith M.W. 2002. LargeScale Production of Single Walled Carbon Nanotubes Using Ultrafast Pulses from a Free Electron Laser, *Nano Lett.*, Vol. 2, No. 6
- Enwave Optronics Inc. 2007. Web Sayfası. <http://www.enwaveopt.com/picts/lrdsystem2.jpg>
Erişim Tarihi: 26.07.2007
- Figueiredo J.L. 1998. Carbon deposition leading to filament growth on metals, *Materials and Corrosion* 49, 373-377
- Gao G., Çağın T. and Goddard W.A.III. 1998. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes, *Nanotechnology* 9 184-191
- Giles J.H., Gilmore D.A., Denton M.B. 1999. Quantitative Analysis Using Raman Spectroscopy Without Spectral Standartization, *J. Raman Spectrosc.* 30, 767-771
- Glatkowski P., Wallis P., Trottier M. 2005. the twist of Carbon Nanotubes, *SPIE's oemagazine*, April 2005, pp. 22-24
- Gruenberger T.M., Gonzalez-Aguilar J., Fabry F., Fulcheri L., Grivei E., Probst N., et al. 2004. Production of Carbon Nanotubes and Other Nanostructures Via Continuous 3-Phase AC Plasma Processing. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*; 12(3): 571-81

- Hafner J.H., Cheung C.-L., Woolley A.T., Lieber C.M. 2001. Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes, *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 77 73-110
- Hamada N., Sawada S.-i., Oshiyama A. 1992. New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules, *Physical Review Letters*, Volume 68, Number 10, 9 March
- Harbec D., Meunier J.-L., Guo L., Gauvin R., El Mallah N. 2004. Carbon nanotubes from the dissociation of C₂Cl₄ using a dc thermal plasma torch. *J. Phys. D: Appl. Phys.*; 37: 2121-6
- Hayashi T., Kim Y.A., Natsuki T., and Endo M. 2007. Mechanical Properties of Carbon Nanomaterials, *ChemPhysChem*, 8, 999-1004
- Heberlein J.V.R. 1992. Generation of thermal and pseudo-thermal plasmas, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 64, No. 5, pp. 629-636
- Hilding J., Grulke E.A., Zhang Z.G., Lockwood F. 2003. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids, *Journal of Dispersion Science and Technology* Vol. 24, No. 1, pp. 1-41.
- Hong Y.C. and Uhm H.S. 2005. Production of carbon nanotubes by microwave plasma torch at atmospheric pressure, *Phys. Plasmas* 12, 053504
- Hough L.A., Islam M.F., Hammouda B., Yodh A.G., Heiney P.A. 2006. Structure of Semidilute Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions and Gels, *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 2
- HRC-10HT Raman Analyzer Operating Manual. 2006., ENWAVE OPTRONICS INC.
- Huang H., Kajiura H., Tsutsui S., Hirano Y., Miyakoshi M., Yamada A., Ata M. 2001. Large-scale rooted growth of aligned super bundles of single-walled carbon nanotubes using a directed arc plasma method, *Chemical Physics Letters* 343 7-14
- Hutchison J.L., Kiselev N.A., Krinichnaya E.P., Krestinin A.V., Loutfy R.O., Morawsky A.P., Muradyan V.E., Obraztsova E.D., Sloan J., Terekhov S.V., Zakharov D.N. 2001. Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method, *Carbon* 39 761-770
- http://baseball.eastonsports.com/images/adultbaseball/bst6_bat.gif 2007

- <http://nobelprize.org/physics/laureates/1930/raman-lecture.pdf> 2007
- http://www.cyclingnews.com/photos/2006/tech/features/singenberger1/IMG_0264.jpg 2007
- http://www-g.eng.cam.ac.uk/cnt/devices/display_cathode.gif 2007
- <http://www.glow-discharge.com/GlowDischargesRegimes.htm> 2007
- http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/interactive_charts/strength-toughness/NS6Chart.html 2007
- https://www.milletsports.co.uk/images/uploads/main_images/282612_babolatvsncttour_1.jpg 2006
- <http://www.rijnh.nl/n3/n1/edu/UUPLCPn.pdf> 2006
- <http://www.utdallas.edu/scollins/Vladimir%20Conf.pdf> 2006
- <http://www.tech2.com/india/news/hd/sony-demonstrates-new-display-technology/5070/0> 2007
- http://www.xintek.com/images/xray_5.jpg 2007
- Hyperion Catalysis International, 2007. Web Sites.
http://www.fibrils.com/Images/Created/tube_end.gif. Erişim Tarihi: 26.07.2007
- 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
- Ishigami M., Cumings J., Zettl A., Chen S. 2000. A simple method for the continuous production of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*; 319: 457-9
- Itkis M.E. 2005. Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes by Use of Near-Infrared Spectroscopy, 2nd Joint Workshop on Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes: Purity and Dispersion Part II, Web Sayfası:
http://www.msel.nist.gov/Nanotube2/Carbon_Nanotubes_Presentations.htm
- Jokes F.L. 1953. Electrical Discharges, *Reports on Progress in Physics*, Rep. Prog. Phys. 16 No 1 216-265

- Jorio A., Pimenta M.A., Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. 2003. Characterizing carbon nanotube sample with resonance Raman scattering, *New Journal of Physics* 5 139.1-139.17
- Jorio A., Saito R., Hafner J.H., Lieber C.M., Hunter M., McClure T., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. 2001. Structural (n,m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 6, 1118-1121.
- Jorio A. Santos A.P., Riberio H.B. Fantini C., Souza M., Vieira J.P.M., Furtado C.A., Jiang J., Saito R., Balzano L., Resasco D.E., Pimenta M.A. 2005. Quantifying carbon-nanotube species with resonance Raman scattering, *Physical Review B* 72, 075207 (1-5)
- Journet C. and Bernier P. 1998. Production of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A* 67, 1-9.
- Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J.E. 1997. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *NATURE* VOL 388 21 AUGUST
- Kaempgen M., Ma J., Gruner G., Wee G., Mhaisalkar S.G. 2007. Bifunctional carbon nanotube networks for supercapacitors, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 90, 264104
- Kahn D. and Lu J.P. 1999. Vibrational modes of carbon nanotubes and nanoropes, *Phys. Rev. B* 60, 6535–6540
- Kajiura H., Huang H., Tsutsui S., Murakami Y., Miyakoshi M. 2002. High-purity fibrous carbon deposit on the anode surface in hydrogen DC arc-discharge, *Carbon* 40 2423–2428
- Kennedy R.V. 2001. Theory of the arc hollow cathode, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 787-793
- Kim K.S., Cota-Sanchez G., Kingston X.T., Imris M., Simard B., Soucy G. 2007. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 2375–2387
- Kingston C.T. and Simard B. 2003. Fabrication of Carbon Nanotubes, *ANALYTICAL LETTERS*, Vol. 36, No. 15, pp. 3119-3145
- Kiselev N.A. and Zakharov D.N. 2001. Electron Microscopy of Carbon Nanotubes, *Crystallography Reports*, Vol. 46, No. 4, pp. 577-585.

- Kordas K., Toth G., Moilanen P., Kumpumaki M., Vahakangas J., Uusimaki A., Vajtai R., Ajayan P.M. 2007. Chip cooling with integrated carbon nanotube microfin architectures, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 90, 123105
- Kuchibhatla S.V.N.T., Karakoti A.S., Bera D., Seal S. 2007. One dimensional nanostructured materials, *Progress in Materials Science* 52 699-913
- Kukovecz A., Kramberger Ch., Georgakilas V., Prato M., Kuzmany H. 2002. A detailed Raman study in thin single-wall carbon nanotubes prepared by the HiPCO process, *Phys. j. B.* 28, 223-230.
- Lange H. , Bystrzejewski M., Huczko A. 2006. Influence of carbon structure on carbon nanotube formation and carbon arc plasma, *Diamond & Related Materials* 15 1113 – 1116
- Lee S.J., Baik H.K., Yoo J., Han J.H. 2002. Large scale synthesis of carbon nanotubes by plasma rotating arc discharge technique. *Diamond Relat. Mater.*; 11: 914–7
- Li J., Jia G., 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, 041901
- Mamalis A.G., Vogtländer L.O.G., Markopoulos A. 2004. Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes, *Precision Engineering* 28 16–30
- Mauron P. 2003. Growth Mechanism and Structure of Carbon Nanotubes, *Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät, Universität Freiburg, Switzerland, Doctor of Philosophy Thesis*
- Maultzsch J. 2004. Vibrational properties of carbon nanotubes and graphite, *Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften, Technischen Universität Berlin, Germany, Doctor of Philosophy Thesis*
- MatWeb 2007, Web Sitesi. <http://www.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=AMECu02>.
Erişim Tarihi: 26.07.2007
- Meo M. and Rossi M. 2006. Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling, *Composites Science and Technology* 66 1597-1605

- Miki Yoshida M., Elechiguerra J.L., Antúnez Flores W., Aguilar Elguezabal A., José Yacamán M. 2004. Atomic Resolution of MultiWalled Carbon Nanotubes, *Microsc Microanal* 10(Suppl 2)
- Milne W.I., Teo K.B.K., Amaratunga G.A.J., Legagneux P., Gangloff L., Schnell J.-P., Semet V., Thien Binh V., Groening O. 2004. Carbon nanotubes as field emission sources, *J. Mater. Chem.*, 14, 933-943
- Mintmire J.W., Dunlap B.I., White C.T., 1992. Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.* 68:631-34
- Moniruzzaman M. and Winey K.I. 2006. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules* 39, 5194-5205
- Monthieux M and Kuznetsov V.L. 2006. Editors, Guest Editorial, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, *Carbon* 44 1621-1623
- Murr L.E., Soto K.F., Esquivel E.V., Bang J.J., Guerrero P.A., Lopez D.A., and Ramirez D.A. 2004. Carbon nanotubes and other fullerene-related nanocrystals in the environment: A TEM study, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* Volume 56, Number 6, June
- Nakayama Y. and Akita S. 2003. Nanoengineering of carbon nanotubes for nanotools, *New Journal of Physics* 5 128.1–128.23
- Nantero 2007. Web Sitesi. <http://www.nantero.com/>. Erişim Tarihi: 26.07.2007
- Nardelli M.B., Yakobson B.I., Bernholc J. 1998. Brittle and Ductile Behavior in Carbon Nanotubes, *VOLUME 81, NUMBER 21, PHYSICAL REVIEW LETTERS* 23 NOVEMBER
- Nativ-Roth E., Shvartzman-Cohen R., Bounioux C., Florent M., Zhang D., Szleifer I., Yerushalmi-Rozen R. 2007. Physical Adsorption of Block Copolymers to SWNT and MWNT: A Nonwrapping Mechanism, *Macromolecules*, 40, 3676-3685
- Niyogi S., Hamon M. A., Hu H., Zhao B., Bhomwik P., Sen R., Itkis M. E., Haddon R. C. 2002. Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Acc. Chem. Res.*, 35, 1105-1113
- Online Etymology Dictionary, 2007. Web Sitesi. <http://www.etymonline.com/>. Erişim Tarihi: 26.07.2007

- Park Y.S., Kim K.S., Jeong H.J., Kim W.S., Moon J.M., An K.H., Bae D.J., Lee Y.S., Park G.-S., Lee Y.H. 2002. Low pressure synthesis of single-walled carbon nanotubes by arc discharge, *Synthetic Metals* 126 245–251
- Poncharal P., Wang Z.L., Ugarte D., de Heer W.A. 1999. Electrostatic deflections and electro-mechanical resonances of carbon nanotubes, *Science* 283:1513–16
- Popov V.N. 2004. Carbon nanotubes: properties and application, *Materials Science and Engineering R* 43 61-102
- Qian W., Liu T., Wei F., Yuan H. 2003. Quantitative Raman characterization of the mixed samples of the single and multi-wall carbon nanotubes, *Carbon* 41, 1851-1864.
- Qin L.-C., Zhao X., Hirahara K., Miyamoto Y., Ando Y., Iijima S. 2000. The smallest carbon nanotube, *NATURE*, VOL 408, 2 NOVEMBER 2000
- Reich S. 2002. Carbon nanotubes: Vibrational and electronic properties, Doktor der Naturwissenschaften, von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin
- Robertson J. 2004. Realistic applications of CNTs, *Materials Today*, October 2004, pp.46-52
- Ryder A.G., O'Connor G.M., Glynn T.J. 2000. Quantitative analysis of cocaine in solid mixtures using Raman spectroscopy and chemometric methods, *J. Raman Spectrosc.* 31, 221-227
- Saito Lab 2007. Web Sites.
<http://www.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/nanotubes/omake/nanotubes>. Erişim Tarihi: 26.07.2007
- Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. 1992. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.* 60:2204-6
- Saito R., Jorio A., Souza Filho A.G., Grueneis A., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. 2002. Dispersive Raman spectra observed in graphite and single wall carbon nanotubes, *Physica B* 32 100-106
- Salvetat J.P., Andrew G., Briggs D., Bonard J.M., Bacsá R.R., Kulik A.J., Stöckli T., Burnham N.A., Forro L. 1999. Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes, *VOLUME 82, NUMBER 5 PHYSICAL REVIEW LETTERS* 1 FEBRUARY 1999

- Serp P., Corrias M., Kalck P. 2003. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Applied Catalysis A: General* 253 337-358,
- Seth S., Lal C., Rao R. , Singh B.P., Mathur R.B., Dhami T.L., Rao A.M. 2007. Co-synthesis, purification and characterization of single- and multi-walled carbon nanotubes using the electric arc method, *Carbon* 45 132–140
- Schrader B. and Moore D.S. 1997. *Laser-Based Molecular Spectroscopy for Chemical Analysis: Raman Scattering Processes, Nomenclature, Symbols, Units, and their Usage in Spectrochemical Analysis-XVIII*, IUPAC Recommendations.
- Shi Z., Lian Y., Liao F.H., Zhou X., Gu Z., Zhang Y., Iijima S., Li H., Yue K.T., Zhang S.-L. 2000. Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 1031–1036
- Shi Z., Lian Y., Zhou X., Gu Z., Zhang Y., Iijima S., Zhou L, Yue K.T., Zhang S. 1999. Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method, *Carbon* 37 1449–1453
- Skoog D.A., Foller F.J., Nieman T.A. 1998. *Principles of Instrumental Analysis*, Orlando, Florida, Harcourt Brace Company, syf. 429-443
- Sinnot S.B. and Andrews R. 2001. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*; 26(3): 145-249
- Smiljanic O., Stansfield B.L., Dodelet J.-P., Serventi A., Desilets S. 2002. Gas-phase synthesis of SWNT by an atmospheric pressure plasma jet. *Chem. Phys. Lett.*; 356: 189-93
- Sotiropoulou S. and Chaniotakis N.A. 2003. Carbon nanotube array-based biosensor, *Anal Bioanal Chem* 375:103-105.
- Sun X., Kiang C.-H., Endo M., Takeuchi K., Furuta T., Dresselhaus M. S. 1996. Stacking characteristics of graphene shells in carbon nanotubes, *PHYSICAL REVIEW B*, VOLUME 54, NUMBER 18, 1 NOVEMBER 1996-II
- TDK Bilim ve Sanat Terimleri Ana Sözlüğü, 2007. Web Sitesi. <http://tdkterim.gov.tr/>. Erişim Tarihi 26.07.2007

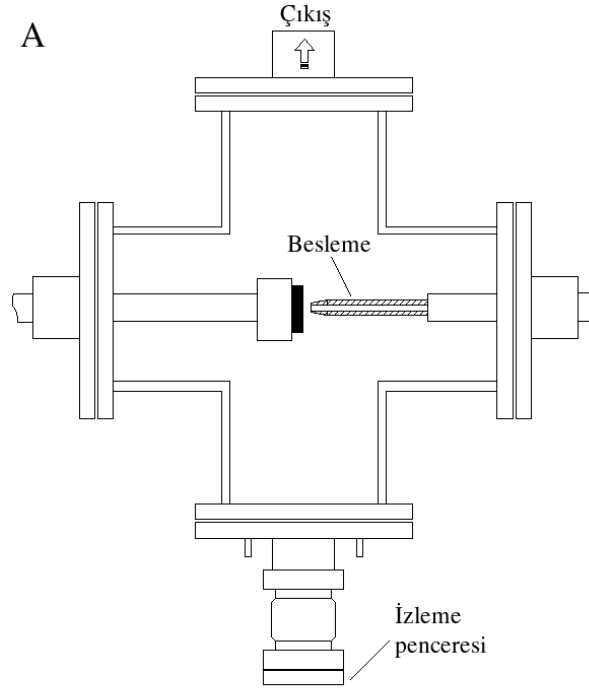
- Terrones M. 2003. Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Mater.Res.* 33:419-501
- The Smalley Group, 2007. Web Sitesi.
http://cohesion.rice.edu/naturalsciences/smalley/emplibrary/tube1010_dev.jpg.
Erişim Tarihi: 26.07.2007
- Thomas Swan & Co. Ltd. 2007. Web Sitesi.
http://www.thomas-swan.co.uk/images/bigger/MWNT_oblique.jpg.
Erişim Tarihi: 26.07.2007
- Thomsen C. 2000. Second-order Raman spectra of single and multiwalled carbon nanotubes, *Physical Review B*, Vol. 61, No. 7.
- Ushio M. 1988. Arc discharge and electrode phenomena, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 60, No. 5, pp. 809-814
- Vaisman L., Wagner H.D., Marom G. 2006. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes, *Advances in Colloid and Interface Science* 128-130, 37-46
- Vodenitcharova T. and Zhang L.C. 2003. Effective wall thickness of a single-walled carbon nanotube, *PHYSICAL REVIEW B* 68, 165401
- Wagner H.D., Kişisel Sayfai 2007. Web Sitesi. [http://www.weizmann.ac.il/wagner/COURSES/Reading%20material%20\(papers\)/Encyclopedia_of_polymer_science_2003.pdf](http://www.weizmann.ac.il/wagner/COURSES/Reading%20material%20(papers)/Encyclopedia_of_polymer_science_2003.pdf). Erişim Tarihi: 2007
- Waldorff E.I., Waas A.M., Friedmann P.P., Keidar M. 2004. Characterization of carbon nanotubes produced by arc discharge: Effect of the background pressure, *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, No. 5, 1 March 2004
- Wang N., Tang Z.K., Li G.D., Chen J.S. 2000. Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays, *NATURE*, VOL 408, 2 NOVEMBER 2000
- Wang Y., Zhang Z., Liu H., Xu X., Pan G., Guo Z., Liu Y., Han X., Lan G. 2002. The effect of catalyst concentration on the synthesis of single-wall carbon nanotubes, *Spectrochimica Acta Part A* 58 2089-2095

- Weber W.H. 2000. Raman Scattering Becomes More Accesible, *The Industrial Physicist*, Ekim,12-14
- Wondrous World of Carbon Nanotubes: "a review on current carbon nanotube technologies" 2007. Web Sitesi. <http://students.chem.tue.nl/ifp03/>. Erişim Tarihi 26.07.2007
- Woolley A.T., Cheung C.L., Hafner J.H., Lieber C.M. 2000. Structural biology with carbon nanotube AFM probes, *R194 Chemistry and Biology*, Vol 7 No 11
- Yang Z., Chen X., Pu Y., Zhou L., Chen C., Li W., Xu L., Yi B., Wang Y. 2007. Facile approach to obtain individual-nanotube dispersion at high loading in carbon nanotubes/polyimide composites, *Polym. Adv. Technol.* 18: 458-462
- Zajickova L., Elias M., Jasek O., Kudrle V., Frgala Z., Matejkova J., Bursik J., Kadlecikova M. 2005. Atmospheric pressure microwave torch for synthesis of carbon nanotubes, *Plasma Phys. Control. Fusion* 47 B655-B666
- Zhang H., Wang D., Xue X., Chen B., Peng S. 1997. The effect of helium gas pressure on the formation and yield of nanotubes in arc discharge, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 L1-L4
- Zhao X., Ando Y., Qin L.-C., Kataura H., Maniwa Y., Saito R. 2002. Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* 361 69-174.
- Zhao T. and Liu Y. 2004. Large scale and high purity synthesis of single-walled carbon nanotubes by arc discharge at controlled temperatures, *Letters to the Editor / Carbon* 42 2735-2777
- Zhao J., Jiang C., Fan Y., Burghard, Basche T., Mews A. 2002. Diameter-Dependent Combination Modes in Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, Vol. 2, No. 8, 823-826
- Zhong R., Cong H., Liu C. 2002. Fabrication of single-walled carbon nanotubes from multiwalled carbon nanotubes and carbon fibers, *Letters to the editor - Carbon* 40 2961-2973
- Zhou W., Ooi Y.H., Russo R., Papanek P., Luzzi D.E., Fischer J.E., Bronikowski M.J. , Willis P.A., Smalley R.E. 2001. Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO, *Chemical Physics Letters* 350 6-14

EKLER

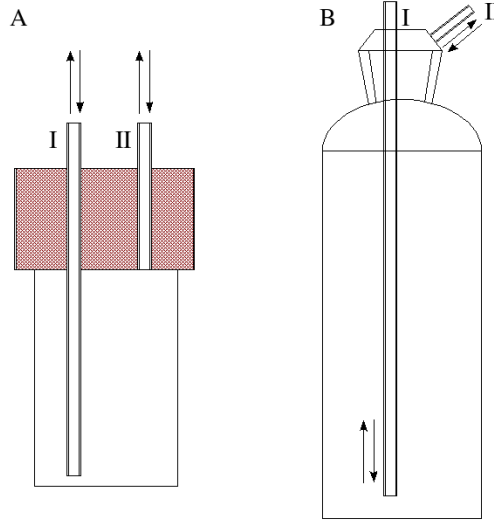
- EK 1** Ön çalışmalarda kullanılan eski ark reaktörünün yapısı
- EK 2** Ön denemelerde geliştirilen besleme sistemi prototipleri
- EK 3** Besleme kolunun denetiminde kullanılan yazılım
- EK 4** Eski elektrik ark boşalımı reaktöründe gerçekleştirilen üretim çalışmalarına ait Raman spektrumları
- EK 5** S1 deneyinde elde edilen ürünlere ait TEM resimleri
- EK 6** SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı ile KNT ve fulleren üretimi
- EK 7** SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı ürünlerinde Raman spektroskopisi çalışmaları
- EK 8** SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı ürünlerine ait TEM görüntüleri
- EK 9** SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı ürünlerine ait DSC-TGA sonuçları
- EK 10** SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı çalışmalarına ait fulleren içerikleri
- EK 11** "Purge" işlemine ait hesaplar
- EK 12** Ticari KNT üretimi/satışı yapan kuruluşlar

EK 1 Ön çalışmalarda kullanılan eski ark reaktörünün yapısı



Şekil 1 Deneylerde ilk olarak kullanılan ark boşalım reaktörü. (A) şematik yapısı, (B) görüntüsü.

EK 2 Ön denemelerde geliştirilen besleme sistemi prototipleri



Şekil 2 İlk kuşak besleme sistemleri. (A) metal kap, (B) cam kap.

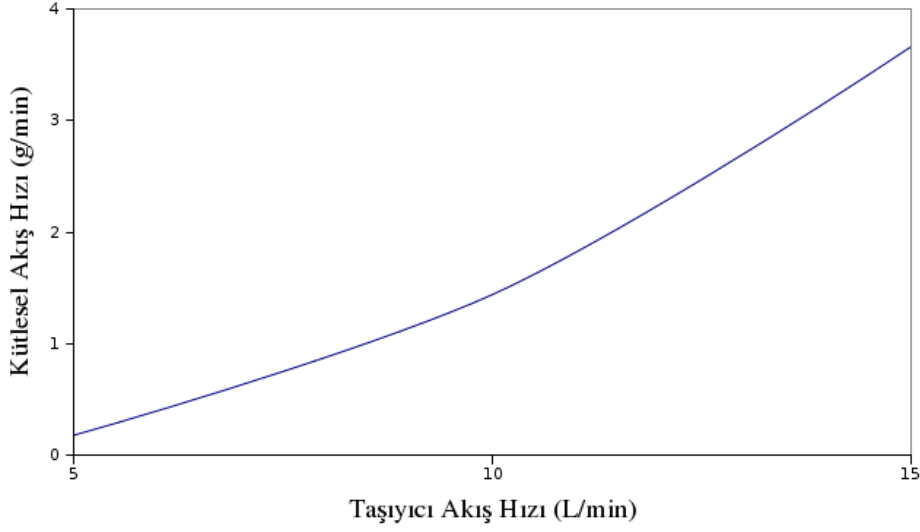
SBAT çalışmalarına bir kalorimetre kabından uyarlanmış yüksek basınca dayanıklı metal kap kullanılarak başlanmıştır. Şekil 2(A)'da verilen bu kap, biri kabın tabanına kadar uzanan (I) diğeri ise kapakta bulunan (II) iki adet portu vardır. Bunların herikisini de giriş ya da çıkış olarak kullanmak mümkündür. Çalışmalarda ilk önce I portu gaz besleme (giriş), II portu gazın akışkanlaştırdığı toz kütleyle reaktöre göndermek için (çıkış) kullanılmıştır. Burada, I portunun ucunun toz yığınının içine gömüleceği, gaz besleme ile tozun akışkanlaşacağı ve gaz akışı ile beraber II portu üzerinden reaktöre gideceği beklenmiştir. Kalorimetre-besleme kabının toz besleme başarımını tespit etmek amacı ile gerçek deney koşullarında, değişen akış hızlarında reaktöre grafit tozu beslenmiş ve tozun kütleli akış hızının değişimi izlenmiştir. Deneysel koşullar şöyledir:

Besleme: Grafit-Med

Taşıyıcı: Argon

Basınç: 500 Torr

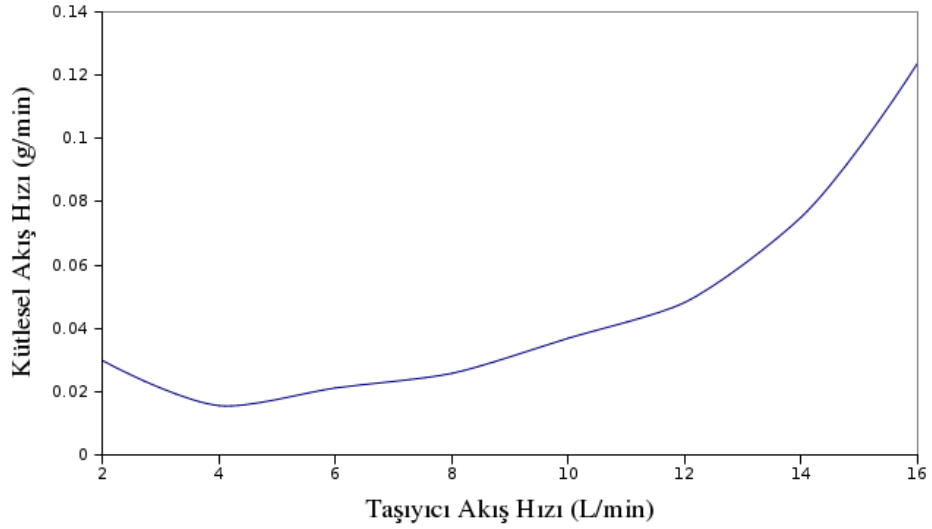
Kütleli akış hızlarını hesaplamada, besleme kabındaki madde miktarı beslemeden önce ve sonra tartılarak süreye bölünmüştür. Bu şartlarda taşıyıcı akış hızına bağlı kütleli akış hızı Şekil 3'teki gibi elde edilmiştir.



Şekil 3 Kalorimetre-besleme kabının toz besleme başarımı

Mevcut sonuçlar ışığında kalorimetre-besleme kabının başarılı olduğu düşünülerek deneylere bununla devam edilmiştir. Fakat incelemelerde bu yöntemle KNT üretilmediği ve hatta beslemelerin plazmadan etkilenmediği gözlenmiştir. Bunun üzerine, besleme süresince toz malzemedeki dinamikleri izlemek amacı ile, kalorimetre kabı ile benzer geometride ancak camdan yapılmış bir besleme kabı (Şekil 2(B)), kullanılmıştır. Cam kap için de kalorimetre kabında yapılan kütleli akış hızı-taşıyıcı akış hızı eğrisi, bu kez karbon siyahı besleme kullanarak çizilmiştir. Bununla birlikte cam kabın kullanımı ile beslemedeki sorun açık bir biçimde anlaşılmıştır. Şöyle ki, **I** portu giriş olarak alınıp ucu besleme malzemesinin içine tümüyle gömüldüğünde, gazın beslenmesi ile bir miktar toz havalandırılmakta ve toz besleme gerçekleşmektedir. Ancak işleme devam edilince, belli bir süre sonra **I** portunun ucunun etrafında bir oyuk oluşmakta ve beslenen gaz burada tozla etkileşmeden geçip gitmektedir. Bu sebeple de sistem çalıştırdıktan çok kısa bir süre sonra toz besleme durmaktadır. **II** portu taşıyıcı gazın girişi için kullanıldığında ise bu kez, **I** portunun ucundan vakum uygulandığı için, süreç başlatıldığı anda **I** portunun ucuna en yakın toz kütlesi emilmekte ve geriye bir çukur bırakılmaktadır. Dolayısıyla yine taşıyıcı gaz akışı toz ile etkileşmeden doğrudan **I** portuna gitmektedir. Bu bulguların kalorimetre-besleme kabı için de geçerli olduğu kanısına varılmıştır. Cam kapta ayrıca, kap çok yüksek olduğu için havalandırılan tozların çıkışa ulaşması için gereken akış hızları fazlasıyla yüksek olmaktadır. Bu sonuçlar yardımı ile Şekil 3 ve 4'te verilen eğrilerin gerçek durumu yansıtmadığı söylenebilir.

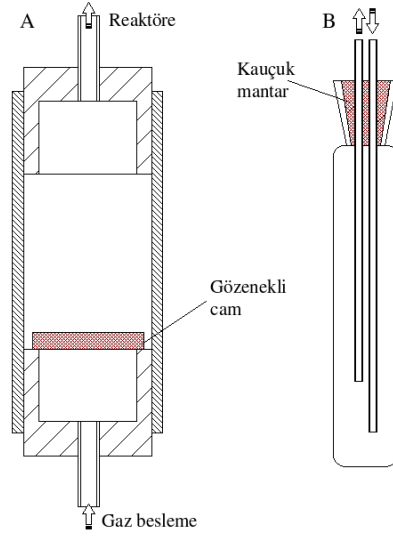
İlk kuşak besleme sistemlerindeki sorunların ardında akışkanlaştırma yaklaşımında fark-



Şekil 4 Cam kabın toz besleme başarımı

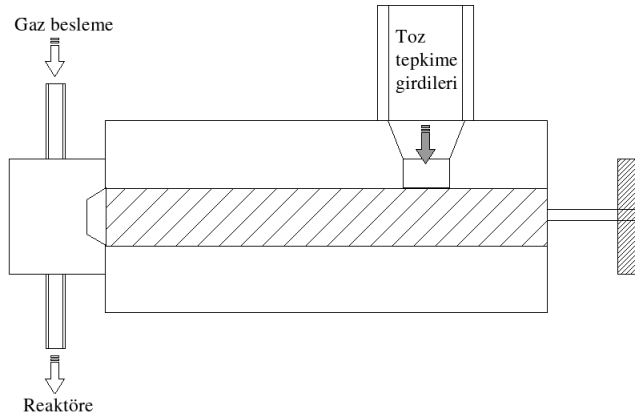
lığa gidilme kararı alındı. Bu amaçla ilk önce, bir silindire bağlanmış iki adet plastik parçadan yapılmış kap kullanılmıştır (Şekil 5(A)). Burada plastik parçalardan birine gözenekli cam yapıştırılmış, diğeri ise açıktır. Besleme malzemesi kaba, gözenekli camın üzerinde birikecek biçimde doldurulur. Gözenekli cama alttan taşıyıcı gaz beslendiğinde akışkanlaşma başlar kabın üst çıkışında reaktöre gider. Gerçekten de bu kap ile yüksek verimle taşıma yapılabilmektedir. Gözenekli cam kullanımının en önemli başarısı akışkanlaştırmanın sürekliliğidir. Taşıyıcı gaz geniş bir alanda düzgün biçimde tüm toz külesine doğru üflendiğinden akışkanlaştırma başarımı çok yüksektir. Bununla birlikte kap çok alçak olduğu için besleme oldukça kararsızdır ve anlık besleme dalgalanmaları olmaktadır. Örneğin SBAT sistemi 10^{-3} Torr'a indirilirken malzeme denetimsiz biçimde emilip reaktöre gidebilmektedir. Denenen bir diğeri farklı tasarım cam kaba kauçuk mantar üzerinden geçirilmiş iki adet boru kullanmaktadır. Bu borulardan biri besleme tozunun içine gömülürken diğeri yukarıda tutulur. Böylece sisteme vakum uygulanırken emme ucu tozun ulaşmayacağı kadar yukarıda kalmış olur. Akışkanlaşma başladıktan sonra ise emme ucu indirilerek akışkanlaşan toz bulutuna yaklaştırılır. Bu çalışma biçimi ile önceki tasarımların üç katı miktarda kütleli akış hızı değerlerine ulaşılmıştır. Ancak burada da, taşıyıcı gaz üfleme sisteminin bir boru vasıtasıyla yapılması ilk kuşak besleme sistemlerindeki sorunları yediden yazaştırır.

Sonuçta en uygun özelliklerdeki besleme sisteminin gaz üfleme kısmının gözenekli cam; emme kısmının ise yüksekliği ayarlanabilir bir boru olması gerektiğinde karar kılınmıştır.



Şekil 5 İkinci kuşak besleme sistemleri. (A) gözenekli cam üzerinde akışkanlaştırma, (B) akışkanlaşmış toz bulutunu yakın mesafeden emme.

Farkedildiği üzere sıralanan besleme sistemlerinin tümü akışkanlaştırmayı esas olarak besleme yapmaktadır. Bunlara ilave olarak farklı bir sistem de denenmiştir. Şekil 6'da görüldüğü üzere burada besleme tozu bir numune kabından sonsuz vida yuvasına inmekte ve vidanın döndürülmesi ile mekanik olarak taşınmaktadır. Vidanın yivleri arasında ilerleyen malzeme uçta gaz akışına bırakılır. Gaz akışı ortamına dökülen tozlar buradan gazla reaktöre götürülmektedir. Tasarım bu hali ile grafit tozunda işe yaramış ve besleme başarı ile gerçekleştirilmiştir. Buna karşın karbon siyahı kullanıldığında tozlar çeperlere yapışmış ve belli bir süre sonra düzenek tıkanmış ve/veya işlevsiz hale gelmiştir. Bu sebeple mekanik taşıma da terk edilmiştir.



Şekil 6 Mekanik toz aktarım düzeneği

EK 3 Besleme kolunun denetiminde kullanılan yazılım

```
DIM d(20), dir(4), mdir(4)
50 CLS
LOCATE 5, 10: INPUT "motor(Yes/?)= ", sec$
IF sec$ = "y" THEN GOTO 100

60 INPUT "set degeri:", set
CLS
LOCATE 5, 10: PRINT "SET :"; set

n = 0
dir(1) = 9: dir(2) = 12: dir(3) = 6: dir(4) = 3
420 a$ = INKEY$
IF a$ = " " THEN GOTO 50
IF a$ = "s" THEN GOTO 60
GOSUB 550

fark = dort - set
REM fark pozitif ise ileri negatif ise geri

IF (fark >= 100) THEN GOTO 600
IF (fark < -100) THEN GOTO 700

GOTO 420

REM iLERi
600 BEKLE = ABS(110 / fark)
IF (n = 4) THEN n = 0
n = n + 1
OUT &H378, dir(n): SOUND 37, BEKLE: GOTO 420

REM GERi
700 BEKLE = ABS(110 / fark)
IF (n = 1 OR n = 0) THEN n = 5
n = n - 1
```

```

OUT &H378, dir(n): SOUND 1000, BEKLE: GOTO 420

REM PORTTAN OKUMA
550      ch = 13
port = 632

OUT port + 3, 0
OUT port + 0, 13

FOR I = 1 TO 5: a = INP(port + 4): NEXT I
FOR I = 1 TO 9: a = INP(port + 5): NEXT I

B = INP(port + 2)
C = INP(port + 1)

dort = (B - 16 * INT(B / 16)) * 256 + C

LOCATE 10, 10: PRINT USING "DORT : ##### "; dort
LOCATE 15, 10: PRINT USING "FARK : ##### "; fark
RETURN
GOTO 50
REM motor dondurme

100 mdir(1) = 9: mdir(2) = 12: mdir(3) = 6: mdir(4) = 3
107 n = 0
108 BEKLE = .072

421 a$ = INKEY$
IF a$ = "i" THEN km = 50: GOTO 601
IF a$ = "g" THEN km = 50: GOTO 701
IF a$ = "f" THEN km = 1: GOTO 601
IF a$ = "b" THEN km = 1: GOTO 701

IF a$ = " " THEN GOTO 50
GOTO 421

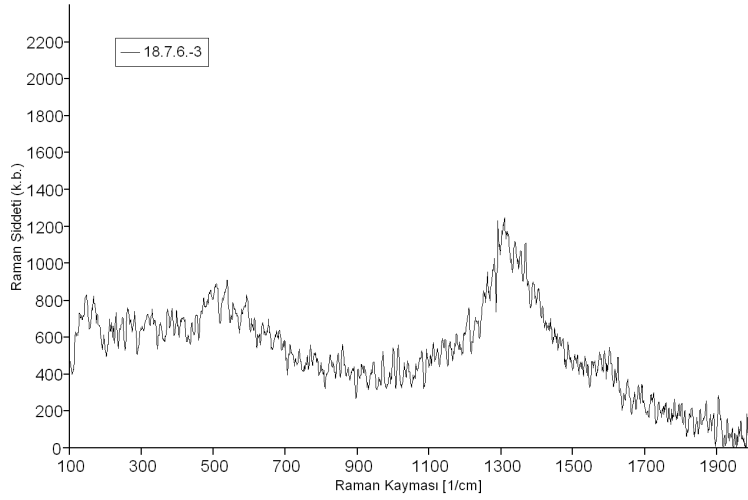
```

```
601 REM ileri dondu
FOR k = 1 TO km
610 IF (n = 4) THEN n = 0
620 n = n + 1
630 OUT &H378, mdir(n): SOUND 50, BEKLE
NEXT k
640 GOTO 421
650

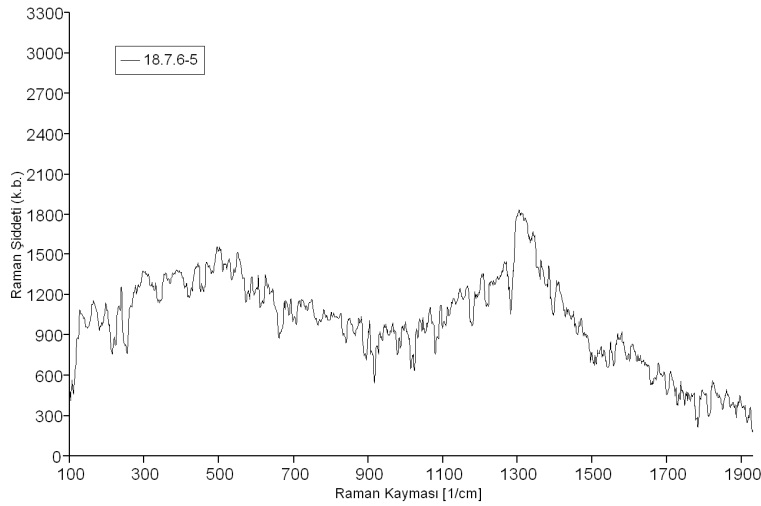
701 REM geri dondur
FOR k = 1 TO km
710 IF (n = 1 OR n = 0) THEN n = 5
720 n = n - 1
730 OUT &H378, mdir(n): SOUND 120, BEKLE
NEXT k
750 GOTO 421
END
```

EK 4 Eski elektrik ark boşalımı reaktöründe gerçekleştirilen üretim çalışmalarına ait Raman spektrumları

18.7.6 ve 19.7.6 dizisi deneylerin Raman analizi için numuneler, 1.5 mL su + 30 mg numune + 1 damla TX-100 karışımının 15 dk'lık sonikasyon sonunda elde edilen disper-siyonun boyalı ve düz tenekeler üzerine damlatılması ile hazırlandı. Sonuçlar Şekil 7 ve 8 'de verilmiştir.

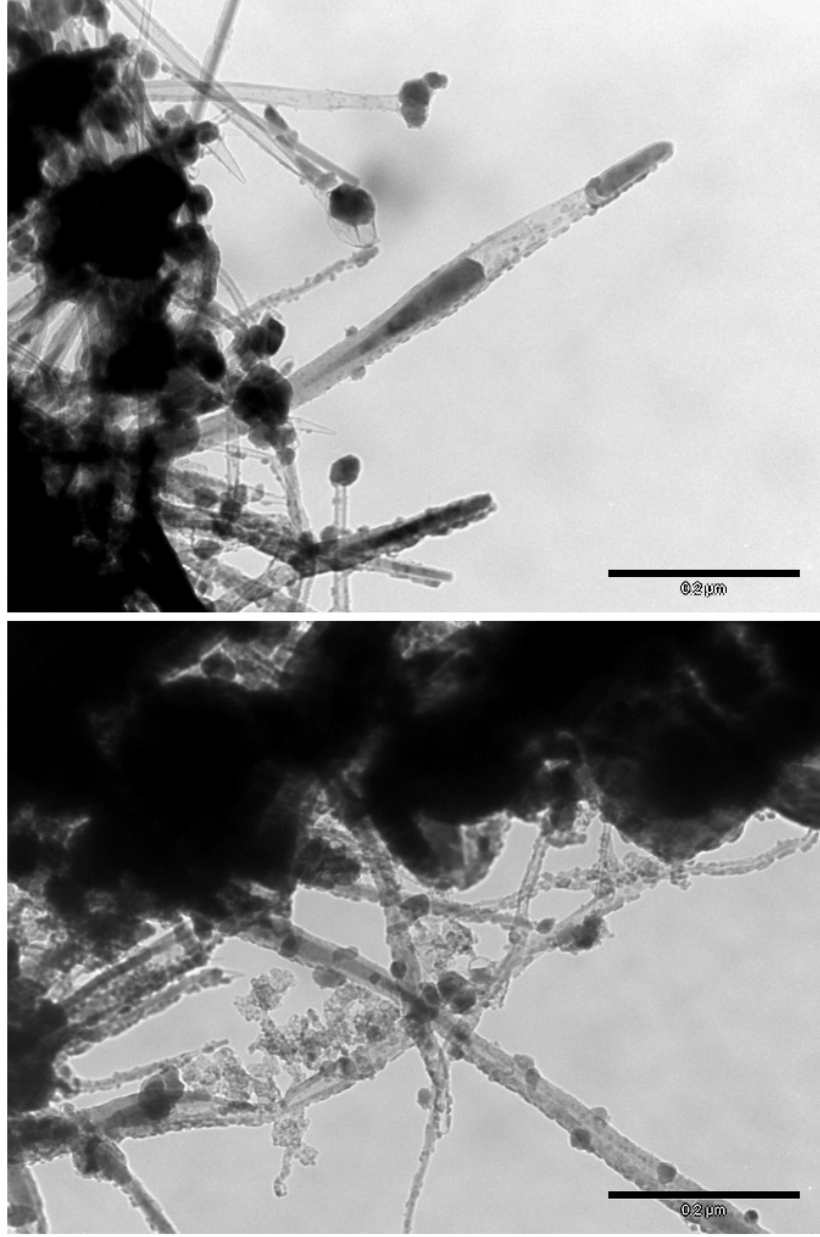


Şekil 7 18.7.6-3 Filtre numunesi Raman spektrumu



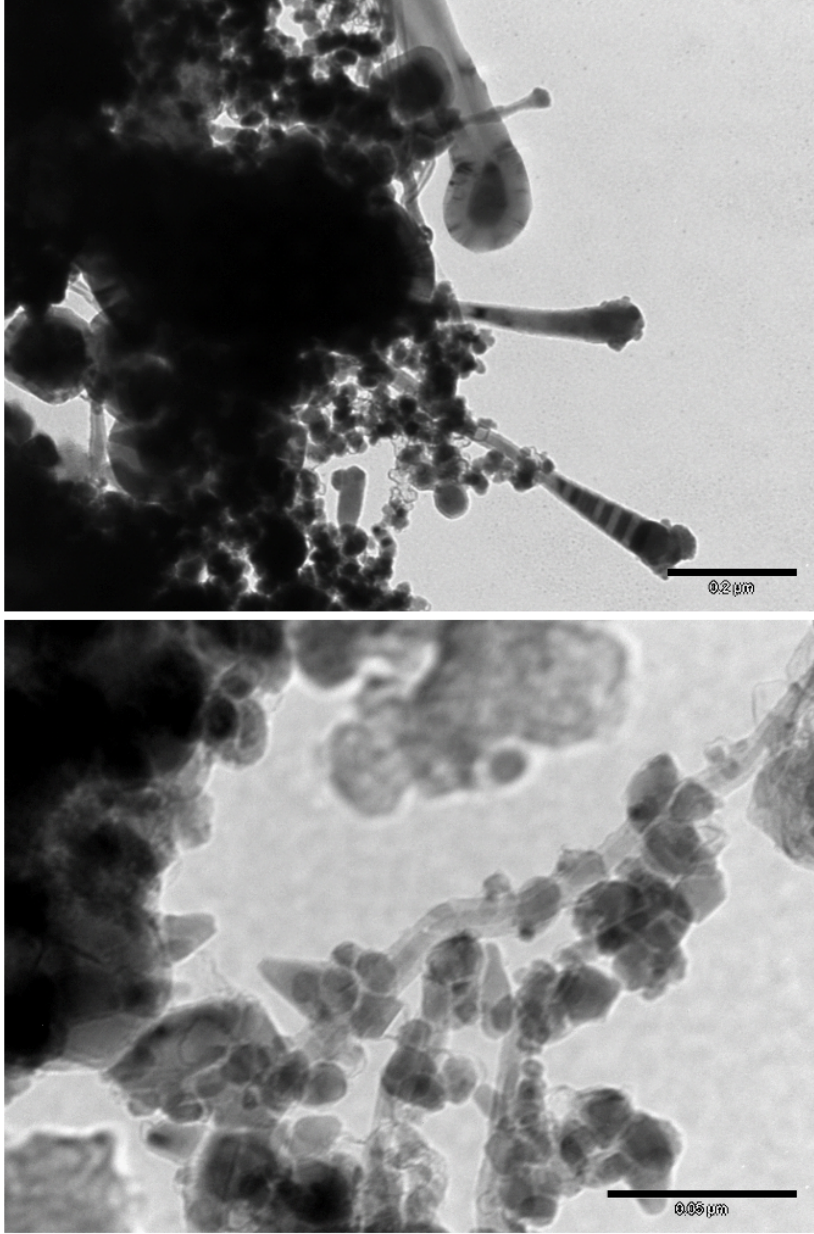
Şekil 8 18.7.6-5 Filtre numunesi Raman spektrumu

EK 5 S1 deneyinde elde edilen ürünlere ait TEM resimleri



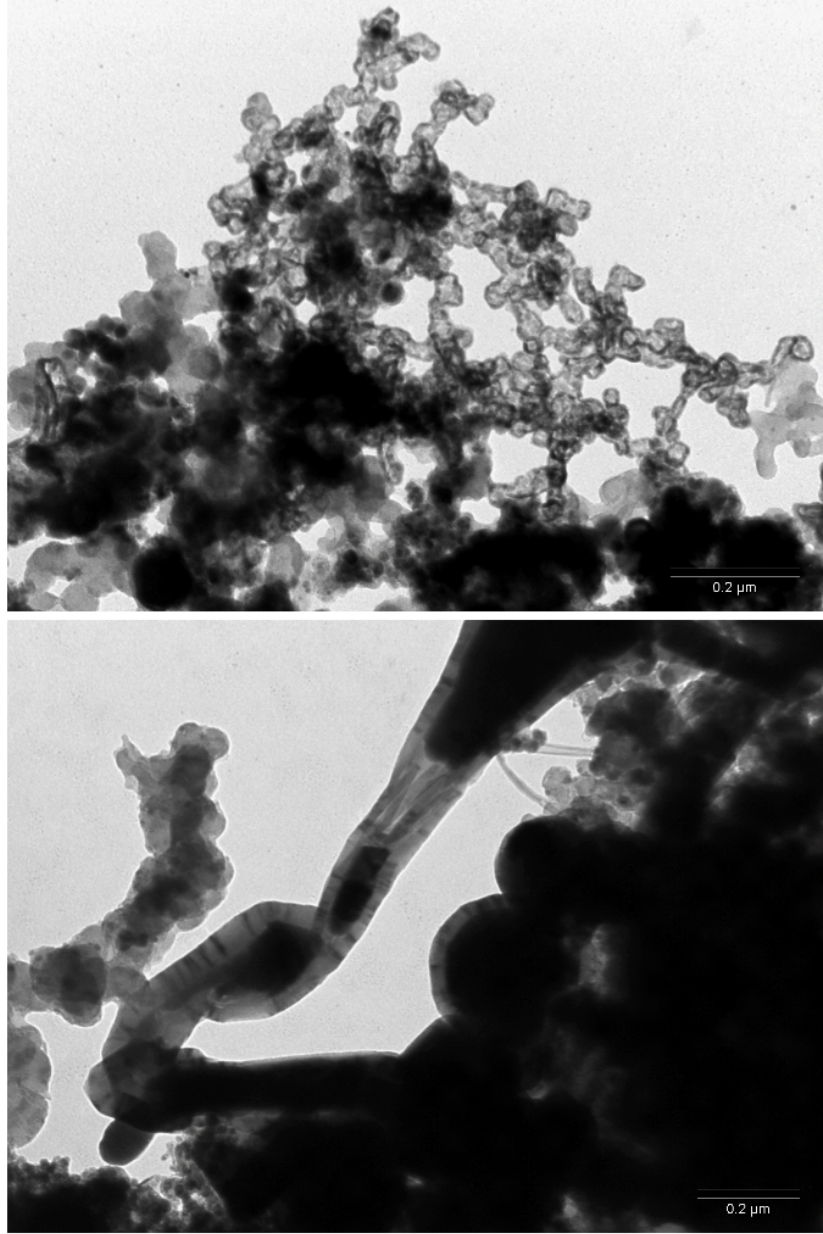
Şekil 9 Anodik çökelti TEM resimleri

EK 5 (Devam)



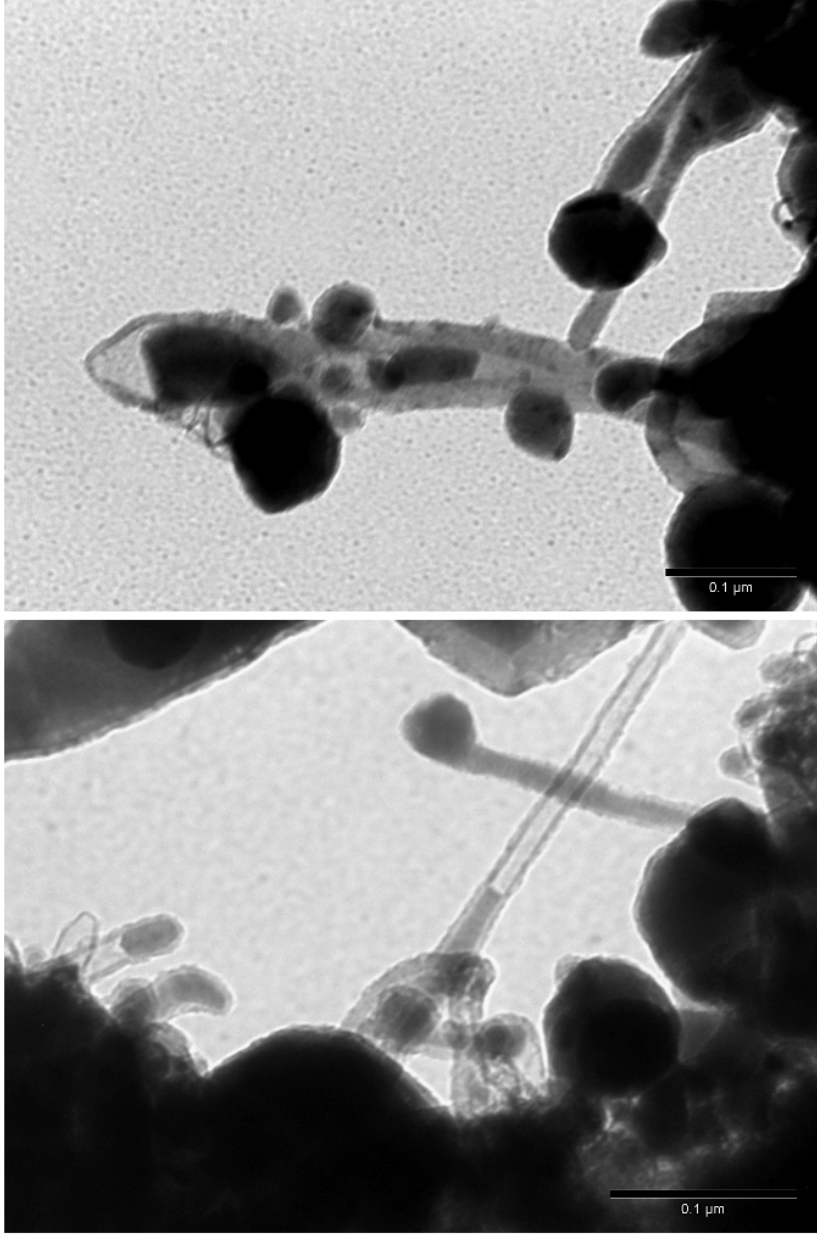
Şekil 10 Anodik çökelti TEM resimler

EK 5 (Devam)



Şekil 11 Çeper isi TEM resimleri

EK 5 (Devam)



Şekil 12 Çeper isi TEM resimleri

EK 6 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı yaklaşımı ile KNT ve fulleren üretimi

Geliştirilen SBAT sürecinin, geleneksel ark boşalımı konfigürasyonu ile kullanarak KNT ve fulleren üretebilirliğini araştırmak maksatıyla bir dizi deney gerçekleştirilmiştir¹². Bu deneylerde, ortasında katalizör karışımı ile dolgulu 3 mm çaplı bir oyuk bulunan 6 mm çaplı grafit elektrotlar anot olarak kullanılmış, 32 mm çaplı olan grafit elektrot ise katot olarak alınmıştır. Ayrıca SBAT sistemi yatay konfigürasyonda çalıştırılmıştır. Diğer süreç koşulları Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı yaklaşımı çalışmaları için kullanılan süreç koşulları

Deney	Basınç (Torr)	Atmosfer	Akım (A)	Potansiyel (V)
B20–B27	500	1 L/min He	75	~25
B30, B33, B34, B37, B38, B41, B42, B45, B46, B49	500	1 L/min He	75	~25
B31, B32, B35, B36, B39, B40, B43, B44, B47, B48	100	1 L/min He	75	~25

Anot dolgusu olarak kullanılan katalizör bileşimleri ise Çizelge 2’de listelenmiştir. Burada verilen tüm oranların toplam dolgu ağırlığı üzerinde yüzde olduğu unutulmamalıdır. Deneysel tasarımı Çizelge 1 ve 2 ile verilen B dizisi deneylerinden B20-B27 arasında olanlar Ni kaplı grafit taneciklerinin yeni bir katalizör dolgusu olup olamayacağını araştırırken B30-B49 arası deneyler katalizör dolgusundaki katı karbonlu toz cinsinin ürün ve üretime etkisini incelemiştir.

B dizisi deneylerin yürütülmesinde, SBAT deneylerine benzer işlem adımları uygulanmıştır. Anot çubuklar her deney için taze olarak katalizörle doldurularak kullanılmıştır. Deneyden önce, tepkime haznesindeki oksijen vb. reaktif safsızlıkları gidermek için sistemin vakumlanıp inert atmosfer gazı ile doldurulması işlemi tek ya da iki kez uygulanmıştır. Deneyler genelde anotun ~20 mm kadarlık kısmının harcanması ile sonlandırılmıştır. Deneyin bitimi ile 20 dk boyunca soğutma suları açık halde ve inert vakum altında beklenip

¹²Burada anlatılacak deneyleri esas alan "Carbon Feedstock Effect in Electric Arc Discharge for Single Wall Carbon Nanotube and Fullerene Synthesis" ve "Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes from Nickel Coated Graphite Particles by Electric Arc Discharge" başlıklı iki ayrı makale şu an hazırlık aşamasındadır

Çizelge 2 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı yaklaşımı çalışmaları için anot katalizör dolguları

Deney	Karbon Kaynağı	Katalizör
B20		Ni:G= 60:40
B21		Ni:G= 25:75
B22		Ni:G= 60:40 + küt.%20 Y ₂ O ₃ + %10 S
B23		Ni:G= 25:75 + küt.%20 Y ₂ O ₃ + %10 S
B24	Grafit-kristal	Ni (Ni:G= 60:40)
B25	Grafit-kristal	Ni (Ni:G= 25:75)
B26	Grafit-kristal	Ni (Ni:G= 60:40) + küt.%20 Y ₂ O ₃ + %10 S
B27	Grafit-kristal	Ni (Ni:C=25:75) + küt.%20 Y ₂ O ₃ + %10 S
B30 ve B31	İs-fulleren-	-
B32 ve B33	İs-fulleren+	-
B34 ve B35	Karbon siyahı	-
B36 ve B37	Grafit-kristal	-
B38 ve B39	Karbon lifi	-
B40 ve B41	İs-fulleren+	küt.% 5 Ni + %2 Y ₂ O ₃ + %1 S
B42 ve B43	İs-fulleren-	küt.% 5 Ni + %2 Y ₂ O ₃ + %1 S
B44 ve B45	Karbon siyahı	küt.% 5 Ni + %2 Y ₂ O ₃ + %1 S
B46 ve B47	Grafit-kristal	küt.% 5 Ni + %2 Y ₂ O ₃ + %1 S
B48 ve B49	Karbon lifi	küt.% 5 Ni + %2 Y ₂ O ₃ + %1 S

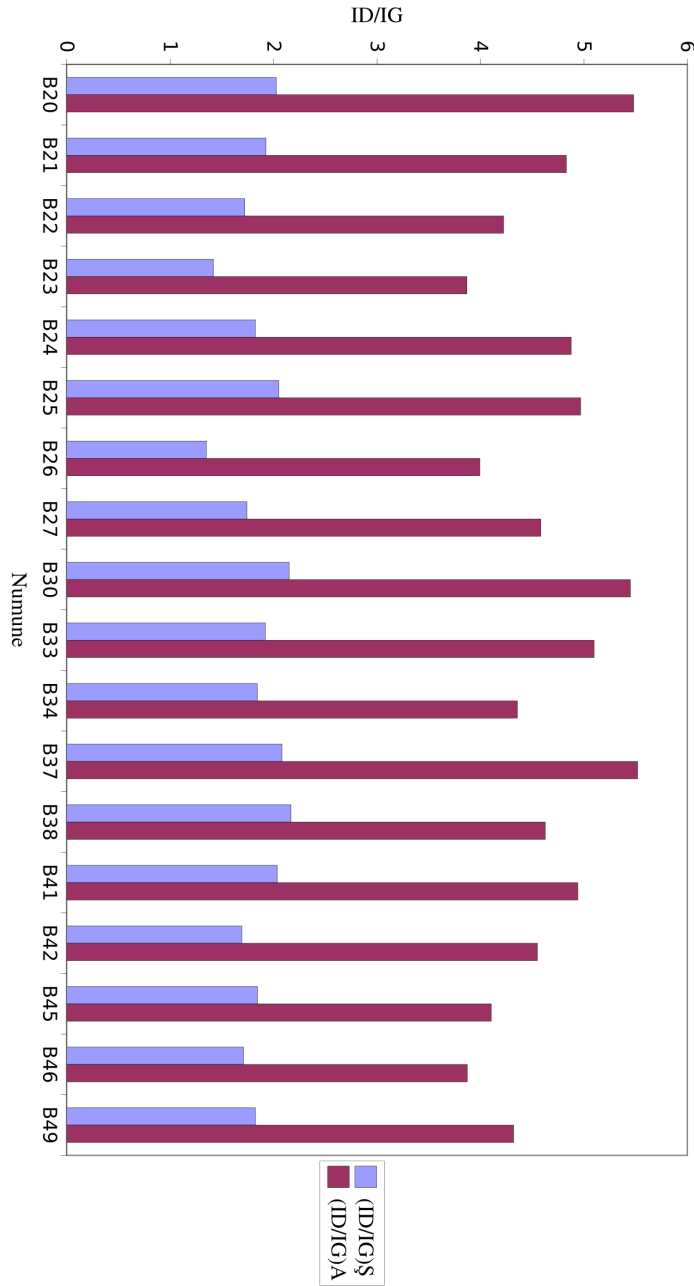
reaktör açılmıştır. Reaktörün açılması ile istenen noktalardan numuneler alınmıştır. Bununla birlikte bu çalışmada esas analiz numuneleri tavandan edinilmiştir. Toplanan numunelerin analizleri Raman spektroskopisi, TEM ve DSC-TGA yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Raman spektroskopisi numunelerinin hazırlanması için su + küt.%0.5 numune + %1 SDS + %5 PEG-2000 içeren bir karışım hazırlanıp 15 dk sonike edilmiş ve gümüş alttaş üzerinde 10 µL'lik damlalar halinde kurumaya bırakılmıştır. Raman spektroskopisine ilişkin sonuçlar EK 7'de sunulmuştur. Raman analizi sonuçları incelendiğinde endüyük I_D/I_G oranının B23 ve B26 numunelerinde gözleendiği hemen farkedilir. Bunları kabaca B22, B45 ve B46 takip eder. Buradan aynı sıranın numunelerdeki KNT içeriğinde de geçerli olduğu iddia edilebilse de TEM resimleri bunun tersini söyler. EK 8 incelendiğinde,

B23 numunesi çok az oranda nanotüp içermektedir. Ayrıca bu numunedeki nanotüplerin boyları son derece kısadır. B26 numunesi bekleneceği gibi inanılmaz derecede yüksek yoğunlukta metal içermektedir. Hatırlanacağı üzere bu numunenin sentezlenmesinde küt.%60 oranında Ni içeren grafit tanecikleri kullanılmıştır. Buna karşın B23 için bu oran %25'tir. B26'da mevcut tek duvarlı karbon nanotüpler, ilginç bir biçimde demetlenmeden bireysel halleri ile durmaktadırlar. B42 numunesi diğer tüm ürünlerden farklı özel bir karbon yapısı göstermiştir. Bu yapıların katalizör karışımında karbonlu toz olarak kullanılan "is-fulleren-" malzemesinden kaynaklandığı söylenebilir. Verilen resimlerden açık bir biçimde görüldüğü üzere enyüksük KNT içeriği tartışmasız biçimde B46 numunesindedir. B46 numunesinin sentezinde literatürde artık çok iyi bilinen ve üzerinde genel kabul bulunan katalizör karışımı kullanıldığından bu sonuç oldukça doğaldır. Ayrıca buradaki nanotüpler literatürün belirttiği gibi demetler halindedir. Özellikle Şekil 156'da 6.2 nm eninde bir nanotüp demeti görülmektedir. Tüm bu bilgiler ışığında, I_D/I_G oranının ürün niteliği hakkında yaklaşık bir değer verdiği, ve pratik uygulamalarda bu yaklaşımın kullanılabilirliği söylenebilir. Böylece bakıldığında, B23, B26, B42 ve B46 dışındaki numunelerin düşük oranlarda nanotüp içerdiği ve düşük nitelikli olduğu söylenebilir. Dolayısı ile de bu ürünler için ilave bir TEM çalışmasına ihtiyaç yoktur. Sonuçta bu çalışmalar göstermiştir ki, literatürde kullanılanların üstündeki oranlarda katalizör kullanmak nanotüp üretimini azaltmaktadır. Elde mevcut bulunan Ni kaplı grafit taneciklerindeki Ni oranlarının çok yüksek olması sonuçlara olumsuz yönde etkimiş ve beklenenin aksine verim değerlerinin düşük çıkmasına yol açmıştır. Eğer literatürdekilere benzer oranlarda (~%4-5) Ni ile kaplı grafit tanecikleri kullanılırsa sonuçlar daha anlamlı olacaktır. Katı karbon etkisi araştırması, katalizörde kullanılması gereken karbon cinsinin literatürdeki en yaygın tercih yönünde olduğunu ortaya koymuştur. Nitekim, tüm deneyler içerisinde en başarılı sonuçlar grafit tozu kullanılarak hazırlanan üründedir (B46). Bu bilgilerle, daha ileri çalışmalar gerekse de literatürde kullanılan anot katalizör dolgu bileşiminin mevcut hali ile oldukça başarılı sonuçlar verdiği açıktır.

Raman spektroskopisi ve TEM analizlerini desteklemek maksatı ile DSC-TGA analizleri yapılmıştır (EK 9). Elde edilen numunelere ait TGA eğrilerinde esas kütle kaybı literatürle uyumlu biçimde 400 °C'ta başlamıştır. Ayrıca B20 ve B26 numunelerinde kalıntı kütle oranı çok yüksektir. Burada kalan kütle metallere tekabül etmekte olup bu numunelerde Ni:G=60:40 taneciklerinin kullanılması sebebi ile bu denli yüksek oranda metal gözlenmiştir.

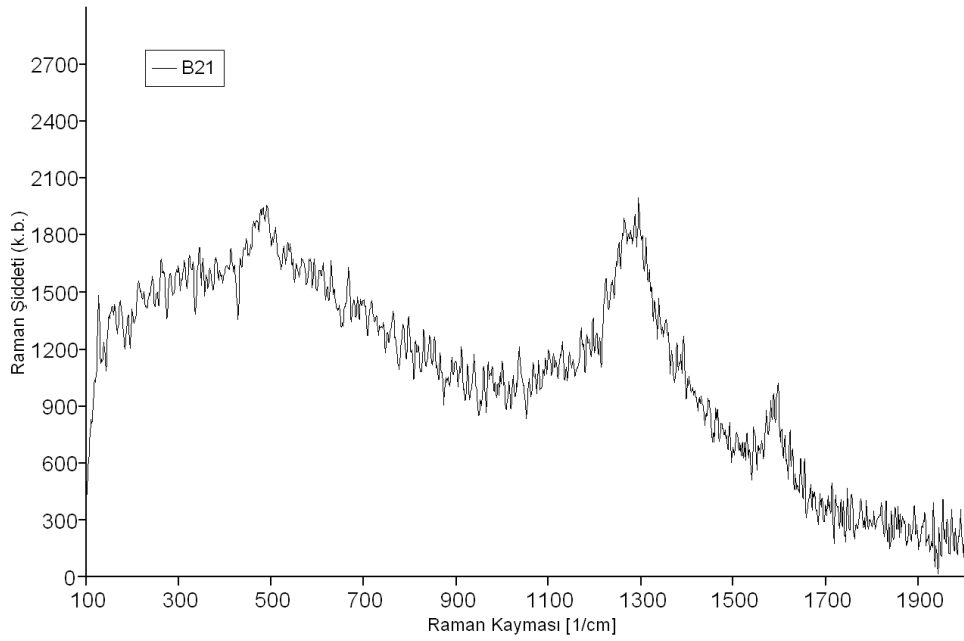
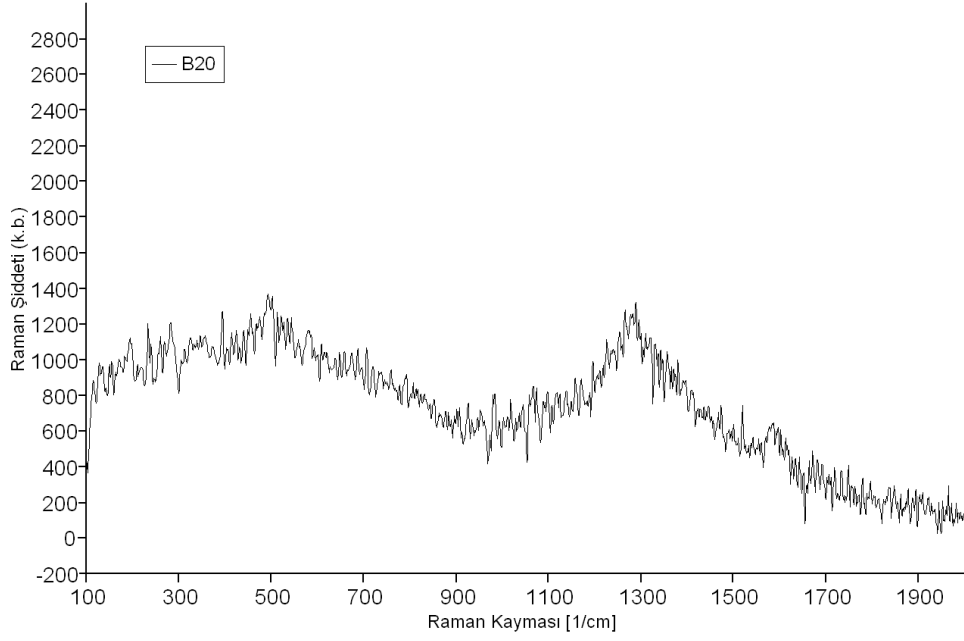
İlave bir çalışmada, B dizisi deneylerin 100 Torr altında gerçekleştirilmiş olanlarının fulleren içerikleri tayin edilmiştir. Sonuçlar EK 10'da görülmektedir.

EK 7 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı yaklaşımı çalışmalarına ait Raman spektroskopisi analizleri



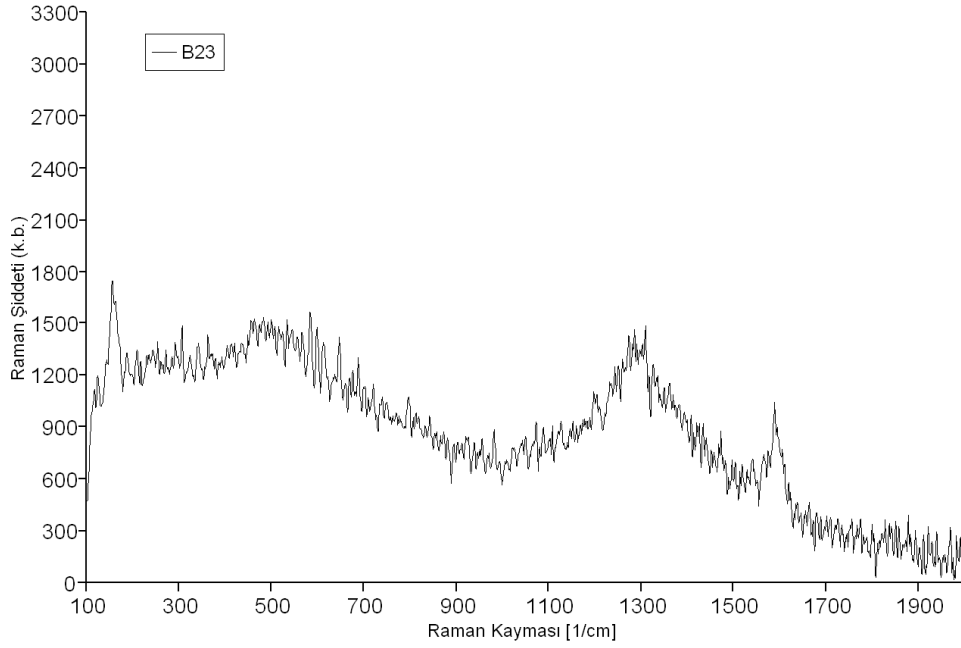
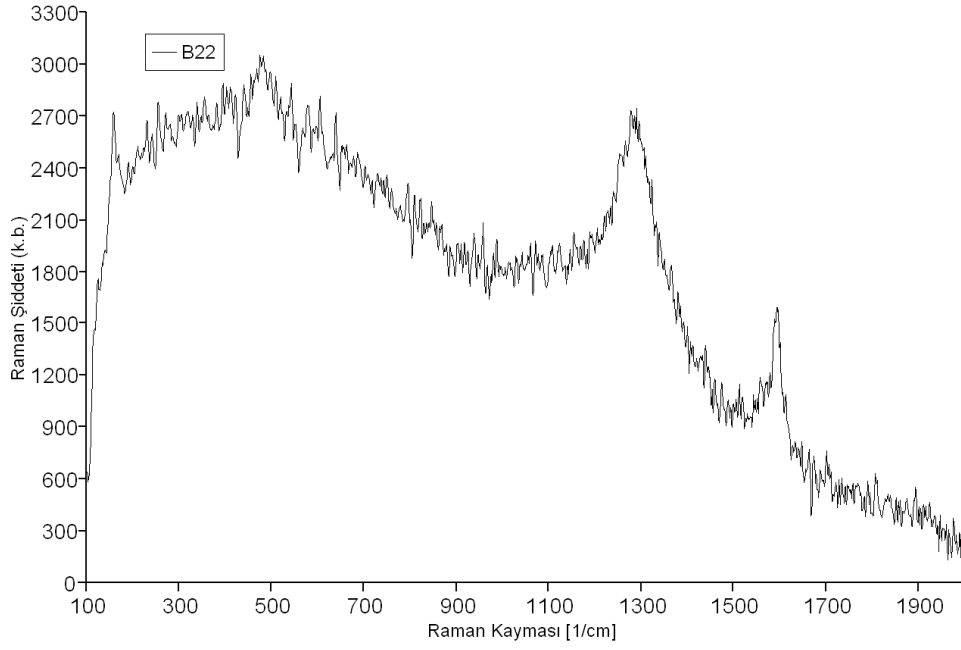
Şekil 13 B dizisi deneyler için I_D/I_D oranları. $(I_D/I_D)Ş$: Tepe şiddetine göre, $(I_D/I_D)A$: Tepe alanına göre

EK 7 (Devam)



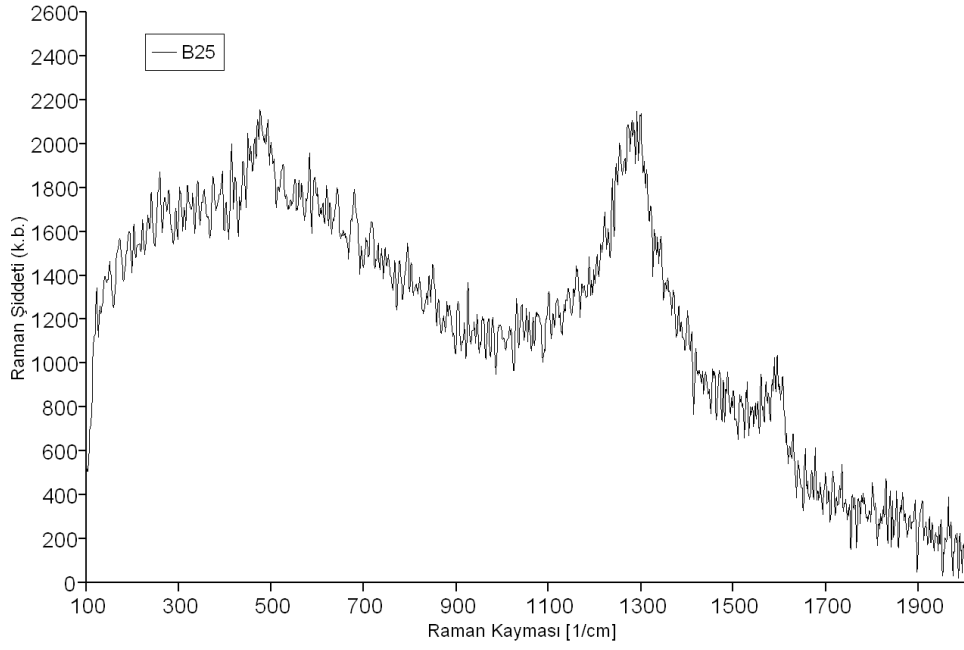
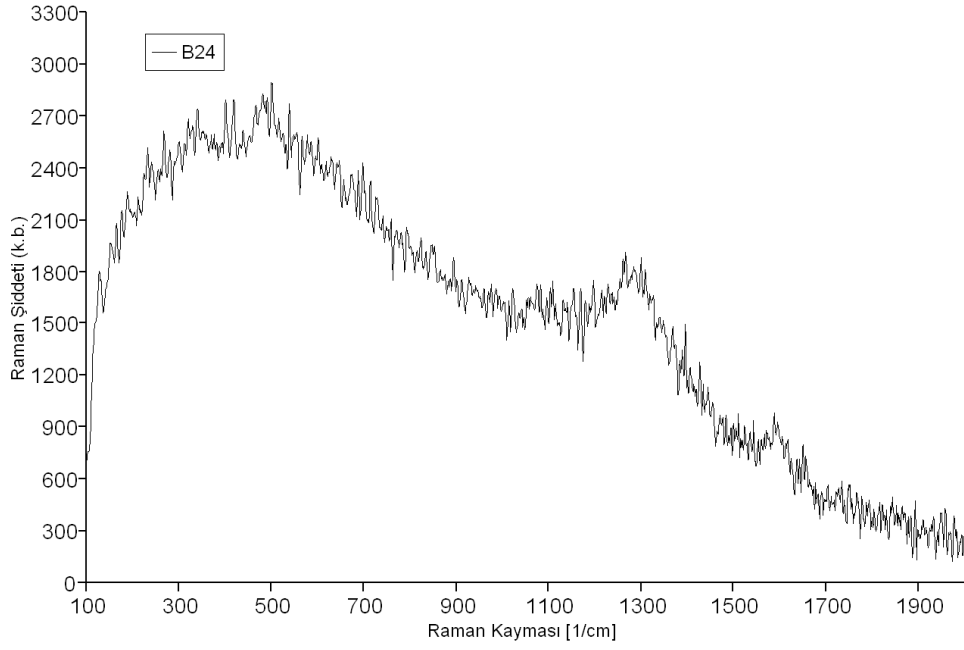
Şekil 14 B dizisi deneylerin Raman spektrumları

EK 7 (Devam)



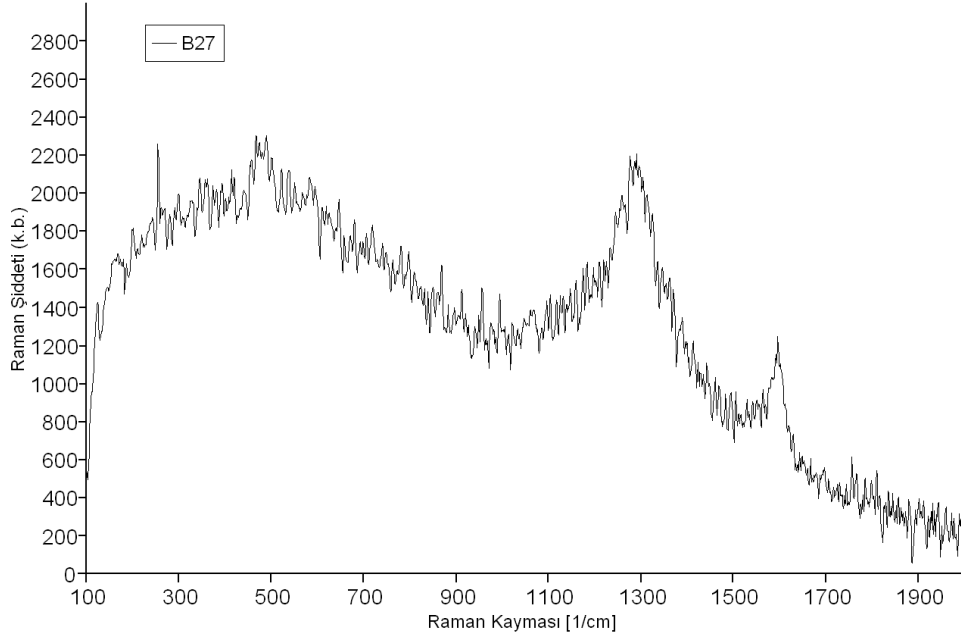
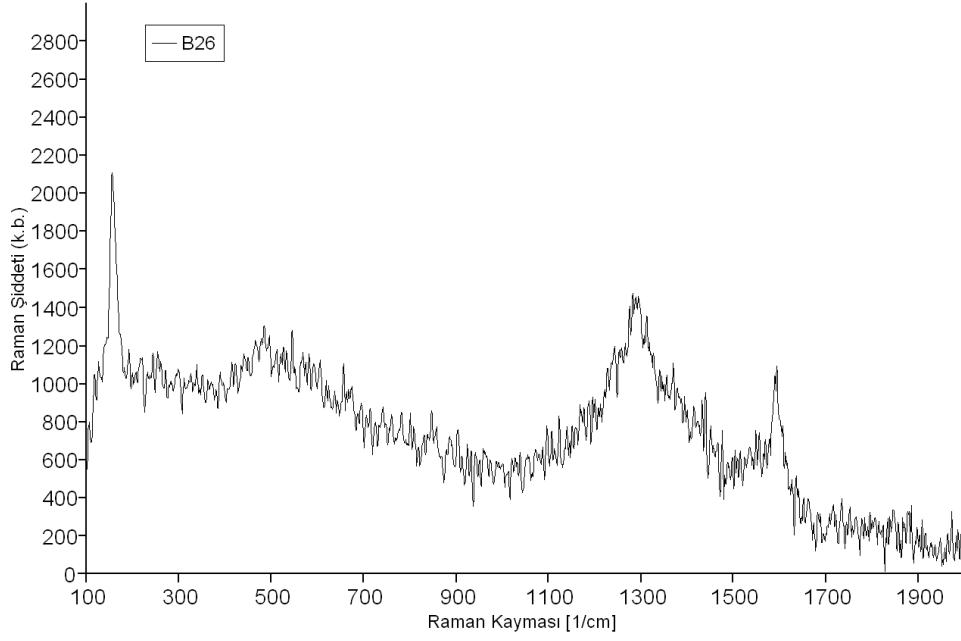
Şekil 14 B dizisi deneylerin Raman spektrumları (Devam)

EK 7 (Devam)



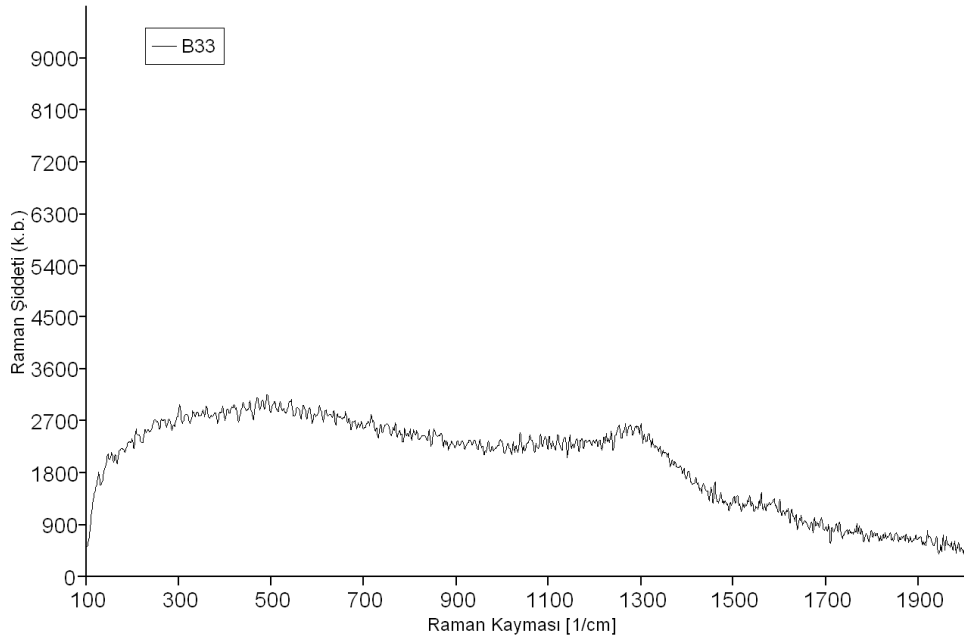
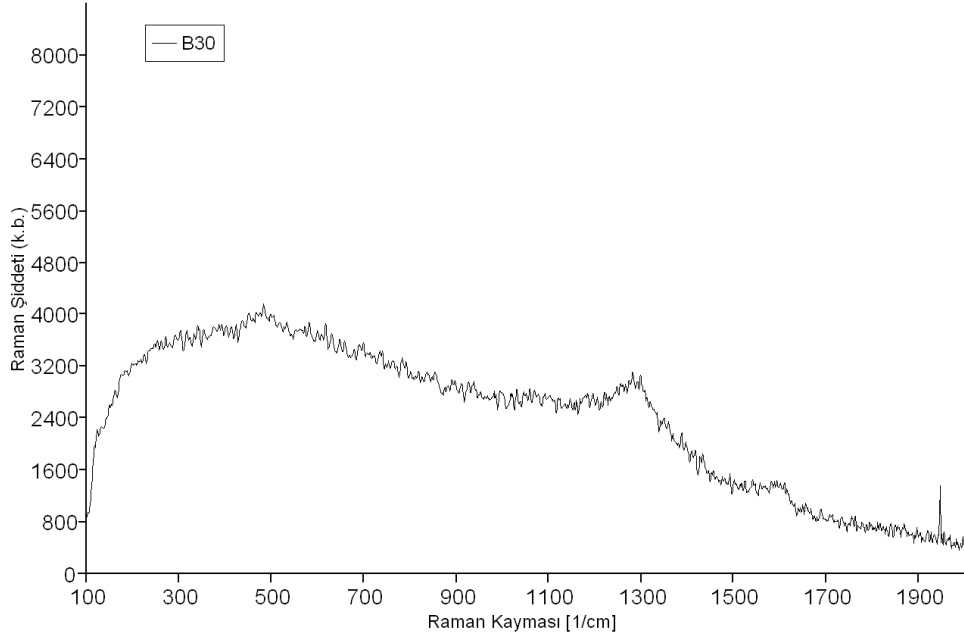
Şekil 14 B dizisi deneylerin Raman spektrumları (Devam)

EK 7 (Devam)



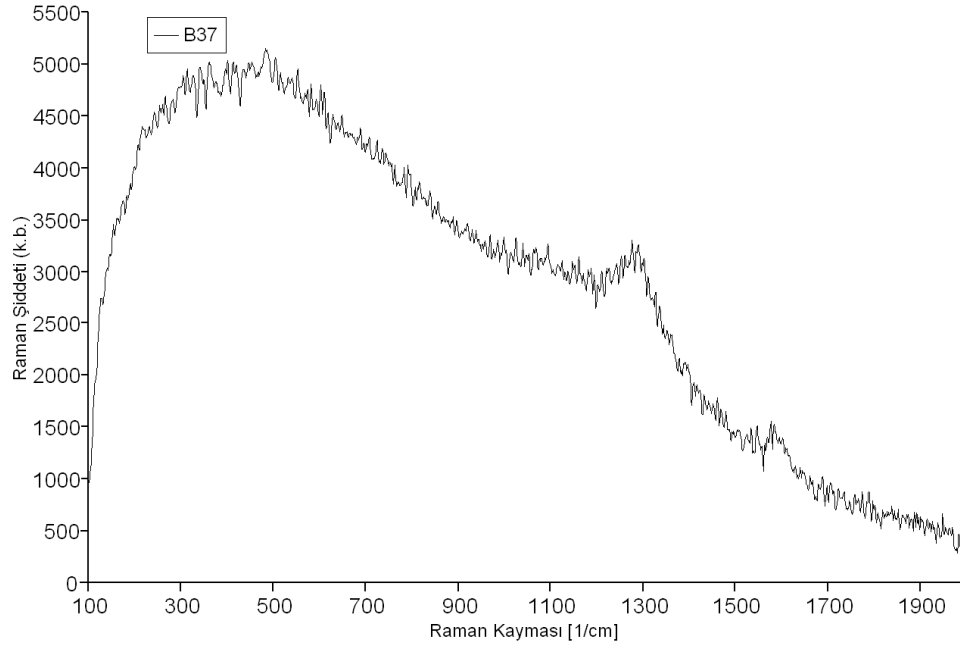
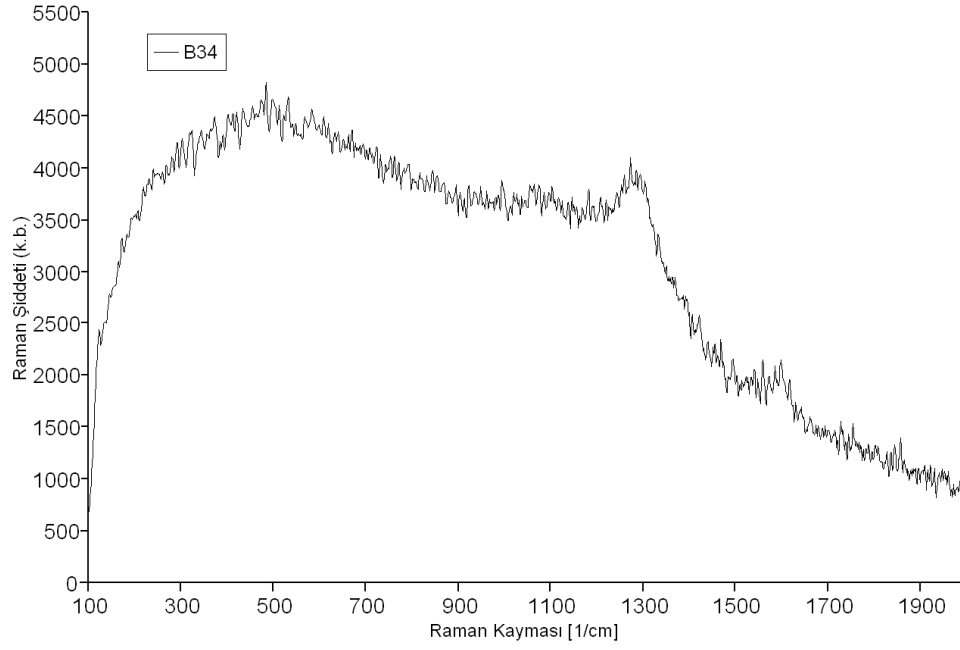
Şekil 14 B dizisi deneylerin Raman spektrumları (Devam)

EK 7 (Devam)



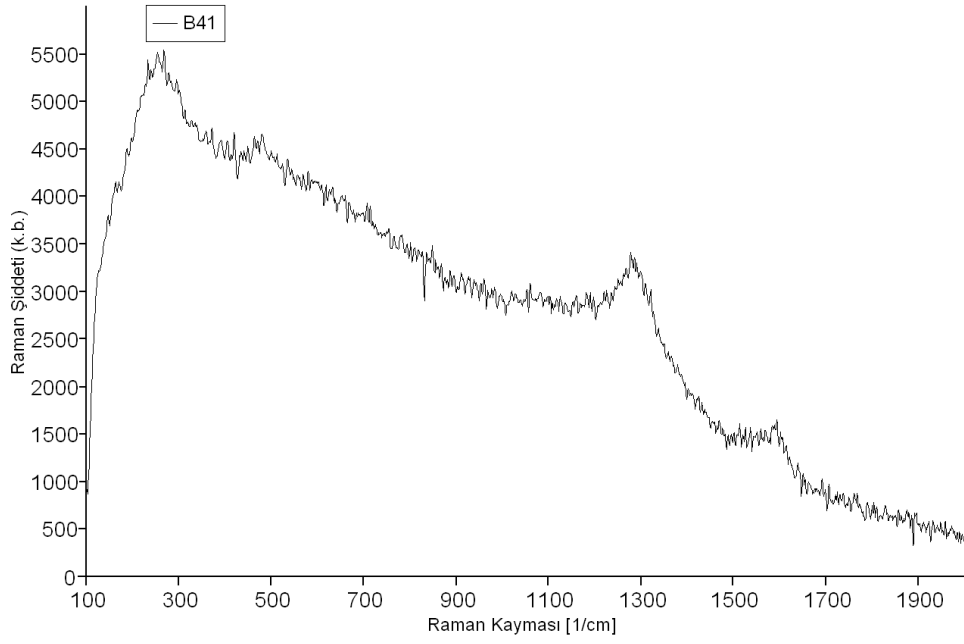
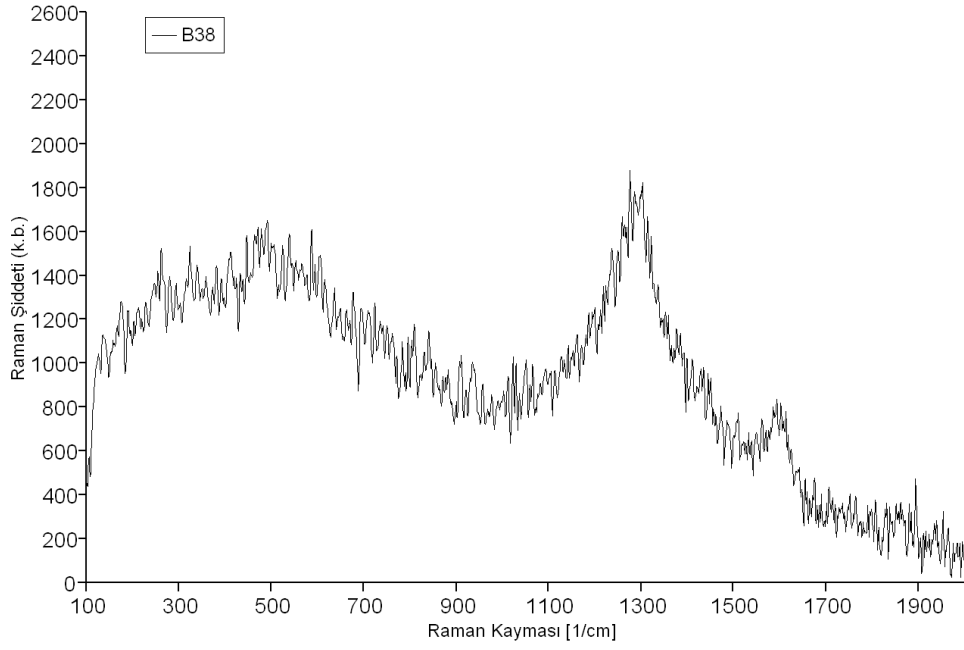
Şekil 14 B dizisi deneylerin Raman spektrumları (Devam)

EK 7 (Devam)



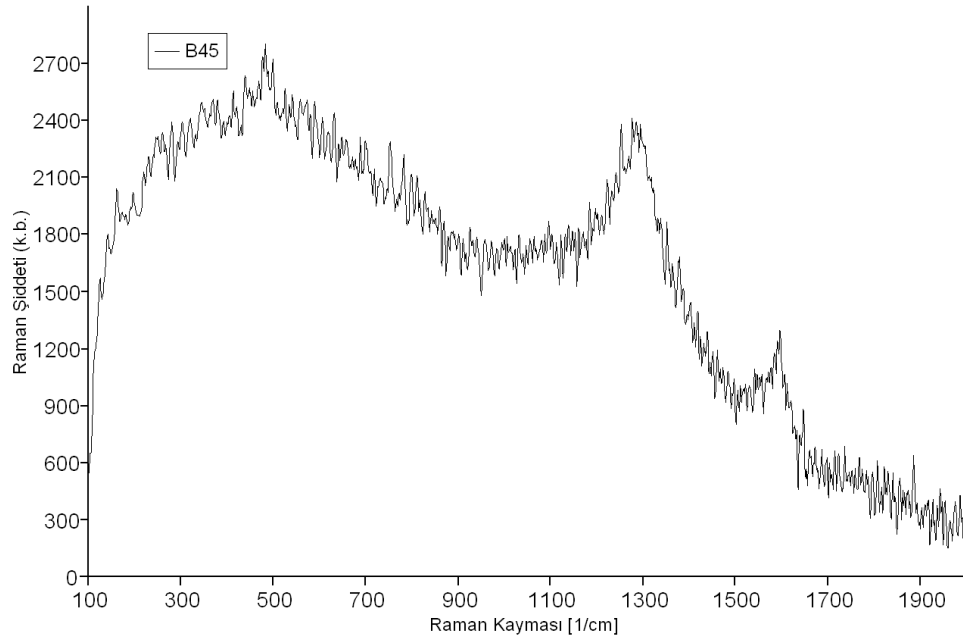
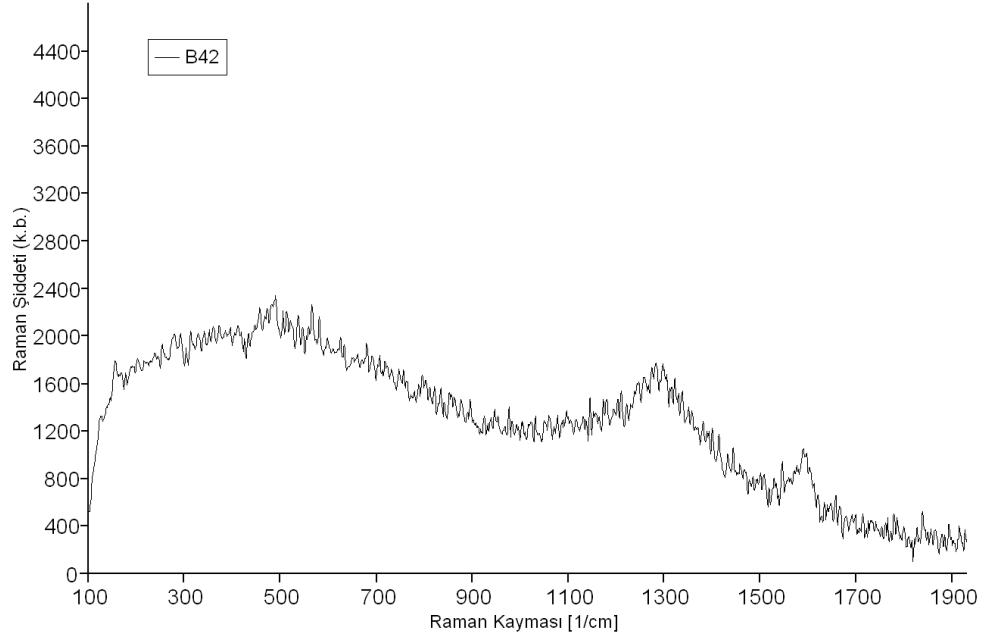
Şekil 14 B dizisi deneylerin Raman spektrumları (Devam)

EK 7 (Devam)



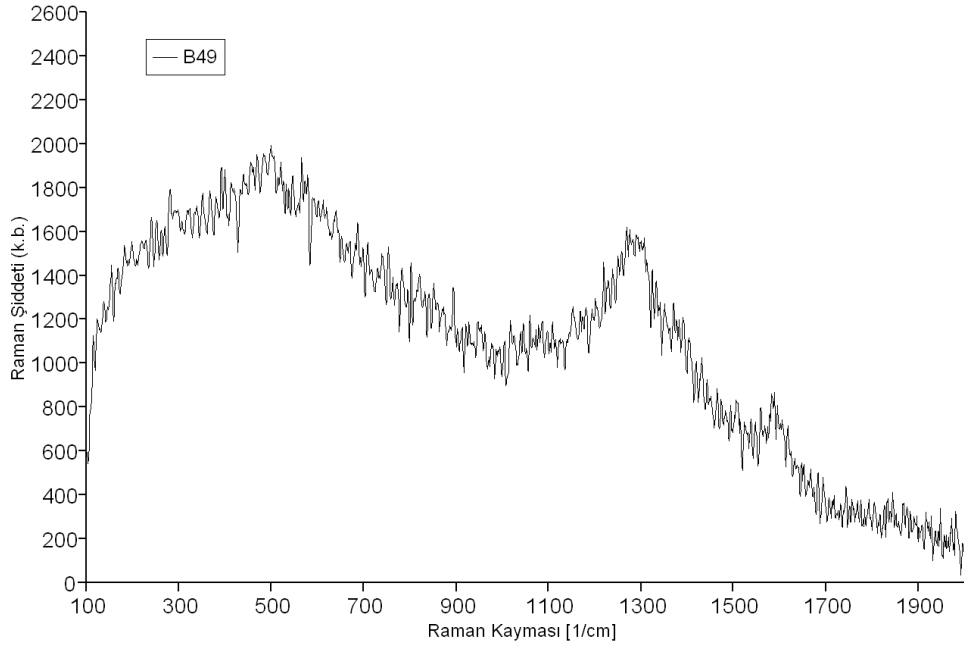
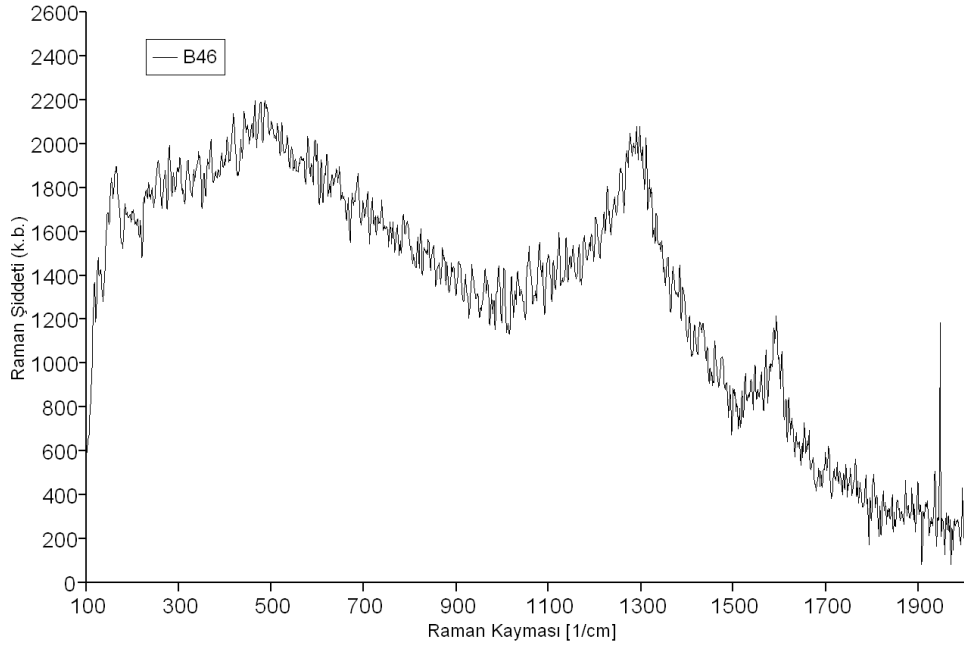
Şekil 14 B dizisi deneylerin Raman spektrumları (Devam)

EK 7 (Devam)



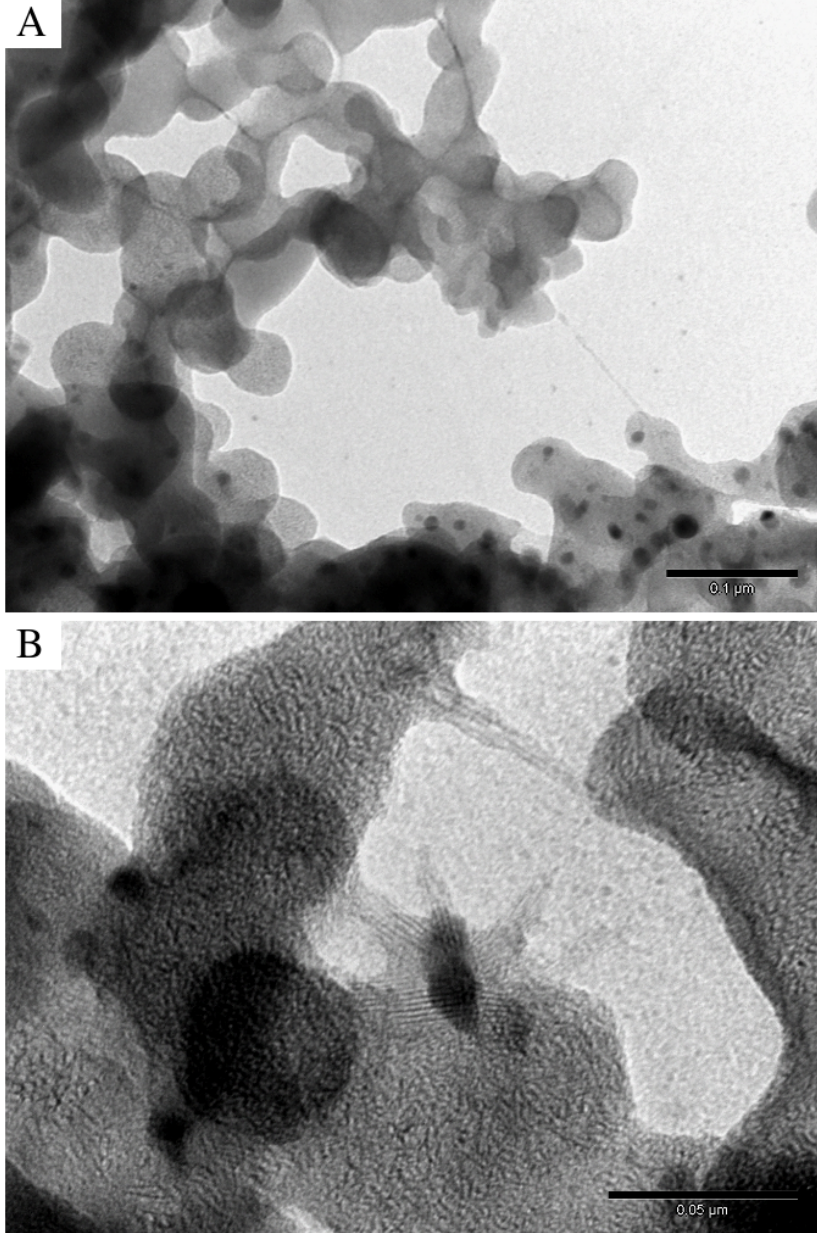
Şekil 14 B dizisi deneylerin Raman spektrumları (Devam)

EK 7 (Devam)



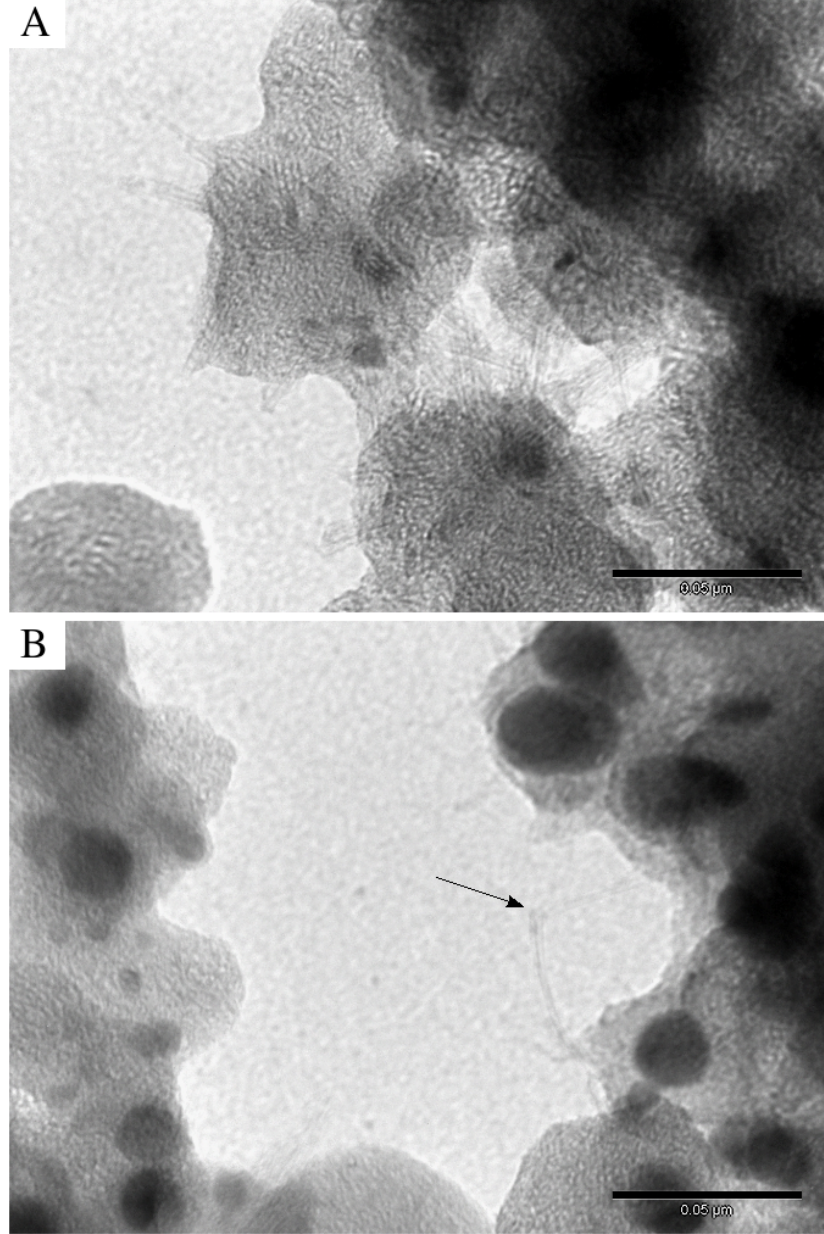
Şekil 14 B dizisi deneylerin Raman spektrumları (Devam)

EK 8 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı yaklaşımı çalışmalarına ait TEM analizleri



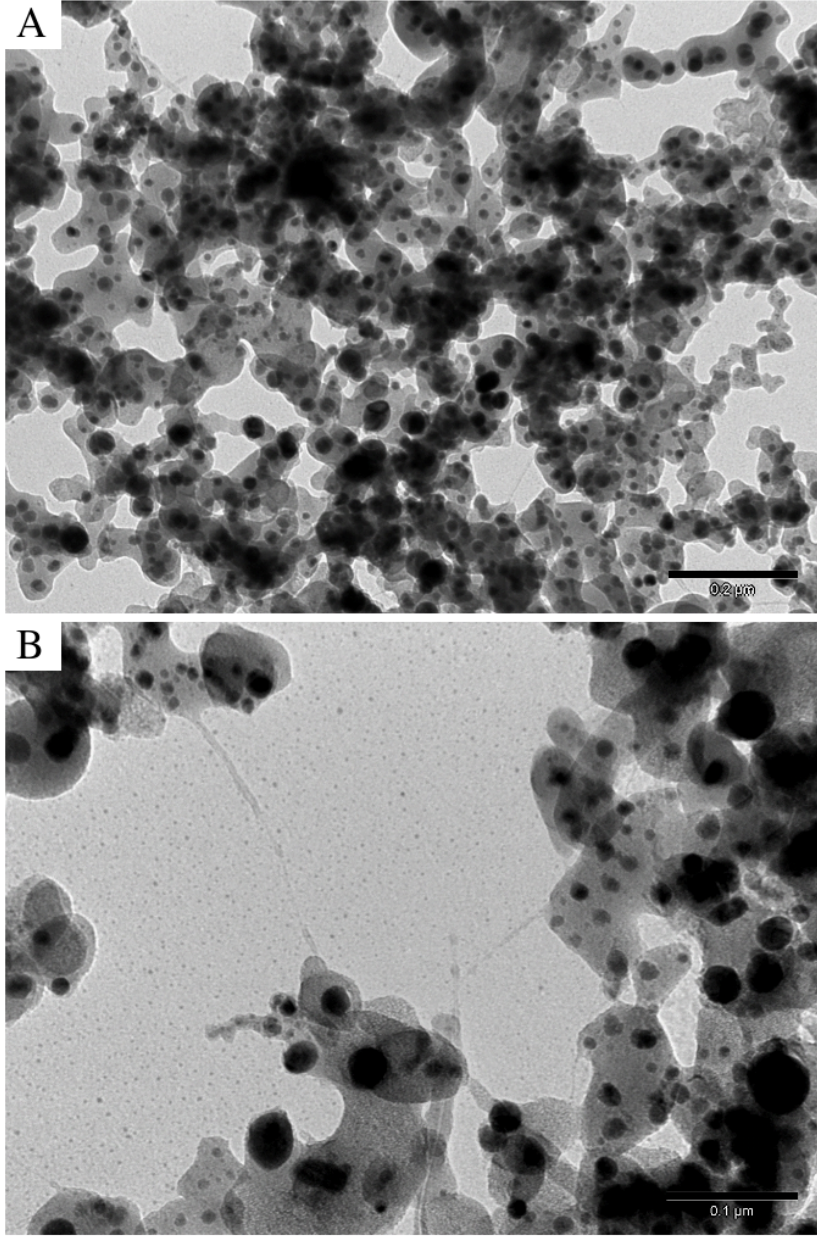
Şekil 15 B23 Tavan numunesi TEM resimleri. (B) ortada "deniz kestanesi" yapısı

EK 8 (Devam)



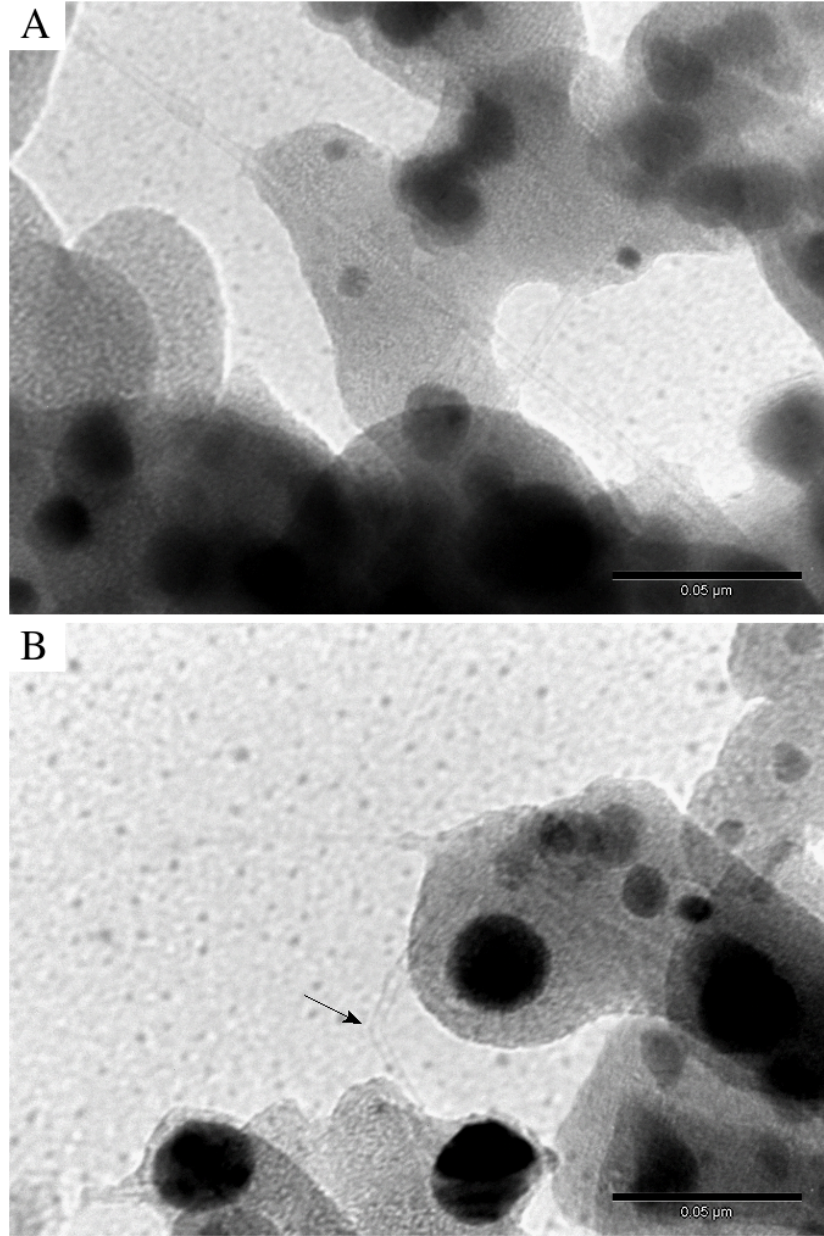
Şekil 16 B23 Tavan numunesi TEM resimleri. (A) "deniz kestanesi" yapıları, (B) eğilmiş bir TDNT

EK 8 (Devam)



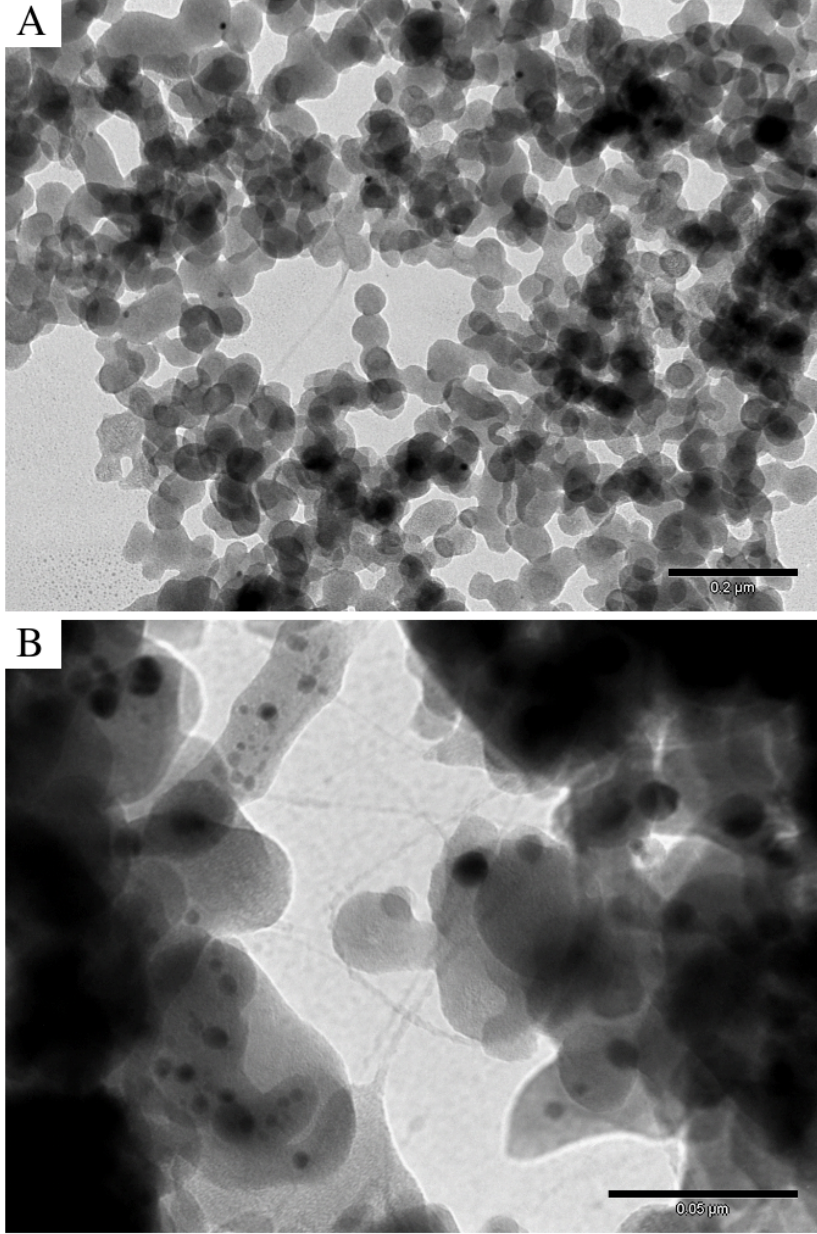
Şekil 17 B26 Tavan numunesi TEM resimleri. (A) metal katalizör tanecikleri

EK 8 (Devam)



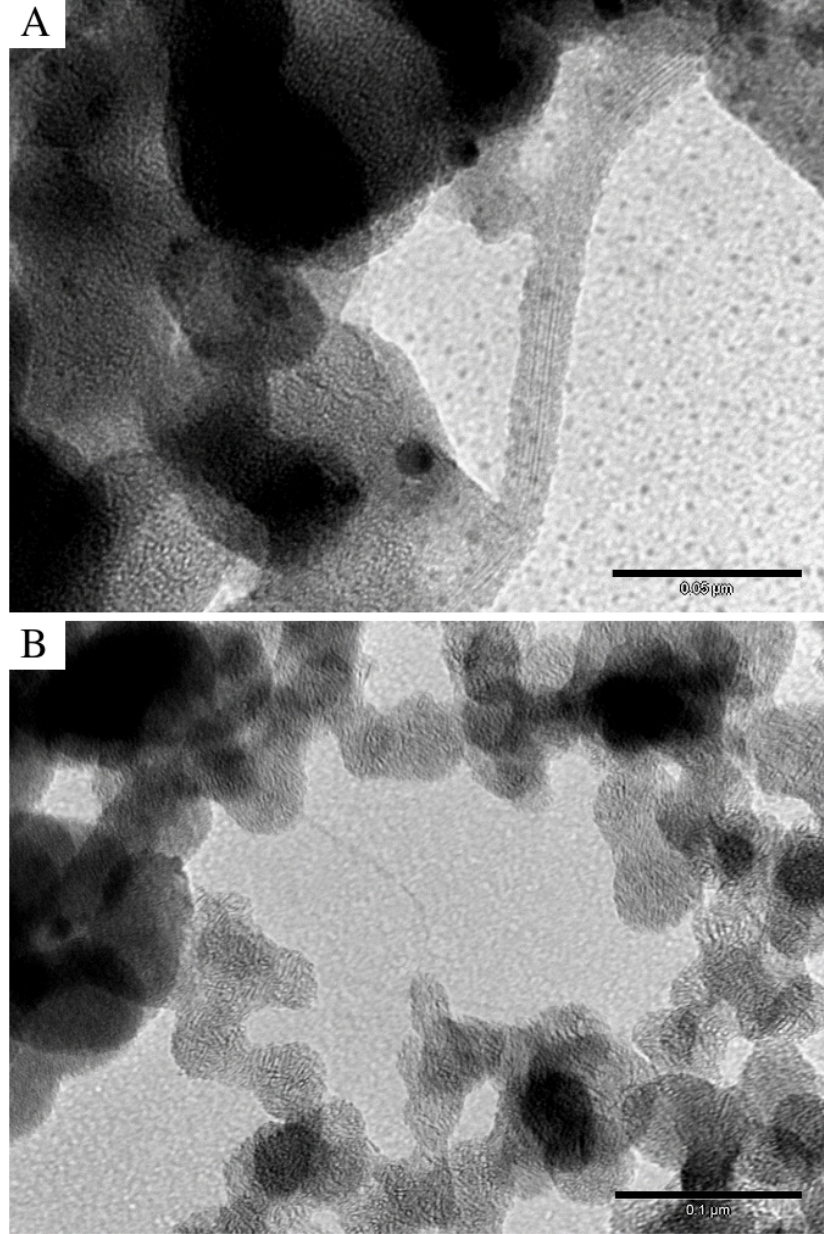
Şekil 18 B26 Tavan numunesi TEM resimleri. (A) üstüste iki ayrı TDNT, (B) eğilmiş bir TDNT

EK 8 (Devam)



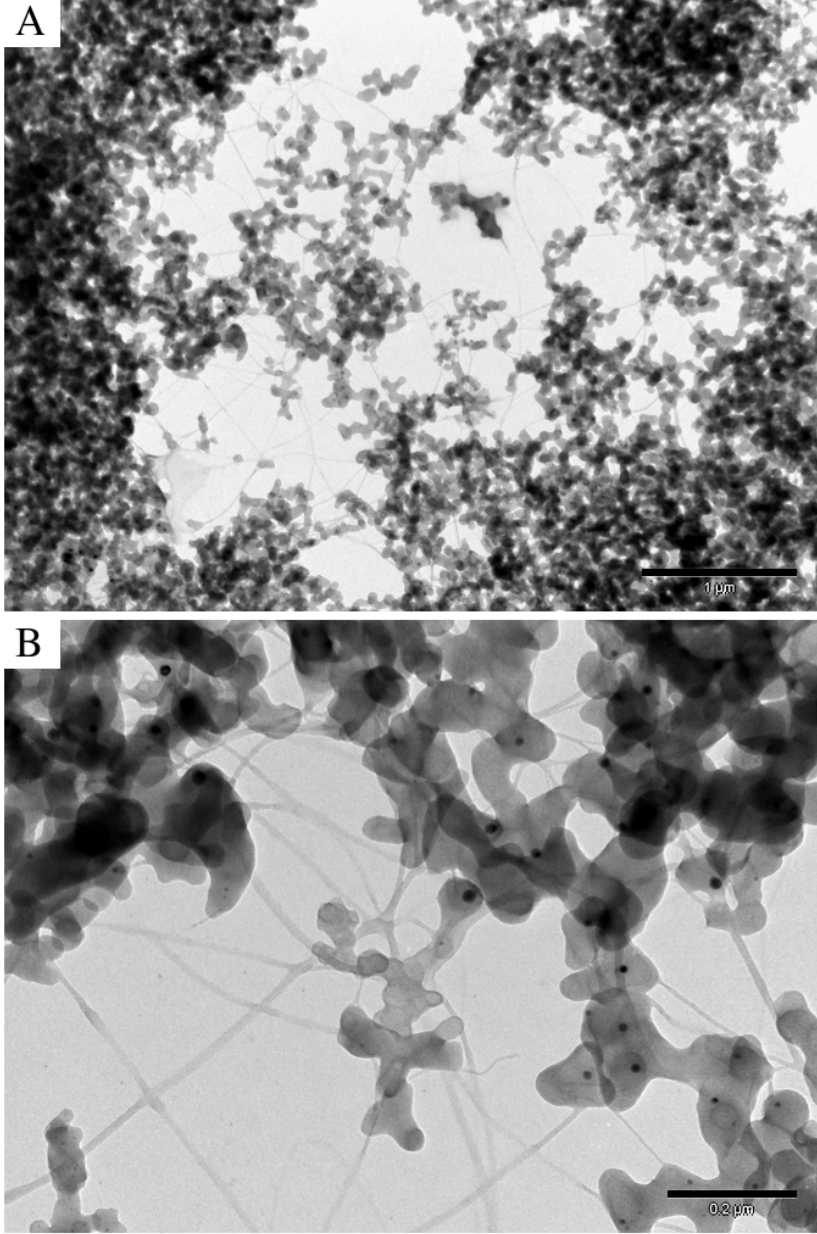
Şekil 19 B42 Tavan numunesi TEM resimleri

EK 8 (Devam)



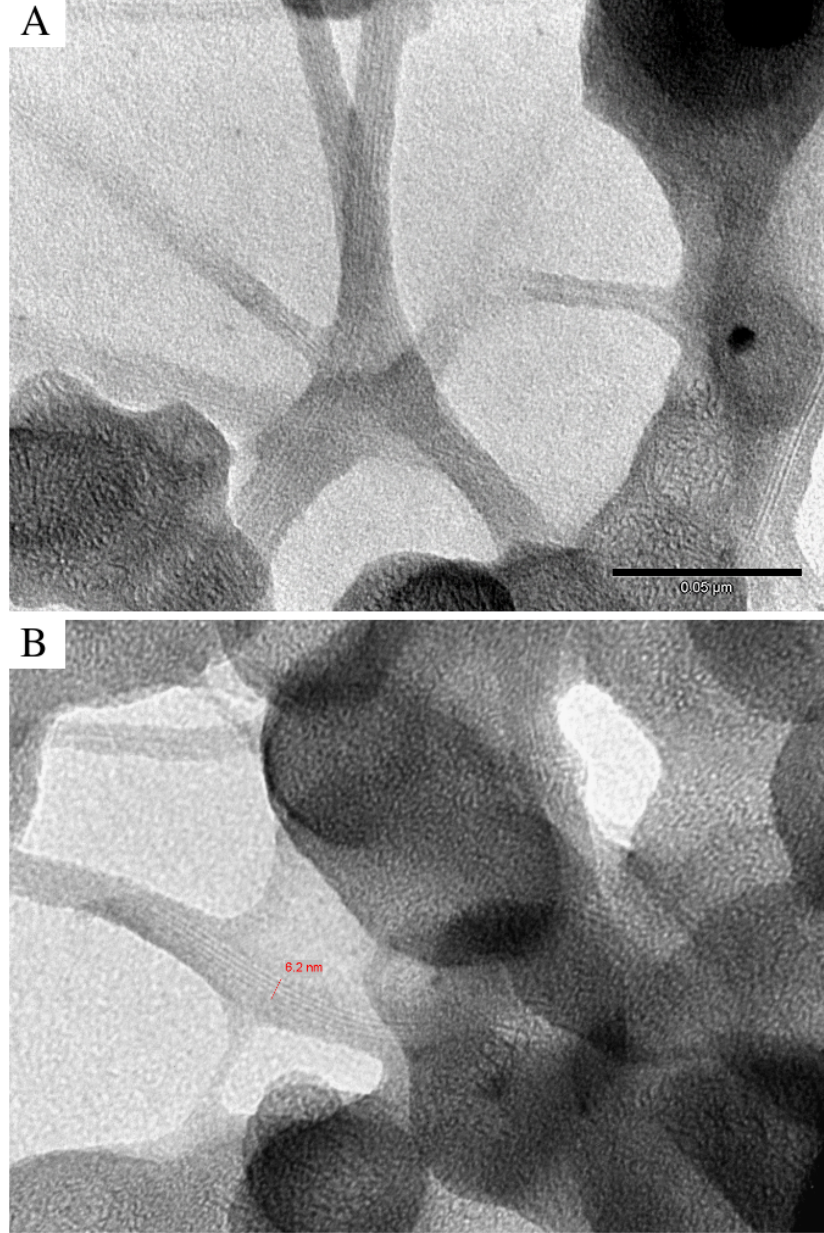
Şekil 20 B42 Tavan numunesi TEM resimleri. (A) bir TDNT demeti, (B) özgün yapılı karbon nanotanecikler

EK 8 (Devam)



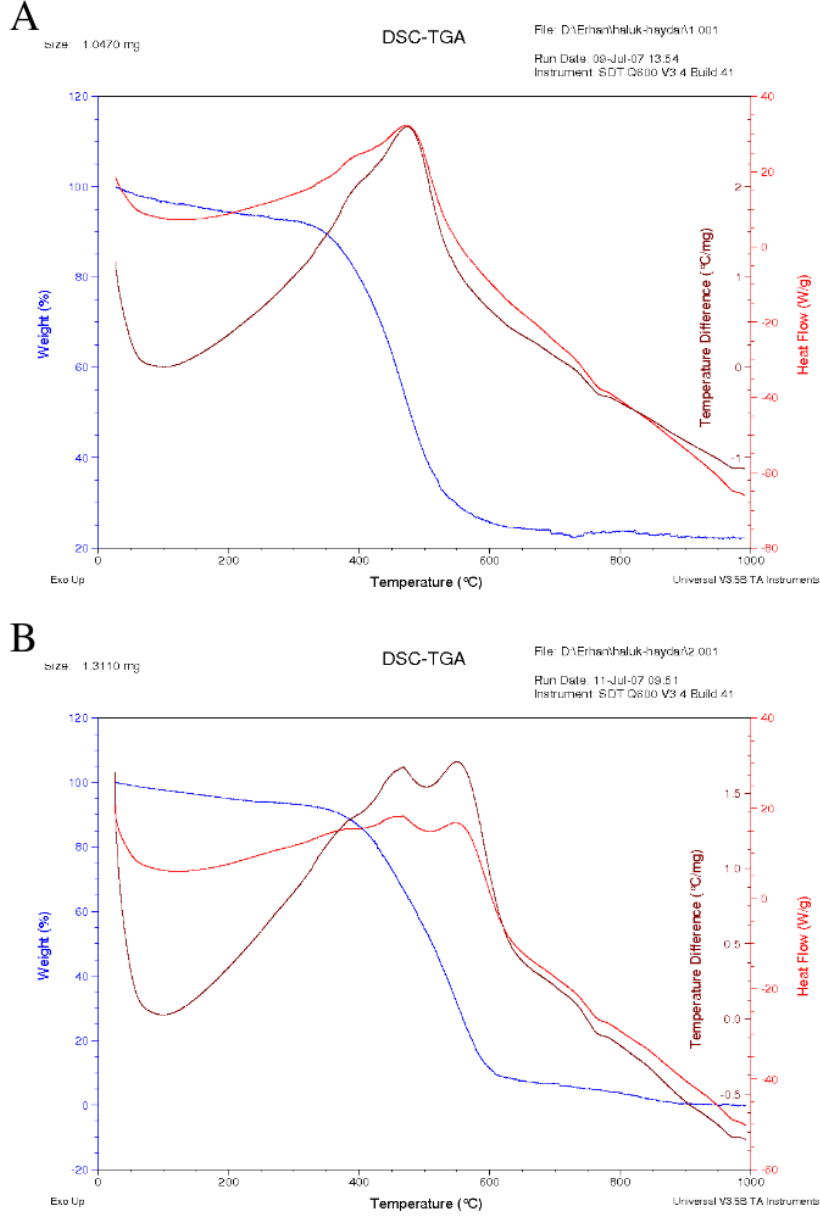
Şekil 21 B46 Tavan numunesi TEM resimleri

EK 8 (Devam)



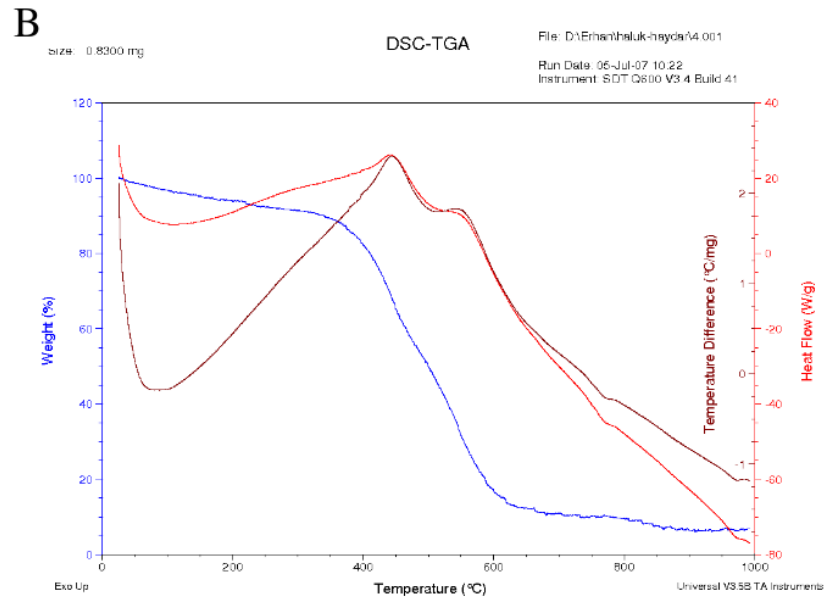
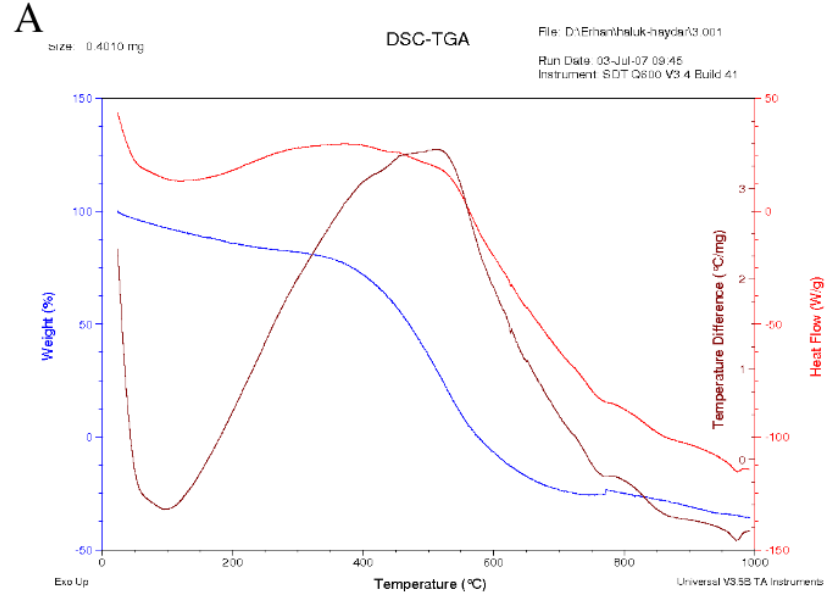
Şekil 22 B46 Tavan numunesi TEM resimleri. (A) TDNT demetleri, (B) 6.2 nm genişliğinde bir TDNT demeti

EK 9 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı yaklaşımı çalışmalarına ait DSC-TGA analizleri



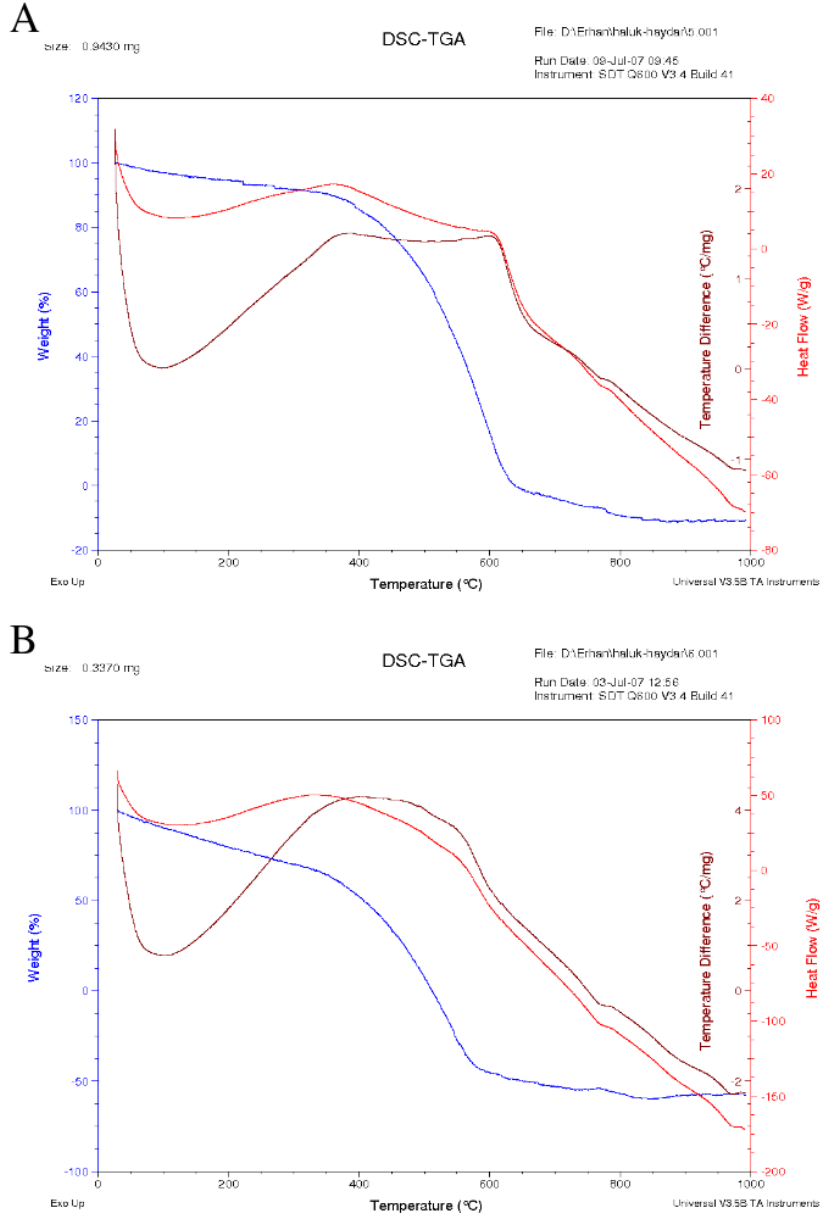
Şekil 23 DSC-TGA sonuçları (A) B20, (B) B23

EK 9 (Devam)



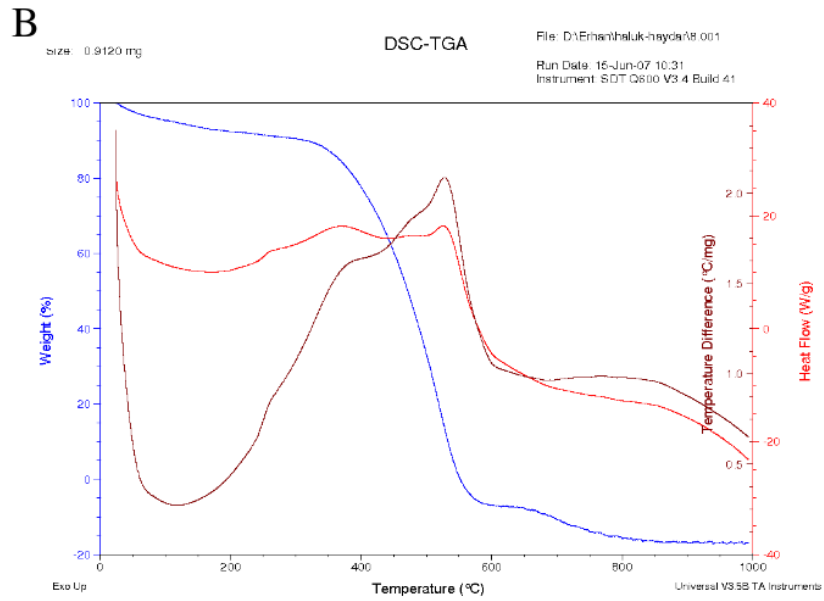
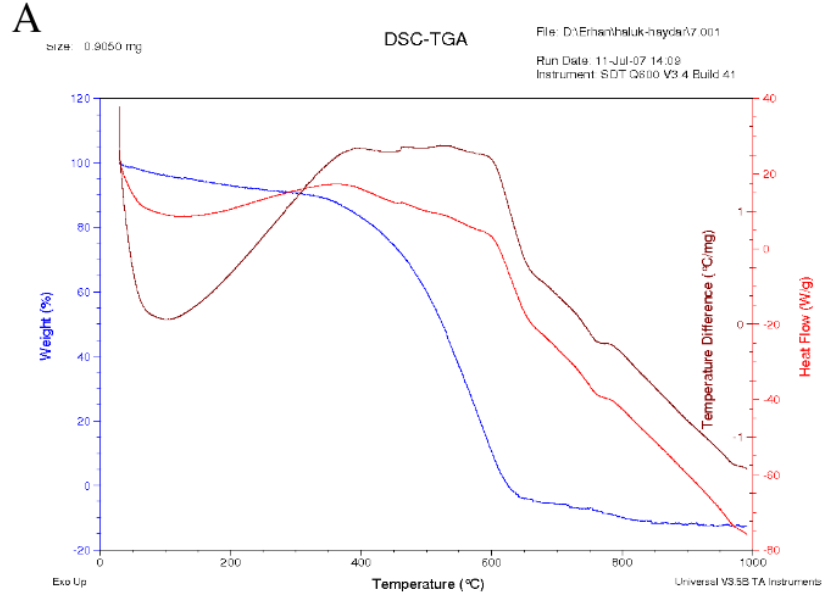
Şekil 24 DSC-TGA sonuçları (A) B25, (B) B26

EK 9 (Devam)



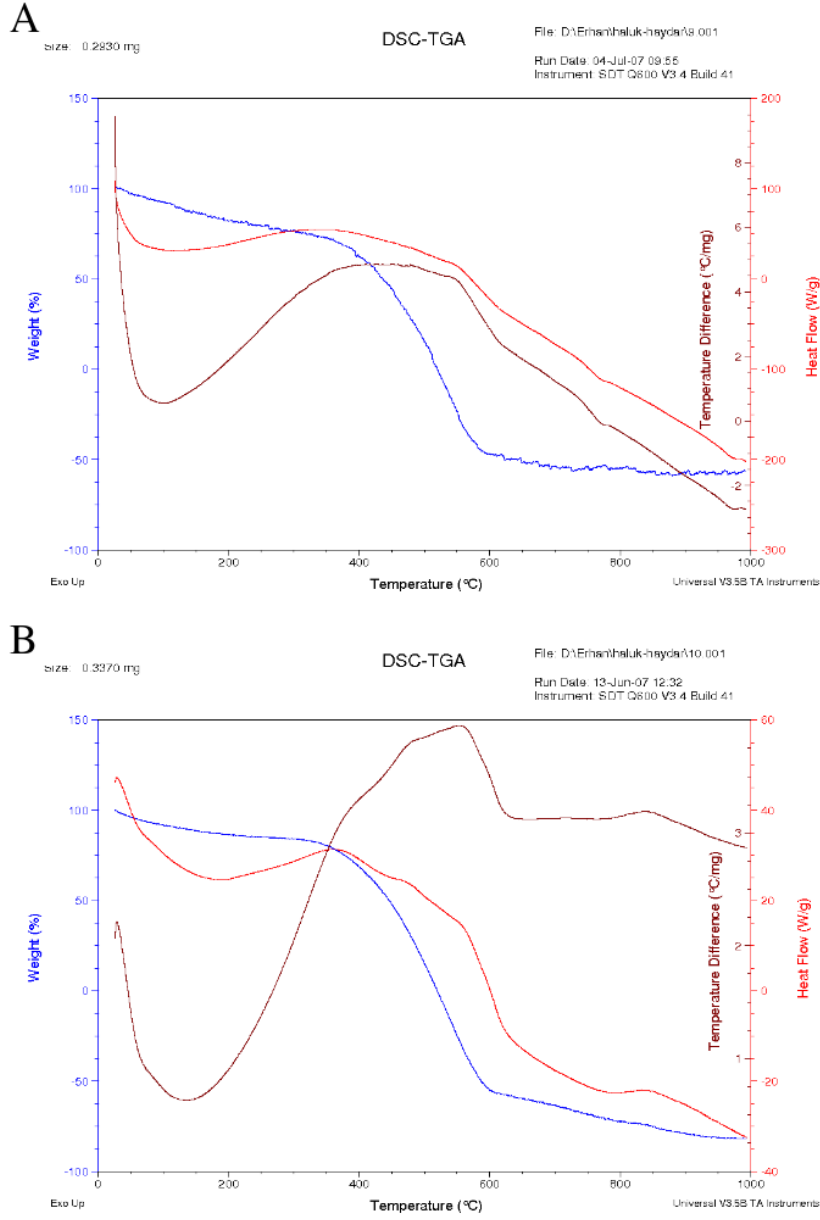
Şekil 25 DSC-TGA sonuçları (A) B30, (B) B32

EK 9 (Devam)



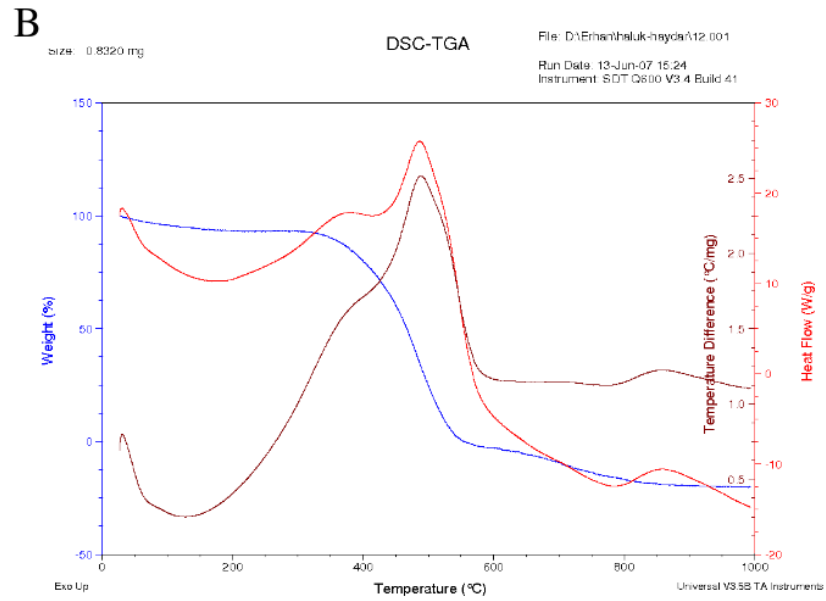
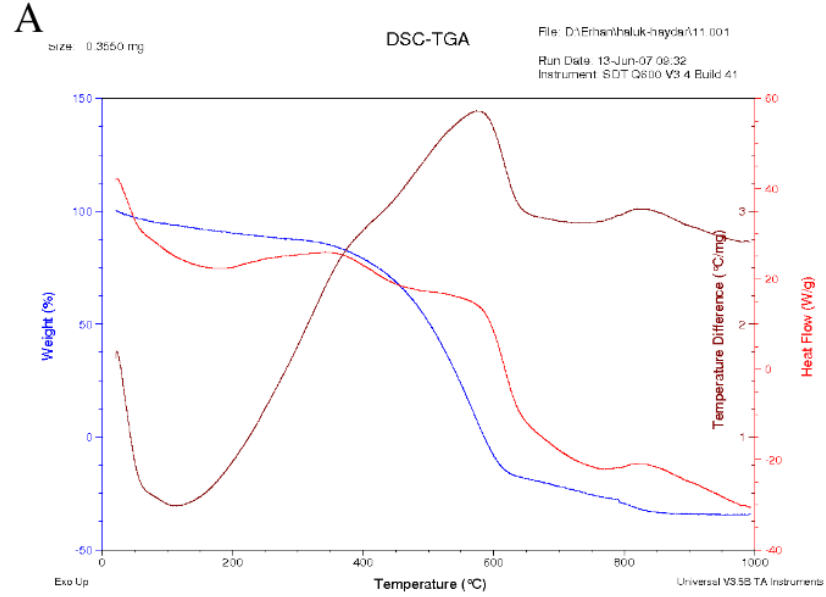
Şekil 26 DSC-TGA sonuçları (A) B34, (B) B35

EK 9 (Devam)



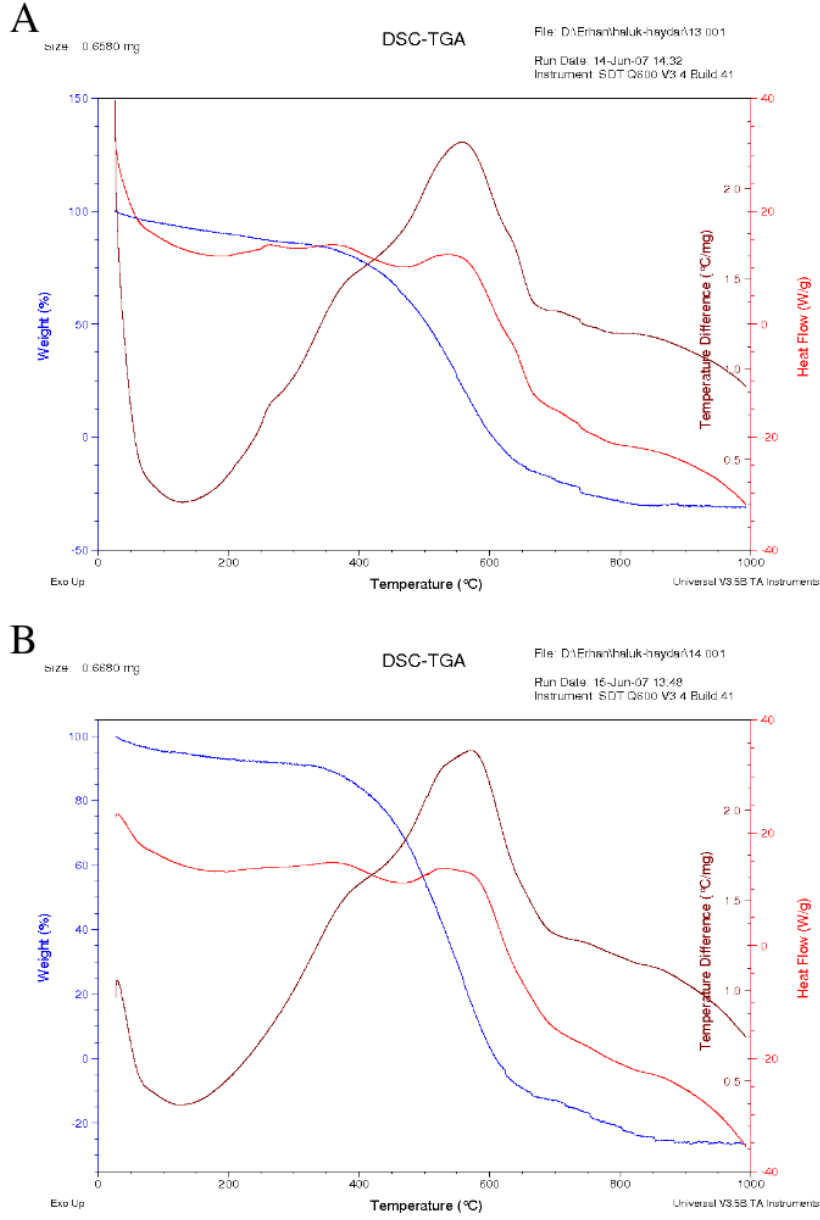
Şekil 27 Isıl analiz sonuçları (A) B36, (B) B39

EK 9 (Devam)



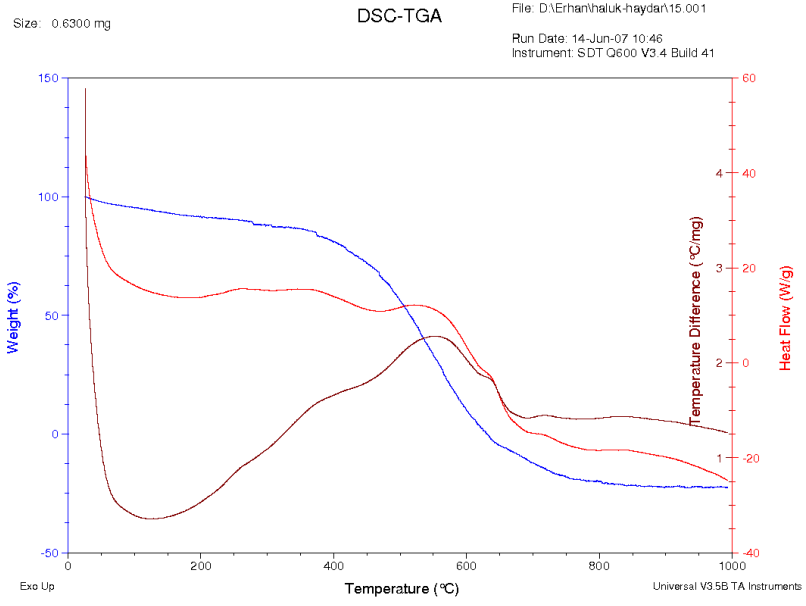
Şekil 28 DSC-TGA sonuçları (A) B41, (B) B43

EK 9 (Devam)



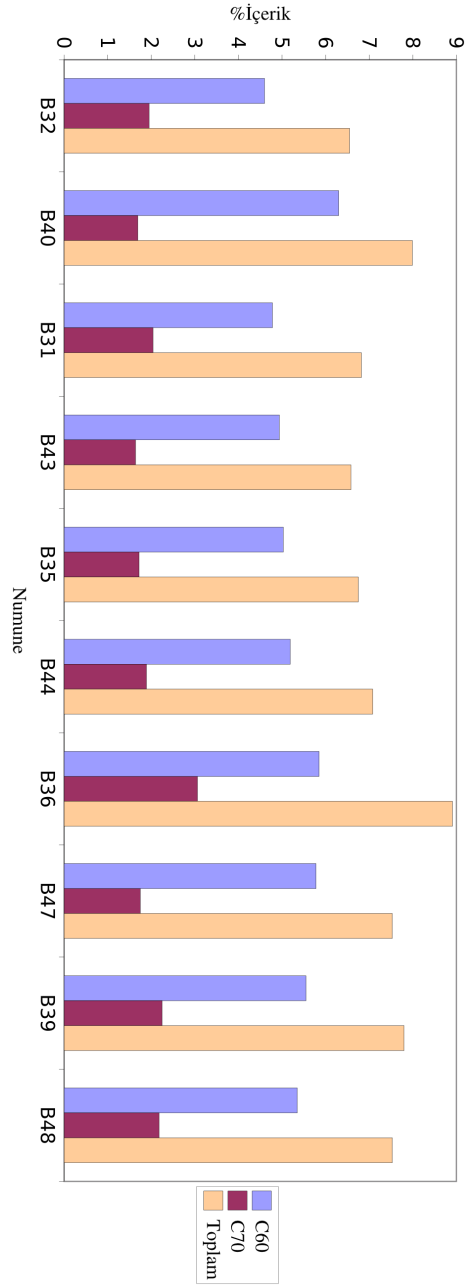
Şekil 29 DSC-TGA sonuçları (A) B45, (B) B46

EK 9 (Devam)



Şekil 30 B49 DSC-TGA sonuçları

EK 10 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı yaklaşımı çalışmalarına ait fulleren içerikleri



Şekil 31 SBAT sisteminde geleneksel ark boşalımı yaklaşımı ile üretilen numunelerde fulleren verimleri

EK 11 "Purge" işlemine ait hesaplar

Başlangıçta SBAT tepkime haznesi ~ 700 Torr hava ile doludur. Bunun %21'i O_2 ise normalde ortamda,

$$700 \times \frac{21}{100} = 147 \text{ Torr}$$

basıncında oksijen bulunmaktadır. 10^{-3} Torr'a inilmesi ile haznede

$$\frac{10^{-3} \times 147}{700} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$$

O_2 kalır. Tepkime haznesi 700 Torr basınçta He ile doldurulup tekrar 10^{-3} Torr'a vakumlanınca

$$\frac{10^{-3} \times 2.1 \times 10^{-4}}{700} = 3 \times 10^{-10} \text{ Torr}$$

O_2 kalmış olacaktır. Bu durumdaki sistem yine 700 Torr He ile doldurulup bu kez tepkime basıncına, mesela 500 Torr indirilsin. Böylece,

$$\frac{500 \times 3 \times 10^{-10}}{700} = 2.14 \times 10^{-10} \text{ Torr}$$

oksijen derişimine inilir.

Yapılan hesaplar ışığında, SBAT sisteminin, 700 Torr He ile doldurulup 10^{-3} Torr'a boşaltılmasının ardından yine 700 Torr'a doldurulması ve bu kez 500 Torr He basıncına inilmesi sonucu, ortamda sadece

$$\frac{2.14 \times 10^{-10}}{500} = 4.28 \times 10^{-13}$$

oranında O_2 bulunduğu söylenebilir.

EK 12 Ticari KNT üretimi/satışı yapan kuruluşlar

Çizelge 3 Ticari KNT üretimi/satışı yapan kuruluşlar

Kuruluş	Web Sayfası
Carbon Designs, Inc. (ABD)	http://www.carbondesignsinc.com/
Raymor Industries Inc. (Kanada)	http://www.raymor.com/
Stanford Materials Corp. (ABD)	http://www.stanfordmaterials.com/
NanoLab (ABD)	http://www.nano-lab.com/home.html
Thomas Swan & Co. Ltd. (İngiltere)	http://www.thomas-swan.co.uk/
Cheap Tubes Inc. (ABD)	http://www.cheaptubesinc.com/
Carbon Nanotechnologies Inc. (ABD)	http://www.cnanotech.com
BuckyUSA (ABD)	http://home.flash.net/~buckyusa/index.htm
CarboLex Inc. (ABD)	http://www.carbolex.com/
Hyperion Catalysis Int. (ABD)	http://www.fibrils.com/
Carbon Solutions, Inc. (ABD)	http://www.carbonsolution.com/
M.E.R. Corp. (ABD)	http://www.mercorp.com/mercorp/
Nanoledge (Fransa)	http://www.nanoledge.com/
Nanocs (ABD)	http://www.nanocs.com/
Nanocyl S.A. (Belçika)	http://www.nanocyl.com/
Rosseter Holdings Ltd. (Güney Kıbrıs)	http://www.e-nanoscience.com/index.html
SES Research (USA)	http://www.sesres.com/index.asp
Sun Nanotech Co Ltd. (Çin)	http://www.sunnano.com/
The Australian National University (Avustralya)	http://www.rsphysse.anu.edu.au/nanotube/
Apex Nanomaterials (ABD)	http://www.apexnanomaterials.com/
Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd. (Çin)	http://www.timesnano.com/
n-Tec (Norveç)	http://www.n-tec.no/

Çizelge 3 Ticari KNT üretimi/satışı yapan kuruluşlar (Devam)

Kuruluş	Web Sayfası
Nano-C (ABD)	http://www.nano-c.com/
Xintek, Inc. (ABD)	http://www.xintek.com
21st Century NanoTechnologies, Inc (Çin)	http://www.21cnano.com/index.htm
Ahwahnee Technology (ABD)	http://www.ahwahneetech.com
Catalytic Materials LLC (ABD)	http://www.catalyticmaterials.com/
MicrotechNano (ABD)	http://www.microtechnano.com/
NanoCraft, Inc. (ABD)	http://www.nanocraftinc.com/
NanoTechLabs, Inc. (ABD)	http://www.nanotechlabs.com/
Nanothinx S.A. (Yunanistan)	http://www.nanotubesx.com/
MTR Ltd. (ABD)	http://www.mtr-ltd.com/
Iljin Nanotech Co., Ltd. (Kore)	http://www.iljinnanotech.co.kr/
Bayer MaterialScience AG (Almanya)	http://www.baytubes.de/
Helix Material Solutions (ABD)	http://www.helixmaterial.com/
NanoCarbLab (Rusya)	http://www.nanocarblab.com/
HeJi, Inc. (Hong Kong)	http://www.nanotubeseu.com/
carbon NT&F 21.. (Avusturya)	http://www.carbon-nanofiber.com/
Shenzhen Nanotechnologies Co. Ltd. (Çin)	http://www.nanotubes.com.cn/
NanoNB Corp. (Kanada)	http://www.nanonb.com/
Idaho Space Materials, Inc. (ABD)	http://www.idahospace.com/
Arry International Group Ltd. (Almanya)	http://www.arry-nano.com/
Fullerene International Corp. (ABD)	http://www.fullereneinternational.com

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 28 Ağustos 1983 yılında, Antalya'nın Manavgat ilçesinde doğmuş, 2000 yılında Uludağ Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü'ne girmiştir. 2004 yılında bu bölümde yüksek lisans çalışmalarına başlamış, fakat Rektörlük kararı ile yüksek lisans öğrenci alımlarının durdurulması sonucu çalışmaları yarıda kesilmiştir. 2005 güz döneminde Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisansına başlayan yazar, bir dönemlik Bilimsel Hazırlık dahil olmak üzere buradaki üçüncü yılını doldurmak üzeredir.