



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE
NANOYAPILI KARBON BÜYÜTÜLMESİ**

Met. ve Malz.Yük.Müh. Melek CUMBUL ALTAY
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman
Prof.Dr. Şerafettin EROĞLU

Mart, 2011

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE
NANOYAPILI KARBON BÜYÜTÜLMESİ**

Met. ve Malz.Yük.Müh. Melek CUMBUL ALTAY
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman
Prof.Dr. Şerafettin EROĞLU

Mart, 2011

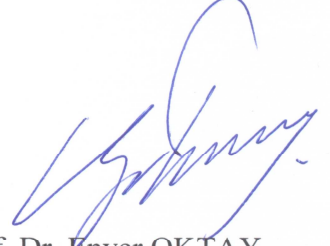
İSTANBUL

Bu çalışma 03/03/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

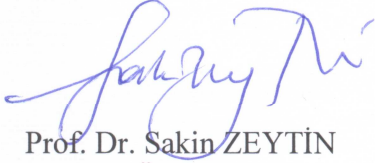
Tez Jürisi



Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Enver OKTAY
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Sakin ZEYTİN
Sakarya Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterlięinin 1459 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca hoşgörüsünü ve desteğini hiç esirgemeyen; iyi ve kötü günümde her zaman yanımda olan, iyi bir bilim insanı olma yolunda önemli katkılarından dolayı çok değerli ve saygıdeğer hocam Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU' na sonsuz teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği ve Koordinasyon Birimine bu çalışmaya sağlamış oldukları maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışmaların yapılabilmesi için gerekli her türlü yardımı, desteği ve çalışma ortamını sağlayan başta çok değerli hocam İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU ve Prof. Dr. Enver OKTAY olmak üzere tüm değerli hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Doktora çalışmasında yardımlarından dolayı aynı deney düzeneğini paylaştığım, çalışma ekip arkadaşım Araş. Gör. Şenol ÇETİNKAYA' ya, doktora çalışmalarının yapılacağı deney düzeneğinin kurulması için bağlantı parçalarının imalatına yardımcı olan Makrotek Mühendislik San. ve Tic. Ltd. Şti. firmasına, SEM-EDS analiz çalışmalarında sağlanan olanaklar için İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve gerçekleştirilmesine yardımcı olan Yard.Doç.Dr. Cem KAHRUMAN' a, Araş. Gör. Dr. Ahmet Orkun KALPAKLI' ya ve Araş. Gör. MERT ZORAĞA' ya, hem HR-TEM analizleri, hem de FEG-SEM/EDS analizlerinin gerçekleştirilmesinde emeklerinden ve hoşgörüsünden dolayı başta Dr. Özgür DUYGULU' ya, yardımlarından dolayı Orhan İPEK' e, Cem BERK' e, Yusuf ÖZTÜRK' e ve TUBİTAK MAM kurumuna, XRD analizlerinin yapılmasında yardımlarından dolayı İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarına ve çalışanları Araş. Gör. Dr. Funda ÖZKÖK ve Kimyager Julide BAŞALAN' a, FTIR analizlerinin gerçekleştirilmesinde yardımcı olan ODTÜ Merkez Laboratuvarına ve çalışanları Sayın Binnur ÖZKAN ve Elif ÜNSAL' a, Yard. Doç. Dr. Aliye ARABACI, Yard. Doç. Dr. Sebahattin KIRTAY' a, doktora yazma sürecini benimle paylaşan Araş. Gör. Dr. Eray ERZİ' ye, Araş. Gör. Nuray BEKÖZ' e, Araş.Gör. Mert ZORAĞA' ya ve desteklerinden dolayı Doç. Dr. Nuket SİVRİ' ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

Her zaman varlığını hissettiğim rahmetli babacığım, hayatım boyunca attığım her adımı destekleyen çok değerli aileme, her zaman yanımda olan sevgili eşim H. Fatih ALTAY' a ve ALTAY ailesine, tüm dostlarıma, birkaç ay önce vefat eden canım anneanneme bana kattıkları için çok teşekkür ederim.

Mart, 2011

Melek CUMBUL ALTAY
Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. KARBON NANO TÜP VE FİBER ÜRETİM YÖNTEMLERİ	5
2.1.1. Ark Deşarj Yöntemi	5
2.1.2. Lazer Kazıma Yöntemi	6
2.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) Yöntemi	6
2.2. NANOYAPILI KARBON MORFOLOJİLERİ	7
2.3. Fe VE Ni ESASLI KATALİZÖR KULLANILARAK YAPILAN ÇALIŞMALAR	10
3. MALZEME VE YÖNTEM	14
3.1. HAMMADDELER	14
3.2. TERMODİNAMİK ANALİZ YÖNTEMİ	15
3.3. DENEY DÜZENİĞİ	16
3.4. DENEYSEL YÖNTEM	19
3.5. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ANALİZİ	22
3.6. YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜGEÇİRİM ELEKTRON MİKROSKOBU	

(HR-TEM) ANALİZİ	23
3.7. ENERJİ DAĞILIM SPEKTROMETRESİ (EDS)	23
3.8. X-IŞINLARI DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZİ	23
3.9. FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZIL ÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ (FTIR) ..	24
3.10. DSC/DTA-TG ANALİZİ	24
4. BULGULAR	25
4.1. Fe-Ni (ağ. % 70)-CH ₄ SİSTEMİNDE NANOYAPILI KARBON SENTEZİ	25
4.1.1. Termodinamik Analiz	25
4.1.2. Ön Isıtılmamış Metan Gazı Kullanılarak Nanoyapılı Karbon Sentezi	25
4.1.3. Ön Isıtılmış Metan Gazı Kullanılarak Nanoyapılı Karbon Sentezi	35
4.2. Fe ₂ O ₃ -CH ₄ SİSTEMİNDE NANOYAPILI KARBON SENTEZİ	44
4.2.1. Toz Karakterizasyonu	44
4.2.2. Termodinamik Analiz	45
4.2.3. Ön Isıtılmamış Metan Gazı Kullanılarak Nanoyapılı Karbon Sentezi	46
4.2.4. Ön Isıtılmış Metan Gazı Kullanılarak Nanoyapılı Karbon Sentezi	48
4.3. Fe ₃ O ₄ -CH ₄ SİSTEMİNDE NANOYAPILI KARBON SENTEZİ	52
4.3.1. Termodinamik Analiz	52
4.3.2. Ön Isıtılmamış Metan Gazı Kullanılarak Nanoyapılı Karbon Sentezi	53
4.3.3. Ön Isıtılmış Metan Gazı Kullanılarak Nanaoyapılı Karbon Sentezi ..	55
4.4. NİKEL OKSİT TOZUYLA YAPILAN ÇALIŞMALAR	60
4.4.1. Oksit Tozun Karakterizasyonu	60
4.4.2. Termodinamik Analiz	64
4.4.3. Değişik Atmosferler Altında İzotermal Olmayan Şartlarda Oksit Tozunun Davranışı	66
4.4.3.1. Sıcaklığın ve Atmosferin Ağırlık Oranlarına Etkisi	66
4.4.3.2. X-Işınları Difraksiyonu ile Faz Analizi	67
4.4.4. CH ₄ ve H ₂ Atmosferlerinde Oksit Tozunun İzotermal İndirgenmesi ..	69
4.4.4.1. Sıcaklık ve Sürenin Toz Ağırlık Oranlarına Etkisi	69
4.4.4.2. X-Işınları Difraksiyonu ile Faz Analizi	71

4.4.4.3. Morfolojik İncelemeleri	74
4.4.5. Nanoyapılı Karbon Sentezi	74
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	79
5.1. KBB YÖNTEMİYLE CH₄ GAZINDAN KARBON SENTEZİ:	
Fe-Ni (ağ. %70)-CH ₄ SİSTEMİ	79
5.1.1. Termodinamik Analiz	79
5.1.2. KBB Parametrelerinin Karbon Büyümesine Etkileri	80
5.2. KBB YÖNTEMİYLE CH₄ GAZINDAN KARBON SENTEZİ:	
Fe ₂ O ₃ -CH ₄ ve Fe ₃ O ₄ -CH ₄ SİSTEMLERİ	82
5.2.1. Termodinamik Analiz	82
5.2.2. KBB Parametrelerinin Fe ₂ O ₃ Tozuyla Sentezlenen Karbonun Büyümesine Etkileri	87
5.2.3. KBB Parametrelerinin Fe ₃ O ₄ Tozuyla Sentezlenen Karbonun Büyümesine Etkileri	89
5.3. KBB YÖNTEMİYLE CH₄ GAZINDAN KARBON SENTEZİ:	
NiO-CH ₄ SİSTEMİ	91
5.3.1. Oksit Tozun Tanımlanması	91
5.3.2. Termodinamik Analiz	92
5.3.3. CH ₄ Atmosferi Altında Oksit Tozunun İndirgenme Davranışı	95
5.3.4. Sıcaklığın Karbon Büyümesine Etkisi.....	97
5.4. KATALİTİK KBB YÖNTEMİYLE NANOYAPILI KARBONUN OLUŞUM MEKANİZMALARI	100
5.5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	105
KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	115

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Malzemelerin kritik boyutlarının karşılaştırılması [22]	4
Şekil 2.2	: Ark deşarj sisteminin şematik görüntüsü [24].....	5
Şekil 2.3	: Lazer kazıma yönteminin şematik görüntüsü [26]	6
Şekil 2.4	: Kimyasal buhar biriktirme reaktörünün şematik görüntüsü [29]	7
Şekil 2.5	: Nanoyapılı karbon morfolojilerinin şematik gösterimi [30].	8
Şekil 2.6	: TCKNT' lerin üç değişik yapısı; a) koltuk, b) zigzag, c) kiral [31].....	9
Şekil 2.7	: Çok cidarlı, b) çift cidarlı karbon nano tüplerin TEM görüntüleri [13].....	9
Şekil 3.1	: Fe - Ni (ağ. % 70) tozunun TEM görüntüsü [46].....	14
Şekil 3.2	: Fe - Ni (ağ. % 70) tozunun XRD paterni [46].....	15
Şekil 3.3	: Kimyasal buhar biriktirme reaktörünün şematik görüntüsü.....	17
Şekil 3.4	: Fırın mesafe - sıcaklık profili.	18
Şekil 3.5	: Deney düzeneği için imal edilen gaz-fırın bağlantı parçalarının değişik kesitlerde teknik resimleri.....	18
Şekil 4.1	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1100 K, CH ₄ gaz akış hızı: 20,1 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 5 dak, b) 60 dak. c) Büyütme sıcaklığı: 1100 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: 60 dak	26
Şekil 4.2	: SEM görüntüsü ve EDS spektrumu. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1100 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: 60 dak	27
Şekil 4.3	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH ₄ gaz akış hızı: 6,7 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.	28
Şekil 4.4	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.	29
Şekil 4.5	: 1200 K' de, değişik CH ₄ gaz akış hızında elde edilen ürünlerin çap boyutlarının büyütme süresi ile değişimi	30
Şekil 4.6	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1300 K, CH ₄ gaz akış hızı: 6,7 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 5 dak, b) 15 dak, c) 30 dak, d) 60 dak.	32
Şekil 4.7	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1300 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 5 dak, b) 15 dak, c) 30 dak, d) 60 dak.	33
Şekil 4.8	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1300 K, CH ₄ gaz akış hızı: 20,1 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 5 dak, b) 15 dak, c) 30 dak, d) 60 dak.dak.	34
Şekil 4.9	: SEM görüntüsü ve EDS spektrumu. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1300 K, CH ₄ gaz akış hızı: 20,1 cm ³ /dak, Büyütme süresi: 60 dak.	35

Şekil 4.10	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1050 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.	36
Şekil 4.11	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1100 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak	37
Şekil 4.12	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1150 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak	38
Şekil 4.13	: Değişik büyütme sıcaklıklarında elde edilen fiberlerin çap boyutuna sürenin etkisi. Ön ısıtma sıcaklığı:1200 K; CH ₄ akış hızı: 13,4 cm ³ /dak.....	39
Şekil 4.14	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1300 K, Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.	40
Şekil 4.15	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1300 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: 60 dak, Büyütme sıcaklığı: a) 1050 K, b) 1100 K, c) 1150 K.....	41
Şekil 4.16	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1300 K, Büyütme sıcaklığı: 1200 K, Büyütme süresi: 60 dak, CH ₄ gaz akış hızı: a) 6,7 cm ³ /dak, b) 20,1 cm ³ /dak	42
Şekil 4.17	: SEM görüntüsü ve EDS spektrumu. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1300 K, Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH ₄ gaz akış hızı: 6,7 cm ³ /dak, Büyütme süresi: 60 dak	43
Şekil 4.18	: Değişik ön ısıtma sıcaklıkları (1200 ve 1300 K) için fiber çap boyutunun büyütme sıcaklığıyla değişimi. CH ₄ akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, süre: 60 dak.	43
Şekil 4.19	: Fe ₂ O ₃ tozunun SEM görüntüsü..	44
Şekil 4.20	: Fe ₂ O ₃ başlangıç tozunun XRD paterni.....	44
Şekil 4.21	: Fe ₂ O ₃ -CH ₄ sisteminde katı hal denge diyagramları; a) 1000 K ve b) 1300 K..	45
Şekil 4.22	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak... ..	47
Şekil 4.23	: 1200 K' de, 13,4 cm ³ /dak CH ₄ gaz akış hızında elde edilen ürünlerin çap boyutunun reaksiyon süresiyle değişimi.....	48
Şekil 4.24	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1050 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak..	49
Şekil 4.25	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1100 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.	50
Şekil 4.26	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1150 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak, (A: dallanmış fiber morfolojisi).....	51
Şekil 4.27	: Değişik reaksiyon sürelerinde elde edilen ürünlerin çap boyutlarına büyütme sıcaklığının etkisi. Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K; CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak.	52

Şekil 4.28	: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--CH}_4$ katı hal denge diyagramları; a) 1000 K, b)1300 K... ..	53
Şekil 4.29	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH_4 gaz akış hızı: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak... ..	54
Şekil 4.30	: 1200 K' de, $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$ CH_4 gaz akış hızında elde edilen ürünlerin çap boyutunun büyütme süresiyle değişimi... ..	55
Şekil 4.31	: Değişik büyütme sıcaklıklarında elde edilen fiberlerin çap boyutuna sürenin etkisi. Ön ısıtma sıcaklığı:1200 K; CH_4 akış hızı: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$	56
Şekil 4.32	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1050 K, CH_4 gaz akış hızı: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.	57
Şekil 4.33	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1100 K, CH_4 gaz akış hızı: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak..	58
Şekil 4.34	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1150 K, CH_4 gaz akış hızı: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak..	59
Şekil 4.35	: Başlangıç oksit tozuna ait a) HR-TEM görüntüsü ve b) elektron difraksiyon paterni.	61
Şekil 4.36	: Başlangıç nikel oksit tozunun XRD paterni	62
Şekil 4.37	: Nikel oksit tozuna ait Ar atmosferi altında elde edilen DSC/DTA-TG diyagramları.	63
Şekil 4.38	: Nikel oksit başlangıç tozuna ait a) orta IR, b) uzak IR bölgesinde çekilen FTIR diyagramları.	64
Şekil 4.39	: NiO-CH_4 sistemi denge durumunda katı hal diyagramları; a) 700 K, b) 1000 K, c) 1300 K.....	65
Şekil 4.40	: Hava, CH_4 , Ar ve H_2 atmosferlerinde ısıtma sırasında tozun ağırlık oranının sıcaklıkla değişimi.	66
Şekil 4.41	: Ar ve CH_4 atmosferlerinde 700-1300 K' e ısıtma sırasında tozun ağırlık oranının değişimi.....	67
Şekil 4.42	: İzotermal olmayan şartlarda Ar atmosferinde 1300 K' de elde edilen ürünün XRD paterni.....	68
Şekil 4.43	: İzotermal olmayan şartlarda CH_4 atmosferinde elde edilen ürünlere ait XRD paternleri. Isıtma sıcaklığı; a) 700 K, b) 1000 K, c) 1300 K.	68
Şekil 4.44	: 1000-1300 K sıcaklık aralığında reaksiyon süresinin toz ağırlık oranlarına etkisi.	69
Şekil 4.45	: CH_4 akış hızının ağırlık oranına etkisi. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi:1000 K-15 dak; 1200 K-7,5 dak.....	70
Şekil 4.46	: Toz ağırlık oranının reaksiyon süresiyle değişimi (Ar atmosferinde ısıtma; 1100 K' de H_2 altında bekletme)	70
Şekil 4.47	: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$ CH_4 akış hızında, değişik reaksiyon sürelerinde; a) 1000 K, b) 1100 K, c) 1200 K ve d) 1300 K' de elde edilen ürünlerin XRD paternleri.....	72
Şekil 4.48	: Değişik CH_4 akış hızında elde edilen ürünlere ait XRD paternleri. Şartlar: a) $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$, b) $70 \text{ cm}^3/\text{dak}$ CH_4 , 1200 K, 7,5 dak.	73
Şekil 4.49	: 1100 K' de, $110 \text{ cm}^3/\text{dak}$ H_2 gaz akış hızında, 2,5 dak sürede elde edilen ürünün XRD paterni.....	73

Şekil 4.50	: SEM görüntüleri. 13,4 cm ³ /dak CH ₄ gaz akış hızı, 20 dak sürede, a) 1000 K, b) 1200 K' de elde edilen ürünlere ait morfolojiler.....	74
Şekil 4.51	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a)15 dak, b) 20 dak ve c-d)30 dak.	76
Şekil 4.52	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH ₄ gaz akış hızı: 20,1 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 5 dak, b) 20 dak c) 60 dak	77
Şekil 4.53	: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1300 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: a) 10 dak, b) 20 dak, c) 30 dak.	78
Şekil 5.1	: Fe-Ni (% 70 Ni)-CH ₄ sisteminde Fe-Ni, katı C, CH ₄ ve H ₂ bileşenlerine ait çıktı/girdi mol oranlarının sıcaklıkla değişimi	80
Şekil 5.2	: HR-TEM görüntüsü. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: 30 dak.	81
Şekil 5.3	: Sıcaklık ve C mol kesrine bağlı olarak denge katı hal diyagramı a) Fe ₂ O ₃ -CH ₄ , b) Fe ₃ O ₄ -CH ₄ sistemi.....	83
Şekil 5.4	: C mol kesrinin katı ürün % mol miktarlarına etkisi; a) Fe ₂ O ₃ -CH ₄ , b) Fe ₃ O ₄ -CH ₄ sistemi.....	84
Şekil 5.5	: Ürünlerin kısmi basınçlarının C mol kesri ile değişimi; a) Fe ₂ O ₃ -CH ₄ , b) Fe ₃ O ₄ -CH ₄ sistemi.....	85
Şekil 5.6	: HR-TEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: 30 dak, (A: ucu açık tüp, B: ucu kapalı tüpi, C: tüp içerisinde belirli bir mesafeye kadar ilerlemiş partikül, D: sinterleşme sonucu kabalaşmış partikül, E: boğumsu tüp).....	88
Şekil 5.7	: Değişik büyütme hızlarında HR-TEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: 30 dak, (A ve B: katalizör partiküller, C: grafit düzlemlerinin tüp içerisine doğru yapmış olduğu kavisi).....	91
Şekil 5.8	: NiO-CH ₄ sisteminde sıcaklığa ve CH ₄ /(NiO+CH ₄) mol kesrine bağlı olarak denge katı hal diyagramı	93
Şekil 5.9	: Denge durumunda 700-1300 K aralığında oluşan katı ürün bileşiminin (mol yüzdesi) CH ₄ /(NiO+CH ₄) mol kesriyle değişimi.....	93
Şekil 5.10	: NiO-CH ₄ sisteminde 700-1300 K aralığında gaz fazındaki bileşenlerin kısmi basınçlarının n _{CH4} /(n _{NiO} +n _{CH4}) ile değişimi.	94
Şekil 5.11	: 1200 K' de, 13,4 cm ³ /dak CH ₄ gaz akışında, 20 dakika sürede elde edilen ürünün geri saçılan elektron görüntüsü, (A: topsu oluşumlar, B: küçük partiküller ve C: karbon kaplama).	96
Şekil 5.12	: a) SEM görüntüsü, b) 1 ile işaretlenmiş bölgenin EDS spektrumu. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: 15 dak.	98
Şekil 5.13	: a) ve c) SEM görüntüleri b) 1 ile işaretlenmiş bölgenin EDS spektrumu. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH ₄ gaz akış hızı: 13,4 cm ³ /dak, Büyütme süresi: 30 dak.....	99
Şekil 5.14	: KBB aşamalarını gösteren şematik resim [68].....	100
Şekil 5.15	: Tüp yapılı karbon için büyüme modelleri [28].	103

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	: Fe - Ni (ağ. % 70 Ni) tozuyla karbon sentezi için deneysel şartlar..	20
Tablo 3.2	: Fe ₂ O ₃ tozuyla nanoyapılı karbon sentezi için deneysel şartlar	21
Tablo 3.3	: Fe ₃ O ₄ tozuyla nanoyapılı karbon sentezi için deneysel şartlar	21
Tablo 3.4	: Nikel oksit tozuyla karbon sentezi için deneysel şartlar	21
Tablo 3.5	: Nikel oksit tozunun indirgemesinde kullanılan deneysel şartlar.....	22

SEMBOL LİSTESİ

d	: Düzlemler arası mesafe
D	: Difraksiyon paterninde halkanın çapı
L	: Kamera uzunluğu
t	: Ortalama kristal boyutu
W_{giren}	: Başlangıç toz ağırlığı
W_{ürün}	: Ürün ağırlığı
ΔG°	: Standard Gibbs serbest enerjisi değişimi
β	: Yarı yükseklikteki XRD pik genişliği
η	: Çıktı/girdi bileşen mol oranı
λ	: Dalga boyu
θ	: Difraksiyon açısı

ÖZET

KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE NANOYAPILI KARBON BÜYÜTÜLMESİ

Karbon, atomlarının düzenlenmesine bağlı olarak farklı özelliklere sahiptir. Nanoyapılı C malzemeler (fullerenler, tüpler/fiberler), eşsiz elektronik ve mekanik özelliklerinden ötürü endüstriyel uygulamalarda çığır açması beklendiğinden büyük ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada, Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) sistemi nanoyapılı karbon malzemeler sentezi için inşa edilmiştir. Yapılan çalışmada, proses parametrelerinin ürün morfolojilerine etkisi araştırılarak nano tüp/fiber oluşumuna yol açan optimal koşulların belirlenmesi hedeflenmiştir. Doğal gazın ana bileşeni olan CH_4 nispeten ucuz, bol miktarda ve çevre dostu olmasından dolayı karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Fe-Ni (ağ. % 70 Ni), Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ve NiO tozları, <100> yönüne sahip Si altlık üzerinde karbon nanotüp/fiber büyütmek için katalizör malzemesi olarak kullanılmıştır.

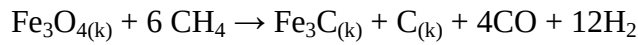
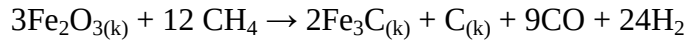
Termodinamik analiz, C oluşum koşullarının öngörülmesi ve sentez prosesinin termokimyasının anlaşılması için Gibbs serbest enerji minimizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Her bir katalizör için büyüme sıcaklığı, ön ısıtma sıcaklığı, süre ve gaz akış hızı proses parametreleri olarak seçilmiştir. C nanofiberlerin katalizör Ni ile büyümesini daha iyi anlamak için, nikel oksit tozunun reaksiyon davranışı da farklı sıcaklık ve süre için çeşitli atmosferler altında çalışılmıştır. SEM ve HRTEM teknikleri ürünlerin karakterizasyonunda kullanılmıştır. Ayrıca, nikel oksit toz içeriğinin tanımlanmasında DTA/DSC-TG, FTIR ve XRD tekniklerinden yararlanılmıştır.

Fe-Ni ve NiO tozları kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar, termodinamik analiz sonuçlarının aksine, 1100 K' in altındaki sıcaklıklarda kayda değer C oluşumunun olmadığını göstermiştir. C nanotüp/fiber sentezinde iki yol kullanılmıştır. Birinci yolda, 1200-1300 K büyüme sıcaklıklarında C nanotüp/fiber altlık üzerinde sentezlenmiştir. İkinci yolda ise büyüme, ön ısıtılmış CH_4 fırının sıcak zonundan (1200-1300 K) geçirildikten sonra daha düşük sıcaklıklarda (1050-1150 K) gerçekleştirilmiştir. Tüp/fiber çapının artan sıcaklık ve süreyle arttığı gözlenmiştir.

Fe-Ni (ağ. % 70 Ni)- CH_4 sisteminden elde edilen deneysel sonuçlar şu şekilde özetlenebilir: Ön ısıtma olmaksızın 1200 K' de ve 6,7-13,4 cm^3/dak metan akış hızı aralığında karbon nano fiber sentezlenmiştir. 1300 K büyüme sıcaklığında ise genellikle >5 dak sonrası karbon kaplamalar elde edilmiştir. 1200 K' de 15 ve 30 dak sürelerde büyütülmüş nano fiber çaplarına CH_4 akış hızının etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ön ısıtılmış CH_4 kullanıldığında diğer yolla sentezlenenlere kıyasla daha düşük fiber çapları elde edilmiştir. Karbon nano fiberlerin, 1200 K' de ön ısıtılmış metan (13,4 cm^3/dak) gazı kullanılarak 1100-1150 K' de 15-30 dak' da, 1050 K' de ise <60 dak' da

büyüdüğü tespit edilmiştir. HR-TEM çalışması fiber morfolojisinin çok cidarlı nanotüplerden oluştuğunu ortaya koymuştur.

Fe-Ni (ağ. % 70 Ni)-CH₄ sisteminden elde edilen optimum koşullar ışığında, C nanotüpler Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ tozlarıyla sentezlenmişlerdir. HR-TEM görüntüleri, birbirine ve tüp eksenine paralel olarak büyümüş çok sayıda grafit tabakalarından oluşan tüpleri göstermiştir. Fe₂O₃-CH₄ ve Fe₃O₄-CH₄ sistemleri için yapılan termodinamik analiz, artan CH₄ miktarıyla Fe oksit→Fe→Fe₃C→Fe₃C+C dönüşümlerinin olabileceğini ortaya koymuştur. Yüksek CH₄ miktarında katı ve gaz bileşim analizleri aşağıdaki genel reaksiyonları öngörmektedir.



Nikel oksit tozunun sadece NiO fazını içerdiği XRD analiz ile ortaya konulmuştur. Enstrümantal analiz, az miktarda Ni(OH)₂xH₂O fazının da orijinal nikel oksit tozda mevcut olduğunu göstermiştir. Ağırlık ölçümleri, Ni:O oranının 2:3 olduğunu belirtmiştir. Yığın toz 1100 K' e ısıtma sırasında ve 1200 K' de 5 dak içinde (izotermal koşullar) saf metan tarafından Ni' e indirgenmektedir. Artan sıcaklık ve süreyle serbest C' da oluşmaktadır. Bu sonuçlar, yüksek sıcaklıklarda (1100-1300 K) termodinamik analiz sonuçlarıyla kalitatif olarak uyum içinde bulunmuştur. NiO-CH₄ sistemi için yüksek CH₄ miktarında C nano fiber sentezi sırasında meydana gelebilecek genel reaksiyon şu şekilde ifade edilebilir.



Ni katalizörüyle yapılan KBB deneyleri, C nanofiber sentezi için optimum koşulların 1200 K, 13,4 cm³/dak ve 30 dak olduğunu göstermiştir. Çalışılan diğer koşullarda ise partiküllerin sinterlenmesinden dolayı az sayıda fiber içeren ürünler elde edilmiştir.

Nanotüplerin/fiberlerin muhtemel büyüme mekanizmaları, HR-TEM ve SEM görüntüleri kullanılarak belirlenmiştir. Fe-Ni, Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ tozları kullanıldığı durumlarda, tüplerin genel olarak kök mekanizmasına göre büyüdüğü sonucuna varılmıştır. Nikel katalizörüyle KBB' de, muhtemelen uç büyüme mekanizmasının C nano fiber büyümesinde etkin olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışma, C nano tüplerin/fiberlerin saf CH₄ gazı ve demir oksitler, Fe-Ni ve nikel oksit tozu kullanılarak sentezlenebileceğini göstermektedir.

SUMMARY

GROWTH OF NANOSTRUCTURED CARBON BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Carbon has many different properties depending on the arrangement of carbon atoms. Nanostructured C materials such as fullerenes, tubes/fibers have received considerable attention owing to unique electronic and mechanical properties that are expected to lead to breakthrough industrial applications.

In this study, Chemical Vapor Deposition (CVD) system was built for the synthesis of nanostructured carbon materials. It was aimed to determine the optimal conditions leading to the formation of nanotubes/fibers by investigating effects of processing parameters on the morphologies of the products. CH₄, which is the main component of natural gas, was used as a carbon source because it is relatively cheap, abundant and environmentally favorable. Fe-Ni (wt. 70 % Ni), Fe₂O₃, Fe₃O₄ and NiO powders were utilized as catalyst materials to grow C nanotubes/fibers on a <100> oriented Si substrate.

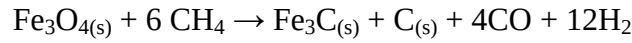
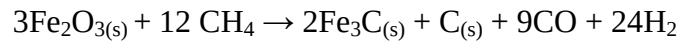
Equilibrium thermodynamic analysis was carried out by the method of minimization Gibbs' free energy in order to predict the conditions for C formation and to understand thermochemistry of synthesis processes. The processing parameters for each catalyst were selected to be growth temperature, pre-heating temperature, time and gas flow rate. Reaction behavior of nickel oxide powder was also studied under various atmospheres (H₂, CH₄, Ar) at different temperatures and time to better understand the Ni-catalyzed growth of C nanofibers. SEM and HRTEM techniques were used to characterize the products. Also, DTA/DSC-TG, FTIR and XRD techniques were employed for the determination of contents of nickel oxide powders.

Experimental studies using Fe-Ni (wt. 70 % Ni) catalyst and NiO powders showed that no significant C formation was obtained at temperatures below 1100 K contrary to the results of thermodynamic analysis. Two routes were used for C nanotube/fiber synthesis experiments. In the first route, C nanotube/fiber was synthesized on the substrate with growth temperatures of 1200-1300 K. In the second route, growth was carried out at lower temperatures (1050-1150 K) after pre-heating CH₄ gas by flowing it through the hot zone of the furnace (1200-1300 K). It was observed that tube/fiber diameter increased with increasing time and temperature.

The experimental results obtained from Fe-Ni (wt. 70 % Ni)-CH₄ system can be summarized as follows. Without methane pre-heating, carbon nano fibers (<100 nm diameter) were obtained at 1200 K and at CH₄ flow rates in the range of 6.7-13.4 cm³/min, while the growth temperature of 1300 K for growth times >5 min resulted in carbon coatings. It was observed that CH₄ flow rate did not affect the diameter of nano

fiber grown at 1200 K for 15 and 30 min. When pre-heated CH₄ was used, fiber diameter was obtained to be lower compared to those obtained by the other route. It was found that carbon nano fibers were grown at 1100-1150 K for 15-30 min and at 1050 K for <60 min using methane (13.4 cm³/min) pre-heated at 1200 K. The HR-TEM study revealed that the fiber morphology consisted of multi-walled nanotubes.

In the light of the optimum conditions determined from the Fe-Ni (wt. 70 % Ni)-CH₄ system, carbon nanotubes were synthesized using Fe₂O₃ and Fe₃O₄ powders. HR-TEM images showed that the tubes consisted of multi graphite layers grown parallel to each other and to the tube axis. Thermodynamic analyses carried out in the systems of Fe₂O₃-CH₄ and Fe₃O₄-CH₄ revealed that Fe oxide→Fe→Fe₃C→Fe₃C+C transformations take place with increasing CH₄ amount. The equilibrium analyses of solid and gas compositions at high CH₄ contents predict the following general reactions:



Nickel oxide powder consisted of only NiO phase as revealed by XRD. Instrumental analysis showed that a small amount of Ni(OH)₂·xH₂O phase is also present in the original powder. Weight measurements indicated that the ratio of Ni to O is 2:3. Bulk powder was reduced to Ni during heating to 1100 K and at 1200 K within 5 min (isothermal conditions) under CH₄ atmosphere. Free C was also observed with increasing temperature and time. These results were found to be qualitatively in agreement with those of thermodynamic analysis at high temperatures (1100-1300 K). The general reaction in this system at high CH₄ contents which may take place during C nanofiber synthesis can be expressed as:



Ni-catalyzed CVD experiments showed that optimal conditions for the synthesis of C nanofibers are 1200 K, 13.4 cm³/min and 30 min. The other conditions resulted in the products with a few fibers owing to sintering of Ni catalyst particles.

Possible growth mechanisms of nanotubes/fibers were determined by utilizing TEM and SEM images. It was concluded that the tubes were generally grown by root mechanism when Fe-Ni, Fe₂O₃ and Fe₃O₄ powders were used. In the case of Ni-catalyzed CVD, tip growth mechanism was believed to be operative.

This study demonstrated that C nanotubes/fibers could be synthesized by CVD technique using pure methane and Fe oxides, Fe- Ni and nickel oxide powders.

1. GİRİŞ

Nano teknoloji, nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir [1]. Nanoteknoloji geleceğin teknolojisi olarak kabul edilmekte, belki de günümüzün en gelişmiş üretim teknolojisi ve “son teknoloji” olarak isimlendirilmektedir [2]. Nano sözcük olarak, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Bir nanometre ise metrenin bir milyarda birine eşit uzunluk birimidir. Bir nanometrelik mesafede yanyana ancak 2-3 atom dizilebilmekte; yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturmaktadır [3,4]. Mikro kelimesi küçük bir maddeyi tanımlarken, nano kelimesi ise atomik ayrıntıyı vurgulamakta kullanılmaktadır [1].

En az bir boyutu yaklaşık 1-100 nm olan malzemeler nanoyapılı malzeme olarak tanımlanmaktadır. Bu malzemeler, mikrometre boyutlu olanlara kıyasla üstün veya farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedir [2].

Tez çalışmasının konusu olan karbon, elmas, grafit, nano fiber, fulleren ve nano tüp gibi birçok formda ve allotropide bulunabilmektedir. Elmas ve grafit yüzyıllardan beri çok iyi bilinen karbon malzemelerdir [5]. Hem 19. yüzyılda, hem de II. Dünya Savaşından sonra özellikle yeni malzemelerin dayanıklılık, elastiklik gibi özelliklere olan gereksinimleri öncelikli olarak karbon malzemeler konusunda bir ilgiye sebep olmuştur [6]. Karbon fiberi icat eden ve elektrik ampülün ilk modeli için filament olarak hazırlayan ise Thomas A. Edison’ dur [7].

Karbon nanofilamentler, muhtemelen nano tüpler, 1952’ de Radushkevich ve Lukyavonich tarafından ilk olarak gözlemlenmiştir [8]. Hillert ve Lange [9], 1958’ de karbon filamentlerin yoğun bambu yapısını rapor etmişlerdir. Bollman ve Spreadborough [10], 1960’ da grafit tabakasını rulo halinde sentezlenmişlerdir. Oberlin ve diğ. [11], benzenin parçalanmasıyla karbon nano fiberlerin (KNF) kimyasal buhar

biriktirmeyle büyümesini rapor etmişlerdir. Futbol topu şeklinde 60 adet C atomu (C_{60}) içeren Fullerenler 1985' te Kroto ve diğ. [12] tarafından keşfedilmiştir. 1991' de Iijima [13], çift ve çok cidarlı nano tüpleri rapor etmiş ve kristal yapılarını açıklamıştır. Iijima' nın bu kayde değer keşifi bilimsel çevrelerin nano tüp konusunda araştırmalara odaklanmasına sebep olmuştur. İki yıl sonra tek cidarlı karbon nano tüpler metal katalizör partiküllerinin yardımıyla Iijima ve Ichihashi [14] ile Bethune ve diğ. [15] tarafından birbirlerinden bağımsız olarak sentezlenmiştir. Günümüzde karbon nano tüpler (KNT) bilim dünyasında olağanüstü elektronik, termal, mekanik, optik ve kimyasal özellikleri nedeniyle önem arz etmekte ve dikkat çekmektedir. Bu özellikler esas alınarak büyük çeşitlilikte araştırma ve önemli uygulamalar öne sürülmüştür. Nanoyapılı karbon malzemeler, kimyasal sensör, alan emisyon malzemeleri, katalizör taşıyıcı, elektronik ve enerji depolama alanlarında potansiyel kullanım alanlarına sahiptir [2,16].

Karbon nano filamentler özellikle nano tüplerin üretimi için ark deşarj, lazer kazıma ve kimyasal buhar biriktirme (Chemical vapor deposition, CVD) yöntemleri en sık kullanılan yöntemlerdir [17]. Ark deşarjı ve lazer kazıma yöntemleri, yüksek sıcaklıklarda katı karbon kaynaklarının buharlaşmasıyla oluşan karbon atomlarının yoğunlaşması temeline dayanmaktadır. Bu yöntemlerle üretilen karbon nano tüplerin (KNT) istenmeyen karbon ve metal safsızlıklardan arındırılması, üretimi ve pratik uygulamalarda kullanılması son derece zor ve karışıktır [18,19].

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (KBB), karbon içeren gazın katalizör partiküllerin yüzeyinde parçalanacağı reaksiyon odasına taşınması temeline dayanmaktadır [19]. KBB yöntemi, ark deşarj ve lazer kazıma yöntemleri ile karşılaştırıldığında çok daha düşük sıcaklıklarda KNT büyümesine olanak sağlamaktadır. KBB, hem tek tek, hem de yığın halde KNT' lerin hassas olarak sentezi için kontrol edilebilir bir yöntemdir. Karbon kaynağı olarak genellikle hidrokarbon gazlar (C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 vs.) kullanılmaktadır [20,21].

Bu tez çalışmasında nanoyapılı C sentezi için KBB yöntemi kullanılmıştır. C nano tüpler/fiberler $<100>$ yönüne sahip tek kristal Si altlık, Fe-Ni (ağ. %70 Ni), Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ve nikel oksit tozları ve CH_4 gazı kullanılarak elde edilmiştir. Sunulan çalışmada,

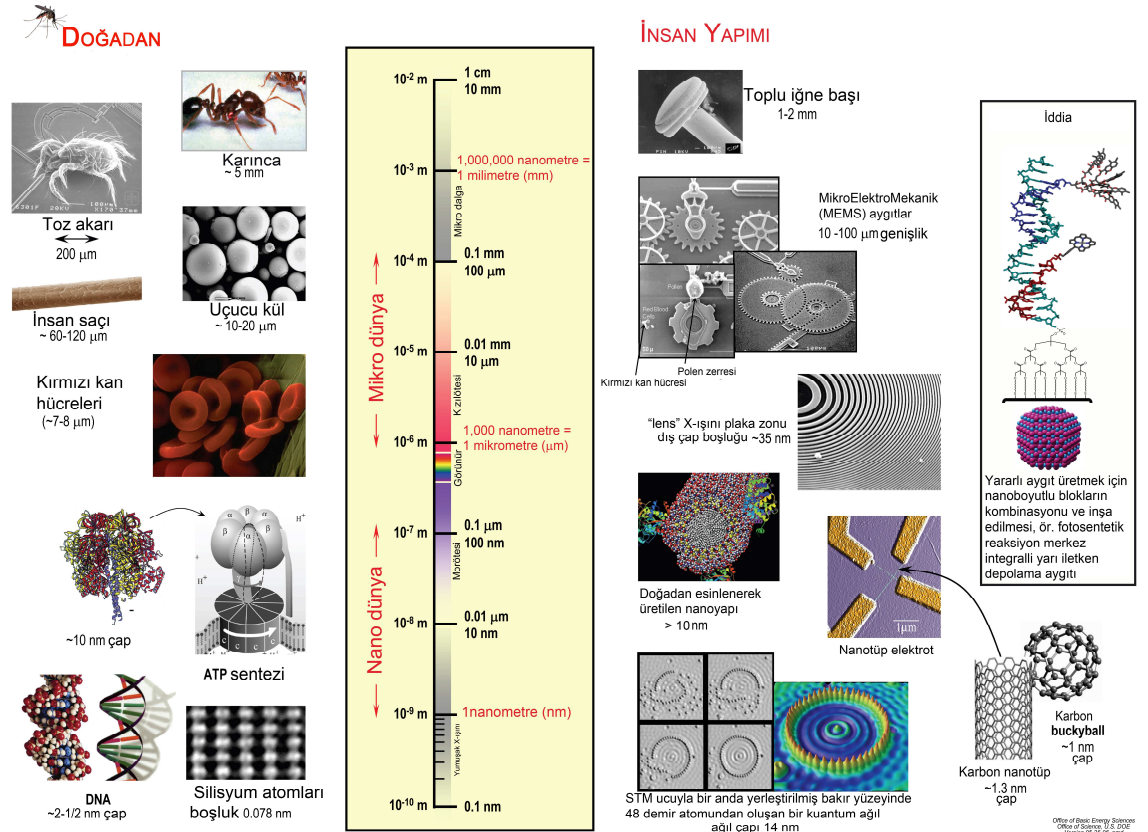
KBB yöntemiyle nanoyapılı karbon büyütülmesinde her bir katalizör için optimum sentez koşullarının araştırılması ve belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, gaz akışı kontrol edilebilen kimyasal biriktirme reaktörü tasarlanmış ve kurulmuştur. Katalizör türü, süre, sıcaklık (ön ısıtma ve büyütme sıcaklığı) ve CH_4 gaz akış hızı, deneysel parametre olarak seçilmiştir. Ayrıca, sentez prosesinin anlaşılmasına ve C oluşum şartlarını öngörülmesine yardımcı olması için termodinamik analizler yapılmıştır. Bunun yanı sıra nanoyapılı karbon büyütme davranışının daha iyi anlaşılması için nikel oksit tozunun tanımlanmasına yönelik deneyler de yapılmıştır.

Konuyla ilgili yapılan literatür araştırması, KBB yöntemiyle C nano tüp/fiber sentezini kapsayan çok sayıda çalışmalar olduğunu göstermiştir. Bu çalışmalarda; nanoyapılı karbon değişik altlık malzemeleri üzerinde, ön işlem görmüş (indirgenmiş) veya seramik destekli veya ince filmlerden elde edilen geçiş elementlerine ait katalizör partiküller ve genellikle H_2 veya Ar gazı ile seyreltilmiş C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4 , CO gazları kullanılarak sentezlendiği rapor edilmiştir.

Bu tez çalışmasında ise doğrudan Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , nikel oksit tozları ve Fe-Ni (ağ. %70 Ni) tozu, C kaynağı olarak saf CH_4 gazı kullanılarak C nano tüp/fiber sentez koşulları optimize edilmiştir. Ayrıca, sentez işlemlerinin aynı reaktörde yapılması, değişik katalizörlerin C büyümesine etkilerinin kıyaslanması bakımından avantaj sağlamıştır. Buna ilaveten, saf CH_4 kullanımı, prosesin daha ekonomik olması (doğal gazın ana bileşeni olması nedeniyle) açısından önem arz etmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

Doğal ve sentetik maddelerin boyutsal karşılaştırılması Şekil 2.1’ de verilmiştir. Boyutsal açıdan maddeler makro, mikro ve nano maddeler şeklinde sınıflandırılabilir. İnsan saç telinin çapı ortalama 100 000 nm (100 μ m) iken bilgisayar teknolojisinde için geliştirilen nano tranzistör ise 50 nm boyutundadır. Bu kıyaslama, nanoteknoloji alanında çalışılan boyutlar hakkında fikir vermektedir. Madde büyüklüğü nanometre ölçütlerine indiğinde kuantum davranışlar, bilinen klasik davranışların yerini almaktadır. Bu ölçekte kimyasal ve fiziksel özellikler, yapının büyüklüğüne ve atomların yerleşim düzenine, sonradan bağlanan yabancı atomun cinsine ve geometrisine göre çok farklı ve olağanüstü davranışlar sergilemektedir [3,4,22].



Şekil 2.1: Malzemelerin kritik boyutlarının karşılaştırılması [22].

Bu gelişmeler 20. yüzyılın sonunda bilim adamlarını nanometre ölçütlerinde bilime yöneltmiştir. Atomların doğrudan görüntülerini veren taramalı tünelleme

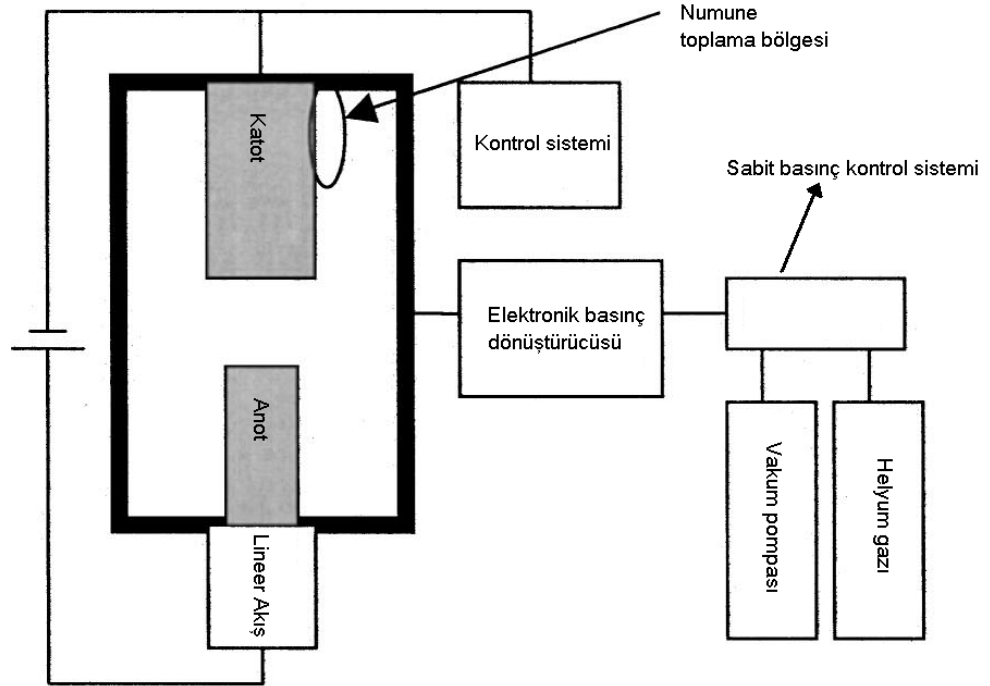
mikroskobunun ve bundan türetilen atomik kuvvet mikroskobunun keşfiyle, nanometre skalasında çeşitli süreçler, etkileşimler, kimyasal reaksiyonlar gözlemlenebilmiş ve atomlar teker teker istenen yere taşınıp yapay malzemeler oluşturulmuştur [3,4]. Ayrıca, Şekil 2.1, elektronik alanında da kullanılma potansiyeli yüksek olan C nano tüpten oluşan nano elektrotun şematik resmini göstermektedir.

2.1. KARBON NANO TÜP VE FIBER ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Ark deşarj, lazer kazıma ve kimyasal buhar biriktirme (KBB) sentez teknikleri karbon nano tüp ve fiberlerin üretiminde kullanılan başlıca yöntemleridir. Bu tekniklerin bazı ayrıntıları aşağıda verilmiştir.

2.1.1. Ark Deşarj Yöntemi

Ark deşarj reaktörünün şematik görüntüsü Şekil 2.2’ de verilmiştir. Bu yöntemde, 0,25-0,65 atm sabit basınç altında soy gaz (He gibi) içeren ortamda iki grafit çubuk arasında 20 - 30 V potansiyel farkı uygulanmaktadır [23,24].



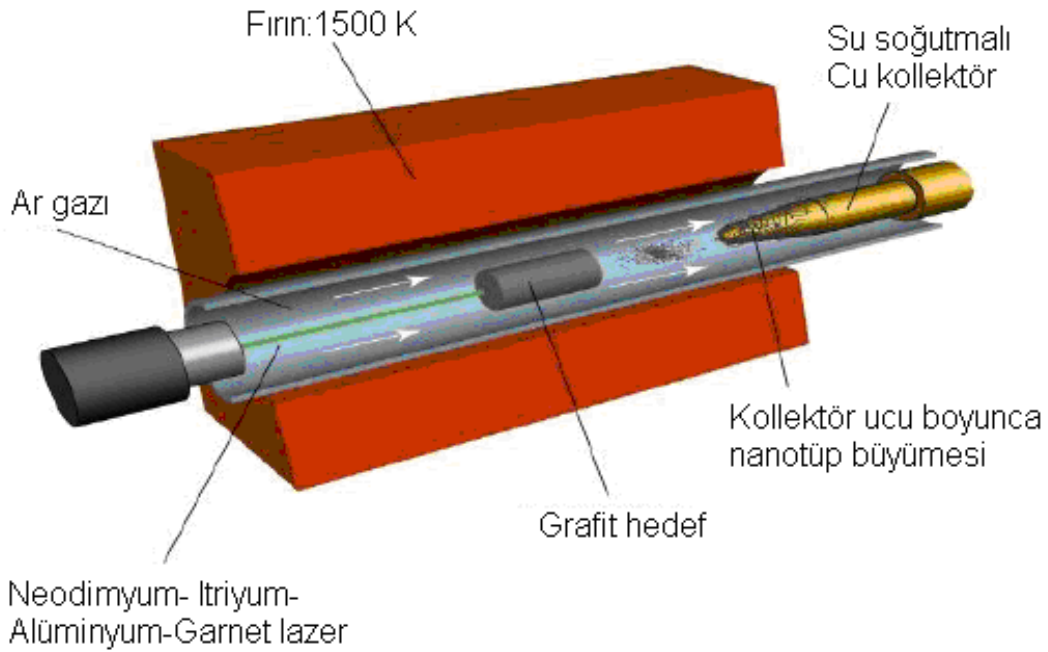
Şekil 2.2: Ark deşarj sisteminin şematik görüntüsü [24].

Ark deşarj yönteminde grafit elektrotlar, genellikle ~ 1 mm veya daha az mesafede bir plazma oluşana kadar birbirine yakın hareket ettirilmektedir. Plazma ortamında C atomları anot grafitten gaz fazına geçerek çok cidarlı nano tüp şeklinde katot üzerinde

büyümektedir [23,24]. Ayrıca, tek cidarlı nano tüp sentezi için metal katalizör içeren anot grafit kullanılmaktadır [25].

2.1.2. Lazer Kazıma Yöntemi

Lazer kazıma yöntemi ilk olarak Kroto ve diğ. [12] tarafından Fulleren sentezi için geliştirilmiştir. Şekil 2.3' te şematik görüntüsü verilmiş olan lazer kazıma yönteminde, lazer demeti periyodik olarak, yüksek sıcaklıkta (1500 K) bir reaktör içerisinde olan metal katalizör-grafit kompozit malzeme üzerine gönderilerek buharlaşması sağlanmaktadır. Homojen buharlaşma elde etmek ve is şeklinde karbon birikimini azaltmak için lazer demeti hedef yüzeyi taramaktadır. Oluşan buhar yüksek sıcaklık zonundan su soğutmalı bakır kolektöre doğru argon gazı ile taşınarak kolektör üzerinde C nano tüpler biriktirilmektedir [26].



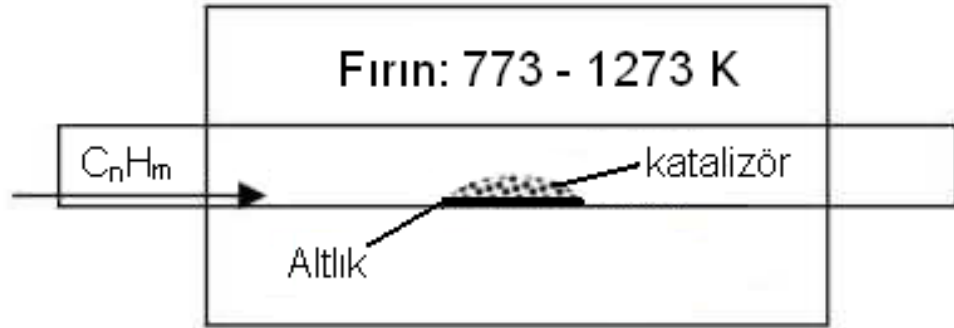
Şekil 2.3: Lazer kazıma yönteminin şematik görüntüsü [26].

2.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB) Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (KBB) yönteminde, gaz fazındaki öncül maddelerin piroliziyle altlık yüzeyinde katı faz biriktirilmektedir [27]. Ayrıca, çeşitli altlıklar üzerinde ince film büyütülmesi için de yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. KBB yöntemiyle, karbon film, fiber, karbon - karbon kompozit ve çok cidarlı karbon nano tüp malzemeler endüstriyel ölçekte üretilmektedir. KBB tekniğiyle tek cidarlı karbon

nano tüp üretimi ancak yakın zamanlarda mümkün olmuştur [20]. Bu yöntemle C yapısının ve morfolojisinin kontrol edilebilmesi KBB' nin diğer tekniklere karşı üstün olmasını sağlamaktadır [27].

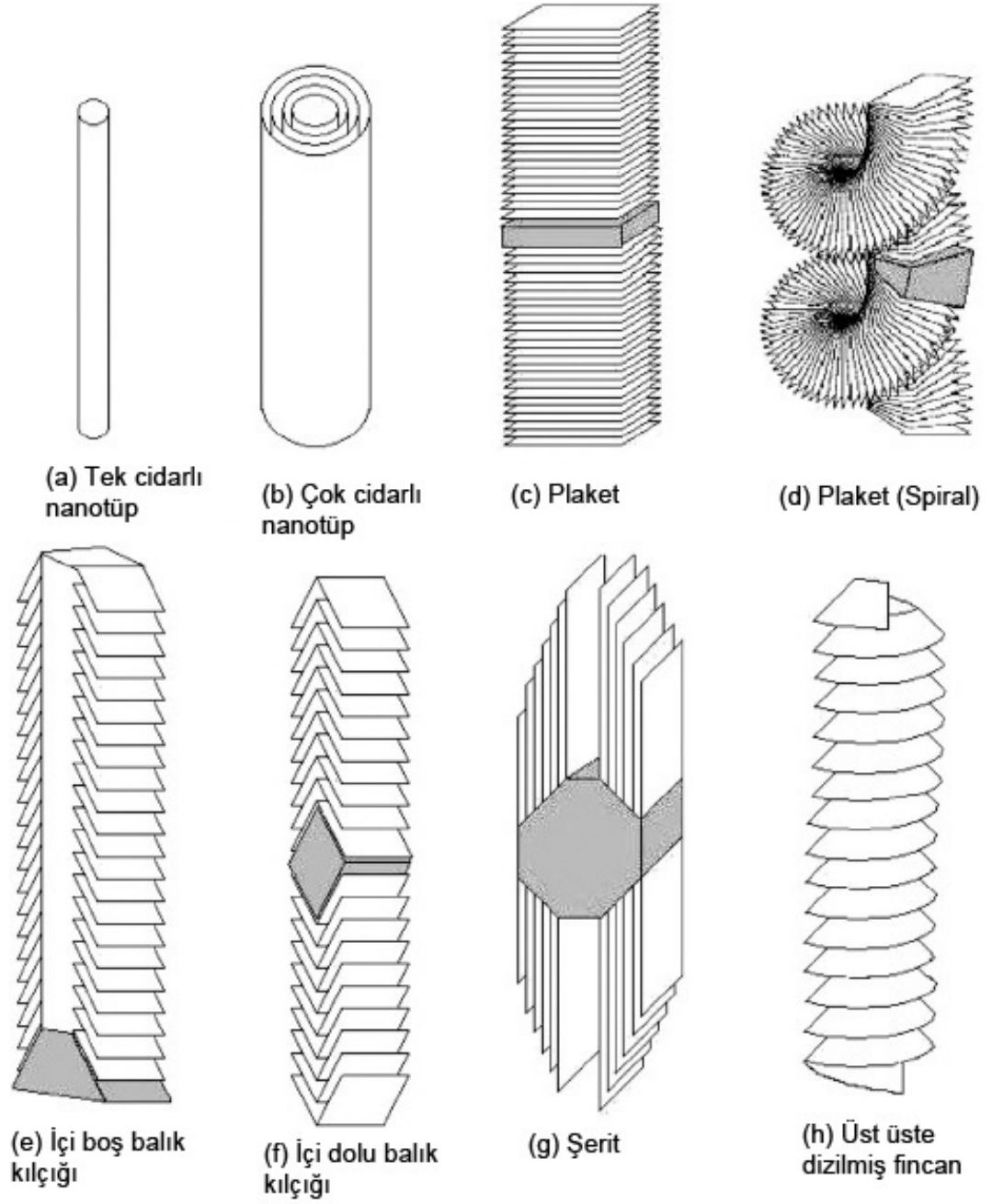
Kimyasal buhar biriktirme reaktörünün şematik görüntüsü Şekil 2. 4' te verilmiştir. Bu yöntemde, karbon içeren gazların, yüksek sıcaklıktaki altlık yüzeyinde bulunan metal katalizör partiküllerle etkileşimiyle gerçekleşen yüzey reaksiyonları (heterojen biriktirme reaksiyonları) ile birlikte karmaşık gaz fazı reaksiyonları (homojen piroliz reaksiyonları) sonucu altlık üzerinde katı karbon biriktirilmektedir [27]. Metal partikülleri (Fe, Co ve Ni gibi geçiş elementleri) karbon nano filamentlerin büyümesinde önemli rol oynamaktadır. C kaynağı olarak genellikle seyreltilmiş hidrokarbon (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4) ve CO gazları kullanılmaktadır [20,28]. KBB yöntemiyle C nano tüpler genel olarak 773 K ile 1273 K sıcaklık aralığında sentezlenmektedir [29]. CH_4 gazı içeren karışımlarla 900 K ile 1300 K sıcaklık aralığında tek cidarlı C nano tüpler üretilmektedir. Sıcaklık daha yüksek olduğu durumda ise amorf veya grafitik karbon yapılar ürünlerde daha baskın olmaktadır [20].



Şekil 2.4: Kimyasal buhar biriktirme reaktörünün şematik görüntüsü [29].

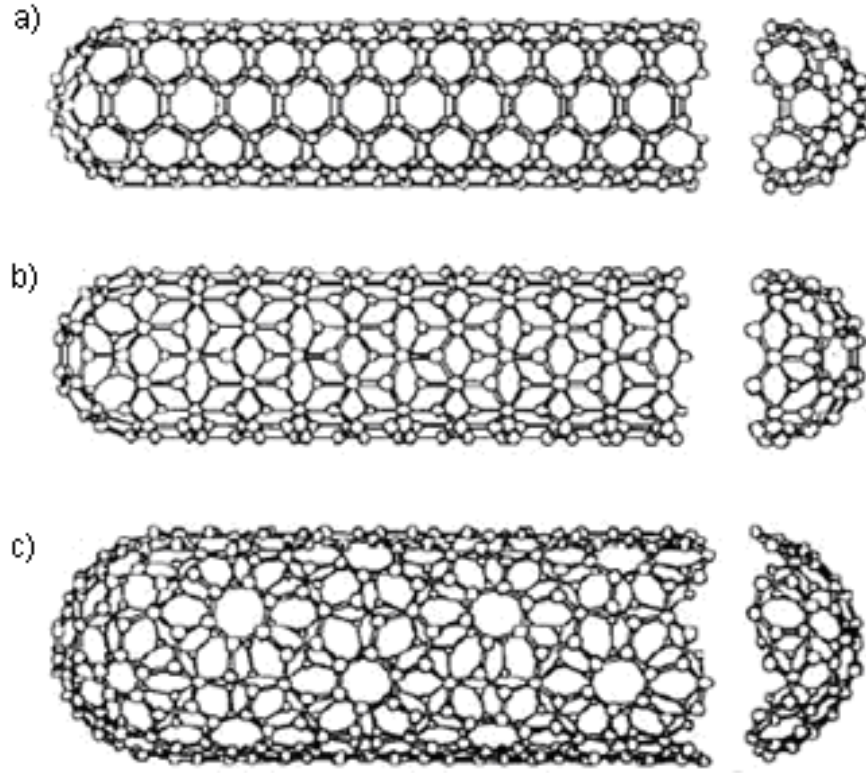
2.2. NANOYAPILI KARBON MORFOLOJİLERİ

Nanoyapılı karbon malzemelerde genel olarak nano tüp, plaketa, spiral plaketa, içi boş balık kılçığı (fishbone/herringbone), içi dolu balık kılçığı, şerit ve üst üste dizilmiş fincan şeklinde morfolojiler (Şekil 2.5) elde edilmiştir [30].



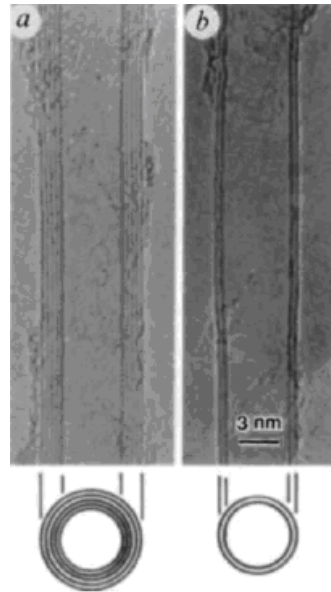
Şekil 2.5: Nanoyapılı karbon morfolojilerinin şematik gösterimi [30].

Karbon nano yapılar arasında önemli bir yere sahip olan tek cidarlı nano tüpü, hekzagonal yapıda olan kesintisiz silindirik grafit tabakası şeklinde düşünmek mümkündür. Tabakaların değişik açılarda yuvarlanmasıyla zig zag, koltuk ve kiral olmak üzere üç değişik yapı oluşmaktadır [18,31]. Şekil 2.6, bu yapıları şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.6: TCKNT'lerin üç değişik yapısı; a) koltuk, b) zigzag, c) kiral [31].

Karbon nano tüpler, cidar sayılarına bağlı olarak çift ve çok cidarlı tüp formlarında (Şekil 2.7) bulunabilmektedirler. Çift ve çok cidarlı karbon nano tüpler (ÇCKNT) sırasıyla iki veya daha fazla ortak eksenli iç içe geçmiş silindirlerden oluşup, her bir silindir zayıf Van der Waals kuvvetleriyle birbirine bağlıdır [13].



Şekil 2.7: a) Çok cidarlı, b) çift cidarlı karbon nano tüplerin TEM görüntüleri [13].

Karbon nano tüplerin dikkat çekici özelliklerinden dolayı ışık emisyon diyotu, sensörler, işlemci, mantık devreleri, süper kapasitörler, filtreler, seramik ve takviyeli kompozitler gibi değişik uygulamalarda kullanımı için araştırmalar devam etmektedir [2,16].

2.3. Fe ve Ni ESASLI KATALİZÖR KULLANILARAK YAPILAN ÇALIŞMALAR

Literatürde KBB yöntemiyle nanoyapılı C sentezi için yapılan önemli çalışmalar aşağıda verilmiştir. Bu çalışmalarda, hidrokarbon ve CO içeren gaz karışımları, Ni ve Fe esaslı katalizörler ve değişik altlık malzemeleri kullanılmıştır.

Yoon ve diğ. [32], 873 K' de saf demir katalizör ve CO/H₂ (4:1) gaz karışımıyla çap boyut aralığı 80-350 nm olan plaket şekilli C nano fiberler elde etmişlerdir. Cu-Ni (ağ. 2:2) katalizör ve C₂H₄/H₂ (4:1) gaz karışımı kullanıldığında balık kılçığı yapıda fiberler (50-450 nm) 853 K' de elde etmişlerdir. C nano tüpler (~40 nm) ise Fe-Ni (ağ. 6:4) katalizör ve CO/H₂ (1:4) gaz karışımı kullanarak alümina kayıkçık içinde sentezlemişlerdir. Bu çalışma, C morfolojisinin deneysel parametrelere bağlı olarak çok çeşitli olabileceğini göstermektedir.

Rodriguez ve diğ. [33], 1088-1138 K sıcaklık aralığında, iki farklı Fe-Ni toz katalizör (5:5 ve 8:2) ve etan/helyum (1:1) gazı kullanarak 2 saat sürede seramik kayıkçık içerisinde karbon nano fiberler sentezlemişlerdir. Demirce zengin olan katalizör tozunun katalitik karbon oluşumda daha aktif olduğunu, sıcaklığın artmasıyla fiber çaplarının da arttığını bulmuşlardır.

Park ve diğ. [34], 873 K' de 3,5 saat sentez süresinde CO/H₂ (4:1) gaz karışımı, 9:1, 6:4, 4:6, 3:7 ve 1:9 oranlarında seramik kayıkçık içerisinde Fe-Ni katalizör tozu kullanarak sırasıyla, 32,5, 47,3, 31, 41 ve 10,7 nm çapında fiberler elde etmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada, katalizör tozlarındaki Ni miktarının fiber morfolojisinde değişikliğe yol açtığını, morfolojinin balık kılçığı yapısından tüpsü yapıya dönüştüğünü rapor etmişlerdir.

Park ve Baker [35] yapmış oldukları çalışmada, ürün morfolojilerine katalizör miktarının etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla, Fe-Ni (25:75) ve Fe-Ni (30:70) katalizör tozları, C_2H_4/H_2 (4:1) gaz karışımı kullanarak 1,5 saat sürede filament yapıda nano karbon elde etmişlerdir. Yüksek Fe içeren katalizör partikülden sentezlenen karbon filamentlerin, düşük demirli katalizörle elde edilenlere kıyasla spiral formda olma eğiliminde olduğunu rapor etmişlerdir. Bu durumu, grafit düzlemlerinin fiber eksenine hem paralel hem de belirli bir açıda tercihli olarak yönlenmesiyle açıklamışlardır.

Park ve Baker [36], yapmış oldukları diğer bir çalışmada seramik kayıkçık içerisinde değişik oranlardaki Fe-Ni katalizör toz partikülleri ile $C_2H_4/CO/H_2$ gaz karışımları kullanarak, CO, C_2H_4 ve H_2 gaz oranlarının C birikimine etkilerini incelemişlerdir. C_2H_4/H_2 gaz karışımına ilave edilen CO gazının bütün katalizör gruplarında C_2H_4 ' ın parçalanmasını artırdığını belirtmişlerdir.

Zhou ve diğ. [37], $\gamma-Al_2O_3$ destekli Ni, Fe-Ni ve desteksiz Fe katalizör tozlarıyla değişik hidrokarbon gazları (CH_4 , C_2H_4 veya CO) kullanarak nanoyapılı filament ürünler sentezlemişlerdir. Bu çalışmada, plaketa, balık kılçığı ve tüpsü yapı olmak üzere üç farklı karbon nano fiber yapısı elde etmişlerdir. Ayrıca, morfolojilerin katalizör ve hidrokarbon gaz bileşimine bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir.

Mccaldin ve diğ. [38], $Fe(NO_3)_3$ 'tan elde edilen Fe_2O_3 katalizör, etilen ve hidrojen gaz karışımları kullanarak 2 saat sürede hem nano tüp yapıda hem de nano fiber yapıda karbon sentezini gerçekleştirmişlerdir. 773 K' de morfolojide balık kılçığı yapısının bulunduğunu rapor etmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı 973 K olduğunda ise morfolojiler kaplamaya dönüşmekte, sadece % 20 C_2H_4 - % 80 H_2 gaz karışımında çok cidarlı nano tüp oluşmaktadır.

Schnitzler ve Zarbin [39], hava atmosferinde ferrosenin ısısal bozunmasıyla gözenekli silika cam üzerinde ince film şeklinde Fe_2O_3 katalizör hammaddesini biriktirmişlerdir. Benzen içeren gaz karışımını katalizör üzerinden geçirmek suretiyle 1173 K' de 30 dak' lık reaksiyon süresinde, 50-250 nm boyut aralığına sahip çok cidarlı karbon nano tüpler elde etmişlerdir.

Başka bir çalışmada, bakır levha üzerinde öğütülmüş Fe_2O_3 tozları katalizör malzemesi olarak kullanılmıştır. Yatay tüp fırın içerisinde 923 K' de etanol buharının katalitik parçalanması sonucu 30-50 nm çap boyut aralığına sahip çok cidarlı karbon nano tüp sentezlenmiştir. Ürünlerin büyüme mekanizmasının ise uç büyüme şeklinde olduğu rapor edilmiştir [40].

Homma ve diğ. [41], karbon nano tüp büyümesinin başlangıç aşamasını 973-1273 K sıcaklık aralığında araştırmışlardır. Demir ve kobalt nano partiküllerinin CH_4 ortamında ergime noktalarının düştüğünü belirlemişlerdir. Nano tüp büyüme sonrasında nano partikülleri Fe_3C ve Co_3C olarak tanımlamışlardır. Yapmış oldukları çalışmada sıvı eriyik içinde C miktarı arttıkça, eriyikte ayrışma olduğunu, bunun sonucu olarak metal karbür ve C nano tüp oluştuğunu belirtmişlerdir. Nano tüp büyümesinin, buhar-sıvı-katı mekanizmasıyla olduğunu ifade etmişlerdir.

Diğer bir çalışmada, atmosferik basınç altında metan, etan ve etilen gazlarının parçalanması Co, Ni ve Fe katalizörler ile 773-973 K sıcaklık aralığında incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda kobalt katalizörünün, en yüksek aktivite özelliği gösterdiği, yüksek sıcaklıklarda ise Ni ve Fe katalizörü üzerinde daha yüksek miktarlarda C oluştuğu rapor edilmiştir. Co ve Fe katalizörler üzerinde, 973 K' de çok cidarlı C nano tüpler sentezlenmiştir. Ayrıca, Ni katalizör kullanıldığında morfolojide, düzensiz şekilli fiber ve balık kılçığı karbon nano tüp yapılar ile grafit tabakasıyla kaplanmış (kapsül şeklinde) Ni nano partiküllerin bulunduğu belirtilmiştir [42].

Kong ve diğ. [43], ön işlemlerle hazırlamış oldukları alümina ve silika nano partikül destekli Fe_2O_3 katalizör tozuyla 1273 K' de CH_4 gazı kullanarak tek duvarlı karbon nano tüpler sentezlemişler ve nano tüp büyüme mekanizmasının kök büyüme mekanizmasına göre gerçekleştiğini rapor etmişlerdir.

Bououdina ve diğ. [44], nikel nitrattan hazırlamış oldukları NiO katalizör tozu ve $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ (80:20) gaz karışımı kullanarak 623-973 K' de 2 saat sürede alümina kroze içerisinde sentez çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Sentez sıcaklığına bağlı olarak 20 - 500 nm aralığında karbon nano fiberler elde etmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada NiO' in Ni' e indirgendiğini ve düşük sıcaklıklarda (<773 K) Ni_3C ün de oluştuğunu

belirtmişlerdir. Ayrıca, 623 ve 673 K' de balık kılçığı, daha yüksek sıcaklıklarda ise plaketa yapıda nano fiberler elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

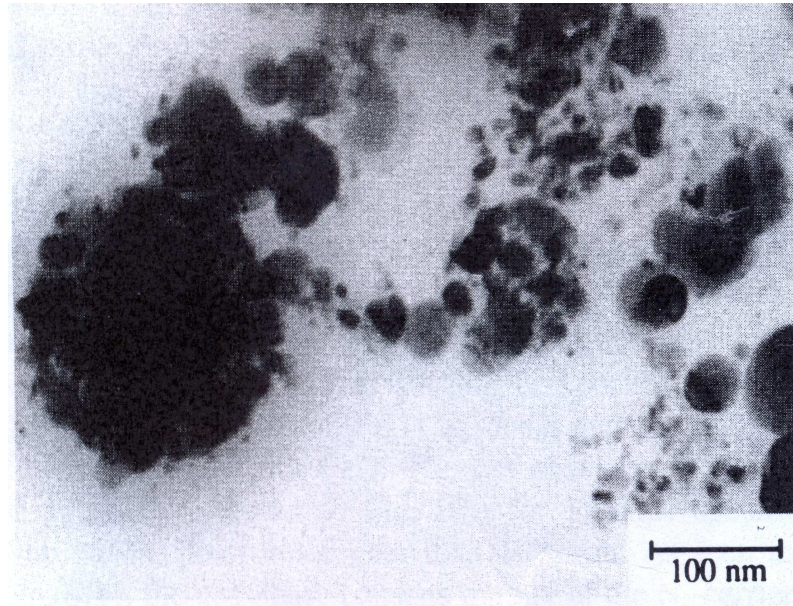
Kim ve diğ. [45], Ni kaplanmış Si altlık üzerinde 2 saat sürede N₂-CH₄ (9:1) gaz atmosferi altında 1223 K' de KNT sentezinin mümkün olmadığını, nikel üzerinde C kaplama oluştuğunu rapor etmişlerdir. 1263 K' de ~20 nm, 1273 K' de ise ~300 nm çapta tüpler sentezlemişlerdir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

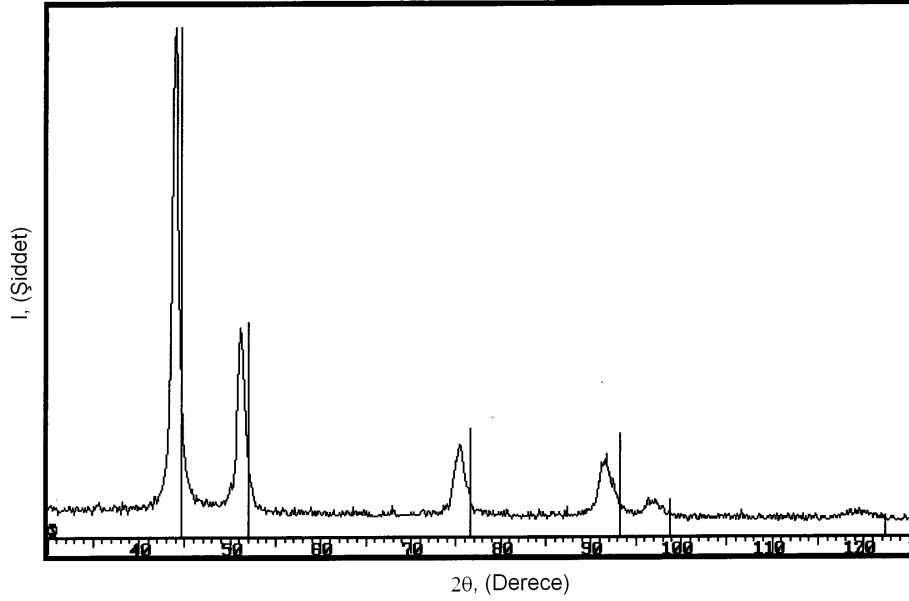
3.1. HAMMADDELER

Nanoyapılı karbon büyütme çalışmaları için katalizör hammaddesi olarak, Fe - Ni (ağ. % 70 Ni), Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ve NiO tozları kullanılmıştır. Tozlara ait bazı detaylar aşağıda verilmiştir.

Fe-Ni tozu, Eroğlu ve diğ. [46], tarafından püskürtmeli piroliz yöntemiyle üretilmiştir. Tozun geçirimli elektron mikroskop (TEM) görüntüsü Şekil 3.1' de, X-ışınları difraksiyon (XRD) paterni ise Şekil 3.2' de verilmiştir. TEM görüntüsünden tozların <10 nm ve 70-80 nm partikül boyutlarına sahip olduğu görülmektedir. XRD paterni, pik difraksiyon açılarının saf Ni çizgilerine (şekilde dikey çizgiler olarak gösterilmiş) kıyasla düşük değerlerde olduğunu sergilemektedir. XRD analizi, tozun tek fazlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. Hassas kafes sabiti ölçümüyle, alaşımın ağırlıkça % 70 Ni içerdiği tespit edilmiştir [46].



Şekil 3.1: Fe - Ni (ağ. % 70) tozunun TEM görüntüsü [46].



Şekil 3.2: Fe - Ni (ağ. % 70) tozunun XRD paterni [46].

Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ve NiO tozları, Sigma - Aldrich firmasından temin edilmiştir. Firma tarafından rapor edilen partikül boyutları Fe_2O_3 veya Fe_3O_4 için <50 nm, NiO için ise 10-20 nm' dir.

Deneyisel çalışmalarda Linde Gaz A.Ş. firmasına ait yüksek safiyette Ar (% 99,999), CH_4 (% 99,5) ve H_2 (% 99,99) gazları kullanılmıştır.

Nanoyapılı karbon sentez çalışmalarında altlık malzemesi olarak <100> yönüne sahip silisyum disk (Sigma – Aldrich) kullanılmıştır. Si diskten 5 mm x 5 mm boyutlarında altlıklar hazırlanmıştır.

3.2. TERMODİNAMİK ANALİZ YÖNTEMİ

Termodinamik analiz, malzeme sentez prosesinin termokimyasını anlamak ve istenilen fazları veren deneysel parametreleri ön görmek için yararlıdır [47]. Bu çalışmada, Gibbs serbest enerji minimizasyonu yöntemi kullanılmıştır [48]. Bu yöntemle verilen girdi (input) bileşimi, sıcaklık ve basınç değerleri için malzeme sisteminin dengeye eriştiği (enerjinin minimum olduğu) durumda gaz ve yoğun faz bileşenlerinin miktarları (mol, kısmi basınç) hesaplanmıştır. Termodinamik analiz için ilgili sıcaklıklarda öngörülen bileşenlere ait Standard Gibbs oluşum serbest enerji verileri yayınlanmış tablolardan

temin edilmiştir [49,50]. Analiz öncesi, termodinamik verileri içeren input dosyaları hazırlanmıştır. Fe-Ni (ağ. % 70)-CH₄, Fe₂O₃-CH₄, Fe₃O₄-CH₄ ve NiO-CH₄ sistemlerinde termodinamik analizler sabit basınç (P=1 atm) altında değişik sıcaklıklarda yapılmıştır. Hesaplamalar, SOLGASMIX modifiye Eriksson bilgisayar programıyla gerçekleştirilmiştir [51].

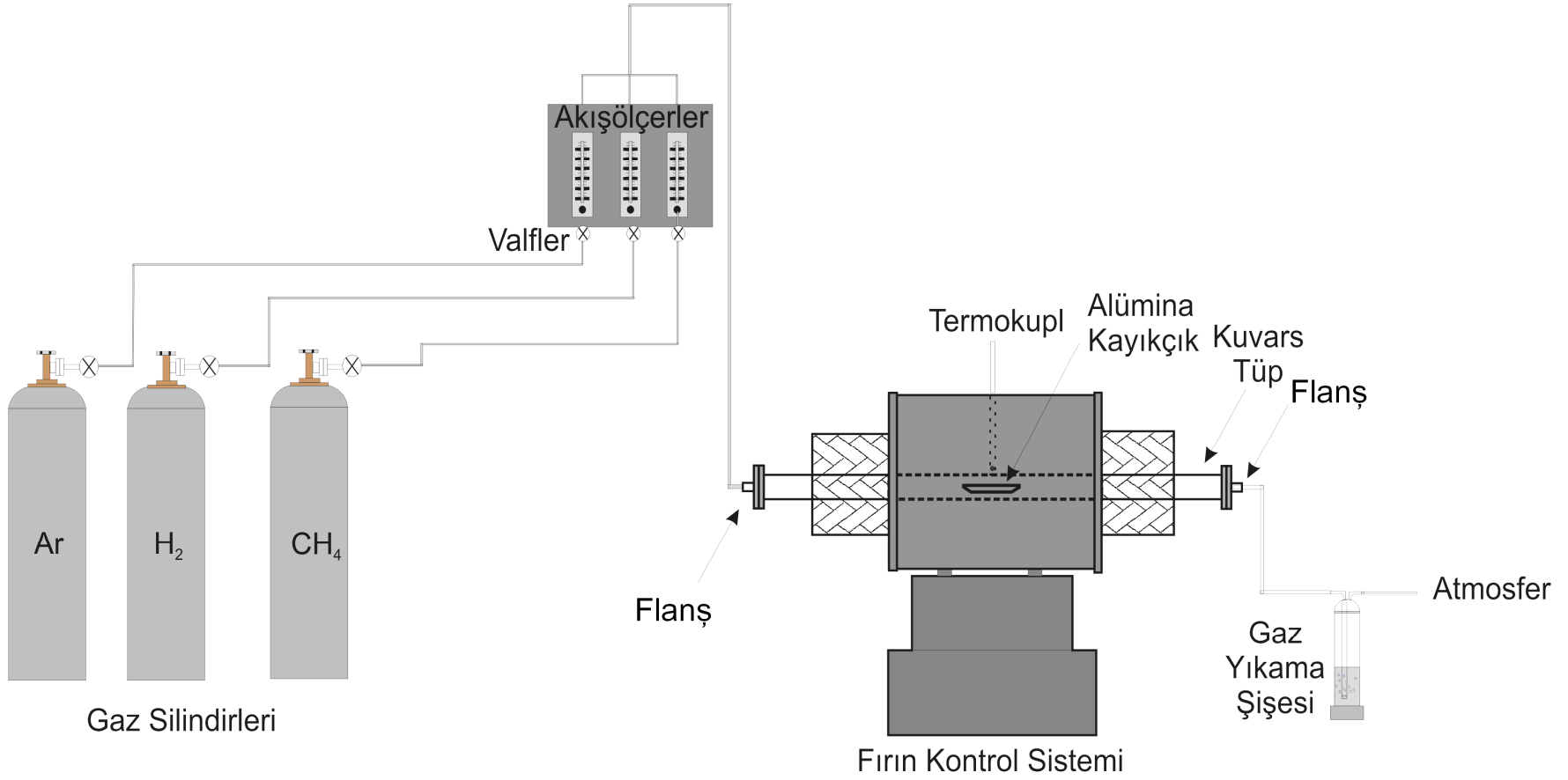
3.3. DENEY DÜZENİ

Deneysel çalışmalarda Şekil 3.3' te şematik şekli verilmiş olan kimyasal buhar biriktirme reaktörü kullanılmıştır. Deney düzeneği, gaz silindirleri (Ar, CH₄, H₂), 20 mm çapında kuvars tüp, sıcak cıdarlı yatay fırın (Ströhlein) ve bilyalı gaz akış ölçerlerden (Dwyer) oluşmaktadır. SiC ısıtıcı elementlere sahip fırın maksimum 1873 K' e çıkabilmektedir.

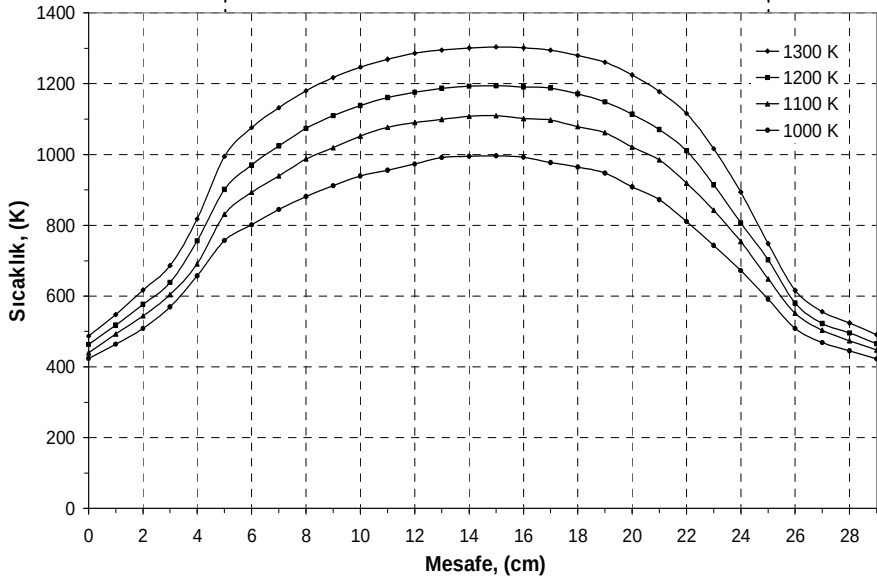
Sentez çalışmalarına başlamadan önce yatay tüp fırının mesafeye bağlı olarak sıcaklık profili R tipi termokupl kullanılarak çıkartılmıştır. Şekil 3.4' te 1000, 1100, 1200 ve 1300 K için mesafe - sıcaklık profili verilmiştir. Sıcaklık profillerinden fırının başlangıç mesafesinden itibaren 12 cm ile 16 cm arasında homojen sıcak bölgenin olduğu görülmektedir. Ayrıca, daha düşük merkez sıcaklıklar için de sıcaklık profilleri çıkarılmıştır.

Kullanılan akış ölçerlerin üst debi sınırları Ar, H₂ ve CH₄ gazları için sırasıyla 500, 250 ve 50 cm³/dak olup gerçek gaz akış hızları, düzeltme faktörleri (0,85; 3,7; 1,34) ile çarpılarak hesaplanmıştır. Karbon sentez çalışmasında karbon kaynağı olarak CH₄ kullanılmıştır. Ar gazı ise reaksiyon öncesi sistemdeki havayı süpürmek, sonrasında reaksiyonu sonlandırmak ve ürün oksidasyonunu önlemek için sisteme verilmiştir.

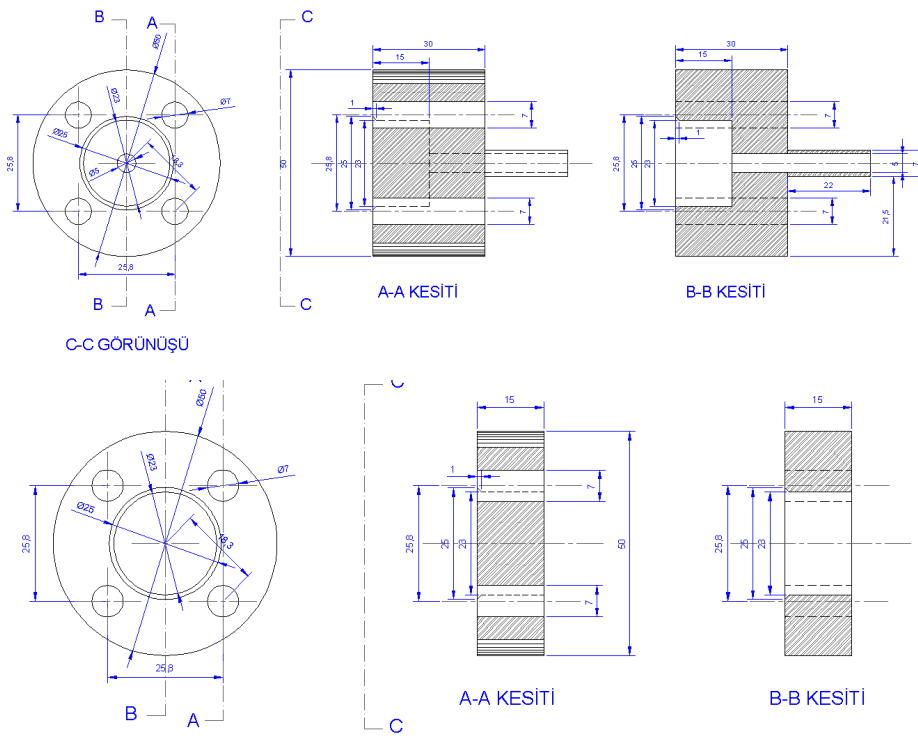
Kuvars tüpten atmosfere gaz sızmasını önlemek amacıyla değişik kesitlerde teknik resimleri Şekil 3.5' te verilen bağlantı parçaları (flanşlar) imal edilmiştir. Parçalar paslanmaz çelikten yapılmış olup kauçuk o-ring içermektedir.



Şekil 3.3: Kimyasal buhar biriktirme reaktörünün şematik görünümü.



Şekil 3.4: Fırın mesafe - sıcaklık profili.



Şekil 3.5: Deney düzeneği için imal edilen gaz-fırın bağlantı parçalarının değişik kesitlerde teknik resimleri.

3.4. DENEYSEL YÖNTEM

Karbon büyütme deneyleri için katalizör malzeme türü, sıcaklık, süre ve gaz akışı deney parametreleri olarak seçilmiştir. Nanoyapılı karbon sentezi öncesinde, katalizör tozlar etanole ilave edilmiş ve ultrasonik temizleme cihazıyla (Decon) partiküllerin süspansiyon şeklinde kalması sağlanmıştır. Si altlık karışım içerisine daldırılma yöntemiyle partiküllerin ($<0,0001$ g) yüzeyde tutunması sağlanmıştır. Kurutma makinesiyle etanol altlık yüzeyinden uzaklaştırılmıştır. Katalizör malzeme içeren altlık eğimli bir şekilde alümina kayıkçığın üzerine yerleştirilmiştir. Kayıkçık fırında istenilen sıcaklığa sahip mesafeye bir çubuk vasıtasıyla itilmiştir. Daha sonra fırın Ar atmosferinde reaksiyon sıcaklığına ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa erişildiğinde saf CH_4 belirlenen gazı akış hızında ve sürede sistemden geçirilmiştir. Sentez sonrasında tüm numuneler, $42,5 \text{ cm}^3/\text{dak}$ 'lık Ar akış debisinde oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Fe - Ni tozuyla gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan deneysel şartlar Tablo 3.1' de verilmiştir. Ön ısıtılmış ve ön ısıtılmamış CH_4 gazı kullanılarak iki seri deneysel çalışma yapılmıştır. Ön ısıtmalı deneylerde (birinci seri) Şekil 3.4' te verilmiş olan fırın sıcaklık profilinden yararlanılmıştır. Bu seride 1200 ve 1300 K' deki fırın merkezinden CH_4 gazı geçirilerek reaktör tüpünün çıkış tarafına yerleştirilmiş olan daha düşük sıcaklıklardaki altlık üzerinde karbon büyütülmüştür. İkinci seride (ön ısıtmasız çalışmada) ise CH_4 , sıcaklığı 1200 ile 1300 K olan fırın merkezine yerleştirilmiş altlık üzerinden geçirilmiştir. Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 tozlarıyla yapılan nanoyapılı karbon sentez çalışmalarına ait deneysel şartlar sırasıyla Tablo 3.2 ve 3.3' te verilmiştir. Burada da ön ısıtılmış ve ön ısıtılmamış CH_4 gazı kullanılmıştır. Her iki grupta sabit CH_4 gaz hızında ($13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$) sıcaklığa ve süreye bağlı olarak karbon büyütme deneyleri yapılmıştır.

C sentez çalışmaları için $T_{\text{Merkez}}/T_{\text{Büyütme}}/\text{CH}_4$ gaz akış hızı/süre şeklinde kısaltmalar kullanılarak deneysel şartlar ifade edilmiştir.

Nikel oksit tozu kullanıldığında karbon sentez şartları Tablo 3.4' te verilmiştir. Bu çalışma grubunda 1200 ve 1300 K' de, reaksiyon süresi ve CH_4 gaz akış hızları değiştirilmiştir.

Tablo 3.1: Fe - Ni (ağ. % 70 Ni) tozuyla karbon sentezi için deneysel şartlar.

CH ₄ Gaz Akış Hızı (cm ³ /dak)	T _{Merkez} Sıcaklığı (K)	T _{Büyütme} Sıcaklığı (K)	Büyütme Süresi (dak)
13,4	1100	1100	60
20,1	1100	1100	5
20,1	1100	1100	60
6,7	1200	1200	15
6,7	1200	1200	30
6,7	1200	1200	60
13,4	1200	1200	15
13,4	1200	1200	30
13,4	1200	1200	60
6,7	1300	1300	5
6,7	1300	1300	15
6,7	1300	1300	30
6,7	1300	1300	60
13,4	1300	1300	5
13,4	1300	1300	15
13,4	1300	1300	30
13,4	1300	1300	60
20,1	1300	1300	5
20,1	1300	1300	15
20,1	1300	1300	30
20,1	1300	1300	60
13,4	1200	1050	15
13,4	1200	1050	30
13,4	1200	1050	60
13,4	1200	1100	15
13,4	1200	1100	30
13,4	1200	1100	60
13,4	1200	1150	15
13,4	1200	1150	30
13,4	1200	1150	60
13,4	1300	1050	60
13,4	1300	1100	60
13,4	1300	1150	60
6,7	1300	1200	60
13,4	1300	1200	15
13,4	1300	1200	30
13,4	1300	1200	60
20,1	1300	1200	60

Tablo 3.2: Fe₂O₃ tozuyla nanoyapılı karbon sentezi için deneysel şartlar.

CH ₄ Gaz Akış Hızı (cm ³ /dak)	T _{Merkez} Sıcaklığı (K)	T _{Büyütme} Sıcaklığı (K)	Büyütme Süresi (dak)
13,4	1200	1200	15
13,4	1200	1200	30
13,4	1200	1200	60
13,4	1200	1050	15
13,4	1200	1050	30
13,4	1200	1050	60
13,4	1200	1100	15
13,4	1200	1100	30
13,4	1200	1100	60
13,4	1200	1150	15
13,4	1200	1150	30
13,4	1200	1150	60

Tablo 3.3: Fe₃O₄ tozuyla nanoyapılı karbon sentezi için deneysel şartlar.

CH ₄ Gaz Akış Hızı (cm ³ /dak)	T _{Merkez} Sıcaklığı (K)	T _{Büyütme} Sıcaklığı (K)	Büyütme Süresi (dak)
13,4	1200	1200	15
13,4	1200	1200	30
13,4	1200	1200	60
13,4	1200	1050	15
13,4	1200	1050	30
13,4	1200	1050	60
13,4	1200	1100	15
13,4	1200	1100	30
13,4	1200	1100	60
13,4	1200	1150	15
13,4	1200	1150	30
13,4	1200	1150	60

Tablo 3.4: Nikel oksit tozuyla karbon sentezi için deneysel şartlar.

CH ₄ Gaz Akış Hızı (cm ³ /dak)	T _{Merkez} Sıcaklığı (K)	T _{Büyütme} Sıcaklığı (K)	Büyütme Süresi (dak)
13,4	1200	1200	15
13,4	1200	1200	20
13,4	1200	1200	30
20,1	1200	1200	5
20,1	1200	1200	20
20,1	1200	1200	60
13,4	1300	1300	10
13,4	1300	1300	20
13,4	1300	1300	30

Ayrıca, bu çalışmada katalizör malzeme olarak kullanılan nikel oksit tozunun tanımlanmasına ve nanoyapılı karbon büyütme davranışının anlaşılmasına yönelik deneyler yapılmıştır. Bu gruptaki deneysel şartlar Tablo 3.5’ te verilmiştir. Deneyler, değişik atmosferler (hava, H₂, CH₄ ve Ar) altında izotermal ve izotermal olmayan şartlarda gerçekleştirilmiştir.

Deney öncesi oksit tozu, nem gidermek amacıyla 373 K’ de 15 dak süreyle etüvde tutulmuştur. Daha uzun sürelerde kurutma işlemi ile toz ağırlığının değişmediği tespit edilmiştir. İndirgenme çalışmaları için ~0,3728 g nikel oksit tozu alümina kayıkçık içerisinde fırının sıcak bölgesine yerleştirilmiş ve Tablo 3.5’ te verilen şartlarda çalışılmıştır. Reaksiyon sonrası elde edilen ürünün ağırlığı ölçülmüştür. Reaksiyonların gelişimini anlamak için ürün/giren (başlangıç) ağırlık oranları hesaplanarak grafik şeklinde gösterilmiştir. Ağırlık ölçümleri, ± 0.0001 g hassasiyetli elektronik hassas teraziyle (Sartorius) yapılmıştır.

Tablo 3.5: Nikel oksit tozunun indirgemesinde kullanılan deneysel şartlar.

Isıtma		Reaksiyon				Soğutma	
Atmosfer	Gaz Akış Hızı (cm ³ /dak)	Atmosfer	Gaz Akış Hızı (cm ³ /dak)	Süre (dak)	Sıcaklık (K)	Atmosfer	Gaz Akış Hızı (cm ³ /dak)
Ar	42,5	CH ₄	13,4	0-30	1300	Ar	42,5
Ar	42,5	CH ₄	13,4	0-30	1200	Ar	42,5
Ar	42,5	CH ₄	0-70	7,5	1200	Ar	42,5
Ar	42,5	CH ₄	13,4	0-30	1100	Ar	42,5
Ar	42,5	CH ₄	13,4	0-45	1000	Ar	42,5
Ar	42,5	CH ₄	0-70	15	1000	Ar	42,5
Ar	42,5	H ₂	110	1-5	1100	Ar	42,5
CH ₄	13,4	CH ₄	13,4	0	450-1300	Ar	42,5
Ar	42,5	Ar	42,5	0	450-1300	Ar	42,5
H ₂	110	H ₂	110	0	450-625	Ar	42,5
Hava	Durgun Ortam	Hava	Durgun Ortam	0	450-625	Hava	Durgun Ortam

3.5. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) ANALİZİ

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin morfolojileri, İstanbul Üniversitesi (Jeol 5600) ve TÜBİTAK MAM (FEG-SEM Jeol 6335F) bünyesinde bulunan Taramalı Elektron Mikroskopları (SEM) ile incelenmiştir. SEM çalışması için numuneler pirinç numune tutucusuna karbon bantla yapıştırılmış ve daha iyi görüntü elde etmek için altın ile 90 sn kaplanmıştır. Ürün boyutları SEM görüntülerinden ölçülmüş ve ortalama değerler hesaplanmıştır.

3.6. YÜKSEK ÇÖZÜNÜRLÜKLÜ GEÇİRİMLİ ELEKTRON MİKROSKOBU (HR-TEM) ANALİZİ

Optimum şartlarda elde edilen nanoyapılı C numuneler TÜBİTAK MAM bünyesinde bulunan yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopuyla (Jeol 2100) incelenmiştir. Görüntü analizi için sentez sonrasında, numuneler ultrasonik temizleme cihazında etanol içinde titreşime tabi tutularak altlık üzerindeki ürünler süspansiyona alınmıştır. Bu işlemi daha verimli hale getirmek için katalizör içeren altlık yüzeyi falçata ile kazıma işlemine tabi tutulmuştur. TEM griti üzerine süspansiyon damlatılarak ürünler incelenmeye hazır hale getirilmiştir. HR-TEM görüntülerinden ürünler detaylı olarak incelenmiştir.

Ayrıca, NiO tozunun elektron difraksiyon paterni çekilmiştir. Patern Denklem 3.1 ile çözülmüştür [52].

$$\frac{D.d}{2} = \lambda L \quad (3.1)$$

Burada, D = difraksiyon halka çapı, d = düzlemler arası mesafe, λ = dalga boyu, L = kamera uzunluğudur.

3.7. ENERJİ DAĞILIM SPEKTROMETRESİ (EDS)

Sentezlenen bazı karbon nanoyapılı malzemelerin enerji dağılım spektrometresi ile elementel analizi İstanbul Üniversitesi (iXRF 550) ve TÜBİTAK MAM bünyesinde (Oxford Instruments) bulunan cihazlar vasıtasıyla yapılmıştır.

3.8. X-IŞINLARI DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZİ

Nikel oksit tozu kullanılarak yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen ürünlerde faz analizi, XRD yöntemiyle yapılmıştır. Bu kapsamda İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarında bulunan Rigaku (D/Max-2200/PC) marka cihaz kullanılmıştır. Cu-K α radyasyonu ile difraksiyon paternleri elde edilmiştir. Toz ürünlerde kristal boyutu XRD paternlerinden Denklem 3.2' de verilmiş olan Scherrer formülü ile hesaplanmıştır [52].

$$t = \frac{0,9.\lambda}{\beta.Cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada, t = ortalama kristal boyutu, λ = dalga boyu (0,15418 nm), β = yarı yükseklikteki pik genişliği, θ = difraksiyon açısıdır.

3.9. FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZIL ÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ (FTIR)

Nikel oksit başlangıç tozuna FTIR analizi yapılmıştır. Bu kapsamda ODTÜ Merkez Laboratuvarındaki Fourier dönüşümlü kızılötesi (IR) spektroskopi cihazı (Bruker IFS 66/S) kullanılmıştır.

3.10. DSC/DTA-TG ANALİZİ

Nikel oksit tozunun termal analizleri, Ar atmosferinde 0,02047 K/s ısıtma hızı ve 100 mL/s Ar gaz geçiş hızı şartlarında DSC/DTA-TG cihazı (TA SDT Q600) ile gerçekleştirilmiştir. Referans maddesi olarak α -Al₂O₃ kullanılmıştır. DSC, DTA ve TG eğrileri ile fiziksel ve kimyasal dönüşümlerin olduğu sıcaklıklar belirlenmiştir. Ayrıca, TG analiziyle sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen tepkimelere ait ağırlık değişimleri incelenmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Fe - Ni (ağ. % 70) – CH₄ SİSTEMİNDE NANOYAPILI KARBON SENTEZİ

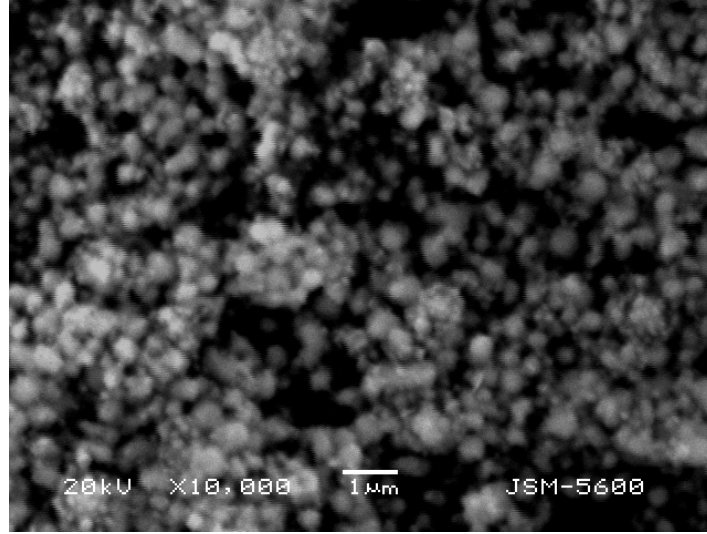
Burada, termodinamik analiz öngörülerine ve deneysel bulgulara yer verilmiştir. Ayrıca, değişik CH₄ akış hızı, sıcaklık ve sürede sentezlenen ürünlerin morfolojileri de sunulmuştur.

4.1.1. Termodinamik Analiz

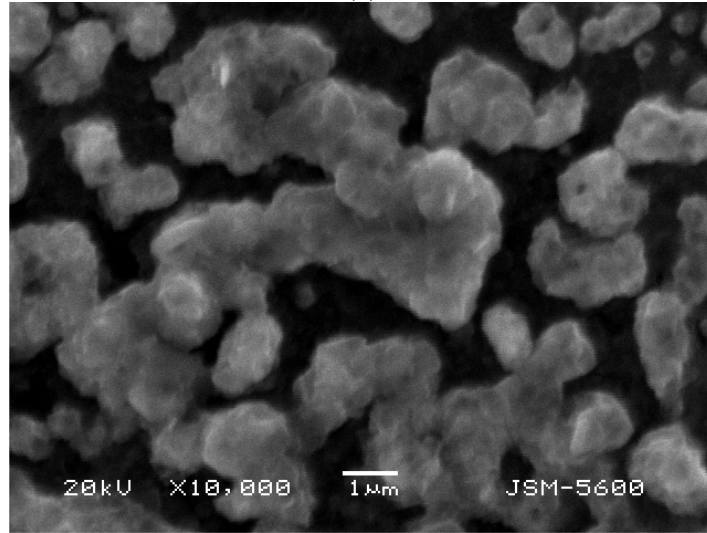
Fe-Ni (ağ. %70 Ni) - CH₄ sisteminde, 1000-1300 K sıcaklık ve 0-1 $n_{CH_4}/(n_{CH_4}+n_{FeNi})$ mol kesri aralığında termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Sistemde 25 gaz fazı (örneğin, CH₄, H₂, CH₃, C₂H₆) bileşeni ve 4 katı faz (C, Ni, Fe, Fe₃C) bileşeni dikkate alınmıştır. Bulgular, tüm girdi bileşimleri için sistemde katı fazda Fe - Ni (ağ. % 70) eriyiğinin ve C' un yer aldığını göstermiştir. Gaz fazının, çalışılan sıcaklık aralığında esas itibarıyla H₂ (0,92-0,99 atm) ve parçalanmamış CH₄ (0,08-0,0076 atm)' dan oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca, gaz fazı kısmi basınçları 10⁻⁵ atm' den düşük olan C₂H₆, C₂H₄, CH₃, H, C₃H₆ bileşenlerini de içermektedir.

4.1.2. Ön Isıtılmamış Metan Gazı Kullanılarak Nanoyapılı Karbon Sentezi

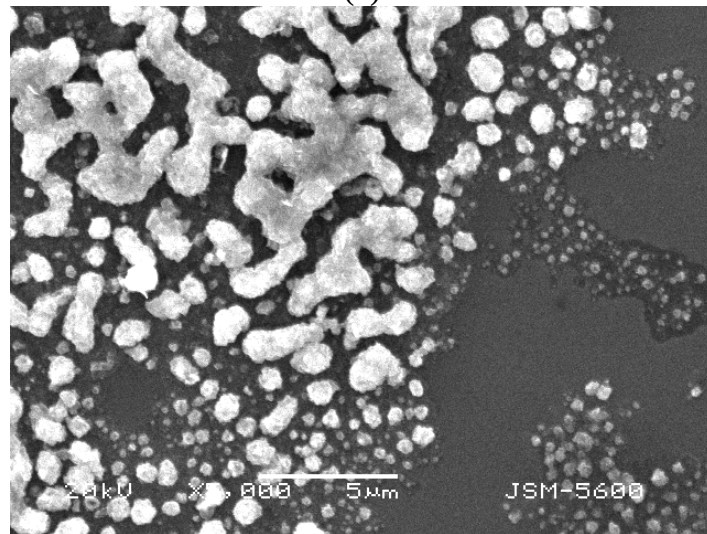
Şekil 4.1, numune sıcaklığı 1100 K' de, 13,4 ve 20,1 cm³/dak CH₄ gaz akış hızlarında değişik büyütme sürelerinde elde edilen numunelerin morfolojilerini göstermektedir. Katalizör toz partiküllerinin zamanla sinterlendiği (kabalaştığı) SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Şekil 4.2, katalizör tozu üzerinde yapılan bölgesel SEM-EDS spektrumunu sergilemektedir. Spektrum, altlık malzemesinden gelen şiddetli Si, katalizör toz partikülden gelen zayıf Fe ve Ni piklerinden oluşmaktadır. Spektrumda C sinyali görülmemektedir. Bu durum termodinamik öngörülerin aksine, belirtilen şartlarda CH₄' ın parçalanmadığını göstermektedir.



(a)

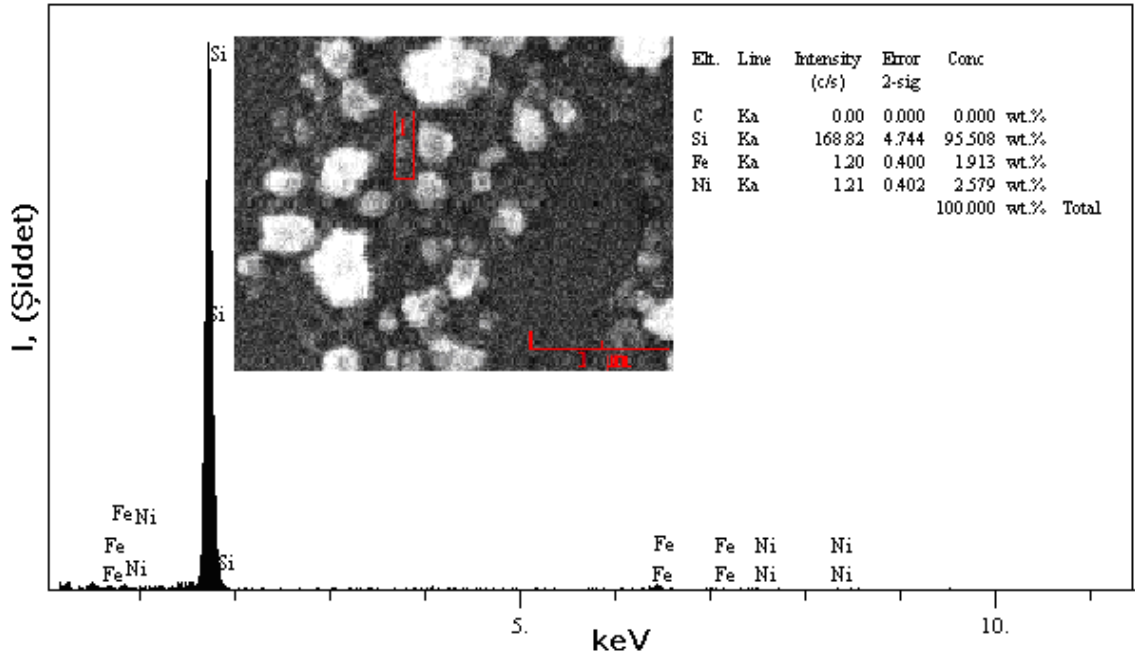


(b)



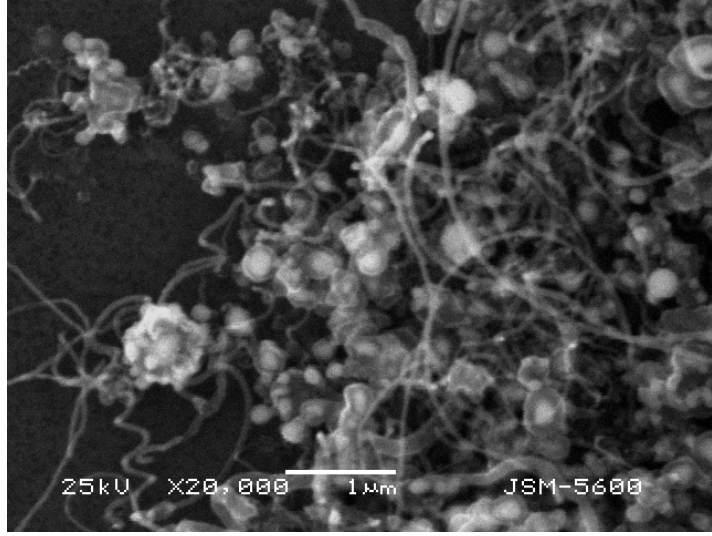
(c)

Şekil 4.1: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1100 K, CH₄ gaz akış hızı: 20,1 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 5 dak, b) 60 dak. c) Büyütme sıcaklığı: 1100 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: 60 dak.

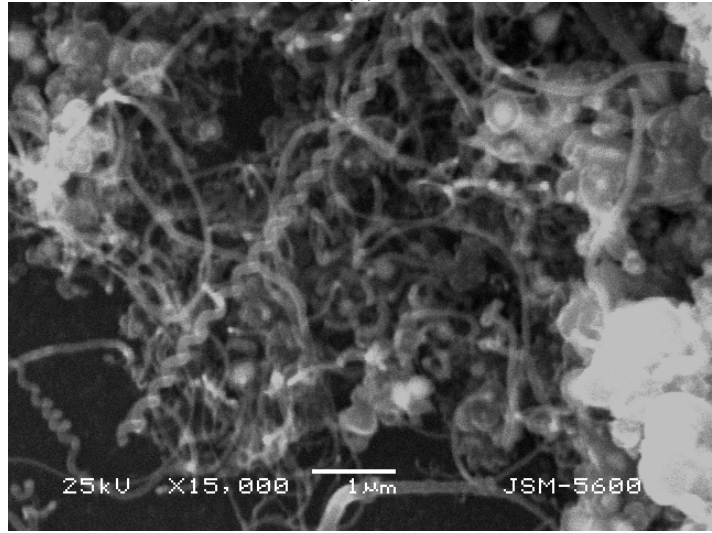


Şekil 4.2: SEM görüntüsü ve EDS spektrumu. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1100 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: 60 dak.

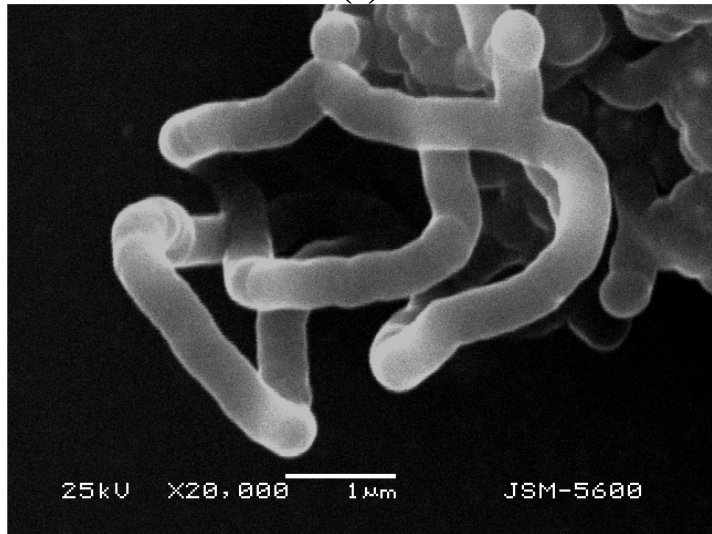
Daha yüksek sıcaklıkta (1200 K) 6,7 ve 13,4 cm³/dak CH₄ gaz akış hızlarında değişik büyütme sürelerinde elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.3-4.4' te verilmiştir. Tüm numunelerde fiberimsi morfolojiler görülmektedir. Fiber uzunluklarının bazı numunelerde (Şekil 4.3 (a-b)) yer yer en az 5 µm olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, az sayıda burğu (Şekil 4.3 (b)) ve dallı fiberler (Şekil 4.3 (c)) mevcuttur. Şekil 4.5, fiber çapının reaksiyon süresiyle değişimini göstermektedir. Şekilden, artan süreyle ortalama boyutun yaklaşık 50 nm' den 400 nm' ye arttığı tespit edilmiştir. Boyut artışı 30 dak' dan sonra daha yüksektir. Ayrıca, gaz akış hızının çap boyutuna belirgin bir etkisi görülmemiştir.



(a)

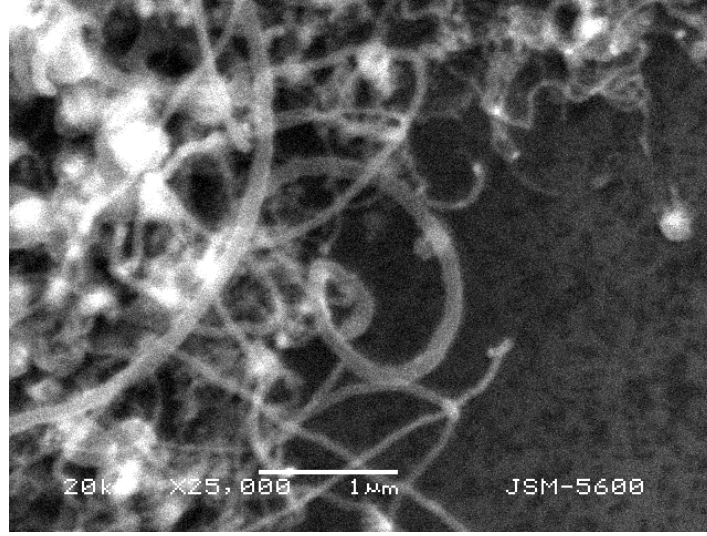


(b)

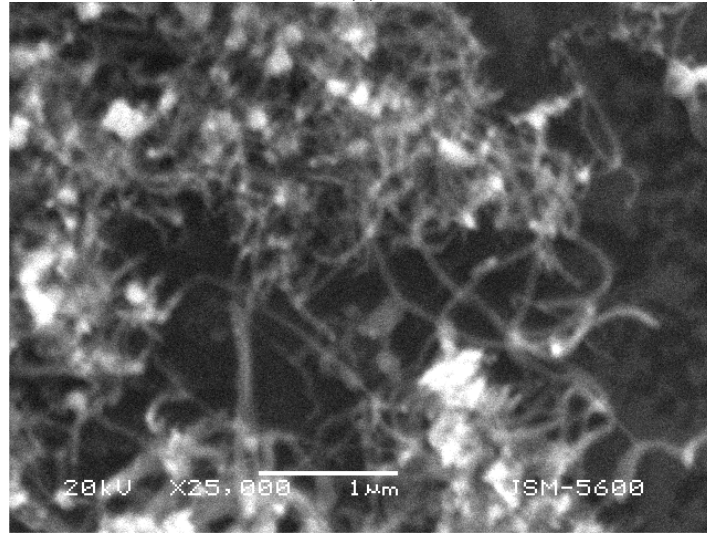


(c)

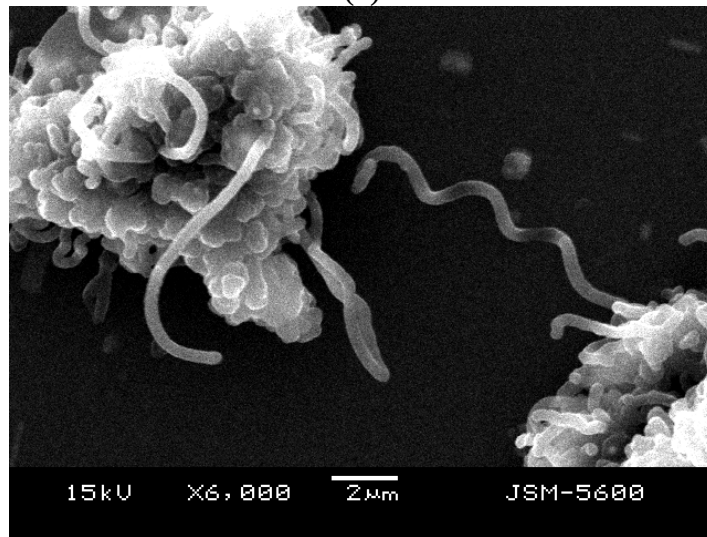
Şekil 4.3: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH₄ gaz akış hızı: 6,7 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.



(a)

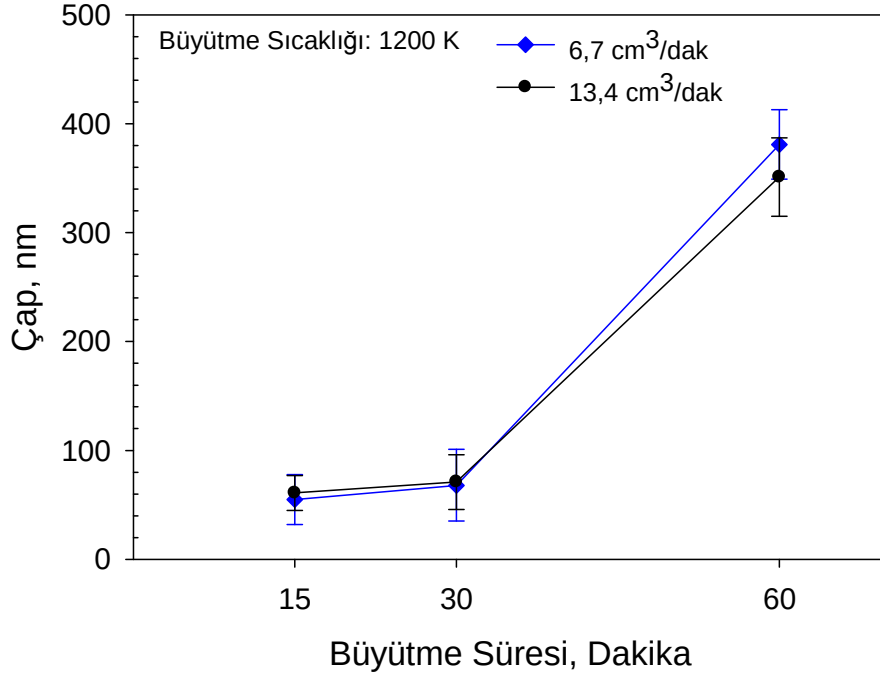


(b)



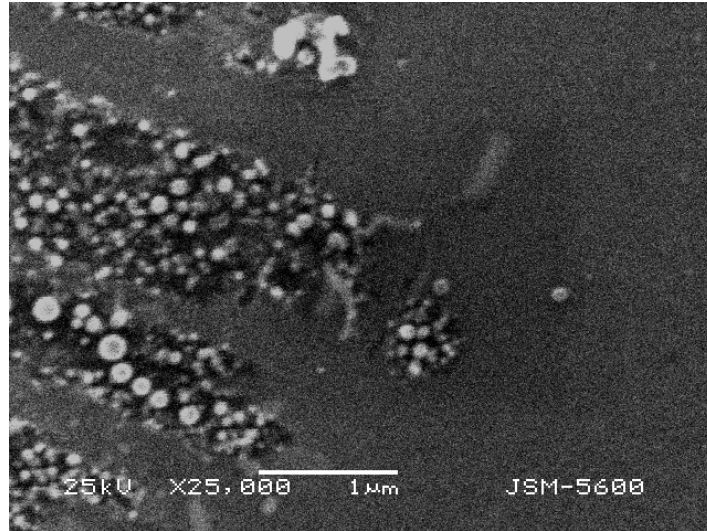
(c)

Şekil 4.4: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.

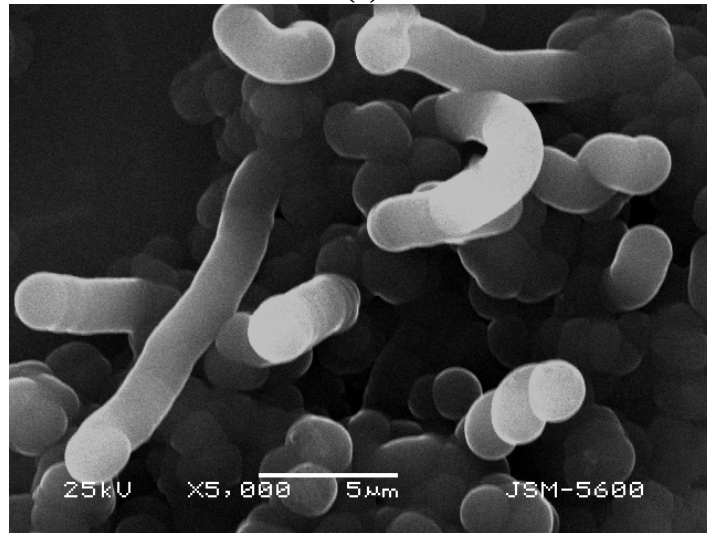


Şekil 4.5: 1200 K’ de, değişik CH₄ gaz akış hızında elde edilen ürün çap boyutlarının büyütme süresi ile değişimi.

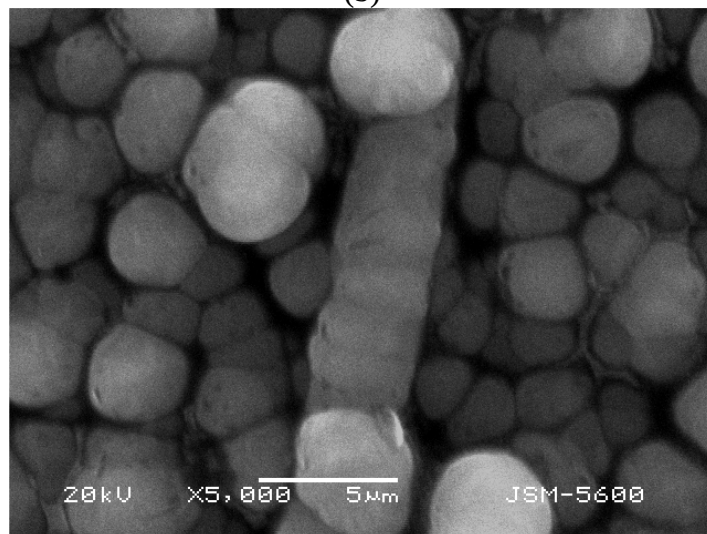
Yüksek sıcaklıkta, 1300 K’ de, değişik CH₄ akış hızlarında (6,7-20,1 cm³/dak) ve sürelerde (5-60 dak) sentezlenen numunelere ait SEM resimleri Şekil 4.6-4.8’ de gösterilmektedir. Akış hızı 6,7 cm³/dak için Şekil 4.6 (a-d)’ de verilen görüntülerden, 5 dak’ da nanoyapılı karbon oluşmadığı, 15 ve 30 dak’ da mikron seviyelerinde fiberimsi morfolojinin oluştuğu, 60 dak sonra ise karbon kaplamanın meydana geldiği anlaşılmıştır. Aynı sıcaklık ve sürelerde 13,4 cm³/dak CH₄ gaz akış hızında 5 dak içinde ortalama 123±23 nm çapında fiberler elde edilmiştir (Şekil 4.7 (a)). Artan süreyle yapının kabalaştığı, çap boyutlarının mikron seviyelerine ulaştığı ve kaplamaya dönüştüğü görülmüştür (Şekil 4.7 (b-d)). Daha yüksek CH₄ gaz akış hızında (20,1 cm³/dak) da morfolojilerde benzer değişimlerin olduğu Şekil 4. 8 (a-d)’ den belirlenmiştir. Başlangıçta (5 dak) ortalama 400±37 nm çapında fiberler (Şekil 4.8 (a)) oluşmuştur. Artan büyütme süresiyle kaplamanın ortaya çıktığı, yer yer mikron üstü (>1000 nm) fiberlerin kaplama dışına doğru büyüdüğü görüntülerden (Şekil 4.8. (b-d)) anlaşılmaktadır.



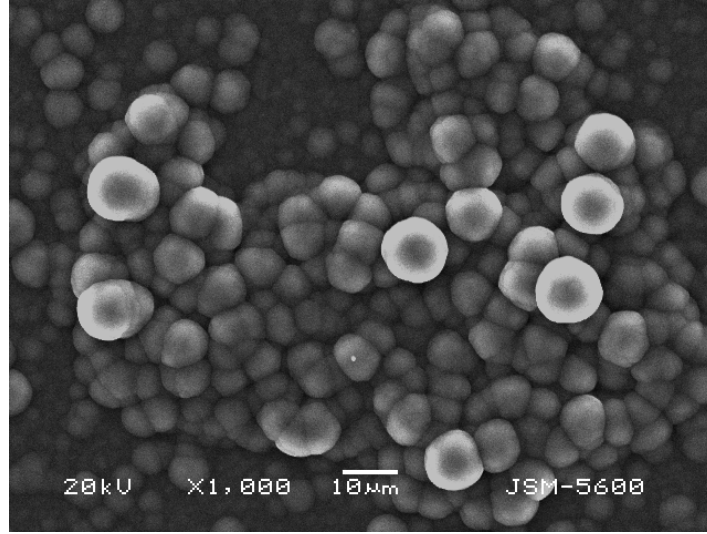
(a)



(b)

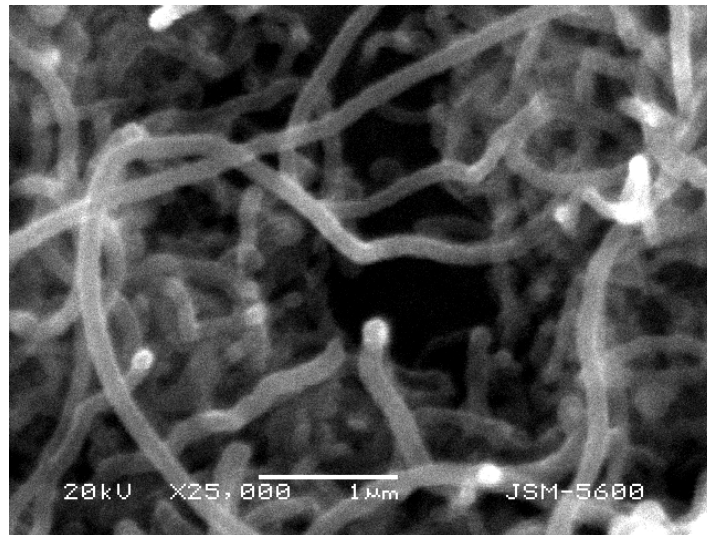


(c)

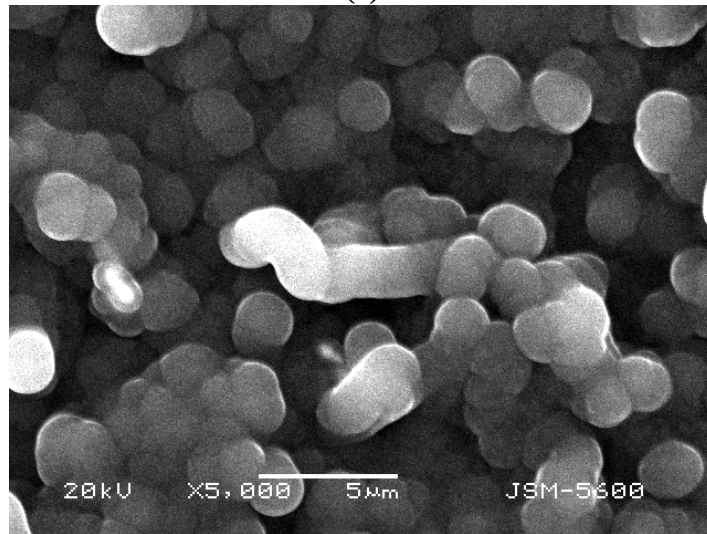


(d)

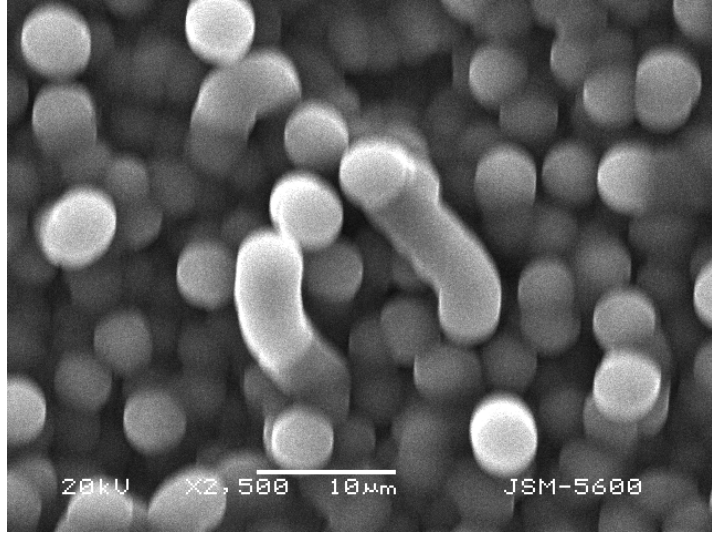
Şekil 4.6: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1300 K, CH₄ gaz akış hızı: 6,7 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 5 dak, b) 15 dak, c) 30 dak, d) 60 dak.



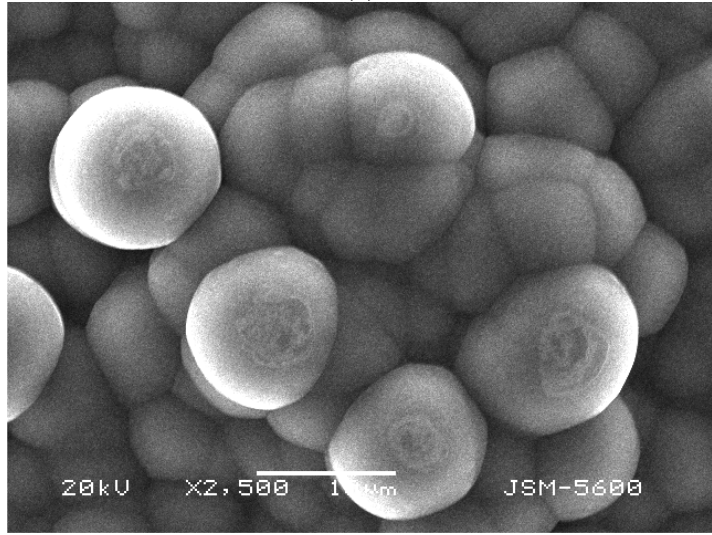
(a)



(b)

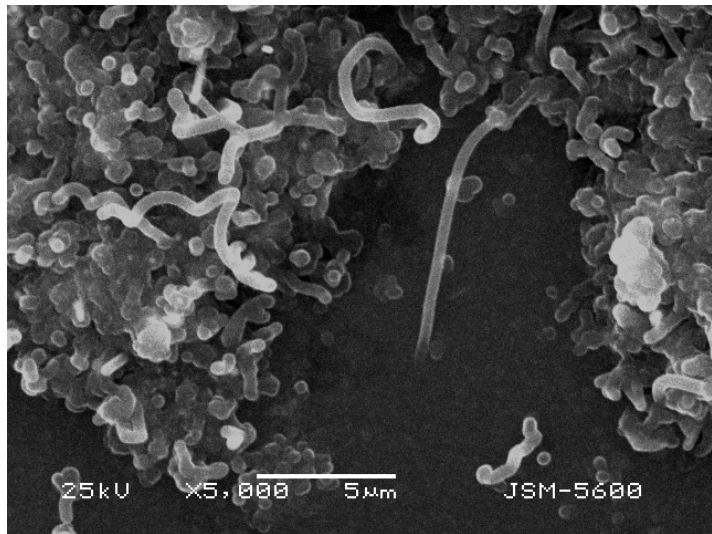


(c)

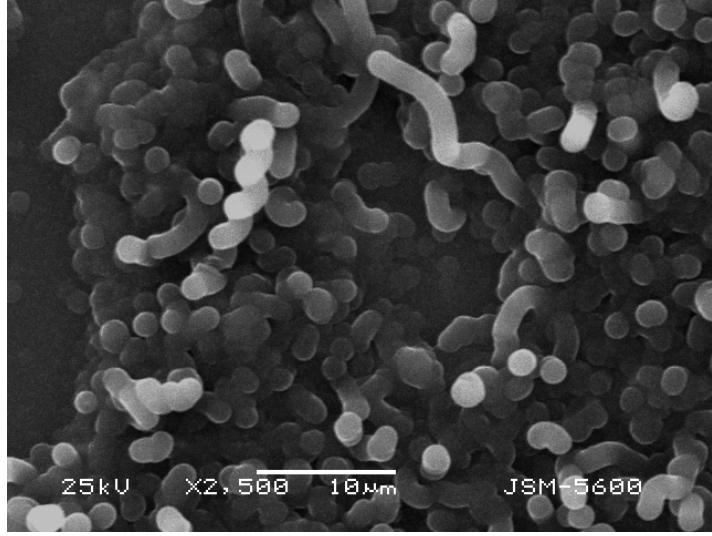


(d)

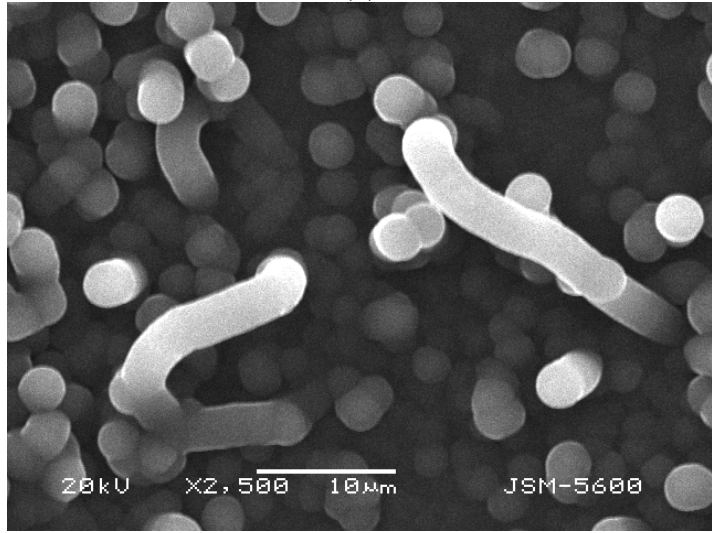
Şekil 4.7: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1300 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 5 dak, b) 15 dak, c) 30 dak, d) 60 dak.



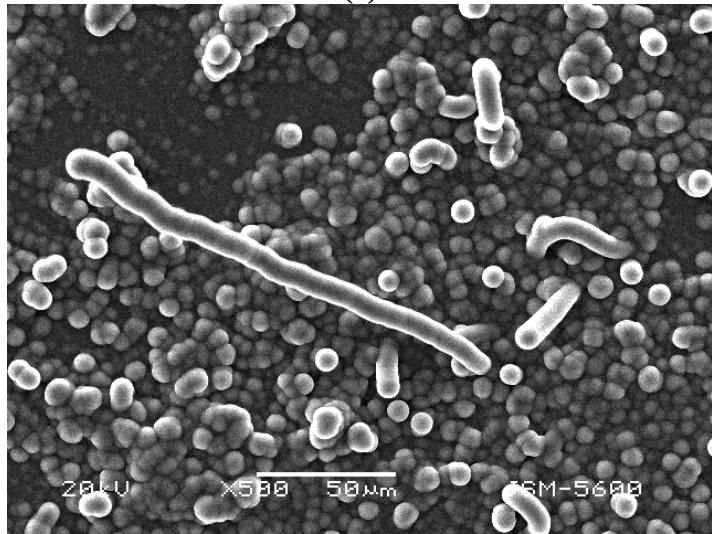
(a)



(b)



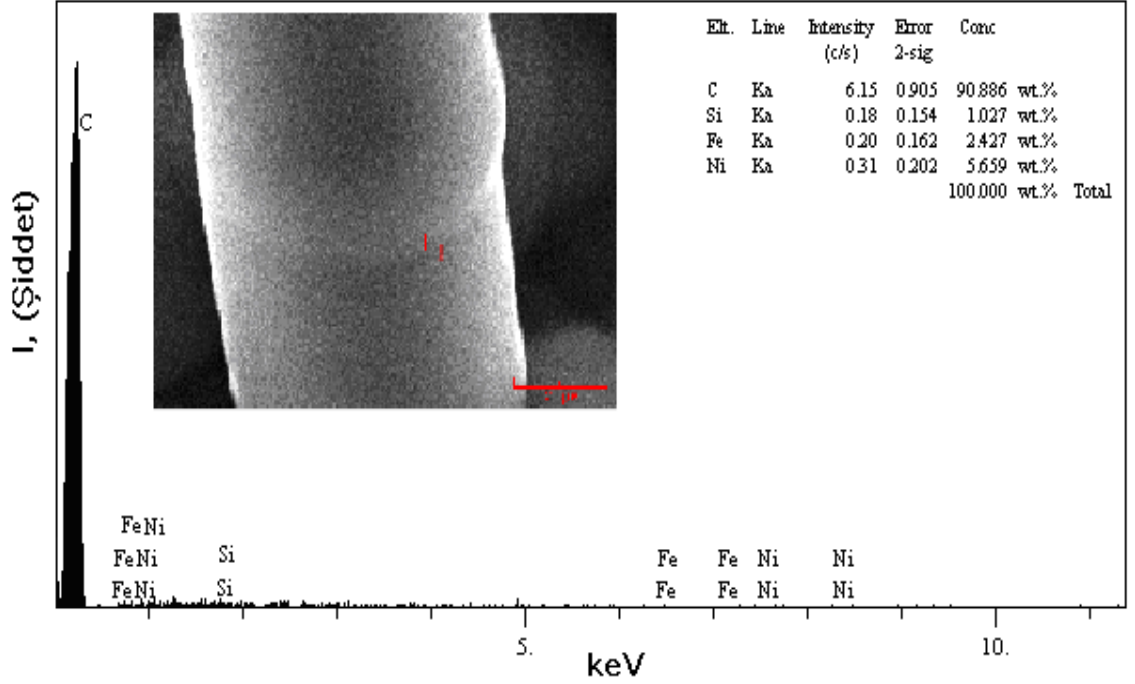
(c)



(d)

Şekil 4.8: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1300 K, CH₄ gaz akış hızı: 20,1 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 5 dak, b) 15 dak, c) 30 dak, d) 60 dak.

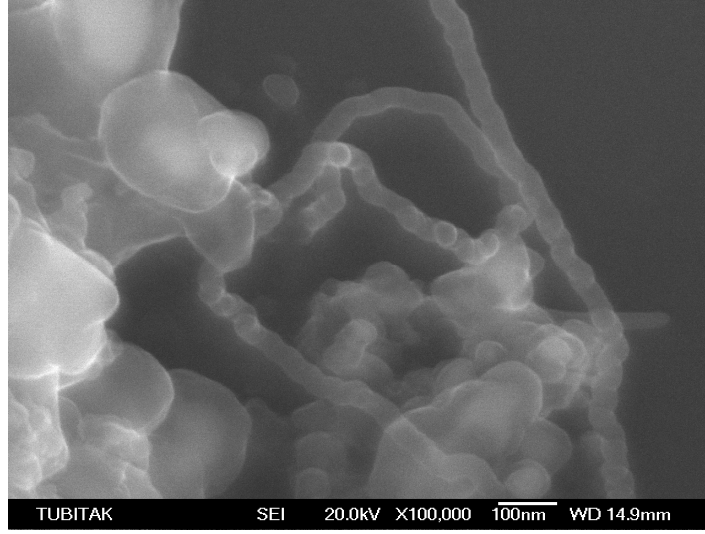
Şekil 4.8 (d)' de verilmiş olan numunede fiberimsi morfoloji üzerinde yapılan noktasal SEM-EDS spektrumu Şekil 4.9' da gösterilmektedir. Bu analizde şiddetli C pikinin yanında, Si, Fe ve Ni' e ait zayıf sinyaller tespit edilmiştir.



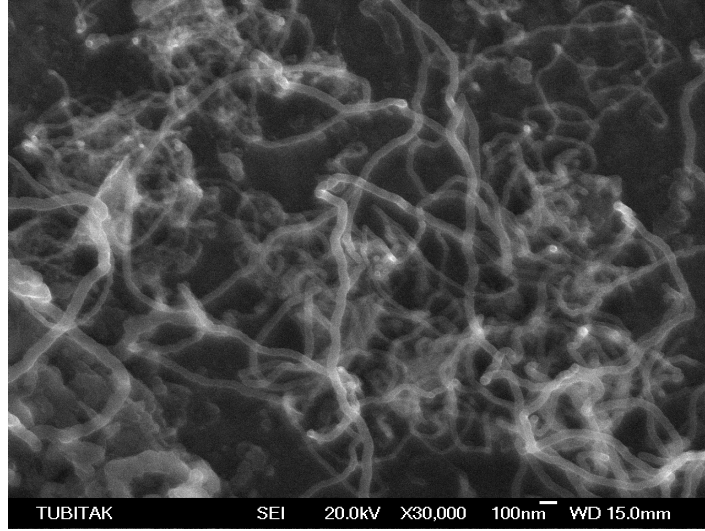
Şekil 4.9: SEM görüntüsü ve EDS spektrumu. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1300 K, CH₄ gaz akış hızı: 20,1 cm³/dak, Büyütme süresi: 60 dak.

4.1.3. Ön Isıtılmış Metan Gazı Kullanılarak Nanoyapılı Karbon Sentezi

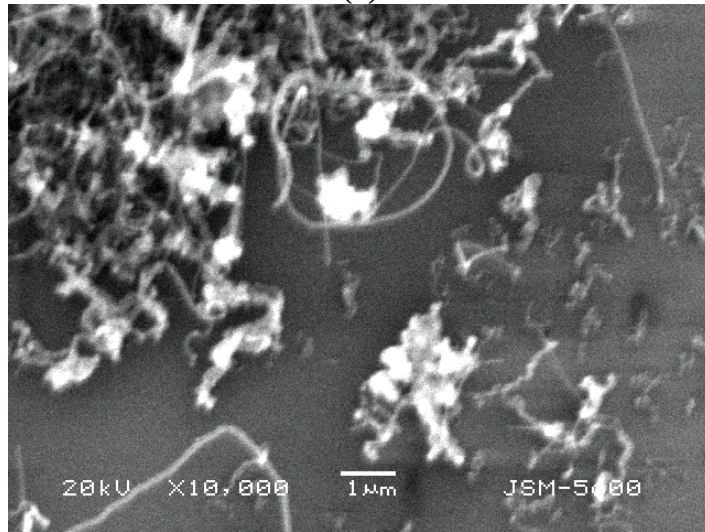
1200 K' de ön ısıtılmış 13,4 cm³/dak gaz akış hızında CH₄ ile 1050, 1100 ve 1150 K altlık sıcaklıklarında değişik büyütme sürelerinde elde edilen ürünlere ait SEM görüntüleri Şekil 4.10-4.12' de verilmektedir. Bu şartlarda, ön ısıtılmamış CH₄ gazı kullanıldığı duruma kıyasla, daha küçük çapa sahip fiberler sentezlenmiştir. Şekil 4.13' te fiber çapları büyütme süresine bağlı olarak grafik halinde gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi 1050 K' de çalışılan tüm sürelerde, 1100 ve 1150 K' de ise 15-30 dak' da çapı 100 nm' den küçük fiberler sentezlenmiştir. Sıcaklık ve süre arttıkça çap boyutlarında artış görülmektedir. Bu etki, 1100-1150 K' de daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır.



(a)

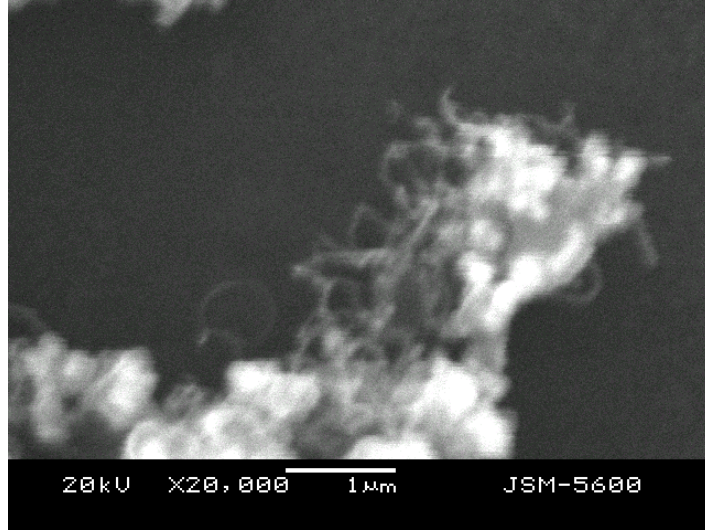


(b)

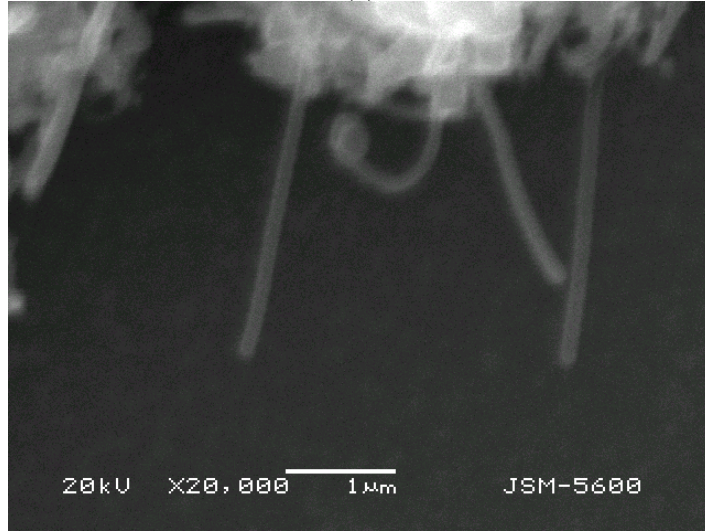


(c)

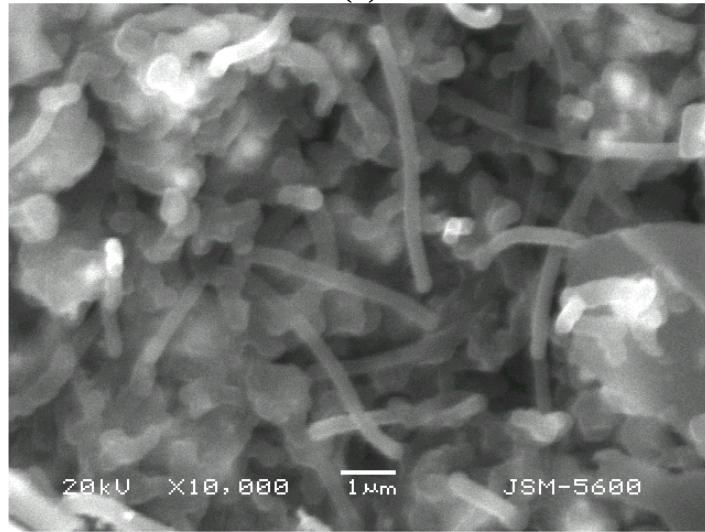
Şekil 4.10: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1050 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.



(a)

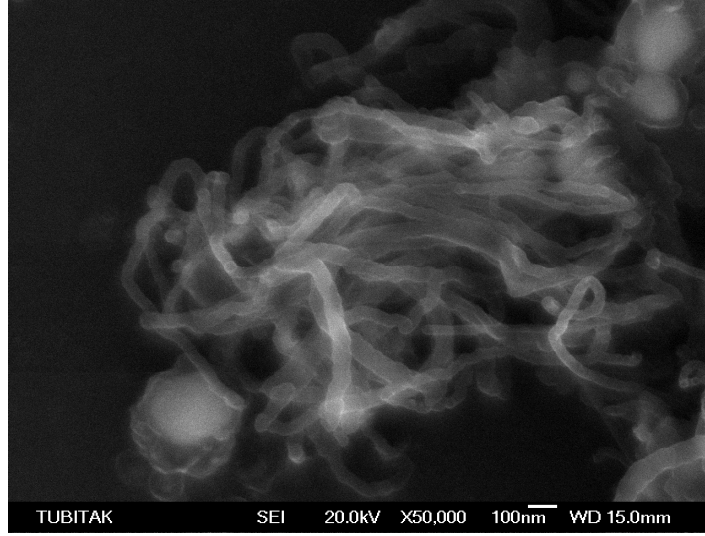


(b)

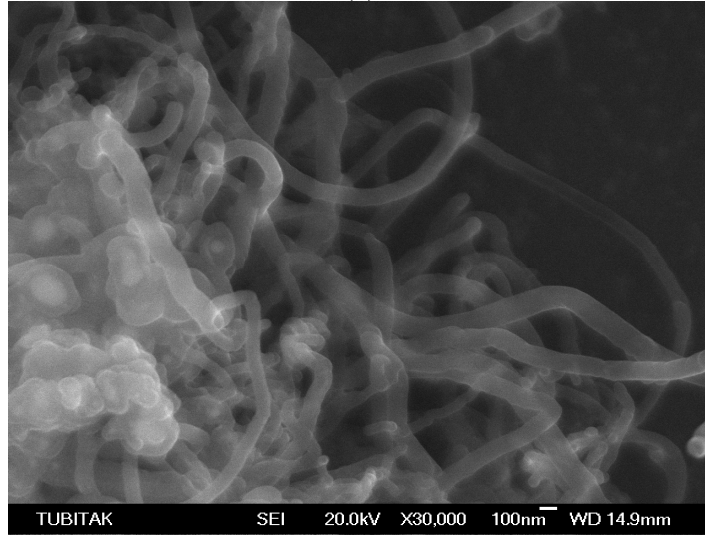


(c)

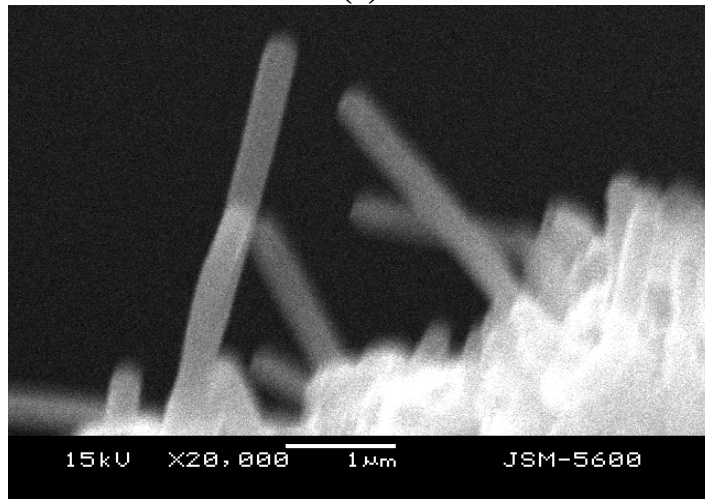
Şekil 4.11: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1100 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.



(a)

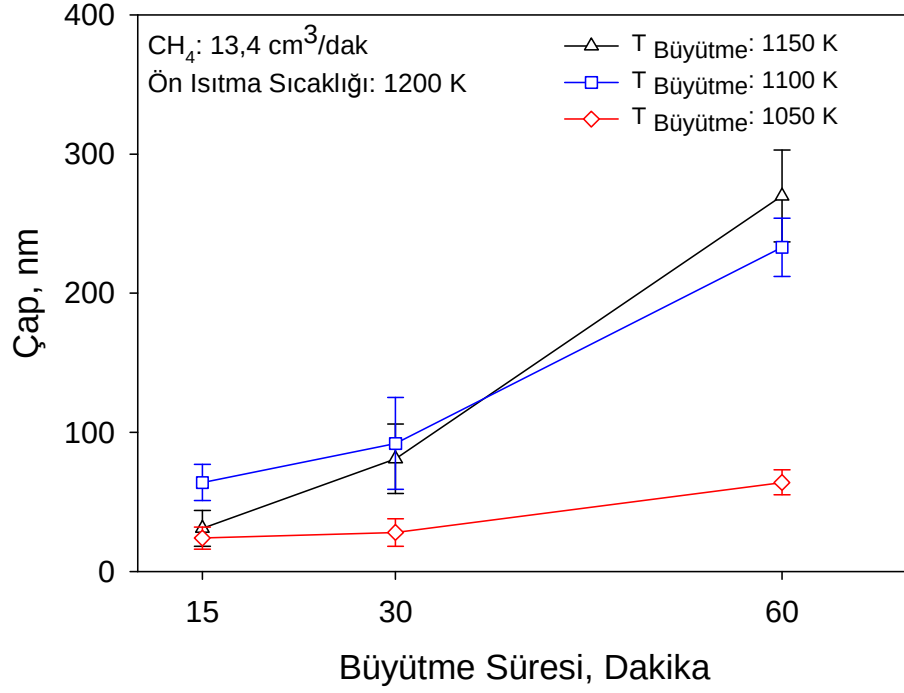


(b)



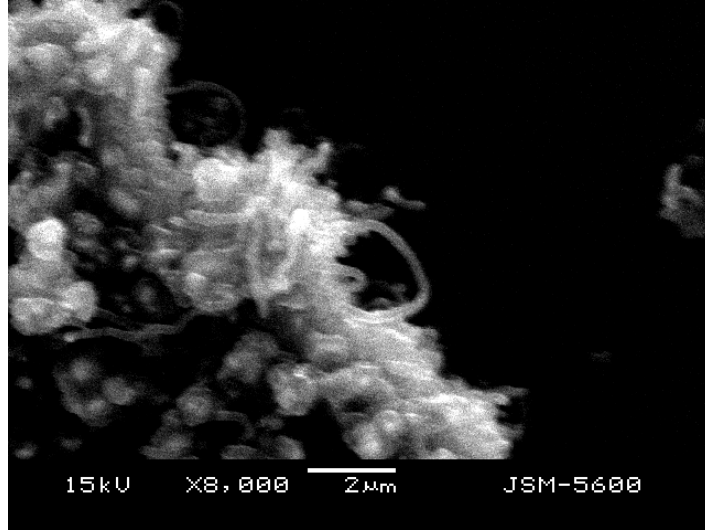
(c)

Şekil 4.12: SEM görüntüleri. DeneySEL şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1150 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.

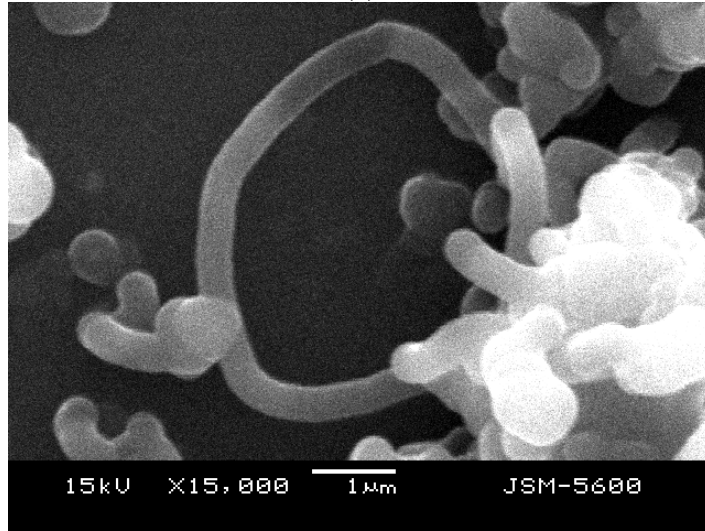


Şekil 4.13: Değişik büyütme sıcaklıklarında elde edilen fiberlerin çap boyutuna sürenin etkisi. Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K; CH_4 akış hızı: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$.

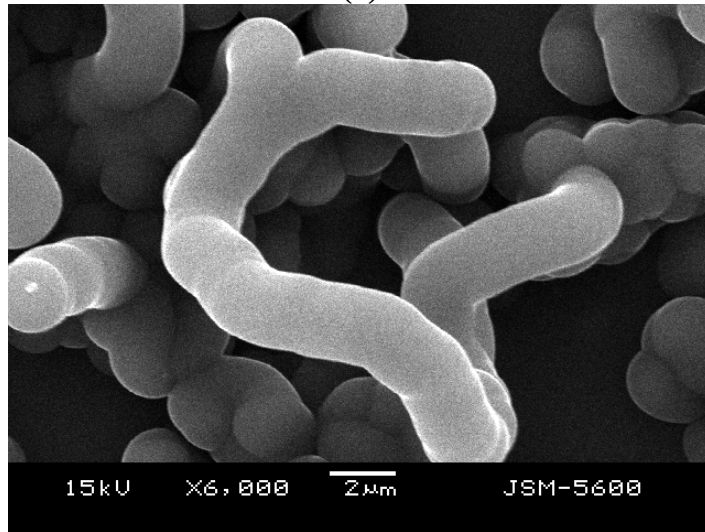
Şekil 4.14 (a-c)' deki SEM görüntüleri, 1300 K' de ön ısıtılmış CH_4 gazı ile 1200 K altlık sıcaklığında değişik büyütme sürelerinde (15-60 dak) elde edilen ürün morfolojilerini göstermektedir. Bu görüntülerden 15, 30 ve 60 dak için sırasıyla 195 ± 22 , 453 ± 39 ve 2200 ± 92 nm çaplarına sahip fiberlerin sentezlendiği, süre arttıkça yapıların kabalaştığı anlaşılmaktadır. Aynı ön ısıtma sıcaklığı ve gaz akış hızında 60 dak' da değişik büyütme sıcaklıklarında (1050, 1100 ve 1150 K) elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.15 (a-c)' de verilmiş olup artan sıcaklıkla fiber çapları yaklaşık 232 ± 40 nm' den 610 ± 30 nm' ye yükselmektedir.



(a)

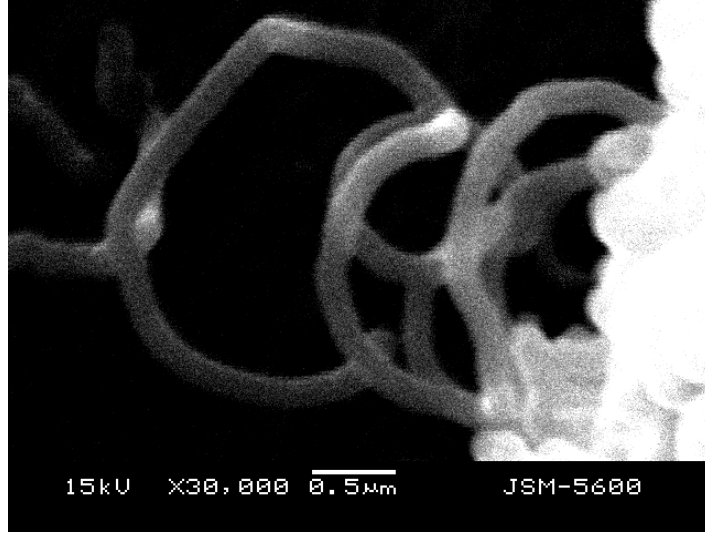


(b)

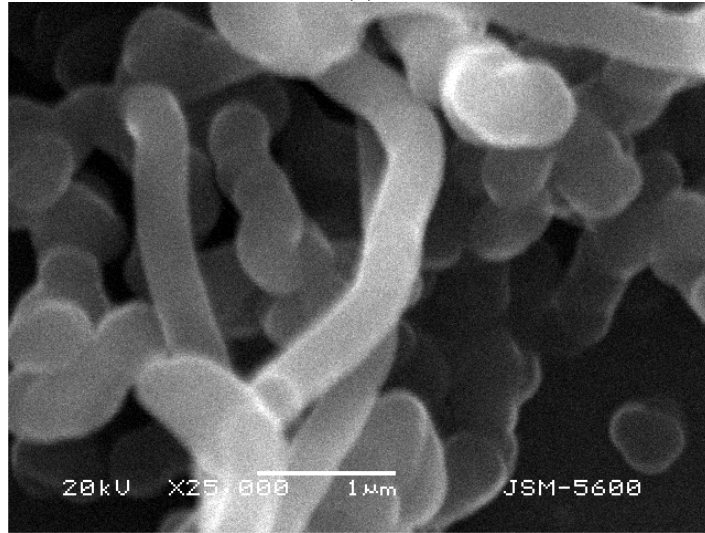


(c)

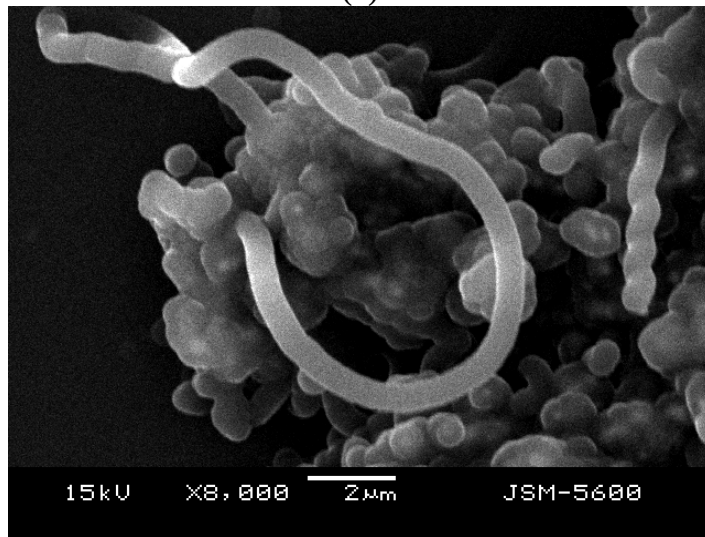
Şekil 4.14: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1300 K, Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.



(a)



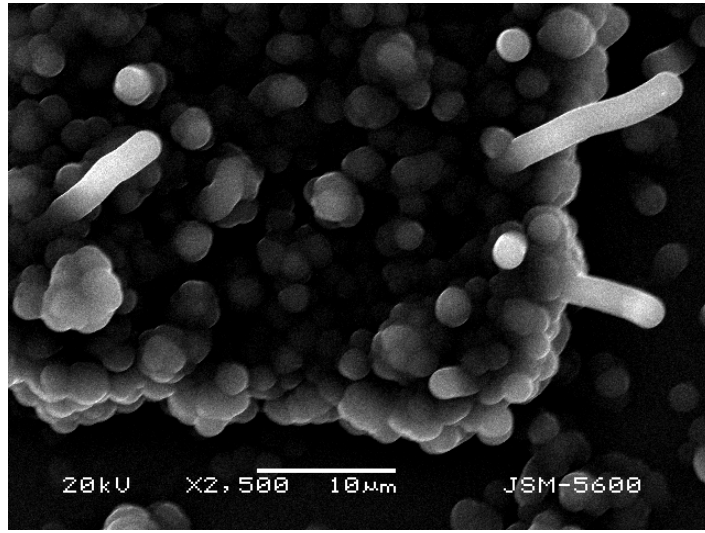
(b)



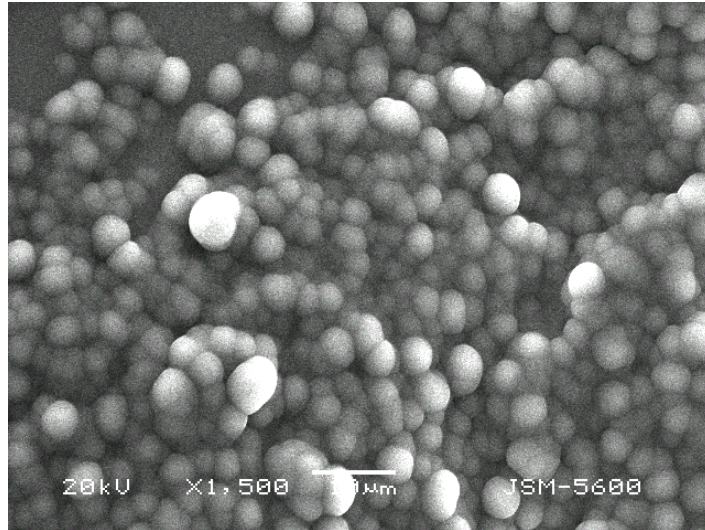
(c)

Şekil 4.15: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1300 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: 60 dak, Büyütme sıcaklığı: a) 1050 K, b) 1100 K, c) 1150 K.

Aynı deneysel şartlarda (1300 K/1200 K, 60 dak) değişik CH₄ gaz akış hızlarında elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.16 (a-b)' de verilmiştir. Gaz akış hızı 6,7 cm³/dak olduğu durumda 2163±535 nm çapında az sayıda fiberimsi yapılar gözlenmiştir (Şekil 4.16 (a)). Daha yüksek CH₄ gaz akış hızında (20,1 cm³/dak) ise yapının tamamen karbon kaplamadan oluştuğu Şekil 4.16 (b)' de verilen görüntüden anlaşılmaktadır. Fiberimsi yapıdaki ürüne ait tipik bir EDS spektrumu Şekil 4.17' de verilmiştir. Spektrumdaki piklerden C' un ki en şiddetli olup taban malzemeden kaynaklanan Si sinyali daha düşük seviyededir. Ayrıca, zayıf Fe ve Ni pikleri de spektrumda yer almaktadır.

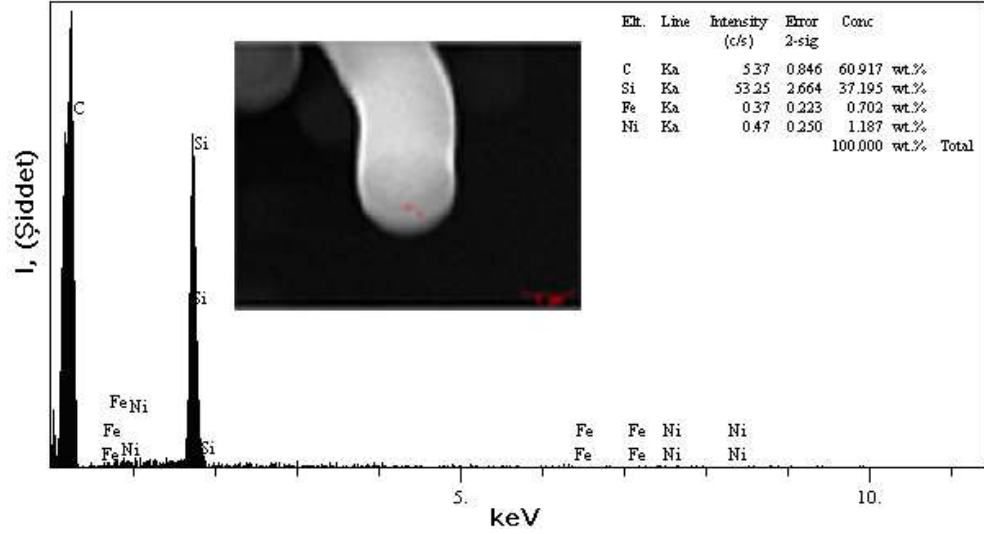


(a)



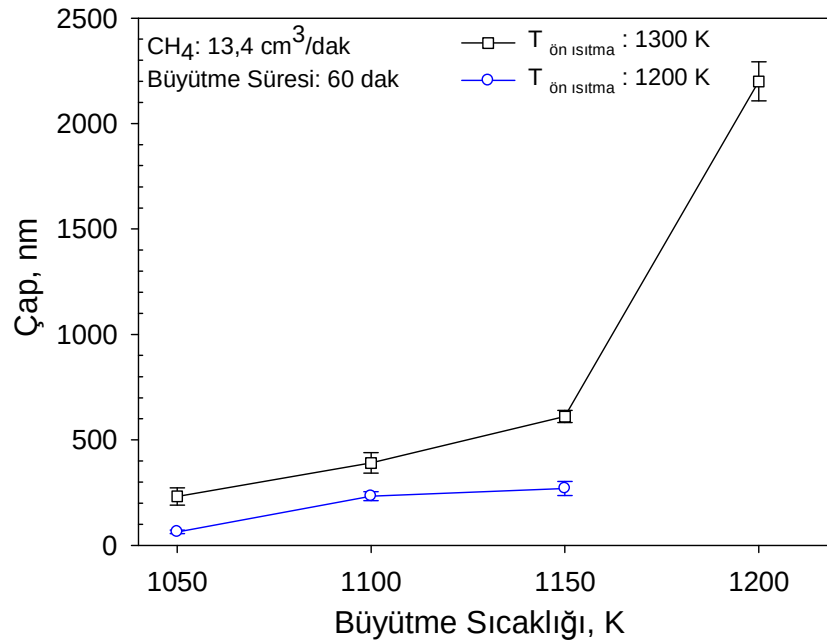
(b)

Şekil 4.16: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1300 K, Büyütme sıcaklığı: 1200 K, Büyütme süresi: 60 dak, CH₄ gaz akış hızı: a) 6,7 cm³/dak, b) 20,1 cm³/dak



Şekil 4.17: SEM görüntüsü ve EDS spektrumu. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1300 K, Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH₄ gaz akış hızı: 6,7 cm³/dak, Büyütme süresi: 60 dak.

Şekil 4.18’ de, 1300 ve 1200 K ön ısıtma sıcaklıklarında elde edilen ürünlerin çap boyutlarına büyütme sıcaklığının etkisi grafik halinde verilmiştir. Burada, CH₄ gaz akış hızı (13,4 cm³/dak) ve büyütme süresi (60 dak) sabittir. 1300 K fırın merkez sıcaklığında büyütme sıcaklığı arttıkça ürün çapı artmaktadır. Örneğin, büyütme sıcaklığı 1050 K’ de ortalama çap boyutu 232 nm, 1200 K’ de ise 2200 nm’ dir. Merkez sıcaklığı 1200 K olduğu durumda da benzer eğilim görülmektedir. Ancak, bu sıcaklıkta ürün çapı boyutlarının daha düşük seviyelerde, süreye bağlı olarak 64-350 nm aralığında değişmektedir.



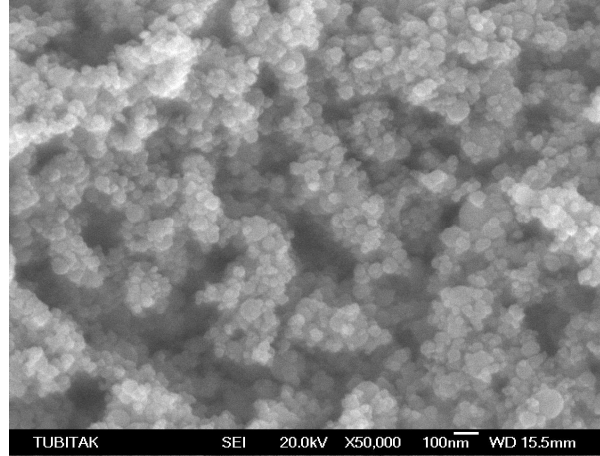
Şekil 4.18: Değişik ön ısıtma sıcaklıkları (1200 ve 1300 K) için fiber çap boyutunun büyütme sıcaklığıyla değişimi. CH₄ akış hızı: 13,4 cm³/dak, süre: 60 dak.

4.2. Fe_2O_3 – CH_4 SİSTEMİNDE NANOYAPILI KARBON SENTEZİ

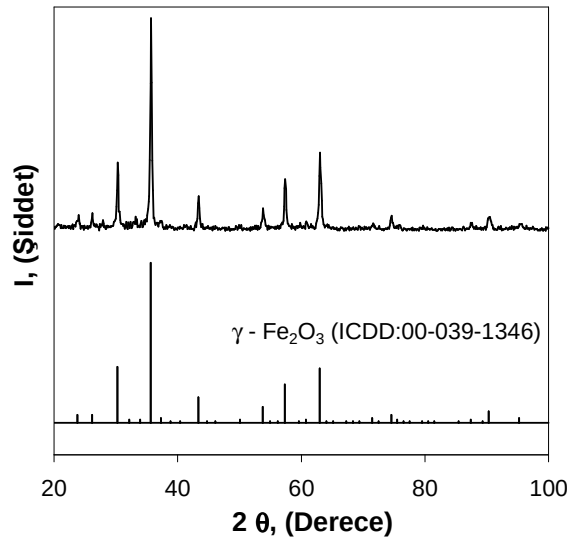
Bu kısımda yapılan çalışmalar, katalizör tozun karakterizasyonunu, Fe_2O_3 – CH_4 sisteminin termodinamik analizini, ön ısıtılmamış ve ön ısıtılmış CH_4 gazı kullanılarak Fe_2O_3 tozuyla nanoyapılı karbon sentezini ve elde edilen ürünlerin SEM tekniğiyle incelenmesini kapsamaktadır.

4.2.1. Toz Karakterizasyonu

Fe_2O_3 tozunun SEM görüntüsü Şekil 4.19’ da verilmiştir. Tozun, ortalama partikül boyutu 38 ± 18 nm olup partikül şekli küresele yakındır. Toza ait XRD paterni Şekil 4.20’ de gösterilmiştir. Paterndeki difraksiyon açılarının ve şiddetlerinin, yayınlanmış Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pikleriyle uyum içinde olduğu şekilden görülmektedir.



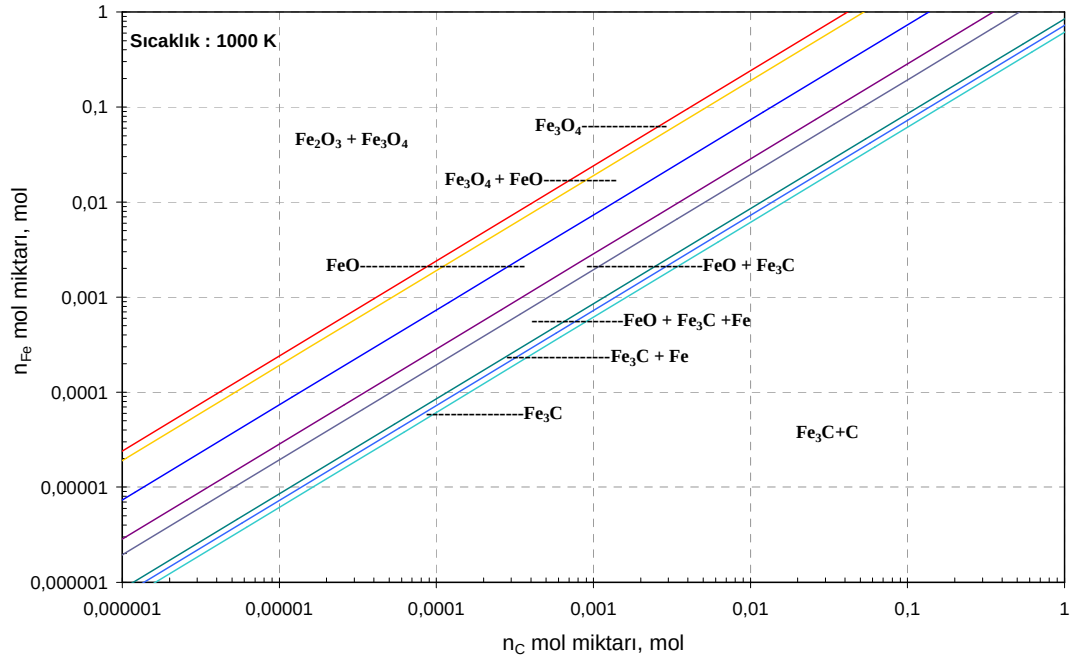
Şekil 4.19: Fe_2O_3 tozunun SEM görüntüsü.



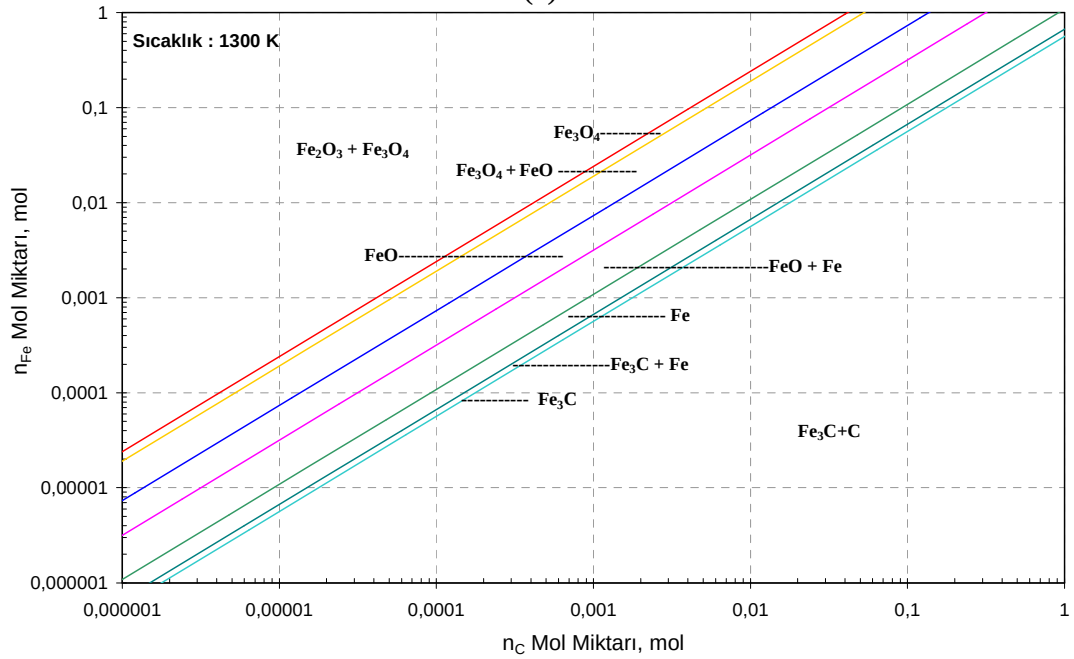
Şekil 4.20: Fe_2O_3 başlangıç tozunun XRD paterni.

4.2.2. Termodinamik Analiz

Bu sistemde, kullanılan gaz bileşenlerinin (ör. CH_4 , H_2 , CO_2 , CO , H_2O , H_2CO , CH_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve C_2H_4) sayısı 40' dır. Katı faz için C, Fe, Fe_3C , FeO, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 hesaplamalarda kullanılmıştır. Analiz, 1000 ile 1300 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Şekil 4.21 (a-b), Fe ve C mol miktarına bağlı olarak 1000 ve 1300 K için denge durumundaki katı fazları göstermektedir.



(a)



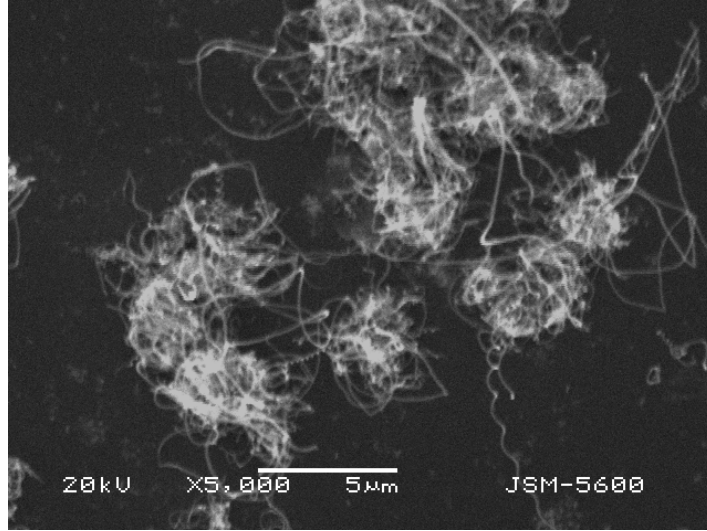
(b)

Şekil 4.21: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CH}_4$ sisteminde katı hal denge diyagramları; a) 1000 K ve b) 1300 K.

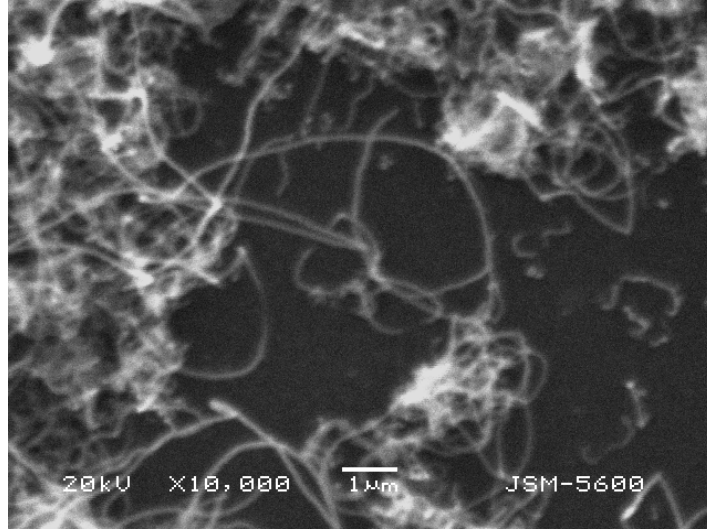
Sabit bir Fe (veya Fe_2O_3) girdi miktarında C (veya CH_4) miktarı arttıkça 1000 K' de $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{FeO}$, FeO , $\text{FeO}+\text{Fe}_3\text{C}$, $\text{FeO}+\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$, $\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$, Fe_3C ve $\text{Fe}_3\text{C}+\text{C}$, 1300 K'de ise $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{FeO}$, FeO , $\text{FeO}+\text{Fe}$, Fe , $\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$, Fe_3C ve $\text{Fe}_3\text{C}+\text{C}$ faz alanlarının olduğu şekilden görülmektedir. Grafikler, Fe_2O_3 ' in saf CH_4 atmosferi altında Fe' e indirgendiğini ve artan CH_4 miktarıyla serbest C' un oluştuğunu göstermektedir. Deneysel çalışmalar, serbest C' un olduğu alan içinde kalacak şekilde (diyagramlarda sağ alt bölgede) yapılmıştır.

4.2.3. Ön Isıtılmamış Metan Gazı Kullanılarak Nanoyapılı Karbon Sentezi

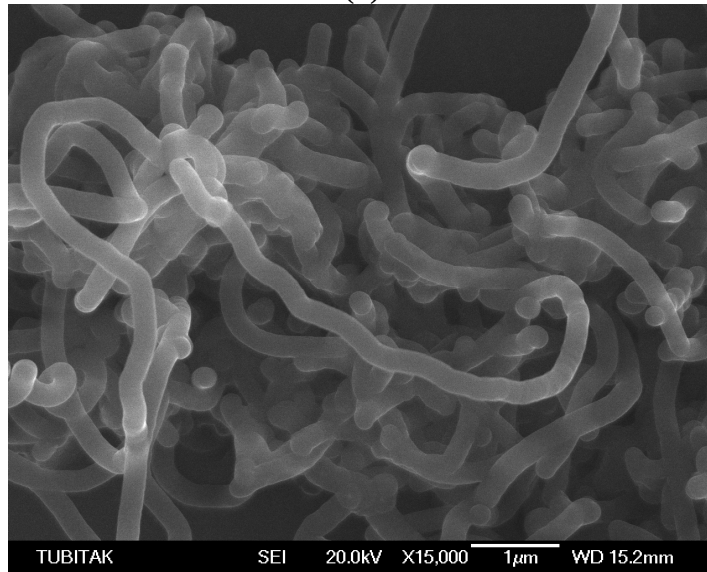
Burada kullanılan deneysel şartlar; 1200 K, $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$ ve 15-60 dak' dır. Şekil 4.22 (a-c), sentezlenen numunelerin altlık üzerindeki SEM görüntülerini göstermektedir. Şekilden görüldüğü üzere ürün morfolojileri iç içe giren yumak şeklinde uzun (ör. 20 μm) fiberimsi yapılardan oluşmaktadır. Bu yapıların çapları süreye bağlı olarak artmaktadır (Şekil 4.23). Ortalama tüp çaplarının 15 ve 30 dak' lık büyütme sürelerinde 100 nm' nin altında, 60 dak sonra ise $\sim 250 \text{ nm}$ civarında olduğu tespit edilmiştir.



(a)

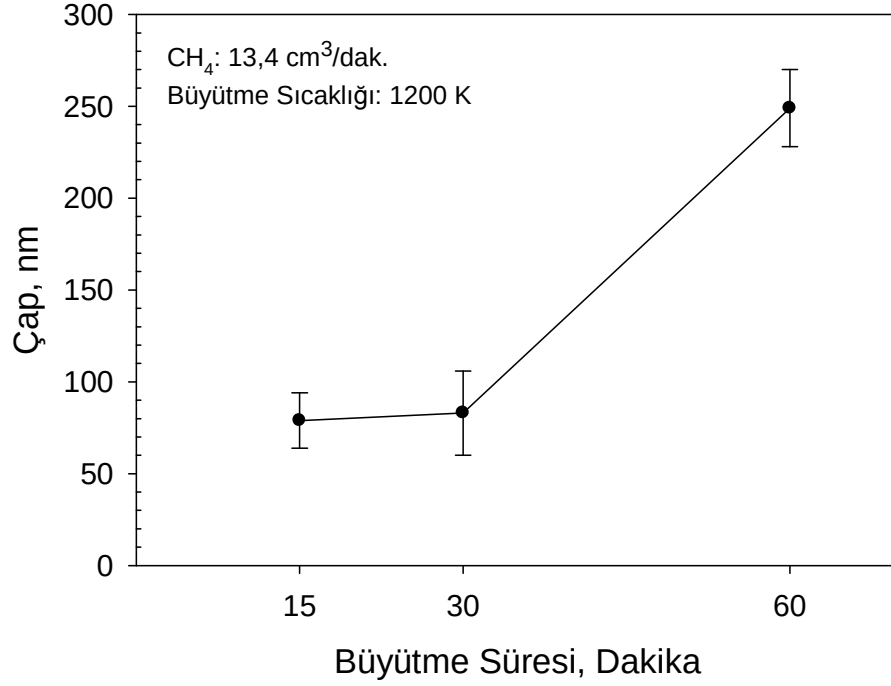


(b)



(c)

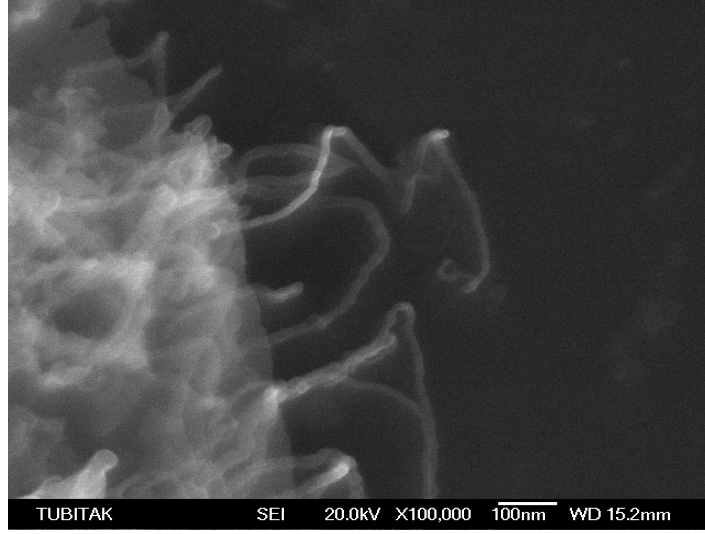
Şekil 4.22: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH_4 gaz akış hızı: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.



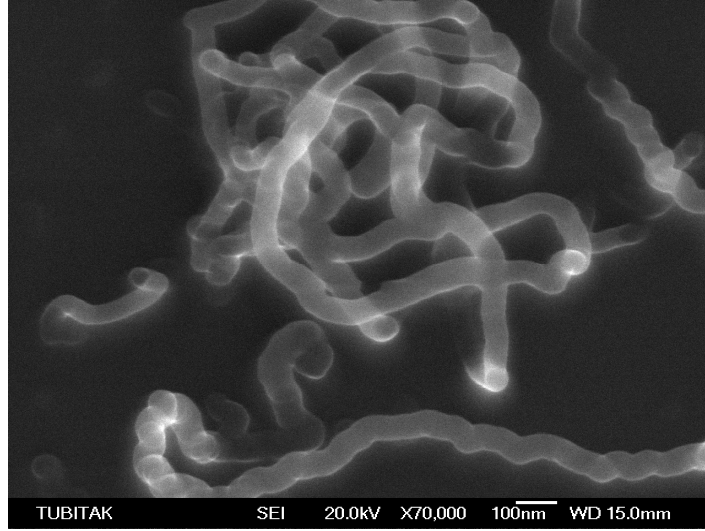
Şekil 4.23: 1200 K’ de, 13,4 cm³/dak CH₄ gaz akış hızında elde edilen ürünlerin çap boyutunun reaksiyon süresiyle değişimi.

4.2.4. Ön Isıtılmış Metan Gazı Kullanılarak Nanoyapılı Karbon Sentezi

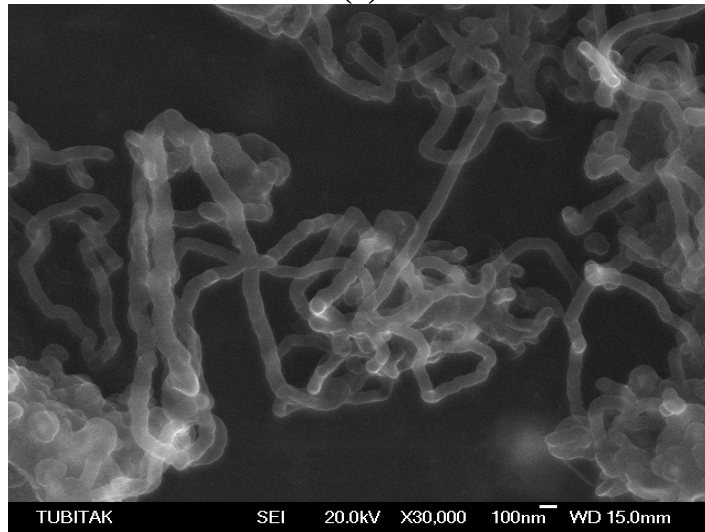
Bu kapsamda ürünler, 1200 K’ deki fırın merkezinden geçirilen CH₄’ ın (13,4 cm³/dak) fırının daha düşük sıcaklık bölgelerine (1050, 1100 ve 1150 K) yerleştirilmiş olan altlık üzerindeki katalizörle reaksiyona girmesi sonucu elde edilmiştir. Numunelerin morfolojileri Şekil 4.24-4.26’ da verilmiştir. Daha önceki ürünlerde gözlenen morfolojilere benzer oluşumların bu grupta da ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Yer yer dallı fiberler SEM görüntülerinde yer almaktadır (örneğin Şekil 4.26 (c)’ de A ile işaretlenmiş alan). Şekil 4.27’ de değişik süreler için büyütme sıcaklığının ürün çap boyutuna etkisi grafik halinde verilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere, artan büyütme sıcaklığı ve sürelerinde tüp çaplarında artış gerçekleşmiştir. Çalışılan sıcaklıklarda 15 ve 30 dak süre sonunda tüp çapları 100 nm’ nin altındadır. Bu sürelerde sentezlenen ürünlerin artan büyütme sıcaklığına bağlı olarak tüp çaplarındaki artış hemen hemen aynı seviyededir. Ancak, çaptaki büyüme 60 dak için daha fazla olup 1050 K büyütme sıcaklığında ortalama tüp çapı ~ 71 nm iken 1150 K’ de ise ~ 200 nm’ dir.



(a)

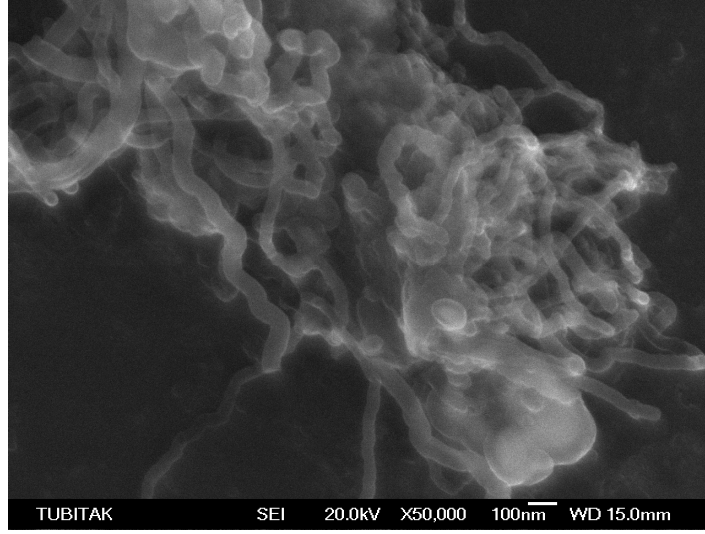


(b)

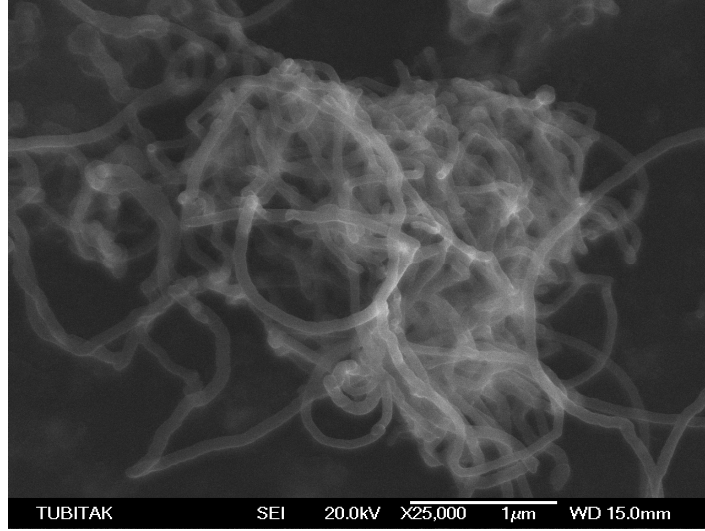


(c)

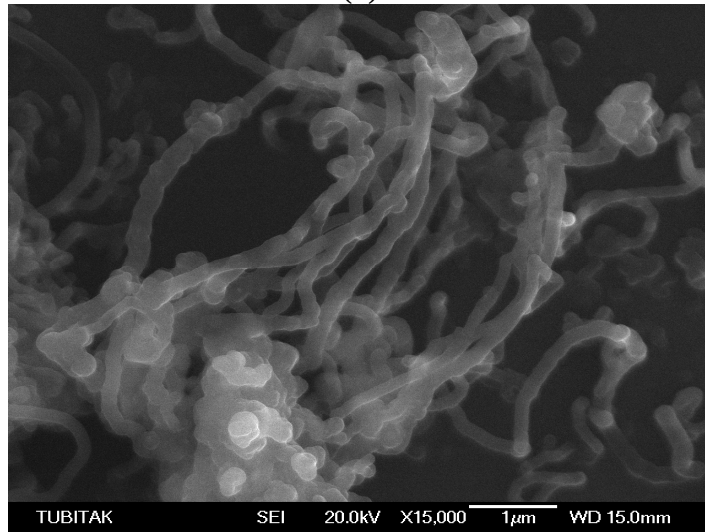
Şekil 4.24: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1050 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.



(a)

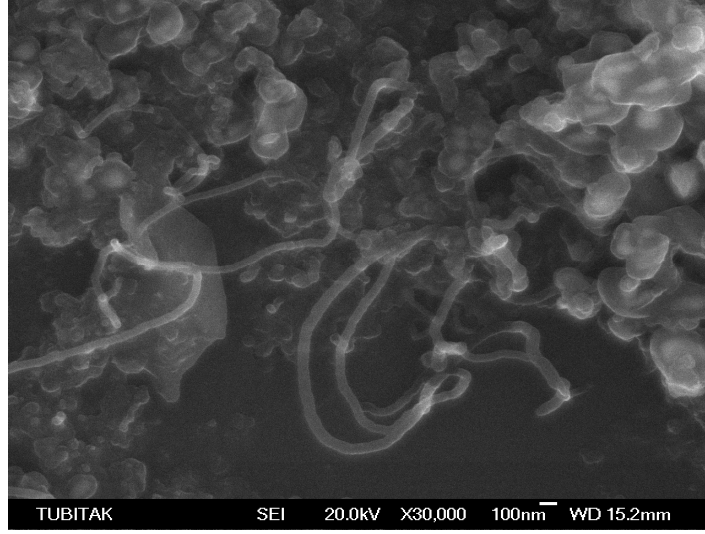


(b)

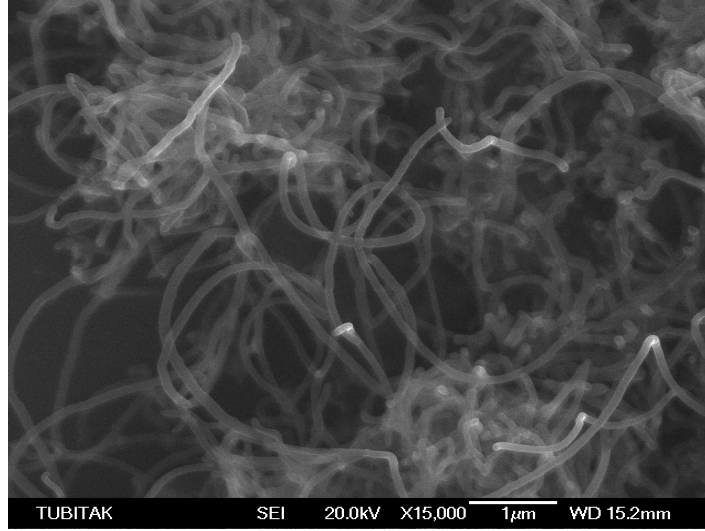


(c)

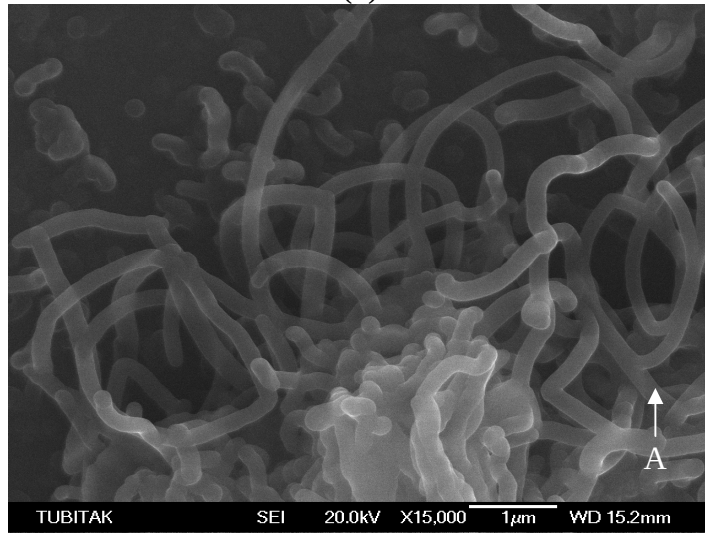
Şekil 4.25: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1100 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.



(a)

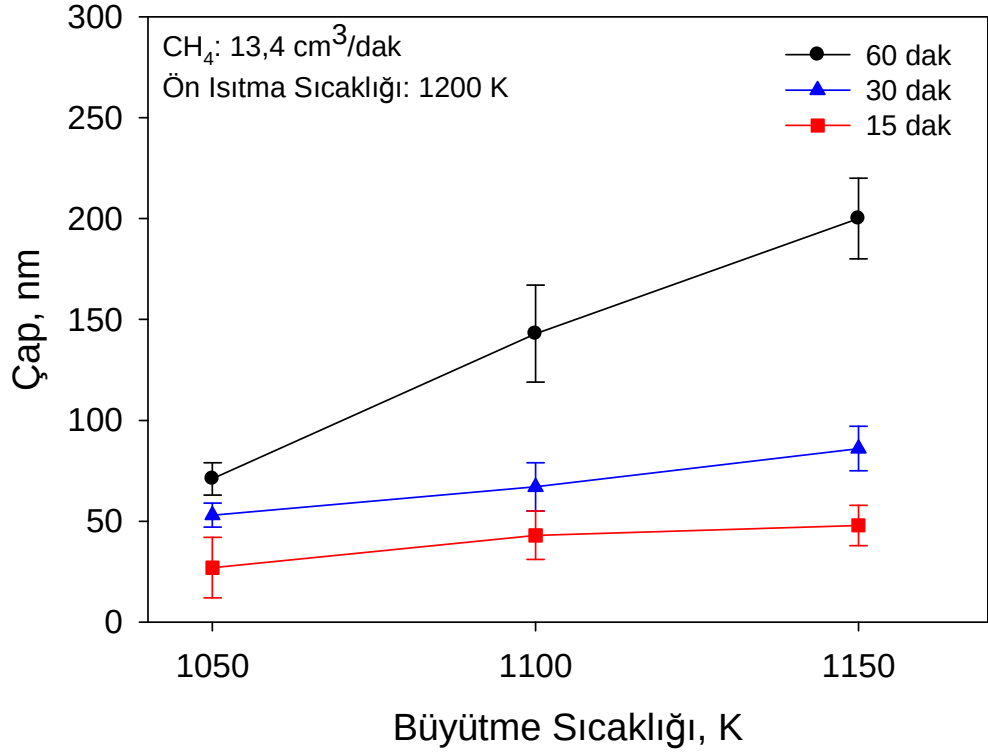


(b)



(c)

Şekil 4.26: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1150 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak, (A: dallanmış fiber morfolojisi).



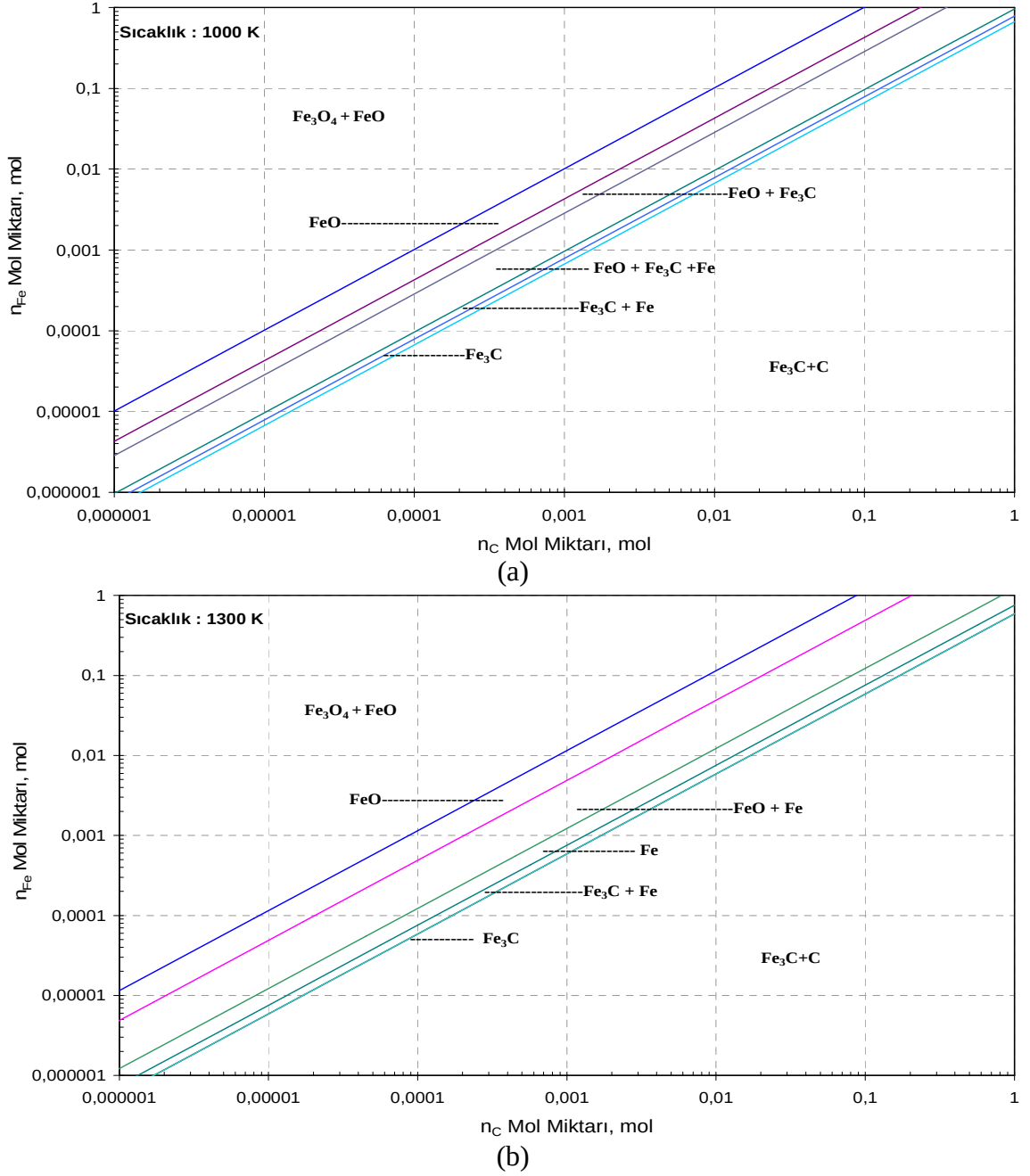
Şekil 4.27: Değişik reaksiyon sürelerinde elde edilen ürünlerin çap boyutlarına büyütmeye sıcaklığının etkisi. Ön ısıtma sıcaklığı 1200 K; CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak.

4.3. Fe₃O₄-CH₄ SİSTEMİNDE NANOYAPILI KARBON SENTEZİ

Fe₃O₄-CH₄ sisteminde de termodinamik analiz ve ön ısıtılmış/ön ısıtılmamış CH₄ gazı kullanılarak Fe₃O₄ tozuyla nanoyapılı karbon sentez çalışması yapılmış olup elde edilen bulgular aşağıda sunulmaktadır.

4.3.1. Termodinamik Analiz

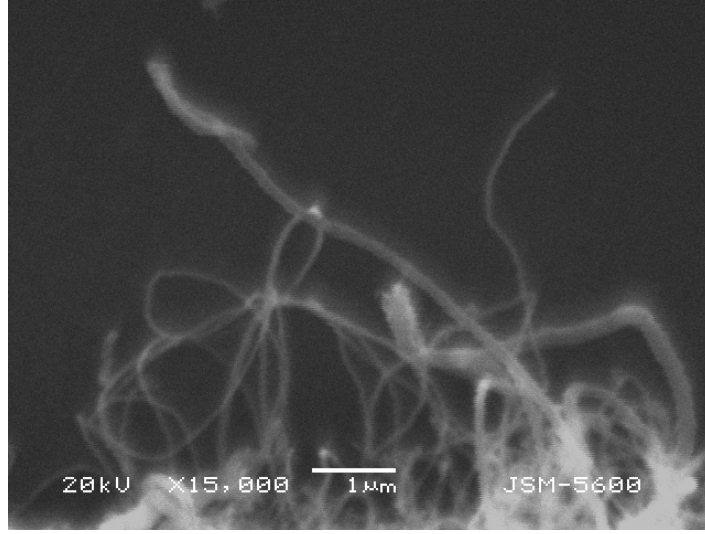
Burada Fe₂O₃-CH₄ sistemindeki input dosyalar ile 1000-1300 K sıcaklık aralığında termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 4.28 (a-b)' de verilen termodinamik bulgular, diğer sistemle benzerlik göstermektedir. Sabit bir Fe (Fe₃O₄) girdi miktarı için C (CH₄) miktarı arttıkça 1000 K' de sırasıyla Fe₃O₄+FeO, FeO, FeO+Fe₃C, FeO+Fe+Fe₃C, Fe+Fe₃C, Fe₃C ve Fe₃C+C, 1300 K' de ise Fe₃O₄+FeO, FeO, FeO+Fe, Fe, Fe+Fe₃C, Fe₃C ve Fe₃C+C faz alanları şekilden görülmektedir. Deneyler, serbest C' un olduğu alan içinde (diyagramlarda sağ alt bölgede) yapılmıştır.



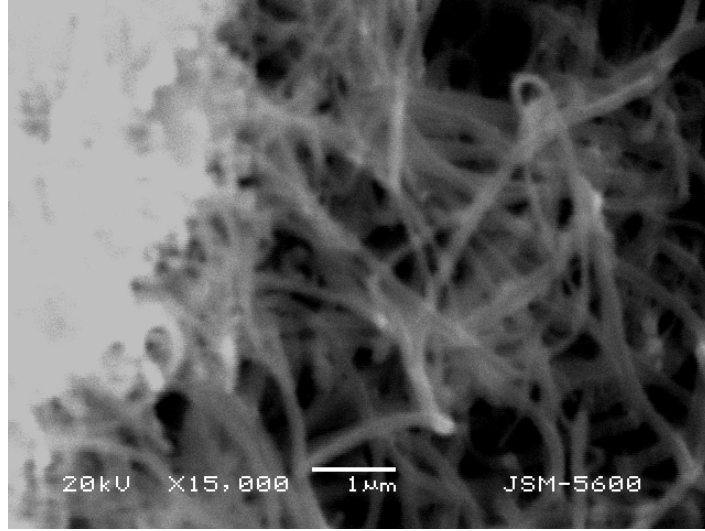
Şekil 4.28: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CH}_4$ katı hal denge diyagramları; a) 1000 K, b) 1300 K.

4.3.2. Ön Isıtılmamış Metan Gazı Kullanılarak Nanoyapılı Karbon Sentezi

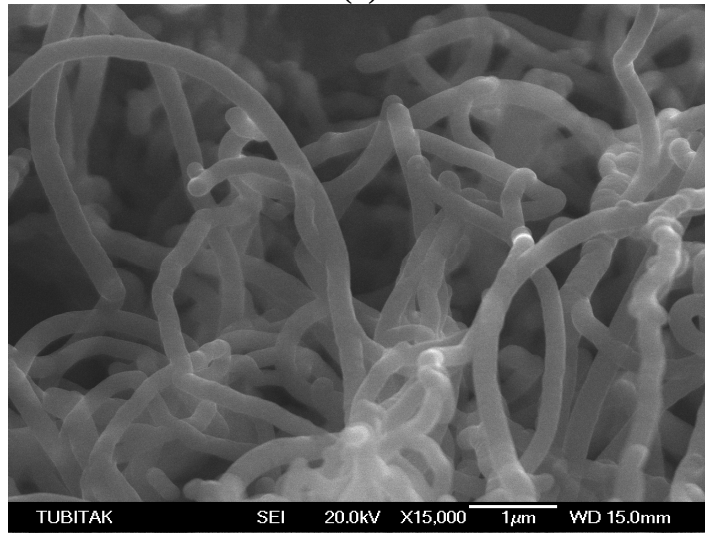
Bu kısımda, 1200 K' de, $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$ CH_4 gazı akış hızı kullanılarak sentezlenen ürünlerin morfolojilerine büyütme süresinin (15-60 dk) etkisi incelenmiştir. Elde edilen numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.29 (a-c)' de gösterilmektedir. Görüntülerden ölçülen ürün çap boyutları süreye bağlı olarak Şekil 4.30' da grafik olarak verilmektedir. Ortalama ürün çaplarının artan süreyle 86 nm' den, 244 nm' ye yükseldiği grafikten görülmektedir.



(a)

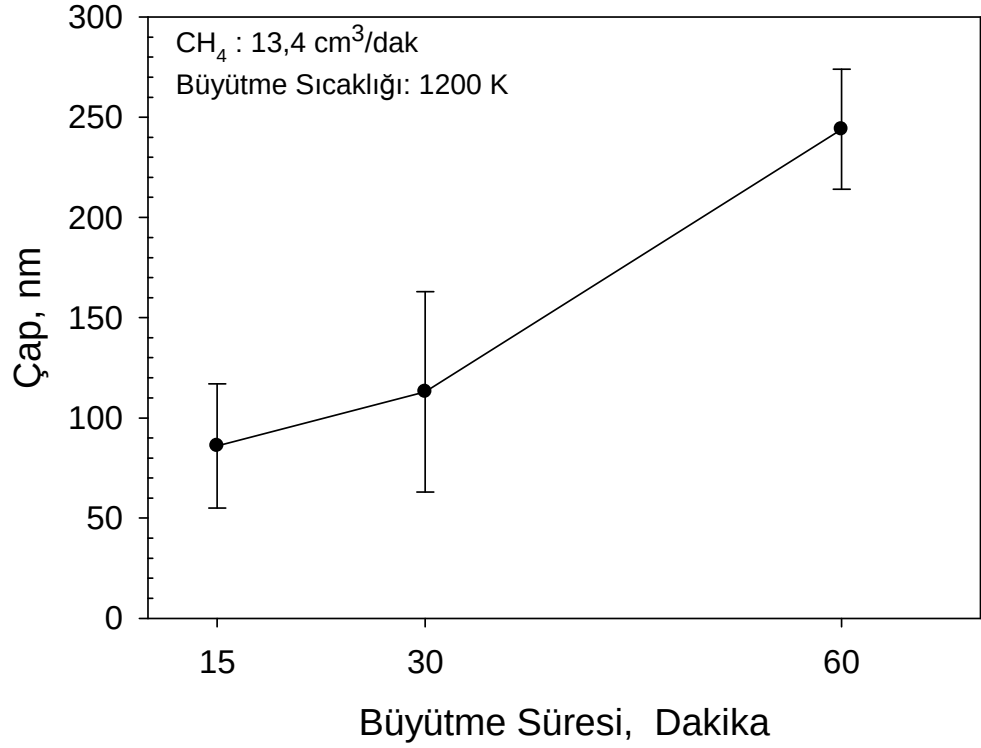


(b)



(c)

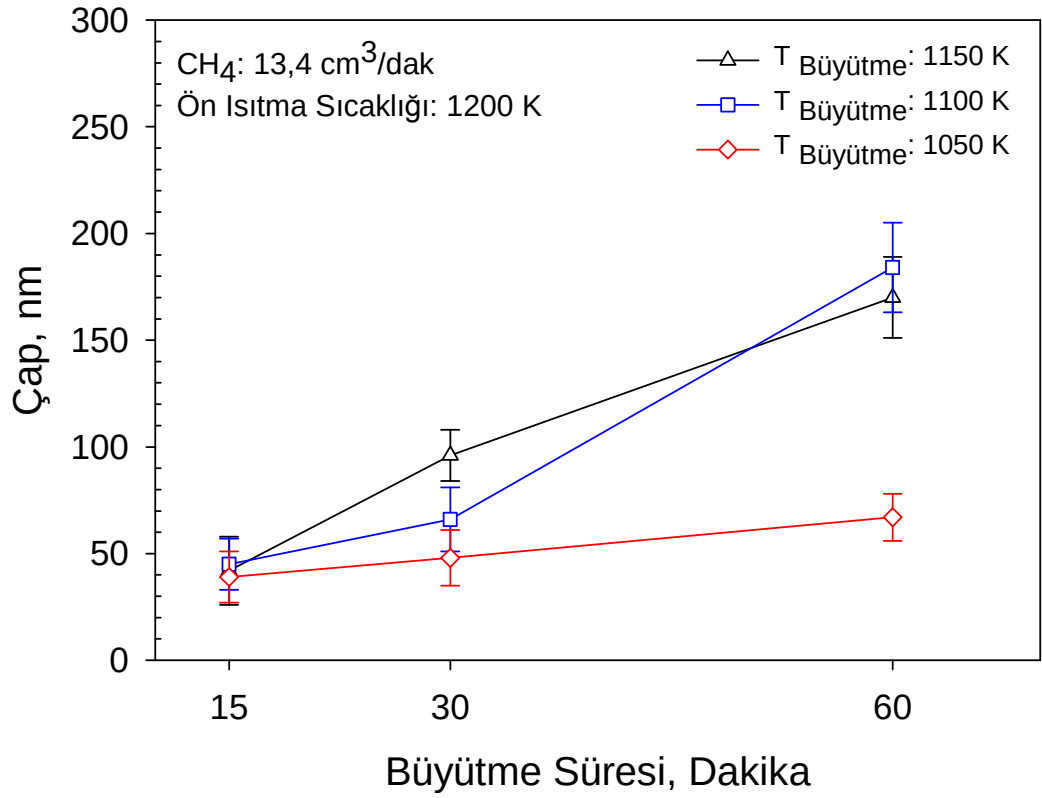
Şekil 4.29: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH_4 gaz akış hızı: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.



Şekil 4.30: 1200 K’ de, 13,4 cm³/dak CH₄ gaz akış hızında elde edilen ürünlerin çap boyutunun büyütme süresiyle değişimi.

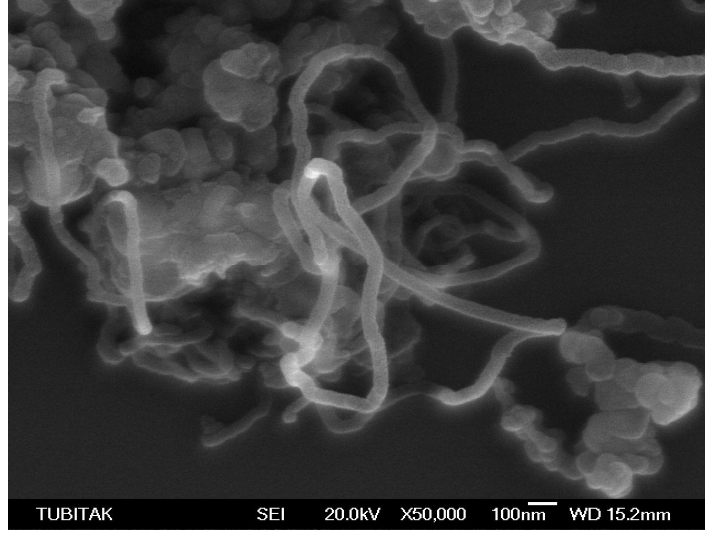
4.3.3. Ön Isıtılmış Metan Gazı Kullanılarak Nanoyapılı Karbon Sentezi

1200 K merkez sıcaklığında, aynı gaz akış hızında (13,4 cm³/dak) farklı büyütme sıcaklıklarında (1050-1150 K) elde edilen ürünlerin çap boyutlarına reaksiyon süresinin etkisini gösteren grafik Şekil 4.31’ de verilmiştir. Ortalama çap boyutları 1050 K’ de 15, 30 ve 60 dak’ da sırasıyla ~ 39, 48 ve 67 nm’ dir. 1100 K ve 1150 K’ de ise sırasıyla 15 dak’ da ~45 ve 42 nm, 30 dak’ da ise ~66 ve 96 nm’ dir. Bu bulgular, 15 dak için büyütme sıcaklığının çap boyutuna gözle görülür bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Süre 60 dak olduğunda ise büyütme sıcaklığının ürün çap boyutuna bariz etkisi bulunmakta ve sıcaklık 1050 K’ den 1100-1150 K’ e yükseldiğinde ürün çap boyutları yaklaşık 200 nm seviyesine ulaşmaktadır.

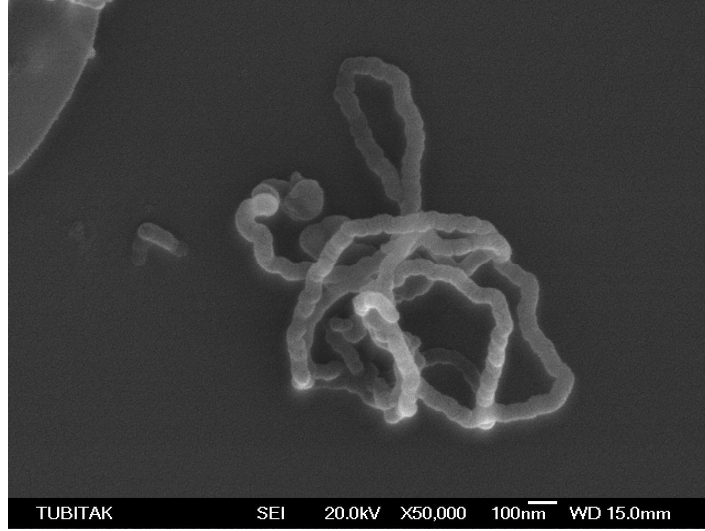


Şekil 4.31: Değişik büyütme sıcaklıklarında elde edilen fiberlerin çap boyutuna sürenin etkisi.
Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K; CH₄ akış hızı: 13,4 cm³/dak.

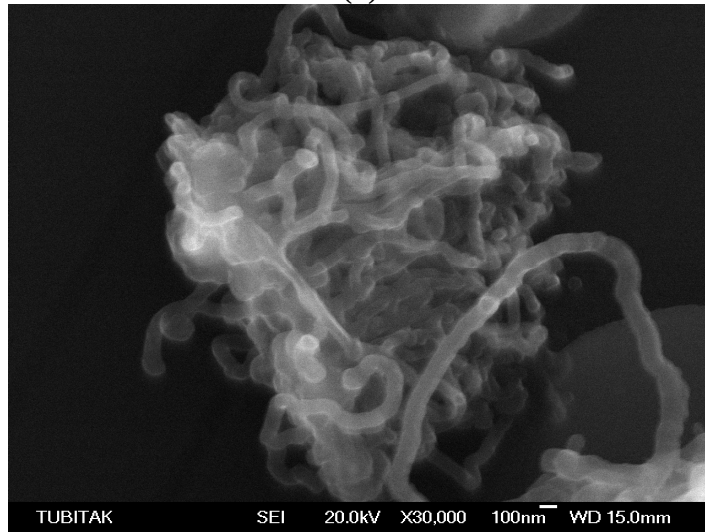
Şekil 4.31’ de verilen grafikteki numunelere ait SEM görüntüleri sırasıyla 1050, 1100 ve 1150 K büyütme sıcaklıkları için Şekil 4.32-4.34’ te gösterilmektedir. Ön ısıtılmış ürün morfolojilerinde ön ısıtılmamış numunelere kıyasla belirgin değişiklik olmadığı SEM resimlerinden görülmektedir. Ancak, büyütme sıcaklıkları düşük olduğu için çaplar genellikle 1200 K merkez sıcaklığında büyütülmüş olan ürünlerinkinden daha küçüktür.



(a)

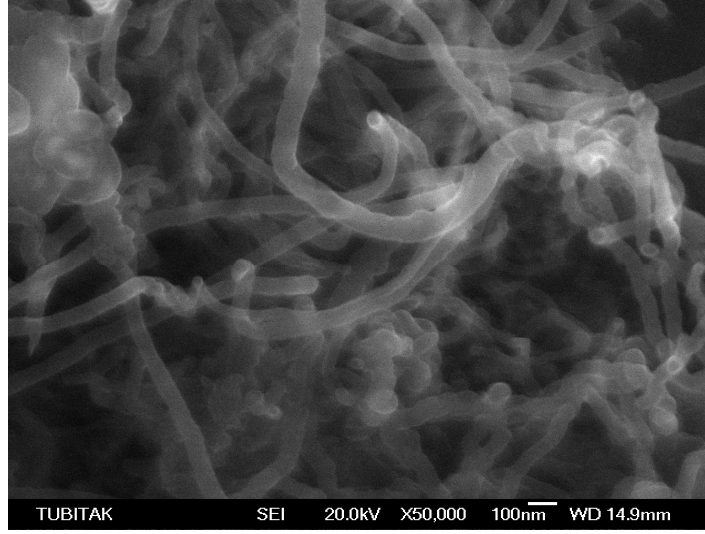


(b)

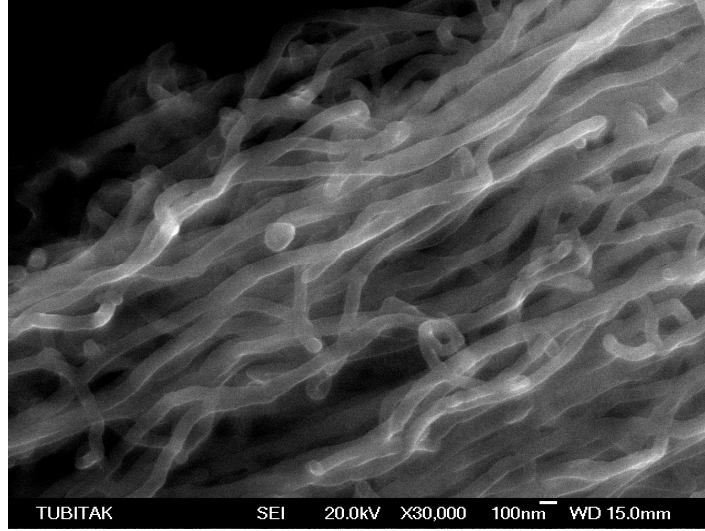


(c)

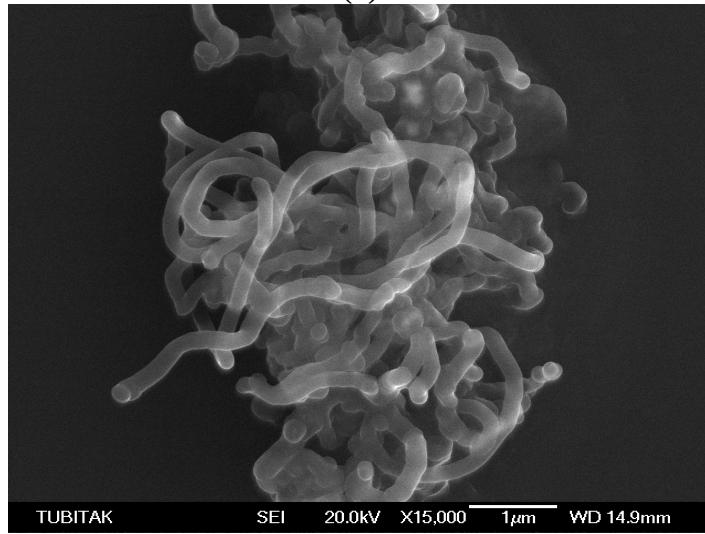
Şekil 4.32: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1050 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.



(a)

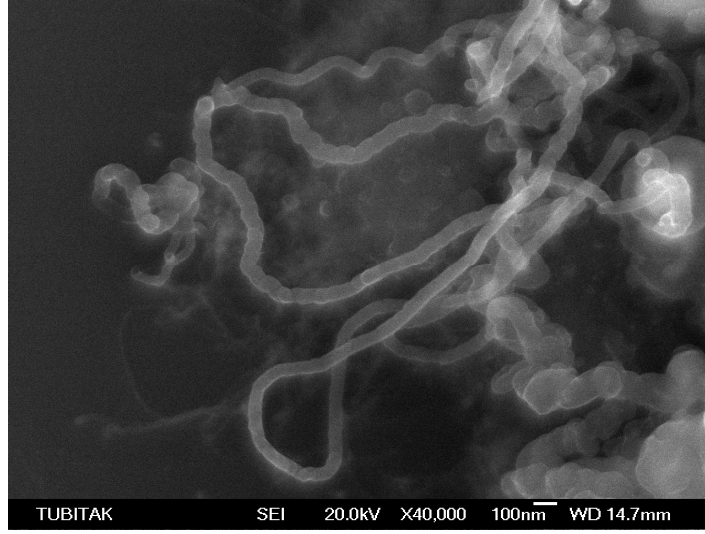


(b)

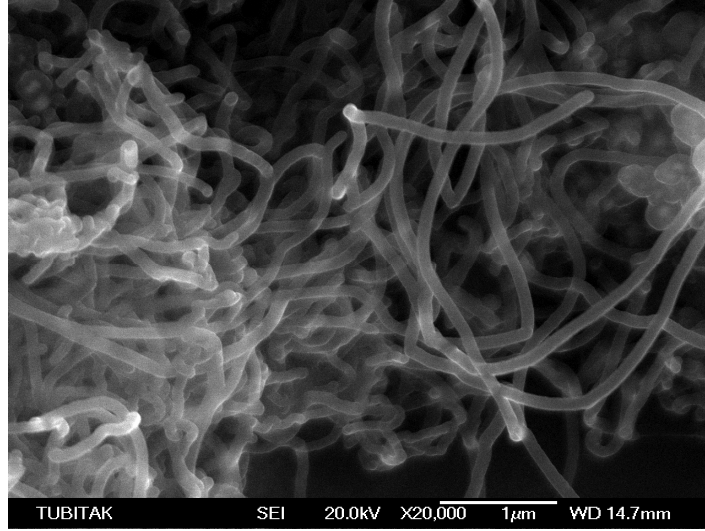


(c)

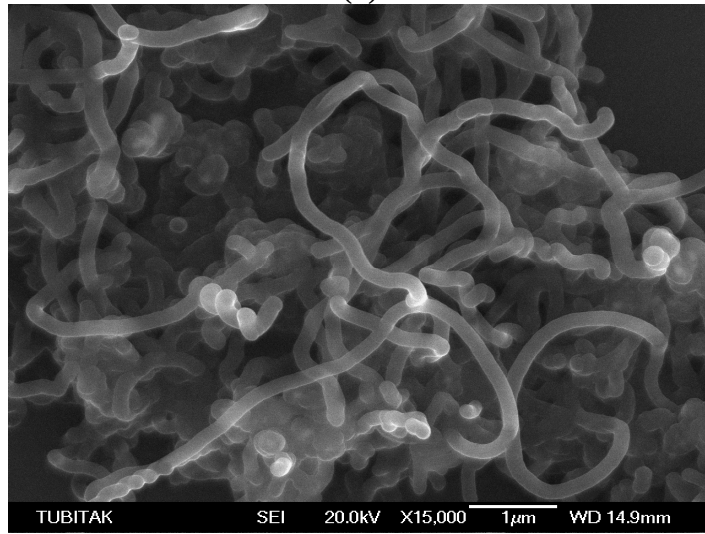
Şekil 4.33: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1100 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.



(a)



(b)



(c)

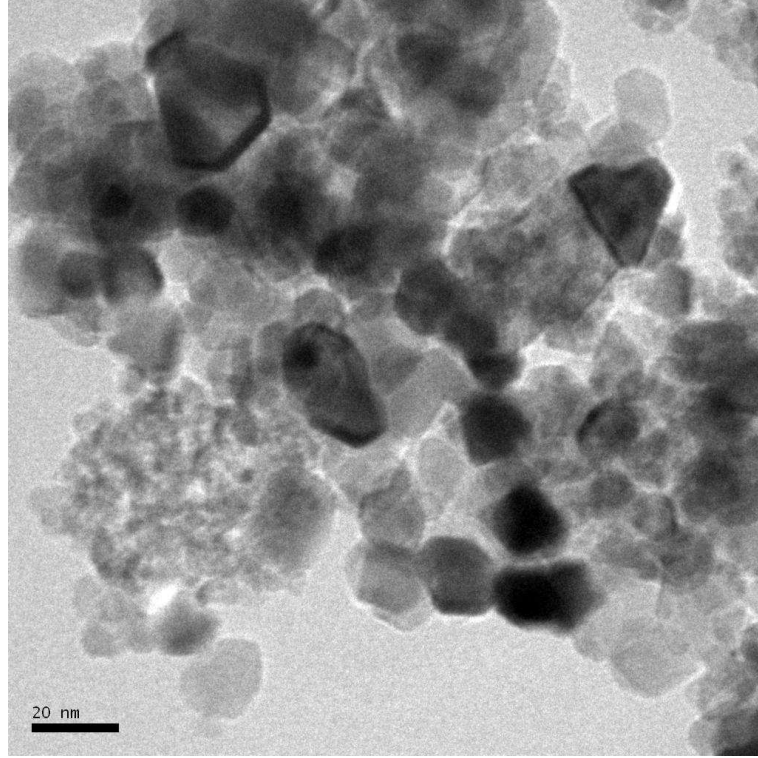
Şekil 4.34: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Ön ısıtma sıcaklığı: 1200 K, Büyütme sıcaklığı: 1150 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak.

4.4. NİKEL OKSİT TOZUYLA YAPILAN ÇALIŞMALAR

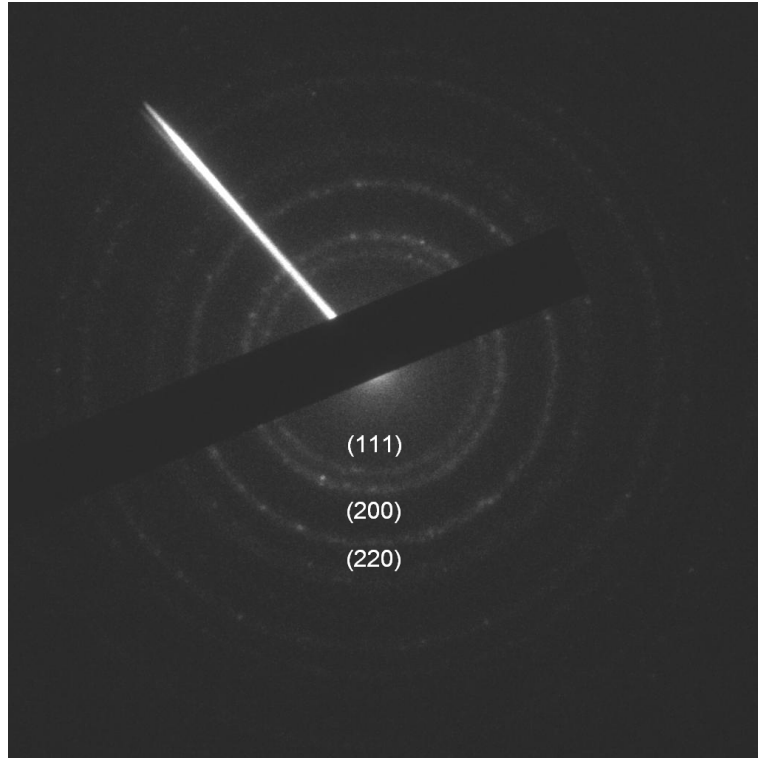
Tez çalışmasında nikel oksit tozu da katalizör hammaddesi olarak C sentez çalışmalarında kullanılmıştır. Bu kısımda önce tozun tanımlanmasına yönelik bulgular açıklanmıştır. Ayrıca, tozun değişik atmosferler (özellikle CH_4) altında, izotermal ve izotermal olmayan şartlarda davranışı incelenmiştir. NiO-CH_4 sisteminde deneysel bulguların anlaşılmasına yardımcı olması için termodinamik analiz de yapılmıştır. Bu bölümün sonunda ise nanoyapılı karbon sentez çalışmaları rapor edilmiştir.

4.4.1. Oksit Tozun Karakterizasyonu

Başlangıç malzemesi olan nikel oksit tozunun HR-TEM görüntüsü ve elektron difraksiyon paterni Şekil 4.35 (a-b)' de gösterilmektedir. Toz, genellikle küresele yakın bir morfolojiye sahip olup ölçülen partikül boyutu ortalama 12 ± 6 nm' dir. Halka şeklindeki difraksiyon paterni, tozun çok kristalli karakterini yansıtmaktadır. Patern, Denklem 3.1 kullanılarak çözülmüştür. Bunun için difraksiyon halka çapları ölçülmüş, halka çaplarının birbirine oranıyla difraksiyona yol açan düzlemlerin Miller indisleri bulunmuş ve sırasıyla merkezden dışarıya doğru halkaların (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç NiO ' in YMK yapıda olduğunu göstermektedir. Şekil 4.36' da verilen tozun XRD paterni YMK yapıyı teyit etmektedir. Paternden görüldüğü üzere difraksiyon piklerinin şiddetleri ve difraksiyon açıları, NiO ' in yayınlanmış çizgileriyle uyum içindedir. Ayrıca toza ait şiddetli piklerin yarı yükseklikteki genişlikleri kullanılarak kristal (tane) boyutu Denklem 3.2 ile 18 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer üretici firma tarafından rapor edilen ve HR-TEM ile ölçülen değerlere yakındır. Dolayısıyla, partiküllerin tek (mono) kristal yapıda olduğu anlaşılmıştır.

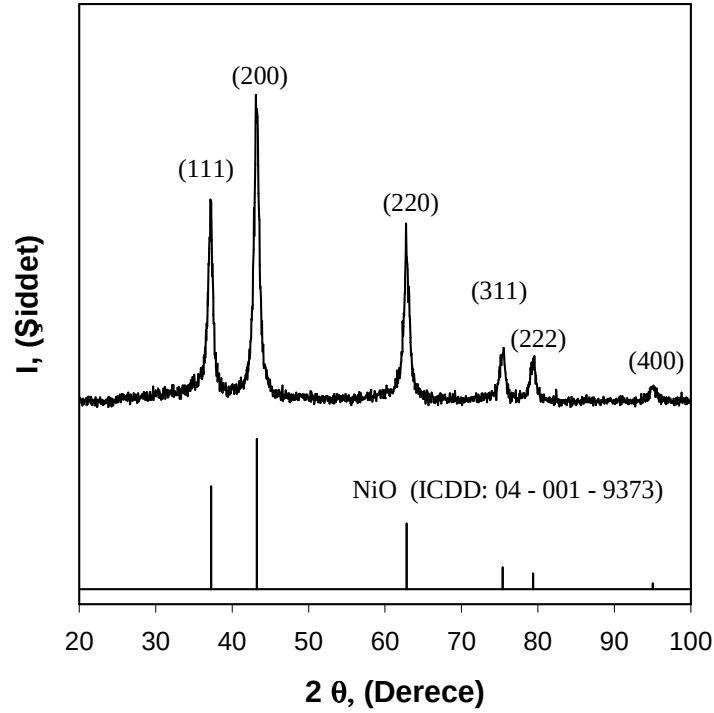


(a)



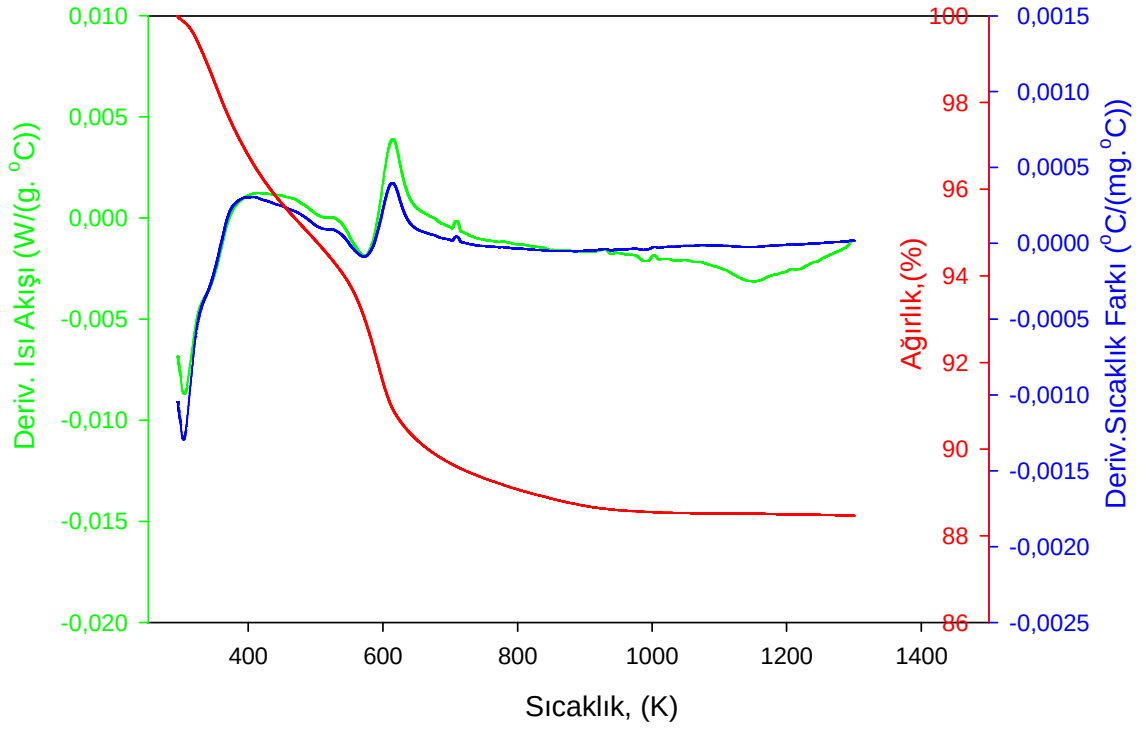
(b)

Şekil 4.35: Başlangıç oksit tozuna ait a) HR-TEM görüntüsü ve b) elektron difraksiyon paterni.



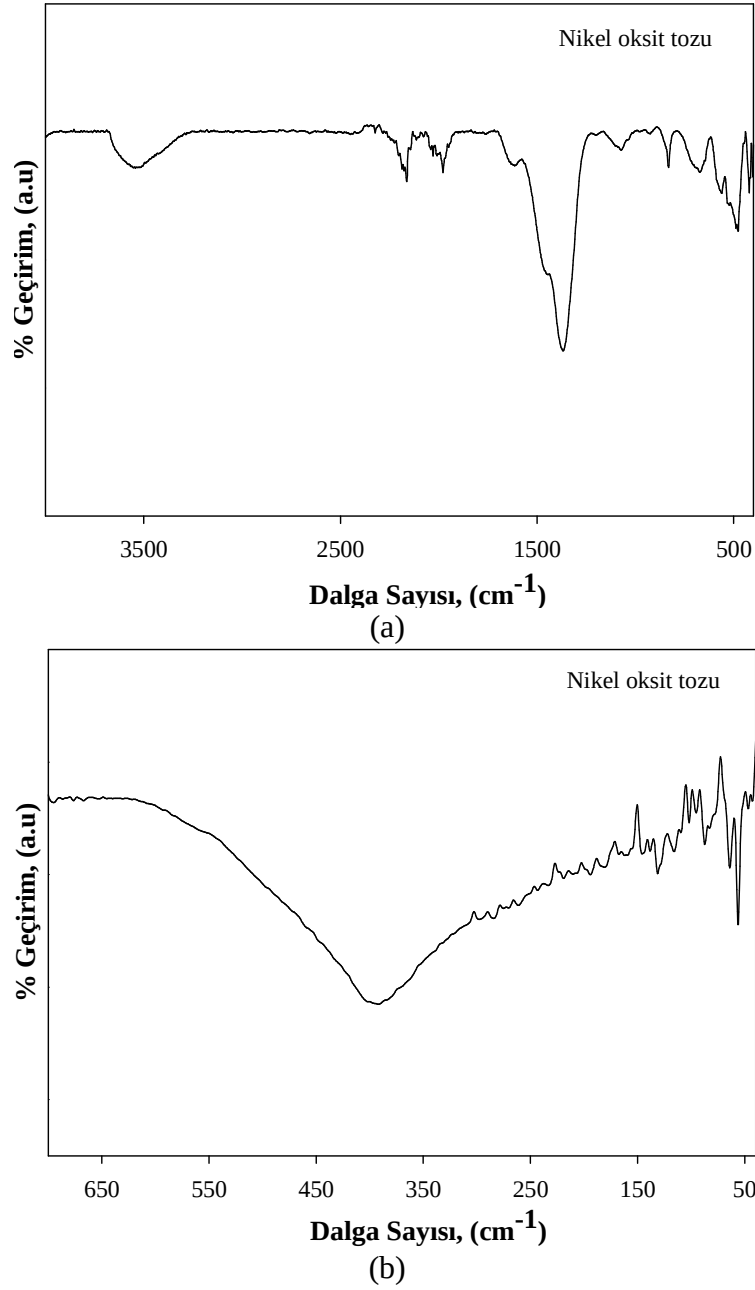
Şekil 4.36: Başlangıç nikel oksit tozunun XRD paterni.

Nikel oksit tozuna ait DSC/DTA-TG diyagramları Şekil 4.37’ de verilmiştir. Eğrilerden ~380 K’ de tozun bünyesinden nemin tamamen ayrıldığı endotermik DTA ve DSC piklerinden anlaşılmaktadır. TG eğrisinden tozun yaklaşık olarak % 2,5 nem içerdiği belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla 520 K ve 576 K’ de iki endotermik pik gözlenmektedir. Literatür araştırması, bu piklerin $\text{Ni(OH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bileşiği ile ilişkili olduğunu göstermektedir [53-56]. Tez çalışmasında kullanılan tozun az miktarda bu fazı içerdiği tahmin edilmektedir. İki endotermik pikten birincisinin bileşikte bulunan yapısal suyun uzaklaşmasıyla, ikincisinin ise bileşiğin Ni(OH)_2 ’ nin NiO ’ e dönüşmesiyle ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, 710 K’ de görülen küçük ekzotermik pikin yapıda olması muhtemel amorf yapının kristalleşmesiyle ortaya çıktığına inanılmaktadır. 1150 K’ de DSC eğrisinde daha belirgin görülen geniş endotermik pik, NiO ’ in Ar atmosferi altında çok az miktarda Ni ’ e dönüşmesiyle açıklanmaktadır. Bu duruma tekabül eden TGA eğrisinde düşük oranda artan sıcaklıkla ağırlıkta azalma olmakta olup erişilen nihai ağırlık değişimi % 88,5’ tir. İlerideki bölümde gösterileceği üzere ağırlık kaybı ve XRD analizleri bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.37: Nikel oksit tozuna ait Ar atmosferi altında elde edilen DSC/DTA-TG diyagramları.

Şekil 4.38 (a-b) ise orijinal nikel oksit tozunun sırasıyla orta-IR (yetersiz çözömlenmiş) ve uzak-IR analiz sonuçlarını göstermektedir. Orta-IR spektrumunda $3670\text{--}3330\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasındaki geniş bandın suya ve $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ' e [53,57-62], 2160 ve 1976 cm^{-1} ' deki küçük keskin bandların ise ATR kristaline (elmas) [63] ait olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, 1612 [53,57,60,62] ve 660 cm^{-1} ' deki bandların su ve $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ' den [58-60] kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Diğer $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bandlarının 1432 , 1360 [61] ve 560 cm^{-1} [59,62,64,65] dalga sayılarında bulunduğu tespit edilmiştir. Orta-IR spektrumunda 460 cm^{-1} ' de ortaya çıkan bandın NiO ' e ait olduğu belirlenmiştir [53,57, 59,62,66,67]. Uzak IR spektrumunda ise 395 cm^{-1} ' deki geniş band, nano kristal NiO ' ten kaynaklanmaktadır [64,65].

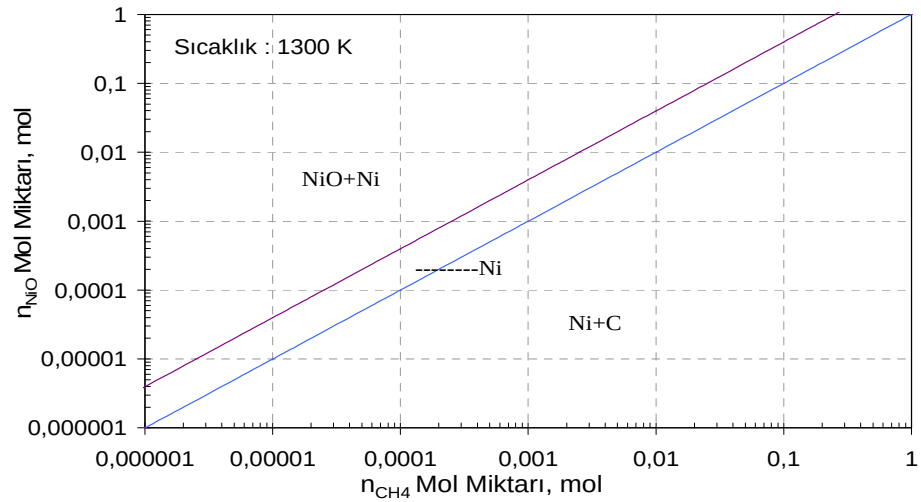
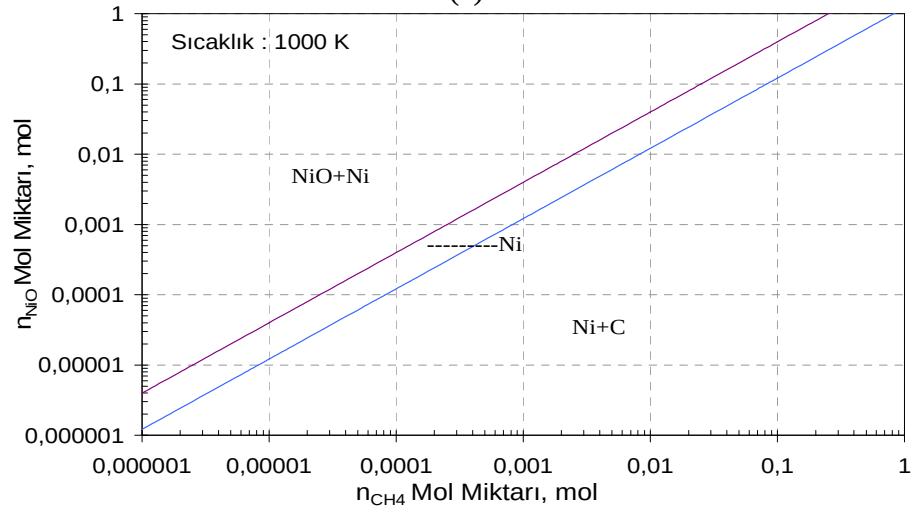
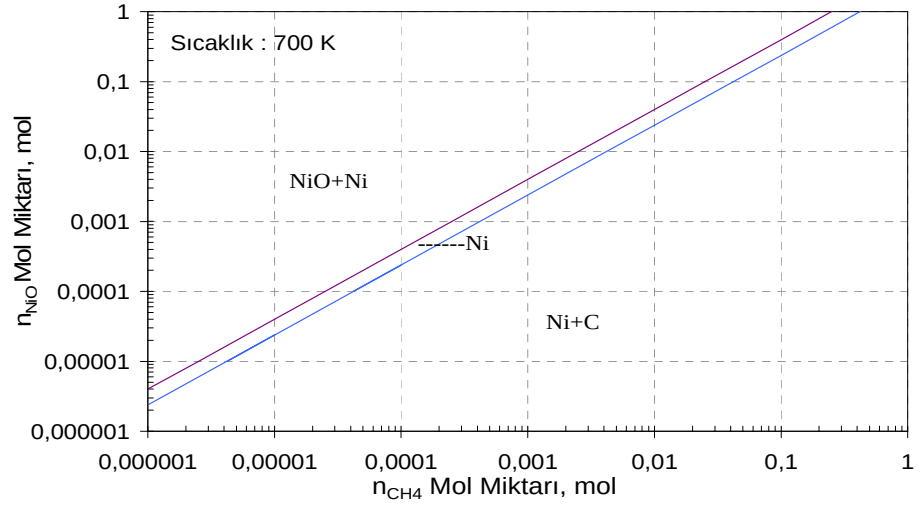


Şekil 4.38: Nikel oksit başlangıç tozuna ait a) orta IR, b) uzak IR bölgesinde çekilen FTIR diyagramları.

4.4.2. Termodinamik Analiz

NiO-CH₄ sistemi için 700-1300 K sıcaklık aralığında termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalarda ilgili sıcaklıklarda literatürde verilen bileşenlere ait termodinamik veriler kullanılmıştır. 700-1000 K için 71 ve 1100-1300 K için ise 41 gaz fazı bileşeni hesaplamalarda kullanılmıştır. Katı faz için 700, 800 ve 900-1300 K' de sırasıyla 6 (C, Ni, Ni₃C, NiO, NiCO₃, Ni(CO)₄), 4 (C, Ni, Ni₃C, NiO) ve 3 (C, Ni, NiO) bileşen göz önüne alınmıştır. Bu sistemde en önemli gaz bileşenleri CO, CO₂, CH₄ ve

H₂' dir. Şekil 4.39 (a-c), 700, 1000 ve 1300 K' de değişik NiO ve CH₄ mol miktarları için yapılan hesap sonuçlarını katı hal diyagramları şeklinde göstermektedir.



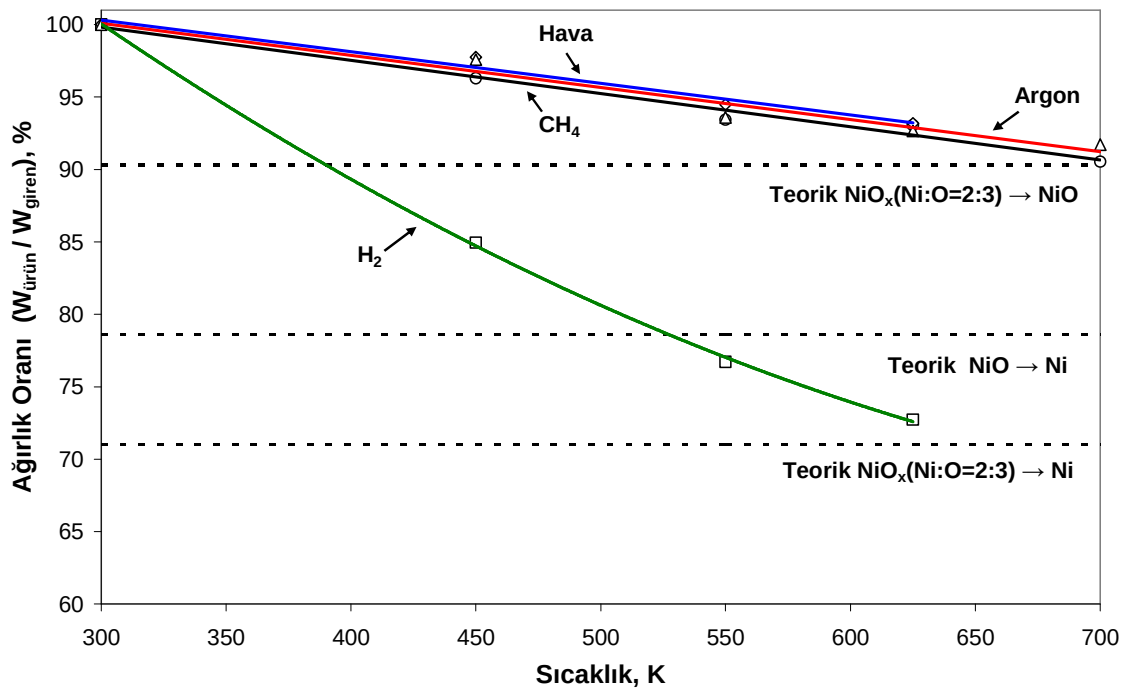
Şekil 4.39: NiO-CH₄ sistemi denge durumunda katı hal diyagramları; a) 700 K, b) 1000 K, c) 1300 K.

Şekillerden görüldüğü üzere 700-1300 K aralığında verilen bir NiO değeri için CH₄ miktarı arttıkça sırasıyla NiO+Ni, Ni ve Ni+C faz alanlarının ortaya çıktığı belirlenmiştir. Ayrıca, sıcaklık arttıkça Ni bölgesi genişlemektedir. Diyagramlar, ilgili sıcaklıklarda CH₄ atmosferinde NiO' in Ni' e indirgenebileceğini ve C' un oluşabileceğini göstermektedir.

4.4.3. Değişik Atmosferler Altında İzotermal Olmayan Şartlarda Oksit Tozunun Davranışı

4.4.3.1. Sıcaklığın ve Atmosferin Ağırlık Oranlarına Etkisi

Oksit tozu, Ar, Hava, H₂ ve CH₄ gaz atmosferlerinde 300-700 K aralığındaki sıcaklıklara ısıtıldıktan sonra ürün/giren ağırlık oranlarındaki değişim Şekil 4.40' ta verilmiştir. Şekildeki veriler, çalışılan sıcaklık aralığında CH₄ gazının, Ar ve havadan biraz daha indirgeyici ya da reaktif atmosfer olduğu göstermektedir. H₂ gazı kullanıldığında ise ağırlık oranı hızlı bir şekilde 625 K' de % 72,73' e düşmektedir.

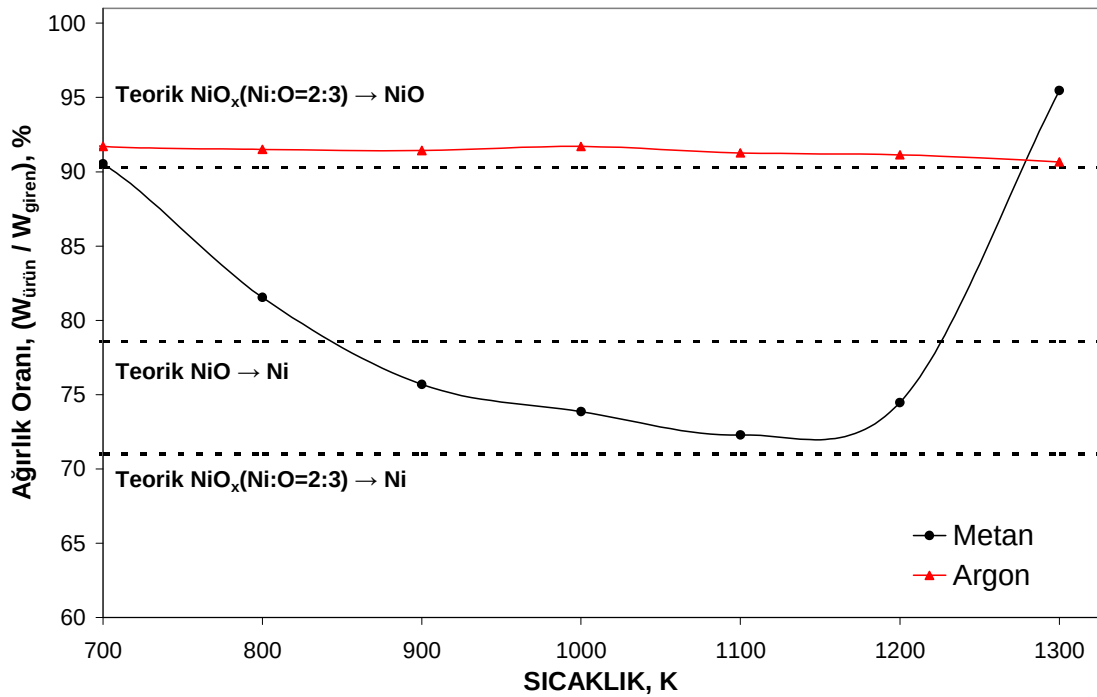


Şekil 4.40: Hava, CH₄, Ar ve H₂ atmosferlerinde ısıtma sırasında tozun ağırlık oranının sıcaklıkla değişimi.

Ar ve CH₄ gaz atmosferlerinde daha yüksek sıcaklıklara (700-1300 K) ısıtıldıktan sonra elde edilen numunelerin ağırlıklarının sıcaklıkla değişimi Şekil 4.41' de gösterilmektedir. Verilen sıcaklık aralığında Ar atmosferindeki ağırlık oranının 700 K de % 91,6' dan 1300 K' de % 90,66 değerine düştüğü şekilden görülmektedir. CH₄

atmosferinde ise ağırlıktaki değişim çok farklıdır. Artan sıcaklıkla birlikte 700 K' de % 90,3 olan ağırlık oranı, 1100 K' de % 72,3' e düşmekte daha sonra 1300 K' de % 95,5 değerine ani artış göstermektedir.

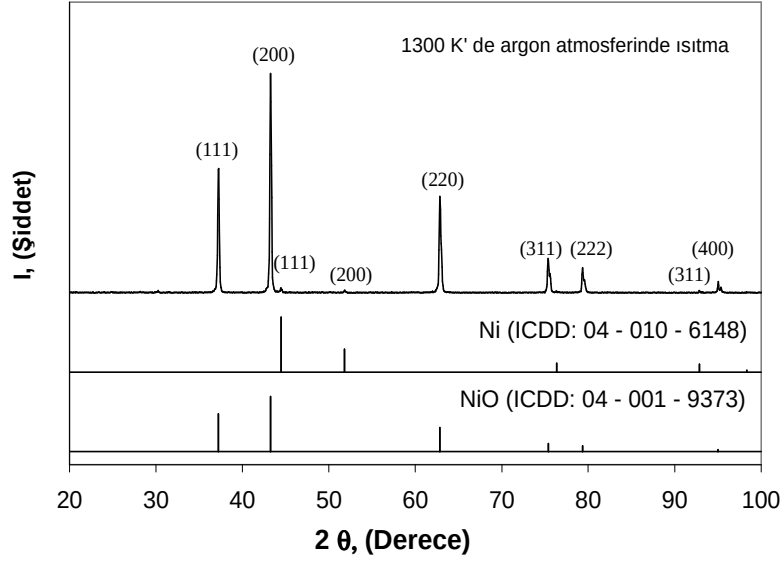
Ağırlık oran grafiklerinde yatay çizgiler, $\text{Ni:O}=2:3 \rightarrow \text{Ni:O}=1:1$, $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$ ve $\text{Ni:O}=2:3 \rightarrow \text{Ni}$ dönüşümleri için sırasıyla % 90,3, 78,6 ve %71 olarak hesaplanan teorik ağırlık oranlarına tekabül etmektedir. Bu veriler ve XRD analiz sonuçları ile beraber Bölüm 5.3.1' de tartışılacaktır.



Şekil 4.41: Ar ve CH₄ atmosferlerinde 700-1300 K' e ısıtma sırasında tozun ağırlık oranının değişimi.

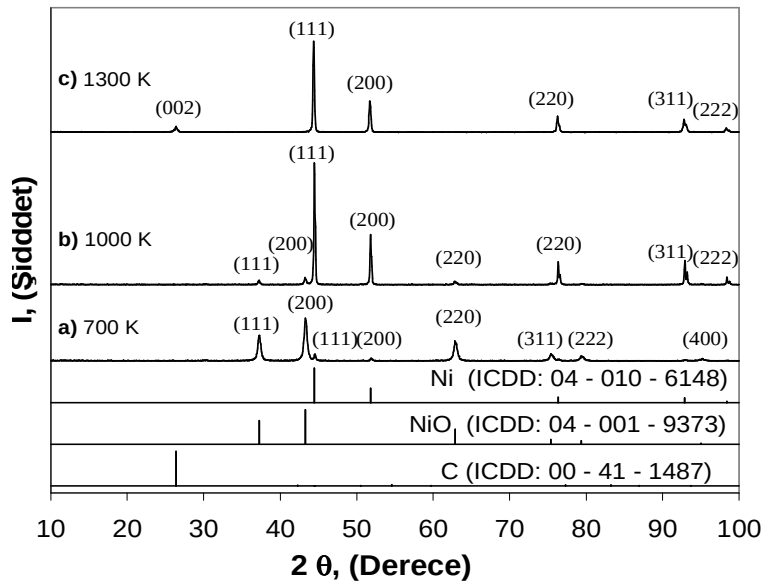
4.4.3.2. X-Işınları Difraksiyonu ile Faz Analizi

Ar atmosferinde 1300 K' e ısıtılan ürünün XRD paterni Şekil 4.42' de verilmiştir. Patern 'den görüldüğü üzere ürün esas itibarıyla NiO' ten oluşmaktadır. Ni' e ait düşük şiddetli (111) pikinin ($2\theta=44,8^\circ$) mevcudiyeti az miktarda indirgenme olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Ar atmosferinde 1300 K' e ısıtma sonrası bu faza ait piklerin, orijinal toza ait NiO difraksiyon pikleriyle (Şekil 4.36) kıyaslandığında, daha dar olduğu gözlenmiştir. Örneğin, orijinal tozun (200) pikinin yarı yükseklikteki genişliği, ısıtma sonrası $0,53^\circ$ den $0,2^\circ$ ye düşmektedir. Bu durum, sıcaklığın etkisiyle tane kabalaşması olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.42: İzotermal olmayan şartlarda Ar atmosferinde 1300 K' de elde edilen ürünün XRD paterni.

Şekil 4.43, 700, 1000 ve 1300 K' e CH_4 atmosferi altında ısıtılan numunelere ait XRD paternlerini göstermektedir. Pik şiddetlerindeki değişimlere bakarak faz miktarları hakkında yorum yapmak mümkündür. Patern a' dan görüldüğü üzere 700 K' de toz, ana faz olarak NiO ve az miktarda Ni ihtiva etmektedir. Sıcaklık 1000 K' e yükseldiğinde, Ni içeriği (pik şiddetleri) artmakta, NiO miktarı ise azalmaktadır (patern b). 1300 K' de NiO' in tamamen Ni' e dönüştüğü patern c' den anlaşılmaktadır. Ayrıca, Ni piklerine ilaveten $2\theta=26,6^\circ$ de C (002) pikinin ortaya çıkması üründe serbest C' un oluştuğunu göstermektedir.

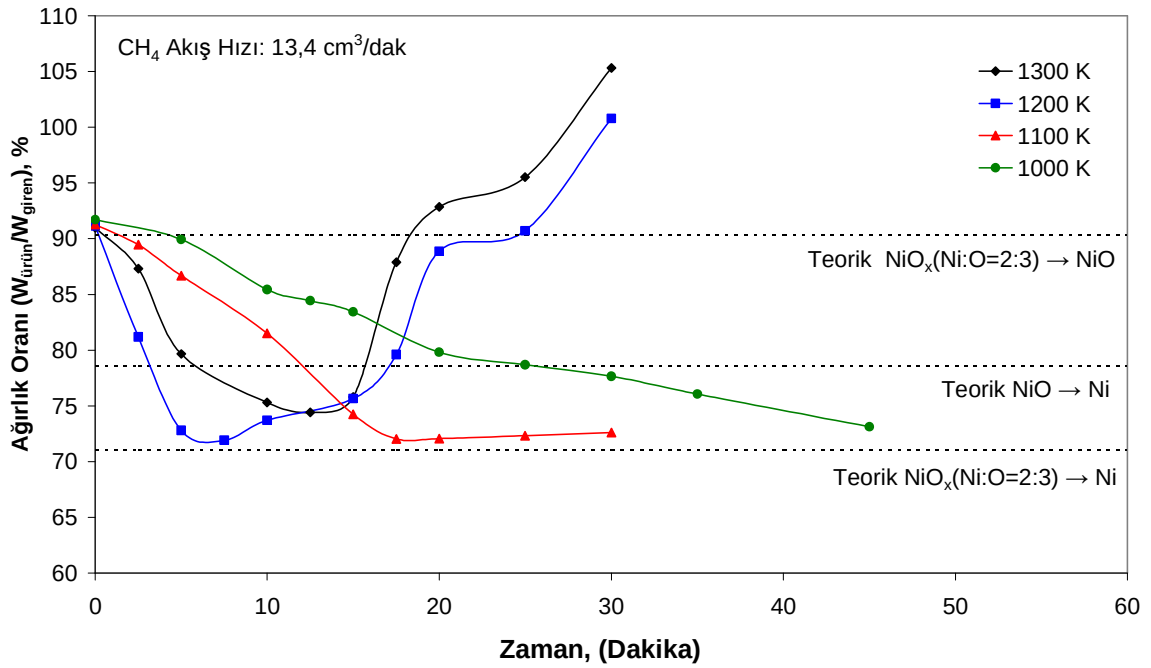


Şekil 4.43: İzotermal olmayan şartlarda CH_4 atmosferinde elde edilen ürünlere ait XRD paternleri. Isıtma sıcaklığı; a) 700 K, b) 1000 K, c) 1300 K.

4.4.4. CH₄ ve H₂ Atmosferlerinde Oksit Tozunun İzotermal İndirgenmesi

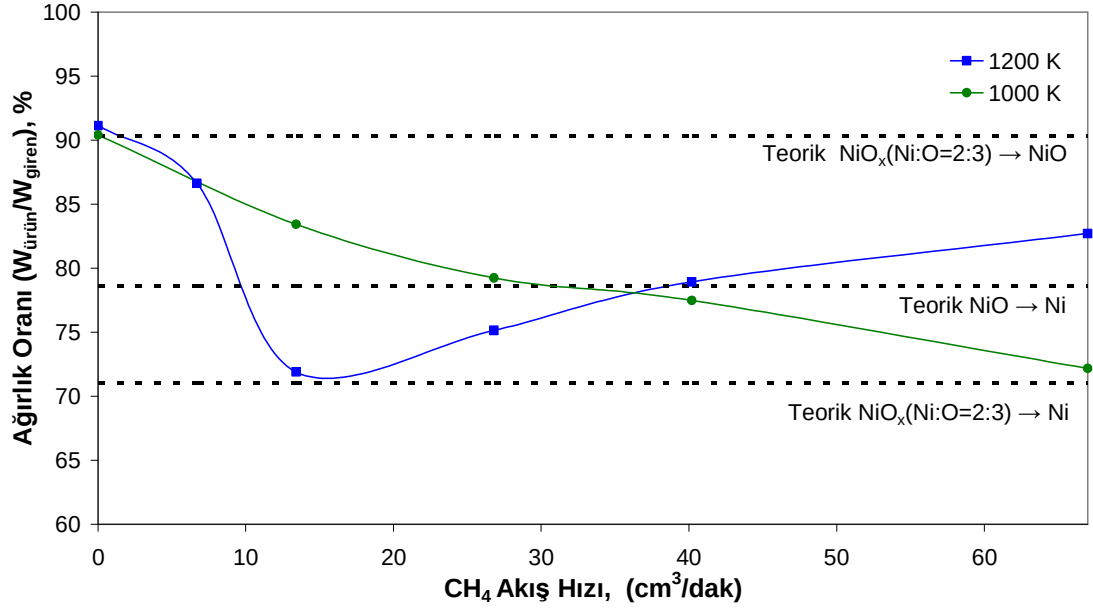
4.4.4.1. Sıcaklık ve Sürenin Toz Ağırlık Oranlarına Etkisi

Sabit CH₄ gaz akış hızında (13,4 cm³/dak) 1000-1300 K' de yapılan deneyler sonucu elde edilen toz ağırlık oranlarının reaksiyon süresiyle değişimi Şekil 4.44' te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere 1000 K' de ağırlık zamanla azalmakta ve 45 dak içinde % 71 değerindeki yatay çizgiye yaklaşmaktadır. 1100 K' de ağırlık kaybı daha kısa sürede gerçekleşmekte ve yaklaşık 17,5 dak sonra çok az ağırlık kazancı görülmektedir. 1200 ve 1300 K' de ise ağırlık oranı-zaman eğrileri ağırlıkta azalmayı takip eden artış olduğunu göstermektedir. Ancak, 1300 K' de ağırlık oranları 1200 K' e kıyasla daha düşük seviyelerde bulunmaktadır. Bu sıcaklıklarda (1200-1300 K) ağırlık kaybı düşük sıcaklıklara kıyasla daha hızlı olmaktadır.



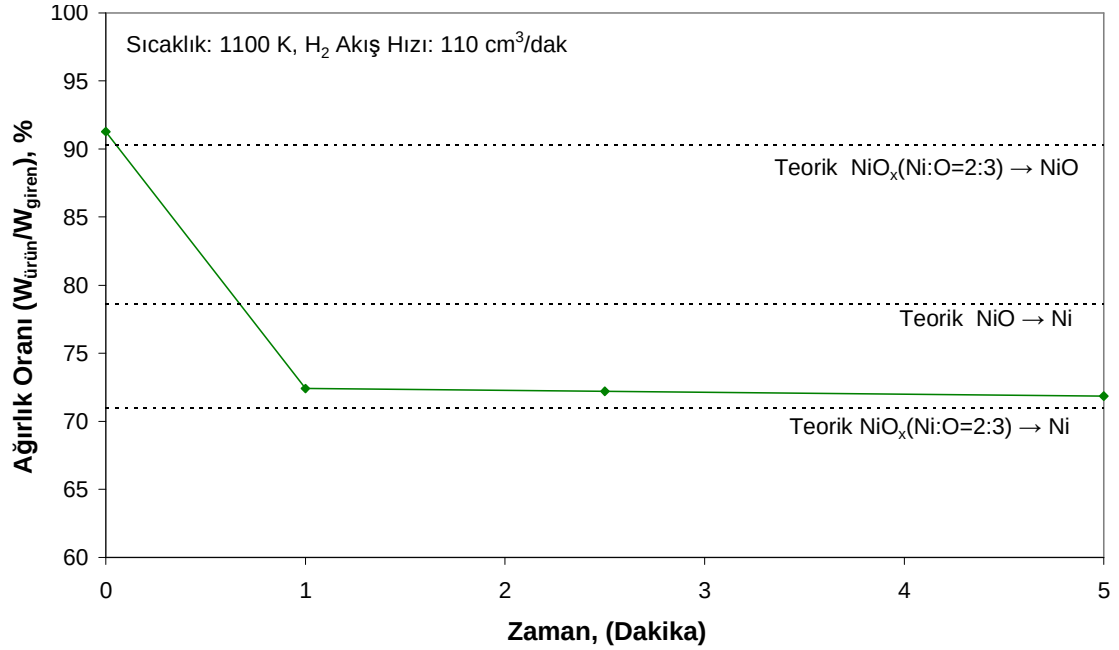
Şekil 4.44: 1000-1300 K sıcaklık aralığında reaksiyon süresinin toz ağırlık oranlarına etkisi.

Şekil 4.45, 1000 ve 1200 K için sırasıyla 15 ve 7,5 dak reaksiyon süresinde CH₄ gaz akış hızının ağırlık oranlarına etkisini göstermektedir. 1000 K' de ağırlık hemen hemen doğrusal bir şekilde CH₄ akış hızıyla azalmaktadır. 1200 K' de ise ağırlıktaki azalmayı artış izlemektedir.



Şekil 4.45: CH₄ akış hızının ağırlık oranına etkisi. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi: 1000 K-15 dak; 1200 K-7,5 dak.

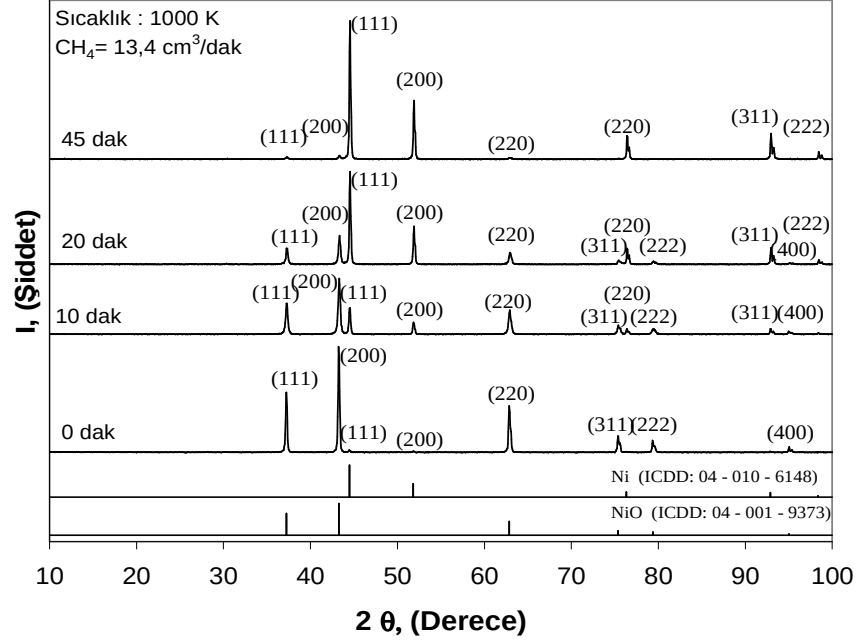
Yukarıdaki çalışmaları daha iyi anlamak amacıyla H₂ atmosferinde 1100 K' de indirgenme deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.46' da reaksiyon süresinin ağırlık oranına etkisi gösterilmektedir. Şekilden, bir dakika reaksiyon süresi sonunda ürün ağırlık oranının % 71 yatay çizgisine yaklaştığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, daha uzun sürelerde ağırlıkta bir değişim olmamaktadır.



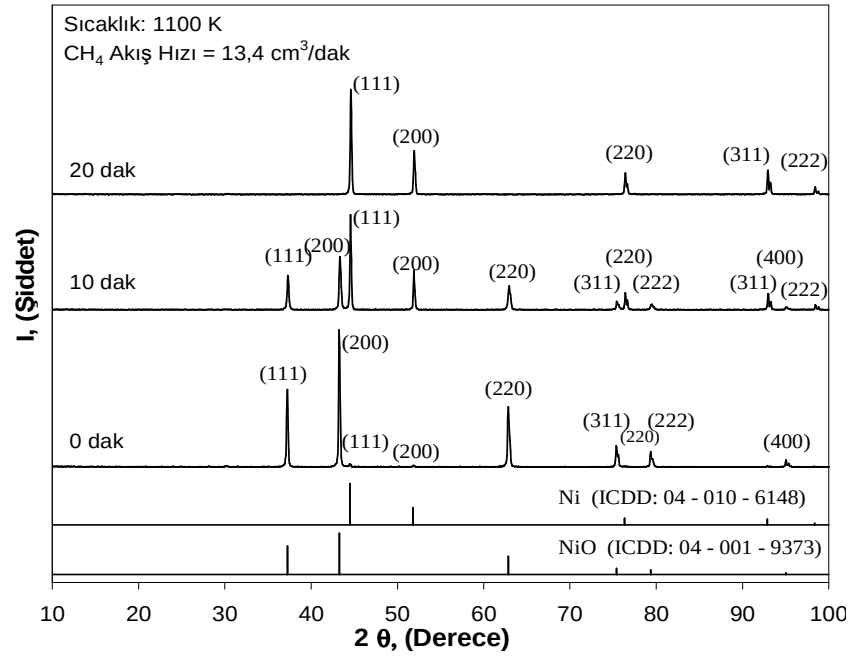
Şekil 4.46: Toz ağırlık oranının reaksiyon süresiyle değişimi (Ar atmosferinde ısıtma; 1100 K' de H₂ altında bekletme).

4.4.4.2. X-Işınları Difraksiyonu ile Faz Analizi

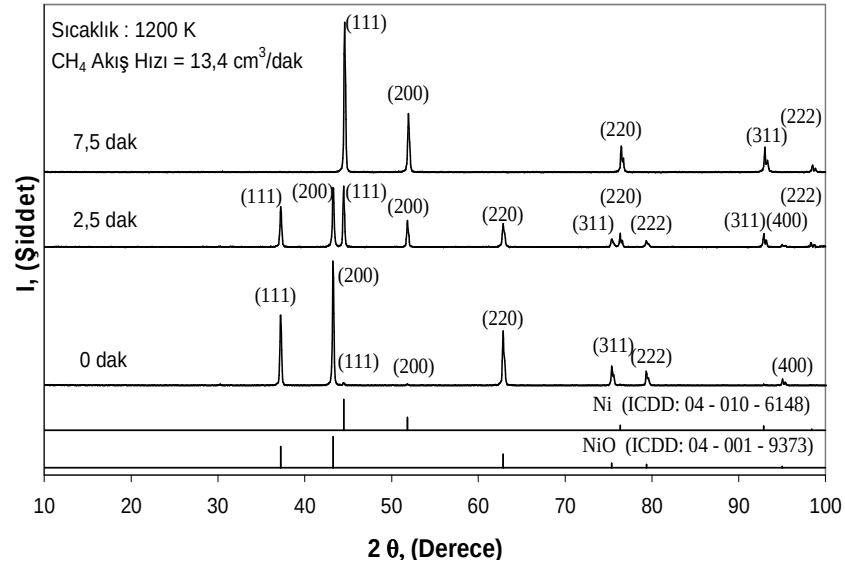
Şekil 4.47 (a-d), oksitin değişik sürelerde CH_4 ile izotermal reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlere ait XRD paternlerini sırasıyla 1000, 1100, 1200 ve 1300 K için göstermektedir.



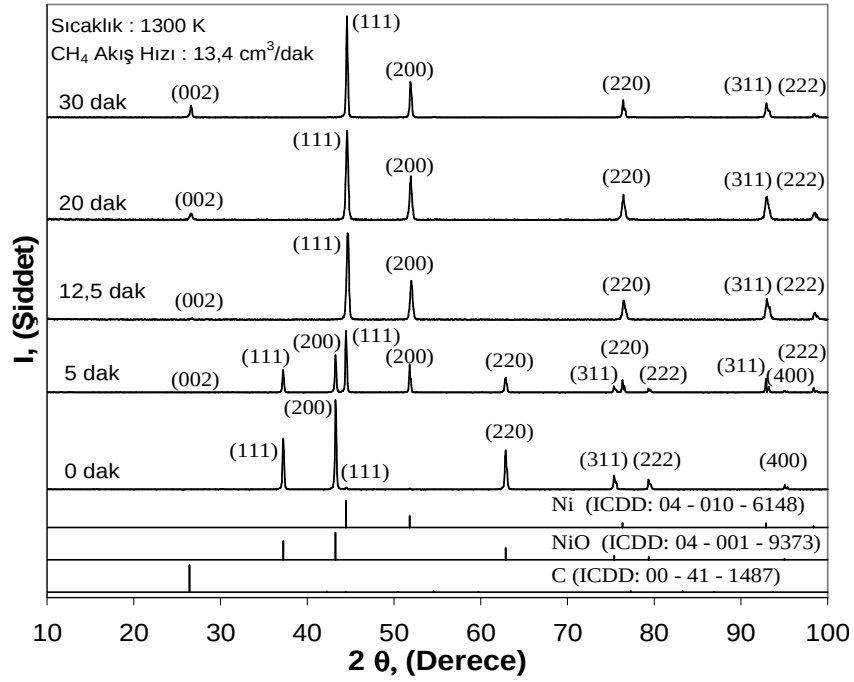
(a)



(b)



(c)

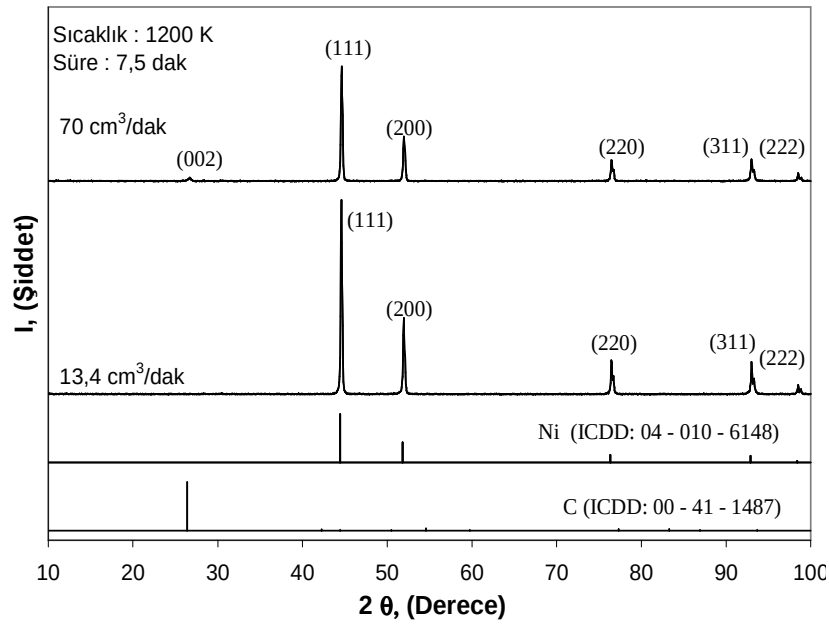


(d)

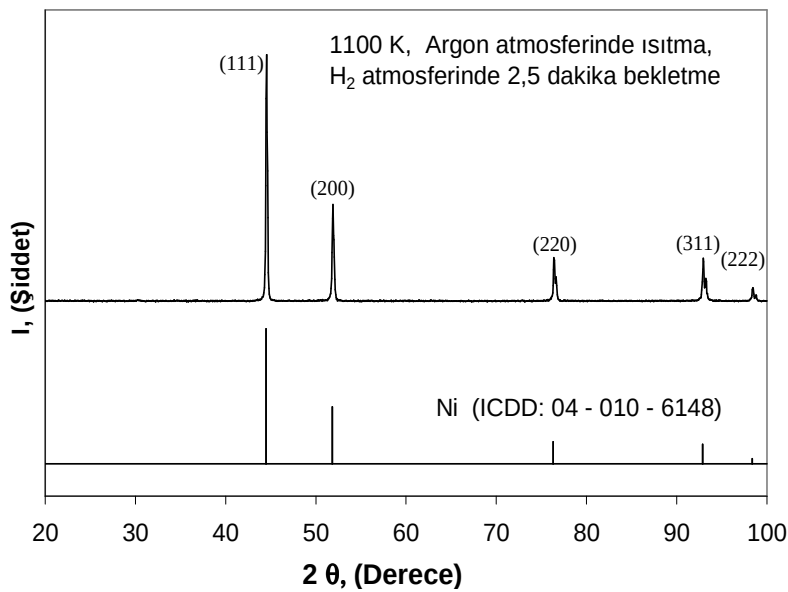
Şekil 4.47: 13,4 cm³/dak CH₄ akış hızında, değişik reaksiyon sürelerinde; a) 1000 K, b) 1100 K, c) 1200 K ve d) 1300 K' de elde edilen ürünlerin XRD paternleri.

1000 K' deki paternlerden başlangıçta numunenin NiO ve eser miktarda Ni fazlarını içerdiği, artan reaksiyon süresiyle Ni pik şiddetlerinin yükseldiği ve NiO' e ait olanların ise azaldığı görülmektedir. Ayrıca, 45 dak sonunda Ni' in yanında az miktarda oksit fazı bulunmaktadır. 1100 K' de ise 20 dak sonunda oksit tamamen Ni' e indirgenerek tek faz oluşmaktadır. 1200 K' de daha kısa sürede (7,5 dak) indirgenme tamamlanmaktadır. Daha yüksek sıcaklıkta (1300 K) 5 dak sonra Ni ve NiO fazları yanında eser miktarda C

fazı (şekilde gösterilen paternde belirgin değil) görülmektedir. 12,5 dak sonra ise oksit tamamen Ni fazına dönüşmektedir. Süre arttıkça C (002) pik şiddeti de artmaktadır. Şekil 4.48, 1200 K’ de, 13,4 ve 70 cm³/dak CH₄ gaz akış hızlarında, 7,5 dak reaksiyon süresinde elde edilen ürünlere ait XRD paternlerini göstermektedir. Düşük gaz akış hızında sadece Ni’ in, yüksek CH₄ gaz akışında ise Ni’ in yanında serbest C’ un bulunduğu paternlerden görülmektedir. Şekil 4.49’ da verilen XRD paterni, H₂ atmosferinde oksitin Ni’ e çok kısa zamanda dönüştüğünü göstermektedir.



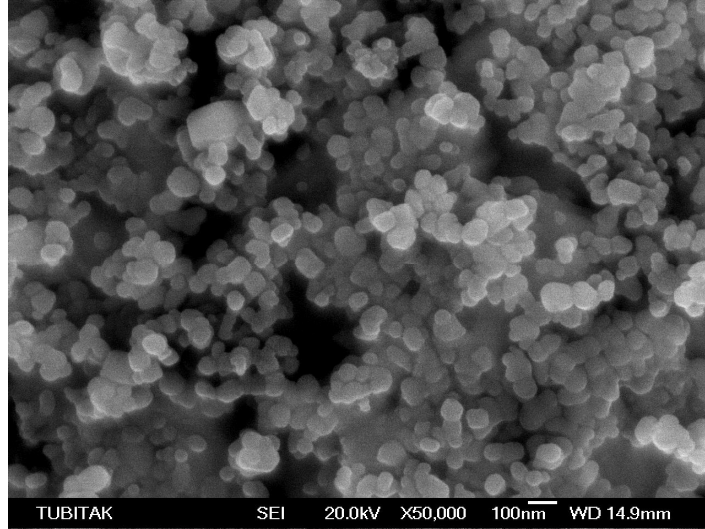
Şekil 4.48: Değişik CH₄ akış hızında elde edilen ürünlere ait XRD paternleri. Şartlar: a) 13,4 cm³/dak, b) 70 cm³/dak CH₄, 1200 K, 7,5 dak.



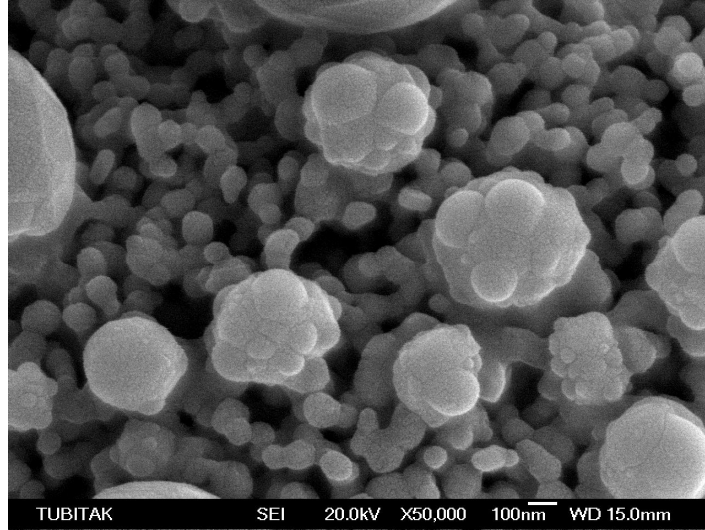
Şekil 4.49: 1100 K’ de, 110 cm³/dak H₂ gaz akış hızında, 2,5 dak sürede elde edilen ürünün XRD paterni.

4.4.4.3. Morfolojik İncelemeler

CH₄ atmosferinde (13,4 cm³/dak) 20 dak' lık reaksiyon sonunda 1000 ve 1200 K' de elde edilen numunelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.50 (a-b)' de gösterilmektedir. 1000 K' de morfoloji, ortalama boyutu 60±15 nm olan partiküllerden oluşmaktadır. 1200 K' de ise partikül boyutunda biraz artış olmakta (ortalama boyut 79±16 nm) ve top şeklinde yapılar bulunmaktadır.



(a)



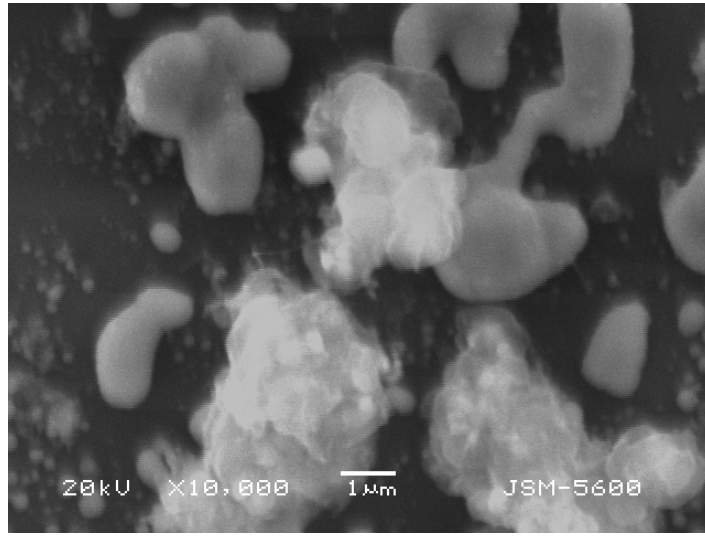
(b)

Şekil 4.50: SEM görüntüleri. 13,4 cm³/dak CH₄ gaz akış hızı, 20 dak sürede, a) 1000 K, b) 1200 K' de elde edilen ürünlere ait morfolojiler.

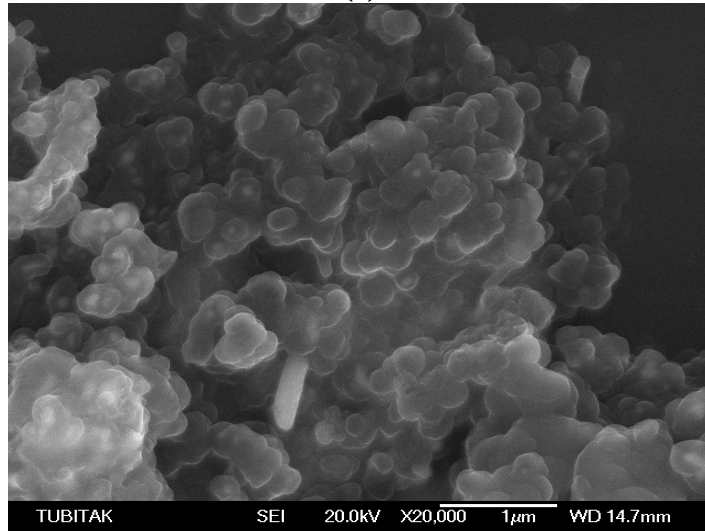
4.4.5. Nanoyapılı Karbon Sentezi

Şekil 4.51 (a-d), 1200 K' de, 13,4 cm³/dak CH₄ akış hızında sırasıyla 15, 20, 30 dak' da elde edilen ürünlere ait SEM görüntülerini göstermektedir. Reaksiyon süresi 15 dak için verilen morfolojide belirgin C nanoyapılar görülmemektedir. Ancak, yer yer küçük

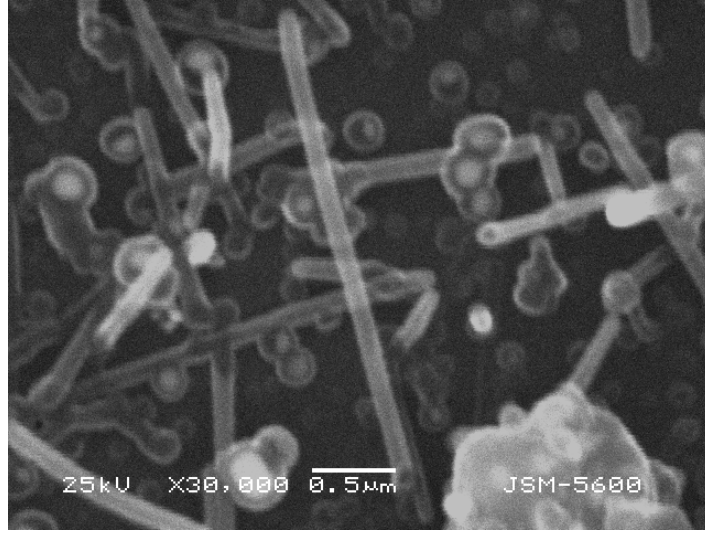
partiküller ile sinterleşmeden dolayı kabalaşmış büyük partiküller yapıda bulunmaktadır. Büyütme süresi 20 dak olduğunda ise morfolojide merkezi açık renkte olan karbon kaplanmış katalizör partiküller ile çok az sayıda fiber (ortalama 115 ± 28 nm çapında) ortaya çıkmaktadır. Daha yüksek büyütme süresinde (30 dak) elde edilen morfolojilere 112 ± 19 - 138 ± 13 nm çap aralığına sahip fiberimsi yapılar hakimdir (Şekil 4.51 (c-d)). Fakat, aynı ürünün morfolojilerinden iki farklı yapıda fiberler görülmektedir. Bazı fiberlerin uçlarının kapalı (Şekil 4.51 (c)), bazılarının ise kırık (Şekil 4.51 (d)) olduğu anlaşılmıştır. Kırık fiber yüzeylerinde çok daha küçük çapa sahip fiber şeklinde çıkıntılar gözlenmiştir.



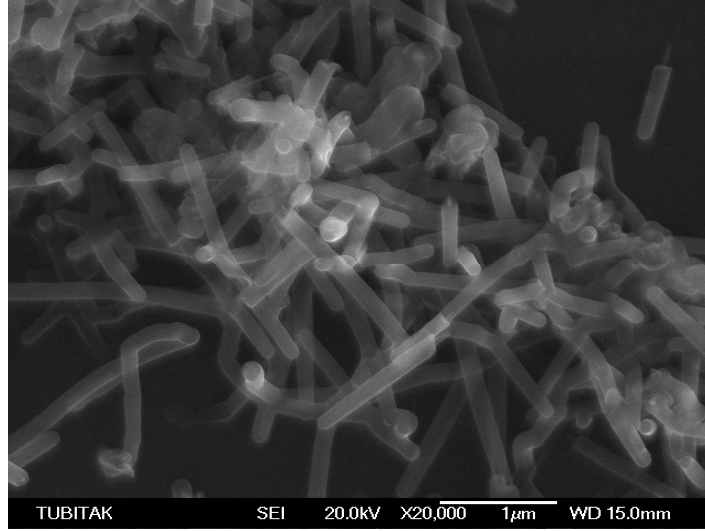
(a)



(b)



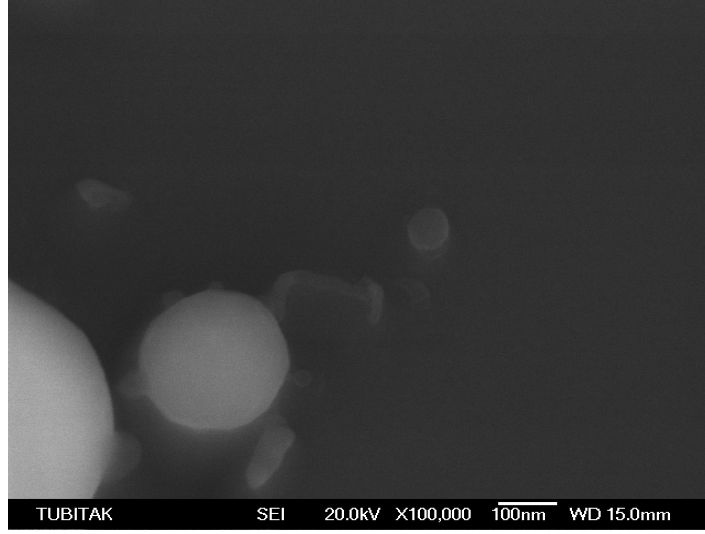
(c)



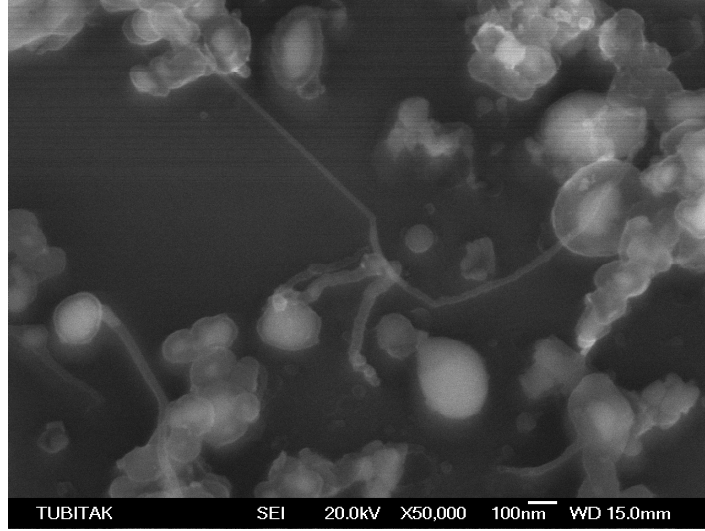
(d)

Şekil 4.51: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a)15 dak, b) 20 dak ve c-d)30 dak.

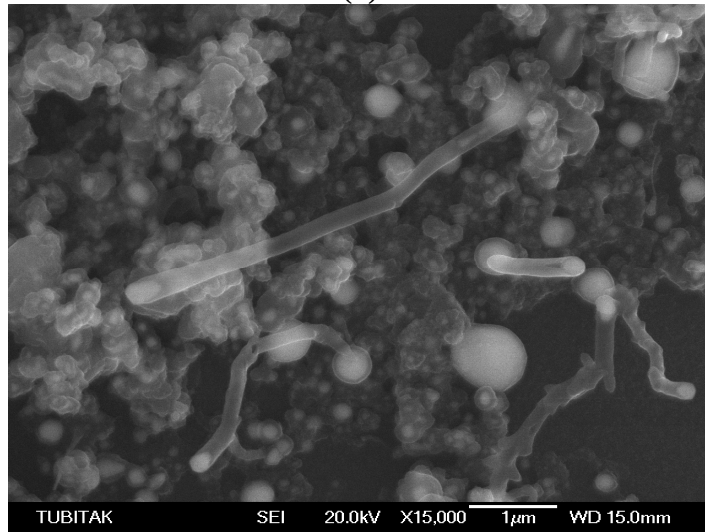
Yüksek CH₄ gaz akış hızında (20,1 cm³/dak) 1200 K' de, değişik büyütme sürelerinde elde edilmiş ürünlere ait SEM görüntüleri (Şekil 4.52 (a-c)), az sayıda fiberimsi morfolojilerin olduğunu göstermektedir. Büyütme süresi 5 dak' dan 60 dak' ya artırıldığında fiber çapının 20 ± 17 nm' den 128 ± 62 nm' ye yükseldiği tespit edilmiştir. Daha yüksek büyütme sıcaklığında (1300 K) sentezlenen ürünlerin SEM görüntüleri değişik süreler için Şekil 4.53 (a-c)' de verilmiştir. SEM resimlerinden görüldüğü gibi bu sıcaklıkta küresel morfolojiye sahip karbon kaplama kısa sürede oluşmaktadır.



(a)

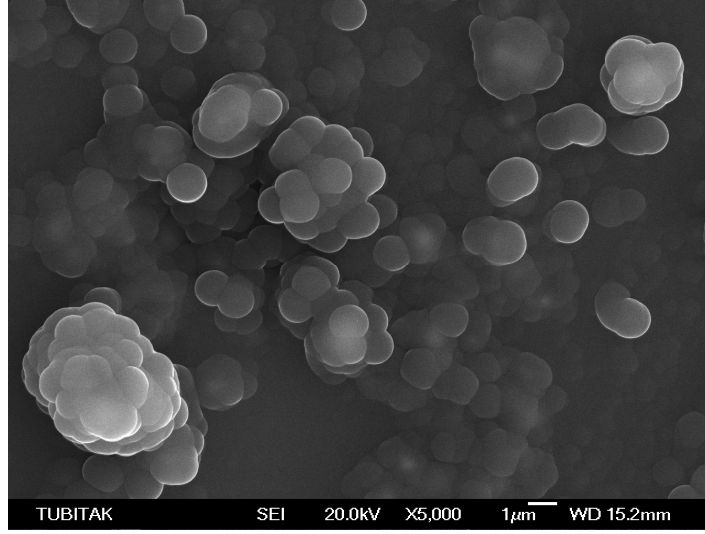


(b)

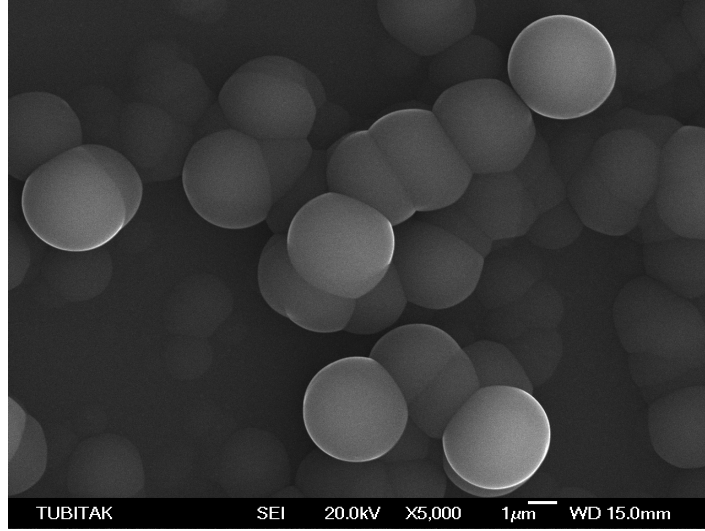


(c)

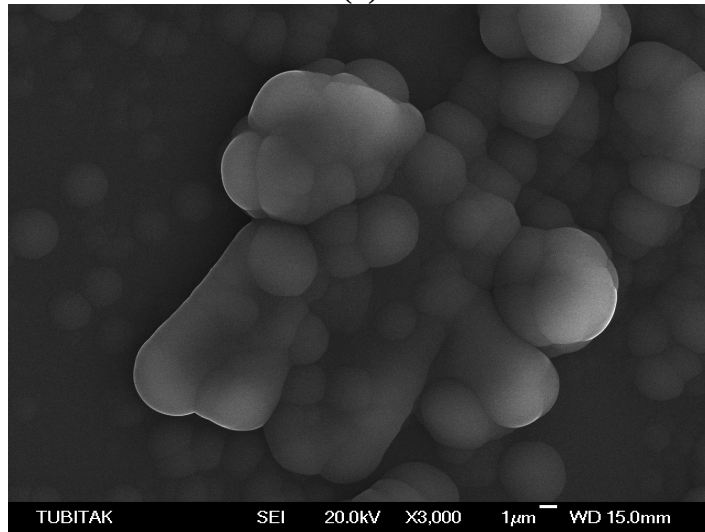
Şekil 4.52: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH_4 gaz akış hızı: $20,1 \text{ cm}^3/\text{dak}$, Büyütme süresi: a) 5 dak, b) 20 dak c) 60 dak.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.53: SEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1300 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: a) 10 dak, b) 20 dak, c) 30 dak.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu bölümde, CH₄ gazından C sentezinin termokimyasal analizi, proses parametrelerinin C birikimine etkileri ve nanoyapılı C' un muhtemel oluşum mekanizmaları tartışılmış olup C nano tüp/ fiber sentezi için optimum şartlar verilmiştir.

5.1. KBB YÖNTEMİYLE CH₄ GAZINDAN KARBON SENTEZİ: Fe-Ni (ağ. % 70) - CH₄ SİSTEMİ

5.1.1. Termodinamik analiz

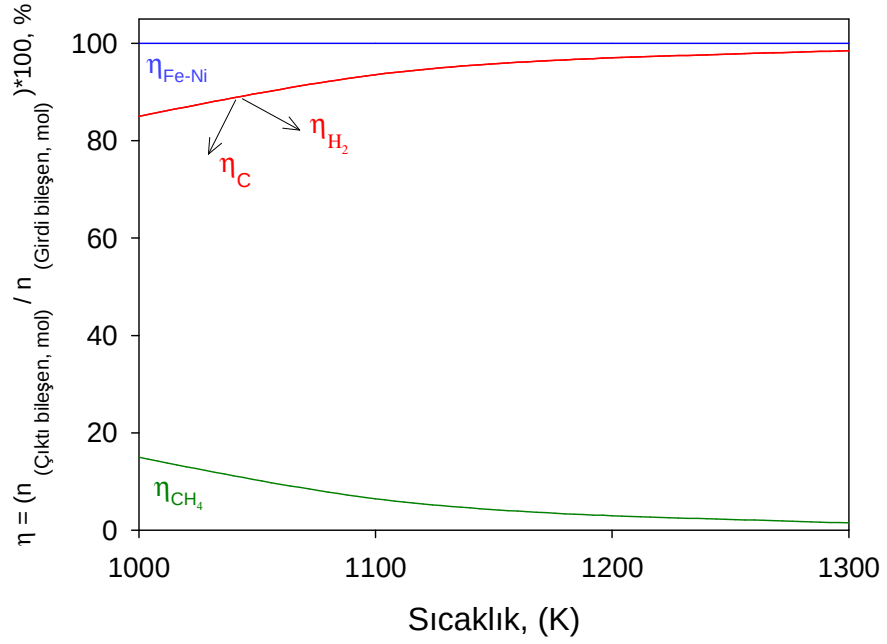
Fe-Ni (ağ. % 70) –CH₄ sistemi için yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda 1000-1300 K sıcaklıkları arasında sistemde mevcut Fe-Ni, C, H₂ ve CH₄ bileşenlerinin sıcaklığa bağlı çıktı/girdi % mol oranları (η) Şekil 5.1' de grafik halinde gösterilmektedir. Burada η değerleri Denklem 5.1-5.4' te verilmiş olan formüllerle hesaplanmıştır. Şekilden görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça gaz fazında CH₄ azalmakta, buna karşılık katı C ve H₂ miktarları artmakta ve Fe-Ni miktarı ise değişmemektedir. Ayrıca, Ni veya Fe' e ait karbür fazı sistemde görülmemektedir.

$$\eta_C = n_{C, \text{çıktı}} / n_{CH_4, \text{girdi}} \quad (5.1)$$

$$\eta_{Fe-Ni} = n_{Fe-Ni, \text{çıktı}} / n_{Fe-Ni, \text{girdi}} \quad (5.2)$$

$$\eta_{H_2} = n_{H_2, \text{çıktı}} / 2n_{CH_4, \text{girdi}} \quad (5.3)$$

$$\eta_{CH_4} = n_{CH_4, \text{çıktı}} / n_{CH_4, \text{girdi}} \quad (5.4)$$



Şekil 5.1: Fe-Ni (% 70 Ni)-CH₄ sisteminde Fe-Ni, katı C, CH₄ ve H₂ bileşenlerine ait çıktı/girdi mol oranlarının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 5.1, 1000 K' de CH₄' ın yüksek oranda (yaklaşık % 80) parçalandığını göstermektedir. Denklem 5.5' te verilen parçalanma reaksiyonuyla CH₄, katı C ve H₂ gazına dönüşmektedir. Daha yüksek sıcaklıkta (1300 K), bu reaksiyon hemen hemen tamamlanmaktadır.

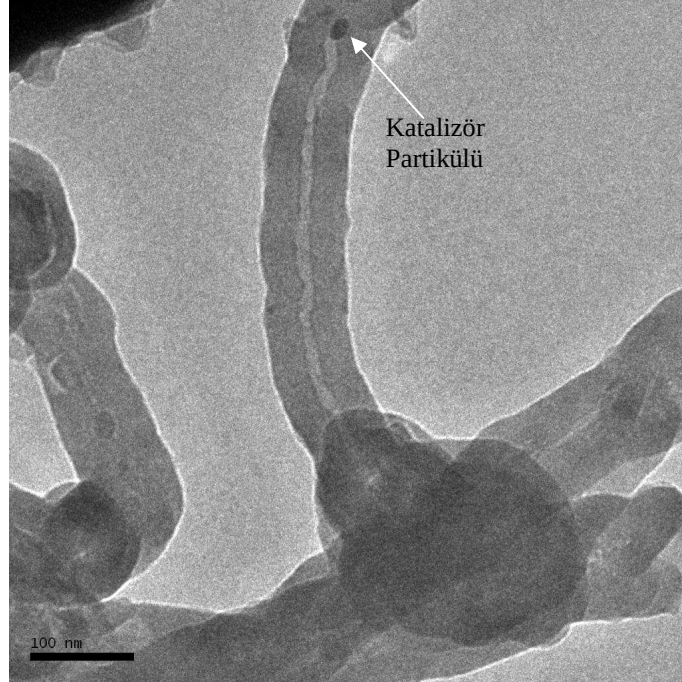


Burada, ΔG_r^0 standard Gibbs serbest enerji değişimini ifade etmektedir.

5.1.2. KBB Parametrelerinin Karbon Büyümesine Etkileri

Termodinamik analizin aksine ön ısıtılmamış deneysel çalışmalarda 1100 K' de herhangi bir C oluşumuna SEM görüntülerinden rastlanmamıştır. Yapılan EDS analizi bu durumu teyit etmiştir (Şekil 4.2). Çok kararlı bir hidrokarbon olan CH₄, 1100 K' de parçalanmaması nedeniyle karbon sentezi mümkün olmamaktadır. Buna karşılık daha yüksek sıcaklıkta, 1200 K' de ise katalizör üzerinde CH₄ parçalanmakta, fiberimsi morfolojiler oluşmaktadır. Ayrıca, Si altlık üzerinde katalizörlerin bulunmadığı bölgelerde C birikimi gözlenmemiştir. Bu durum fiberimsi yapıların katalizör etkisiyle CH₄' ın parçalanması sonucu büyüdüğünü ortaya koymaktadır.

Şekil 5.2’ deki HR-TEM görüntüsü fiberimsi yapının içi boş tüp şeklinde olduğunu göstermektedir. Tüp çapı, yaklaşık 75-83 nm aralığındadır. Görüntüde okla belirtilen koyu renkli partikül, tüpün içersinde bulunan katalizörü göstermektedir. Partikül çapının yaklaşık olarak tüp iç çapına (~ 10 nm) yakın olduğu şekilden anlaşılmaktadır.



Şekil 5.2: HR-TEM görüntüsü. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH_4 gaz akış hızı: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$, Büyütme süresi: 30 dak.

Daha yüksek sıcaklıkta (1300 K), fiberimsi morfolojiler daha kısa sürelerde sentezlenmektedir. Fakat bu sıcaklıkta yapılar zamanla kabalaşmakta (tüp çapı artmakta) ve uzun sürede altlık üzerinde kaplama oluşmaktadır. Bu durum CH_4 ' ın parçalanma kinetiği ile açıklanabilir. Başlangıçta katalizör etkisiyle 1300 K' de nano tüpler oluşmakta, yüksek sıcaklığın etkisiyle CH_4 daha fazla parçalanarak zamanla tüpler kabalaşmakta (tüp çapları mikron mertebesine erişmekte) ve tüplerin arasına C birikerek kaplamalar oluşmaktadır.

Yukarıdaki deneysel sonuçlar, 1100 K ve daha düşük sıcaklıklarda C nano tüp oluşturacak kadar CH_4 ' ın parçalanmadığını göstermektedir. Bu nedenle CH_4 gazının parçalanma derecesini artırmak için gaz 1300 ve 1200 K' de ön ısıtma işlemine tabi tutulduktan sonra daha düşük sıcaklarda (ör. 1200 K için 1050-1150 K) altlık üzerinde C büyütme işlemleri yapılmıştır. Nitekim, bu şart altında 1050 K' de bile C nano tüpler

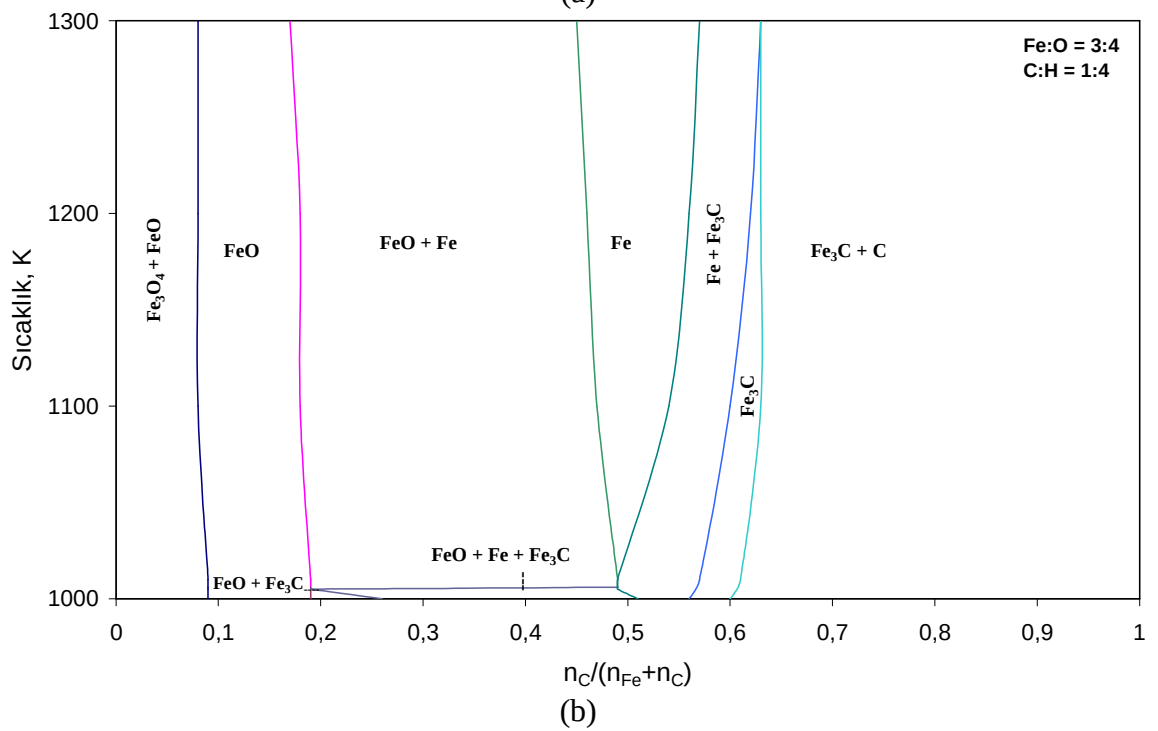
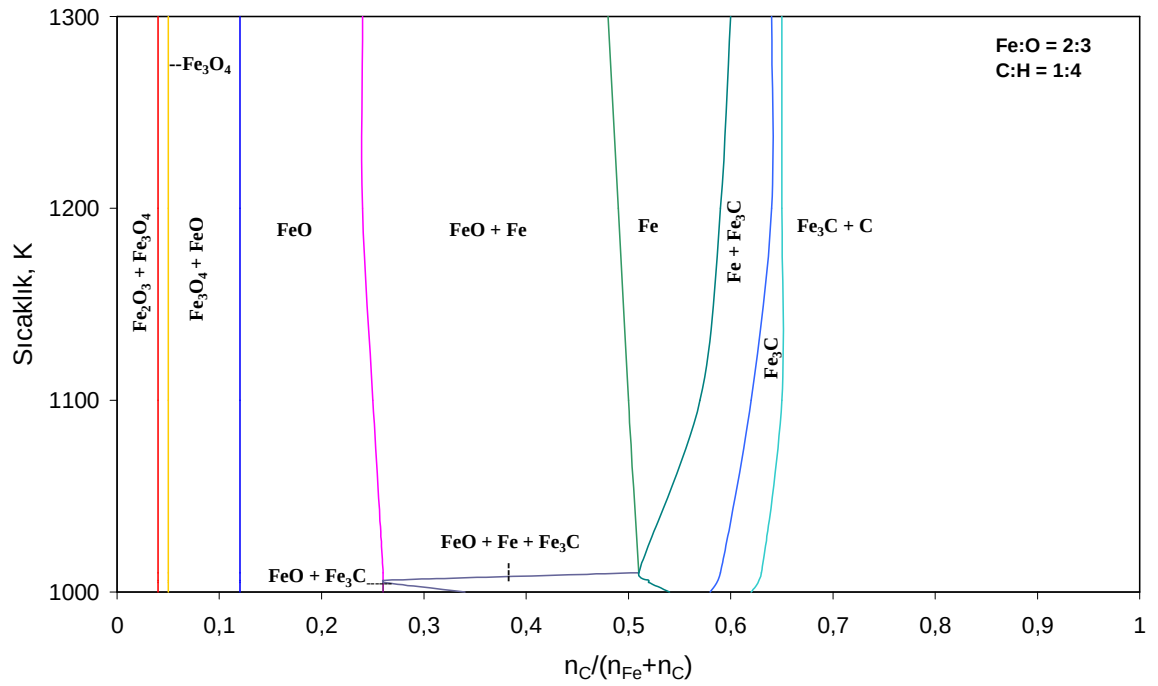
büyütülmüştür. Ancak, ön ısıtılmış şartlarda da artan sıcaklık ve süreyle yapı kabalaşmaktadır.

5.2. KBB YÖNTEMİYLE CH₄ GAZINDAN KARBON SENTEZİ: Fe₂O₃-CH₄ VE Fe₃O₄-CH₄ SİSTEMLERİ

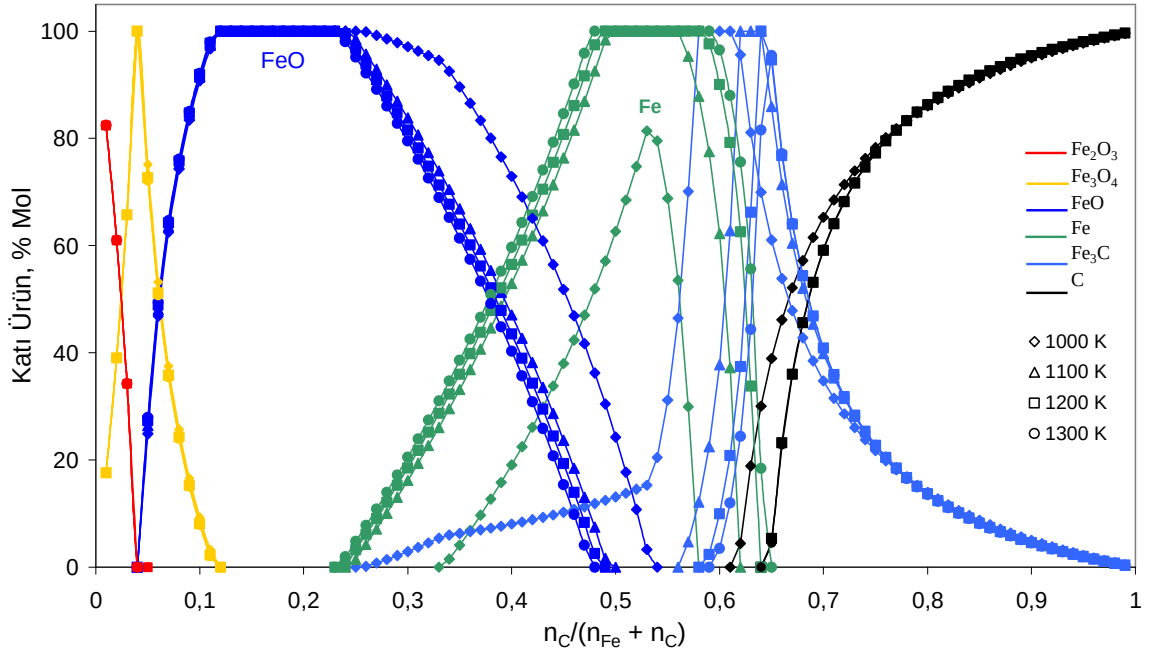
5.2.1. Termodinamik analiz

Fe₂O₃-CH₄ ve Fe₃O₄-CH₄ sistemleri için yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda elde edilen katı faz denge diyagramları sırasıyla Şekil 5.3 (a-b)' de verilmektedir. Burada faz alanları, C mol kesrine ($n_C/(n_{Fe}+n_C)$) ve sıcaklığa (1000-1300 K) bağlı olarak gösterilmektedir. Diyagramlardan görüldüğü üzere, tüm sıcaklıklar için, yaklaşık 0,1 C mol kesrine kadar artan CH₄ ile sırasıyla Fe₂O₃-CH₄ sisteminde Fe₂O₃+Fe₃O₄, Fe₃O₄, Fe₃O₄+FeO faz alanları, Fe₃O₄-CH₄ sisteminde ise sadece Fe₃O₄+FeO faz alanı bulunmaktadır. Bu faz alanlarından sonra 1005-1300 K sıcaklık aralığında artan CH₄ miktarıyla her iki sistemde aynı faz alanları (FeO, FeO+Fe, Fe, Fe+Fe₃C, Fe₃C ve Fe₃C+C) görülmektedir. Ayrıca, 1000 K' de diğer sıcaklıklarda bulunan faz alanlarına ek olarak FeO+Fe₃C ikili faz ile FeO+Fe₃C+Fe üçlü faz alanları oluşmaktadır. Ancak, Fe₃O₄ içeren sistemde Fe₂O₃' e kıyasla tüm faz alan sınırları sola doğru (daha düşük C mol miktarlarına) ötelenmektedir. Örneğin, Fe₂O₃ içeren sistemde FeO+Fe faz alanının alt sınırı ~0,25 C mol kesrinde iken bu sınır Fe₃O₄ içeren sistemde ~0,18' dir.

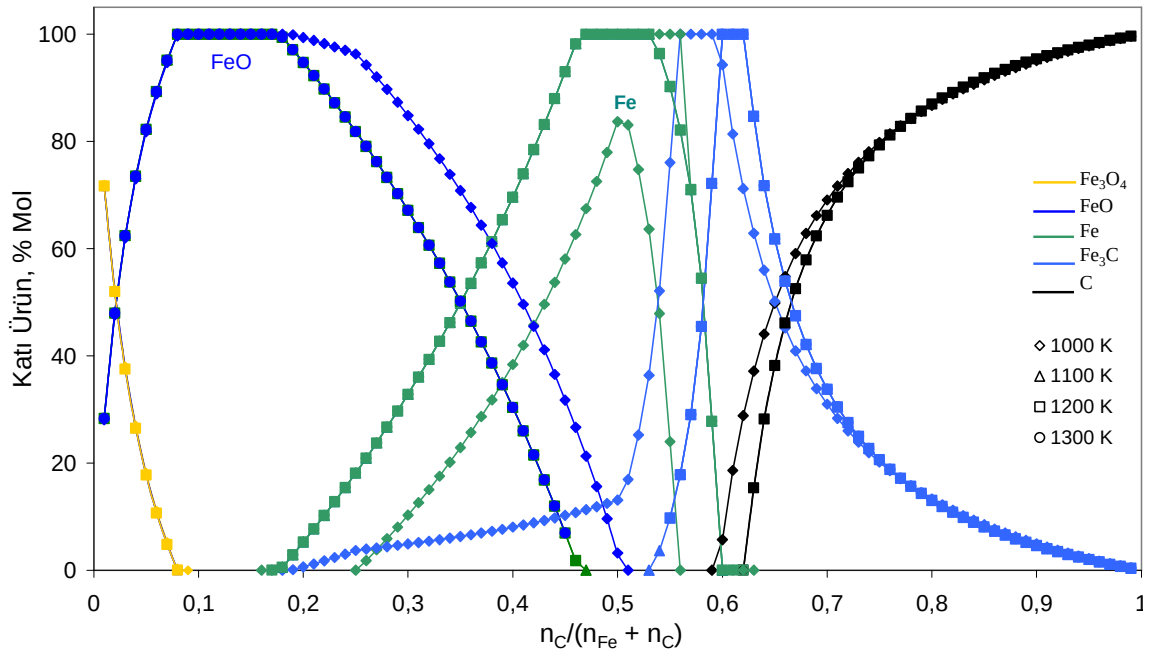
Şekil 5.4 (a-b), 1000 - 1300 K aralığında, Fe₂O₃-CH₄ ve Fe₃O₄-CH₄ sistemlerinde C mol kesrinin denge durumunda oluşan katı ürün % mol miktarlarına etkisini göstermektedir. Her iki sistem benzer davranış sergilemektedir. Şekillerden CH₄ miktarı arttıkça ikili veya üçlü faz bölgelerinde ortaya çıkan yeni fazların miktarı arttığı, mevcut olanın miktarının ise azaldığı görülmektedir. Tek faz bölgelerinde ise ilgili bileşenin miktarı % 100 olmaktadır. Örneğin, Fe₃C+C bölgesinde Fe₃C faz miktarı azalırken, ortaya çıkan C' un miktarı artmaktadır. Sıcaklığın mol miktarlarına etkisi yaklaşık ~0,74 C mol kesrine kadar görülmektedir. Ancak, bu değerden sonra esas itibarıyla etkisi olmamaktadır.



Şekil 5.3: Sıcaklık ve C mol kesrine bağlı olarak denge katı hal diyagramı a) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CH}_4$, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CH}_4$ sistemi.



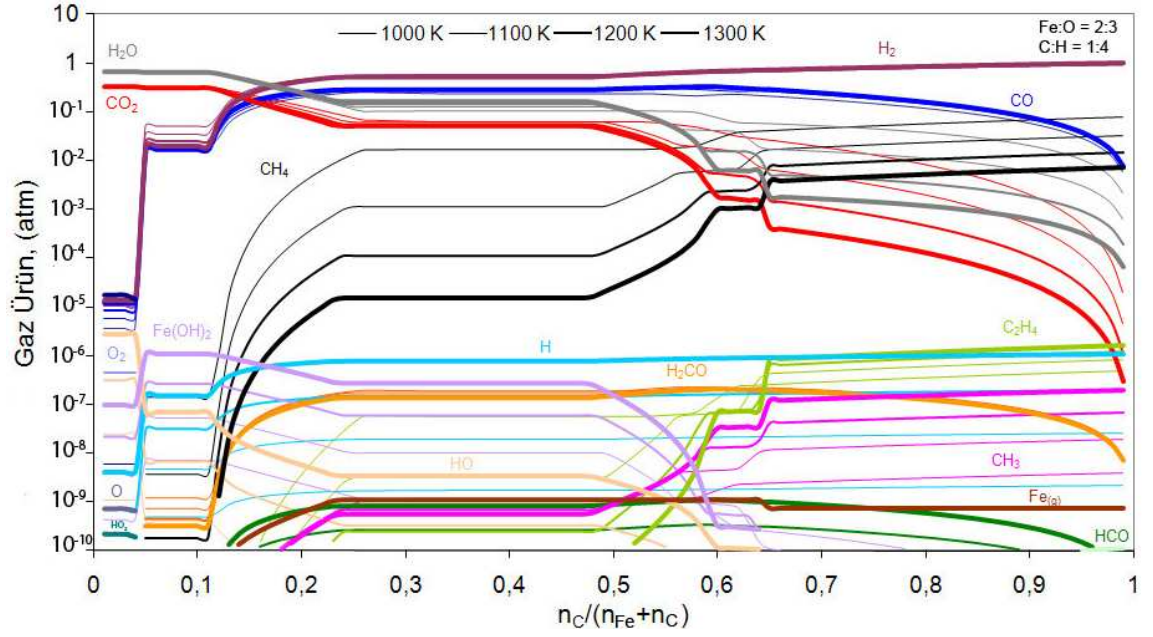
(a)



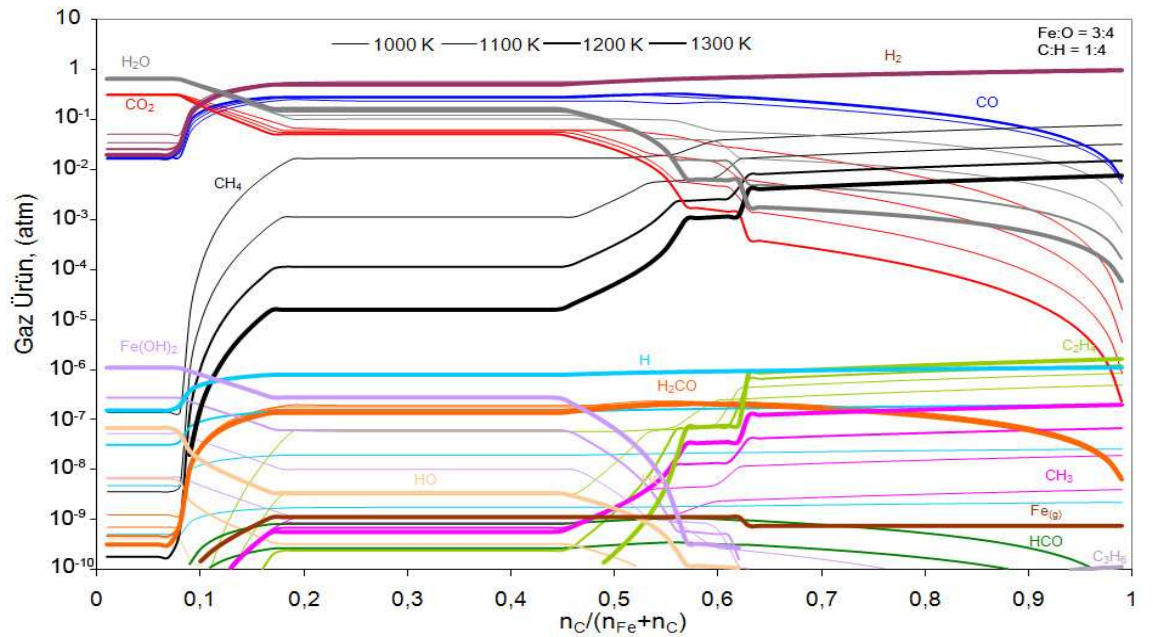
(b)

Şekil 5.4: C mol kesrinin kati ürün % mol miktarlarına etkisi; a) $Fe_2O_3-CH_4$, b) $Fe_3O_4-CH_4$ sistemi.

$Fe_2O_3-CH_4$ ve $Fe_3O_4-CH_4$ sistemlerinde 1000-1300 K aralığında bulunan 10^{-10} atm' den büyük olan ürünlerin kısmi basınçlarının C mol kesri ile değişimi Şekil 5.5 (a-b)' de gösterilmektedir.



(a)



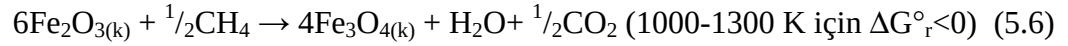
(b)

Şekil 5.5: Ürünlerin kısmi basınçlarının C mol kesri ile değişimi; a) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CH}_4$, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CH}_4$ sistemi.

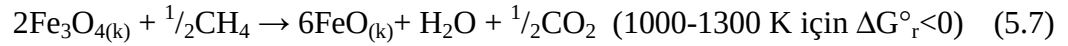
Şekil 5.5' ten elde edilen önemli sonuçlar her iki sistem için şöyle özetlenebilir: H_2O , CO_2 , H_2 , CO ve CH_4 gaz fazının ana bileşenleridir. C mol kesri arttıkça, H_2O ve CO_2 ' in kısmi basınçları azalmakta, buna karşılık H_2 ve CH_4 kısmi basınçları yükselmektedir. Yaklaşık 0,15 C mol kesri civarında CO ve H_2 ' e ait kısmi basınç eğrileri CO_2 ve H_2O eğrilerini kesmektedir. Daha yüksek C mol kesirlerinde H_2 ve CO kısmi basınçları diğer

iki gaz bileşenine kıyasla daha fazladır. Sabit C mol miktarı için sıcaklık arttıkça, CO₂, H₂O ve CH₄ kısmi basınçları azalmaktadır. Ayrıca, düşük kısmi basınçlara sahip tali gaz bileşenleri de (C₂H₄, H₂CO, CH₃, Fe(OH)₂, H, HCO, HO) sistemde bulunmaktadır.

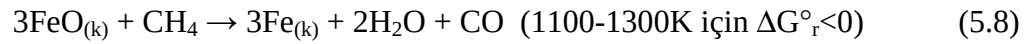
Oluşan reaksiyon ürünlerinin miktarları göz önüne alınarak olası kimyasal reaksiyonlar her iki sistem için belirlenmiştir. Fe₂O₃+Fe₃O₄ faz alanında gaz fazında CO₂ ve H₂O ana gaz bileşeni olarak yer almakta ve artan CH₄ miktarıyla Fe₃O₄ miktarı artmakta ve Fe₂O₃ miktarı azalmaktadır. Buna göre Fe₂O₃+CH₄ sisteminde Fe₃O₄, CO₂ ve H₂O oluşumu için ana reaksiyon Denklem 5.6 ile ifade edilebilir.



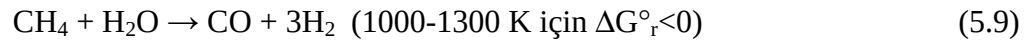
Artan CH₄ ile Fe₃O₄' ten FeO' e dönüşümü için muhtemel ana reaksiyon Denklem 5.7' de verilmiştir.



FeO+Fe faz alanında CO miktarı CO₂' ten daha yüksek olduğu Şekil 5.5' ten görülmektedir. Dolayısıyla FeO' ten Fe' e dönüşüm reaksiyonu Denklem 5.8 ile gösterilebilir.



Ayrıca, Fe içeren faz alanlarında, artan CH₄ miktarı ile CO ve H₂' nin kısmi basınçları artmakta, buna karşılık CO₂ ve H₂O' in kısmi basınçları düşmektedir (Şekil 5.5). Bu durum CH₄' ın Denklem 5.8' de ortaya çıkan H₂O ve CO₂' in CH₄ ile gaz fazında reaksiyona girebileceğine işaret etmektedir (Denklem 5.9-5.10).



Ayrıca, metanın parçalanması (Denklem 5.5) sonucu oluşan katı C' un, CO₂ ile reaksiyona girerek (Boudouard reaksiyonu, Denklem 5.11) CO oluşumuna katkıda bulunacağı düşünülmektedir.



Fe₃C ise yüksek metan miktarlarında Denklem 5.12' de verilmiş olan reaksiyon uyarınca oluşmaktadır:

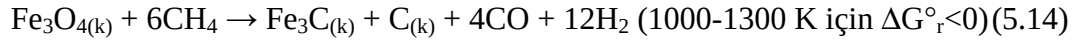


Oluşan C' un stokiometrik orandan fazla olduğu durumda ise Fe₃C yanında serbest C' da oluşmaktadır.

Fe₂O₃-CH₄ sisteminde Fe₃C+C oluşumu için önemli genel reaksiyon Denklem 5.13 ile ifade edilebilir.



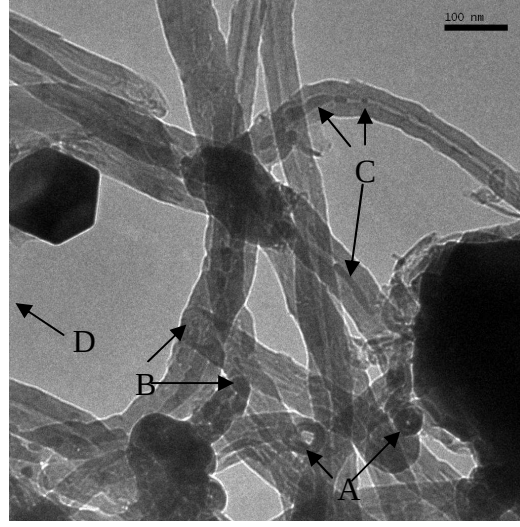
Benzer reaksiyon Fe₃O₄-CH₄ sistemi için de verilebilir (Denklem 5.14).



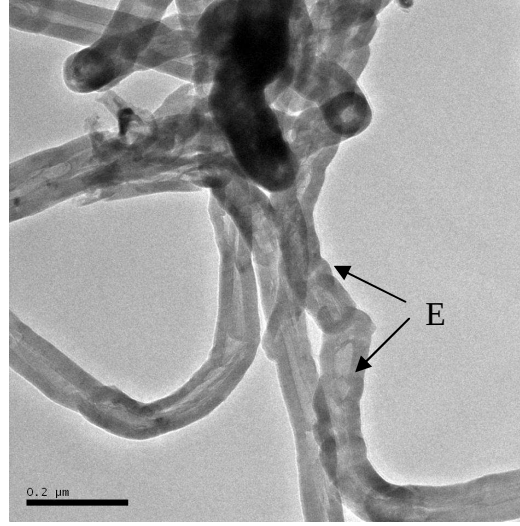
Termodinamik analiz, CH₄ miktarı arttıkça katı fazdaki kimyasal değişimlerin Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe→Fe₃C→Fe₃C+C, şekilde olduğunu öngörmektedir.

5.2.2. KBB Parametrelerinin Fe₂O₃ Tozuyla Sentezlenen Karbonun Büyümesine Etkileri

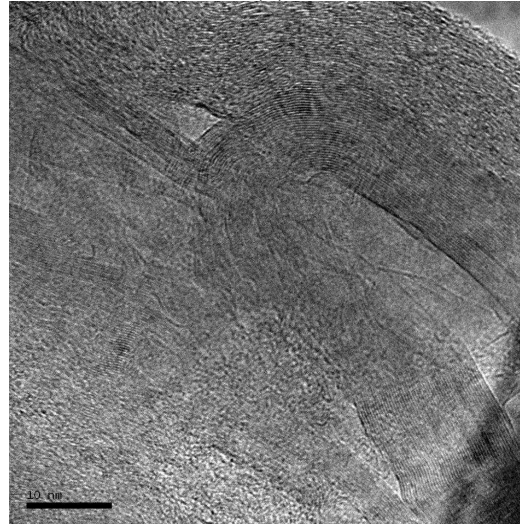
SEM görüntüleri sentezlenen ürünlerin morfolojilerinin fiberimsi olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, morfolojilerin daha iyi anlaşılması için HR-TEM ile yapılar incelenmiştir. Şekil 5.6 (a-c)' de verilen HR-TEM görüntüleri, morfolojilerin tüpsü yapıda olduğunu açıkça sergilemektedir. Şekil 5.6 (a)' dan bazı tüplerin uçlarının açık (şekilde A ile gösterilmiş), bazılarının ise kapalı (B) olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, katalizörün, tüp içerisinde belirli bir yere kademeli olarak ilerlediği (C) ve yer yer tüp içerisindeki partiküller arasında boşluk olduğu görülmektedir. Koyu renkli köşeli alanlar (D) sinterlenme sonucu kabalaşmış partikülleri temsil etmektedir. Şekil 5.6 (b)' de bazı tüplerde boğumlar (E) görülmektedir. Şekil 5.6 (c), ucu kapalı bir tüpün HRTEM görüntüsünü sergilemektedir. Görüntü, tüpün tek cidarlı değil çok cidarlı olduğunu (birden fazla katman içerdiğini) açıkça ortaya koymaktadır. Cidar sayısı katalizör partikülünün boyutlarıyla ilişkilendirilmektedir.



(a)



(b)



(c)

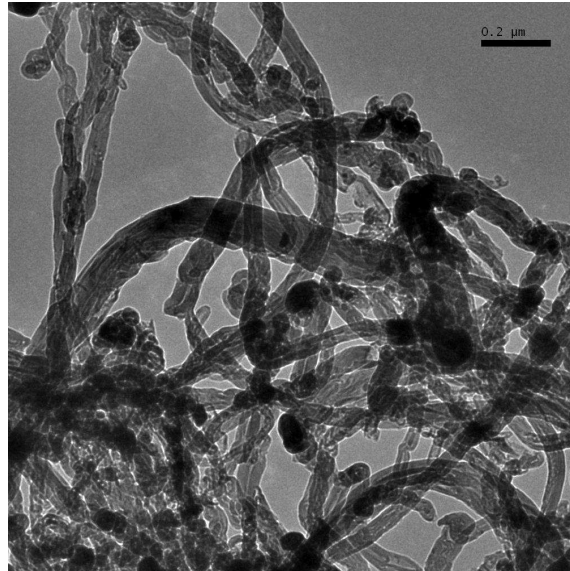
Şekil 5.6: HR-TEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH_4 gaz akış hızı: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$, Büyütme süresi: 30 dak, (A: ucu açık tüp, B: ucu kapalı tüpi, C: tüp içerisinde belirli bir mesafeye kadar ilerlemiş partikül, D: sinterleşme sonucu kabalaşmış partikül, E: boğumsu tüp).

Ando ve diğ. [68], yapmış oldukları çalışmada, katalizörün partikül boyutunun birkaç nanometre olduğunda tek cidarlı, 10 nm ve üstü olduğunda ise çok cidarlı karbon nano tüp yapılarının sentezlenebileceğini rapor etmişlerdir. Mevcut çalışmada kullanılan Fe_2O_3 tozunun ortalama partikül boyutunun ~ 38 nm olması nedeniyle çok cidarlı nanotüpler elde edilmiştir.

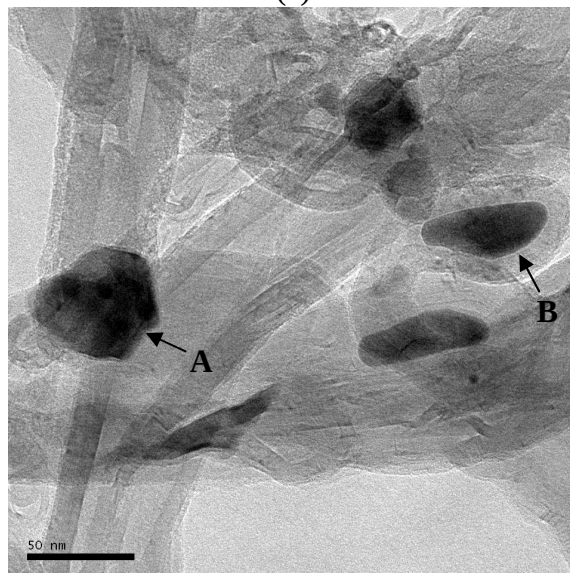
Fe_2O_3 veya Fe_3O_4 toz katalizörü kullanıldığında, Fe-Ni' e kıyasla, daha yoğun, yumak şeklinde nano tüpler sentezlenmiştir. Bu durum Fe' in tüpün büyümesi için daha aktif katalitik etki göstermesinden kaynaklanmaktadır [33]. Artan sentezleme süresinde ise elde edilen ürünlerin morfolojik özellikleri değişmemiş, sadece tüp çaplarında zamana bağlı olarak artış meydana gelmiştir. Ön ısıtılmış CH_4 gazı kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, ürün morfolojisinin ön ısıtılmamış şartlardaki morfolojiyle aynı olduğu belirlenmiştir. Ancak, bu şartlarda (ön ısıtılmış), ön ısıtılmamış şartlara göre daha düşük ortalama çaplara sahip tüpler sentezlenmiştir. Bu durum nispeten düşük büyütme sıcaklığından kaynaklanmaktadır.

5.2.3. KBB Parametrelerinin Fe_3O_4 Tozuyla Sentezlenen Karbonun Büyümesine Etkileri

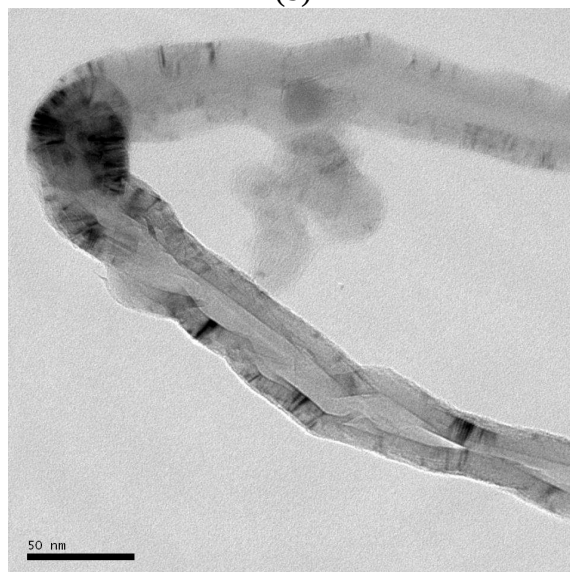
C nanotüp sentezinde elde edilen deneysel bulgular Fe_3O_4 tozunun, Fe_2O_3 ' e benzer katalitik davranış gösterdiğini ortaya koymuştur. Şekil 5.7 (a-e), Fe_3O_4 tozu kullanılarak sentezlenen numuneye ait HRTEM morfolojilerini değişik büyütmelerde göstermektedir. Genel görüntüden (Şekil 5.7 (a)) morfolojinin içi boş tüpsü oluşumlardan ibaret olduğu anlaşılmaktadır. Daha yüksek büyütmede çekilmiş görüntüden (Şekil 5.7 (b)) düzgün çeperli tüplerle beraber katalizör partikülleri de (şekilde A ve B ile işaretlenmiş) açık bir şekilde görülmektedir. Bu numunede boğumsu yapılara da rastlanmıştır (Şekil 5.7 (c)). Boğumların ince kısımlarında tüp çapı daralmakta ve grafit düzlemleri tüp içine doğru kavis (C) yapmaktadır (Şekil 5.7 (d-e)). Ayrıca tüpün her iki cidarındaki tüp eksenine paralel grafit tabaka sayılarının eşit (35 tabaka) olduğu tespit edilmiştir.



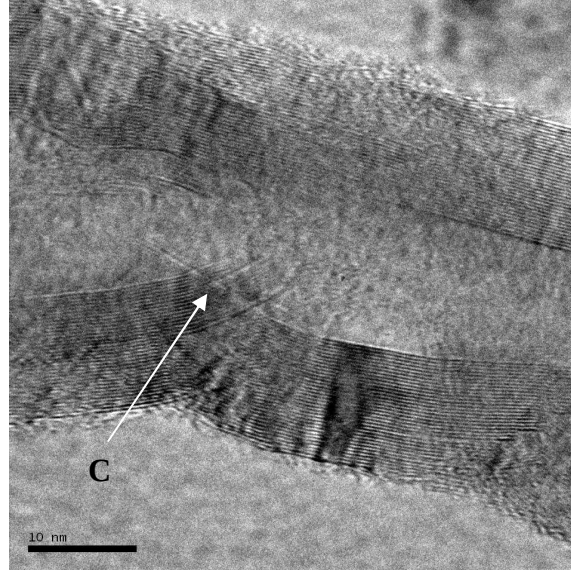
(a)



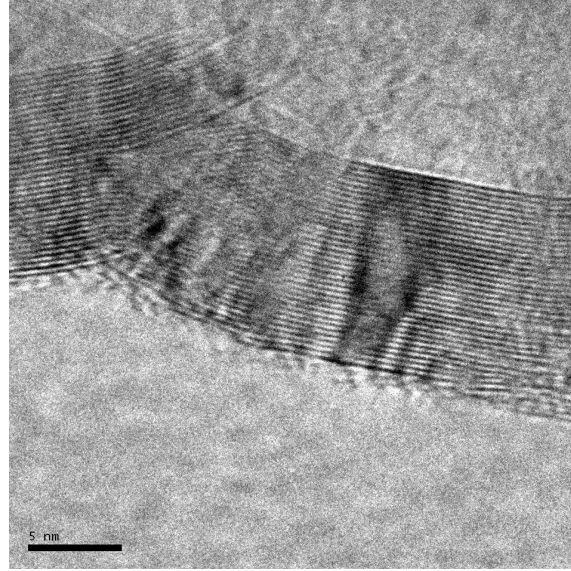
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 5.7: Değişik büyütme ölçeklerinde HR-TEM görüntüleri. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH_4 gaz akış hızı: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$, Büyütme süresi: 30 dak, (A ve B: katalizör partikülleri, C: grafit düzlemlerinin tüp içerisine doğru yapmış olduğu kavis).

5.3. KBB YÖNTEMİYLE CH_4 GAZINDAN KARBON SENTEZİ: $\text{NiO} - \text{CH}_4$ SİSTEMİ

5.3.1. Oksit Tozunun Tanımlanması

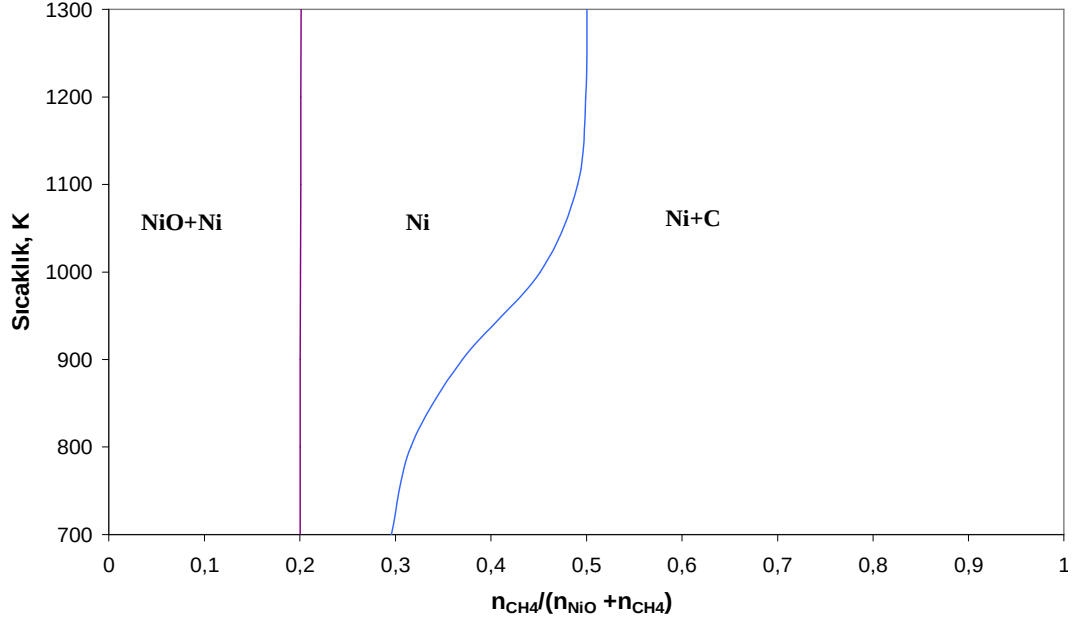
Değişik atmosfer altında ısıtılan oksit tozunda ağırlık değişimleri, esas itibarıyla başlangıç tozunun tamamında Ni:O oranının 1:1 olmadığını, NiO fazı yanında Ni_2O_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gibi diğer fazları da içerebileceğini göstermiştir. Bahsedilen ilave fazlar X-ışını difraksiyonunda değişik nedenlerden (amorfsuz yapı, faz miktarının az olması) ötürü tespit

edilememiştir. Ayrıca, Ar atmosferinde başlangıçta siyah renkte olan orijinal tozun, ağırlık oranının $\sim\%$ 90 olduğunda, açık yeşile (NiO' in tipik rengine) dönüşmesi bileşimde değişimin (oksijen miktarının azalması) olduğunun işaretidir. Teorik olarak Ni:O oranının 2:3' ten 1:1' e düştüğü toz ağırlık oranı ($\%$ 91,3) grafiklerde yatay referans çizgisi olarak gösterilmiştir. Deneysel sonucun bu değere yakın olması, başlangıç tozunun oksijence daha zengin olduğunu göstermektedir. Bu durum H_2 atmosferi altında yapılan deneylerle de teyit edilmiştir. Örneğin, Ar altında 1100 K sıcaklığına ısıtılmış H_2 atmosferinde 5 dak bekletilmiş olan oksit tozu tamamen Ni' e dönüşmüştür. Bu numuneden elde edilen ağırlık oranı ($\%$ 71,83), teorik $NiO \rightarrow Ni$ dönüşüm değerinin ($\%$ 78,6) çok altında olup $Ni:O=2:3 \rightarrow Ni$ dönüşümü için verilen teorik değere ($\%$ 71) yakın olduğu belirlenmiştir. Bu gözlemler başlangıç tozunda Ni:O oranının 2:3 olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, DTA-DSC-TG ve FTIR analizleri bu sonucu desteklemektedir.

5.3.2. Termodinamik analiz

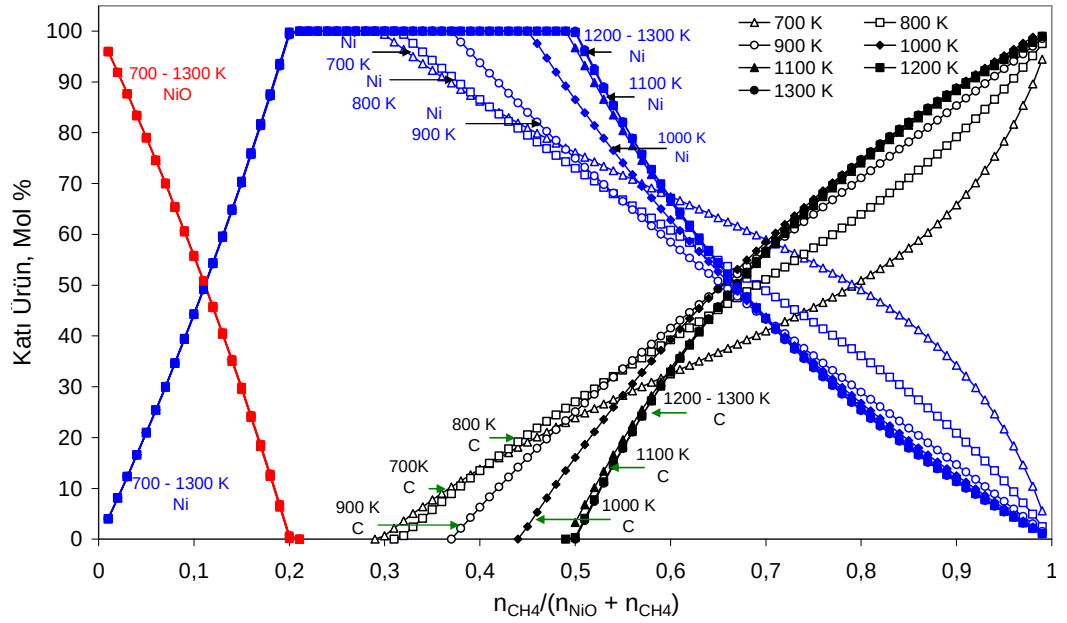
Ar altında ısıtma sonrasında ürünün esas itibarıyla NiO' ten oluştuğu tespit edilmiştir. C sentezi için CH_4 gazı sisteme verilmeden önce Ar altında ısıtma yapıldığından termodinamik hesaplamalarda Ni:O oranı 1:1 alınmıştır.

Şekil 5.8' de verilmiş olan denge hal diyagramı, sıcaklığın ve $CH_4/(NiO+CH_4)$ mol kesrinin fonksiyonu olarak katı faz alanlarını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere 700 ile 1300 K aralığında NiO+Ni, Ni, Ni+C olmak üzere 3 faz alanı mevcuttur. NiO+Ni faz alanı, çalışılan sıcaklıklarda 0-0,2 CH_4 mol kesri aralığında bulunmaktadır. CH_4 mol kesri 0,2' den yüksek olduğunda, Ni tek faz bölgesinin oluştuğu ve artan sıcaklıkla Ni bölgesinin genişlediği şekilden görülmektedir. Örneğin, 700 ve 1300 K için tek faz Ni bölgesinin sınırları sırasıyla 0,2-0,3 ve 0,2-0,5 CH_4 mol kesir aralıklarındadır. Bu sınırların üstünde Ni ile beraber serbest C' de oluşarak Ni+C faz alanı ortaya çıkmaktadır. Bu alan, 1000 K' in altındaki sıcaklıklarda genişlemektedir.



Şekil 5.8: NiO-CH₄ sisteminde sıcaklığa ve CH₄/(NiO+CH₄) mol kesrine bağlı olarak denge katı hal diyagramı.

Şekil 5.9, 700-1300 K sıcaklık aralığında denge durumunda oluşan katı ürünlerin mol yüzdelерinin CH₄/(NiO+CH₄) mol kesri ile değişimini göstermektedir.

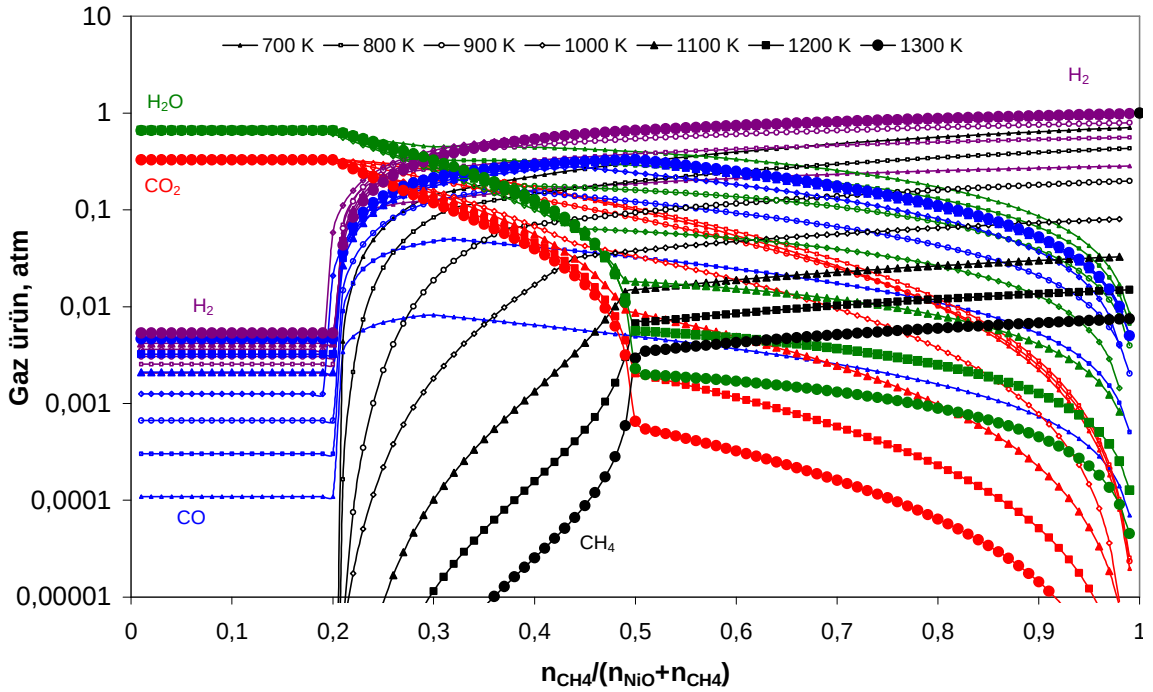


Şekil 5.9: Denge durumunda 700-1300 K aralığında oluşan katı ürün bileşiminin (mol yüzdesi) CH₄/(NiO+CH₄) mol kesriyle değişimi.

Şekil 5.9' dan görüldüğü üzere çalışılan sıcaklık aralığında artan CH₄ mol miktarı ile NiO miktarı azalmakta, 0,2 mol kesrinde Ni içeriği % 100' e ulaşmaktadır. Ni+C faz alanında tüm sıcaklıklarda CH₄ mol kesri arttıkça Ni miktarı azalmakta ve serbest C

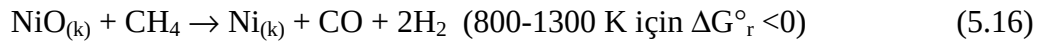
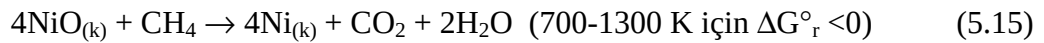
miktarı artmaktadır. Ancak, 700 K' de C fazı 1300 K' e kıyasla daha düşük CH₄ mol kesrinde (0,3) ortaya çıkmaktadır.

700-1300 K' de, H₂O, CO₂, H₂, CO ve CH₄ sistemde bulunan önemli gaz bileşenleri olup kısmi basınçlarının $n_{CH_4}/(n_{NiO}+n_{CH_4})$ ile değişimi Şekil 5.10' da gösterilmiştir. Grafikte gösterilmemiş olan miktarı az ($<10^{-5}$ atm) olan gaz bileşenler arasında CH₂O₂, Ni(OH)₂, HO, H, H₂CO, CH₄O, C₂H₄ ve C₂H₆ bulunmaktadır.



Şekil 5.10: NiO-CH₄ sisteminde 700-1300 K aralığında gaz fazındaki bileşenlerin kısmi basınçlarının $n_{CH_4}/(n_{NiO}+n_{CH_4})$ ile değişimi.

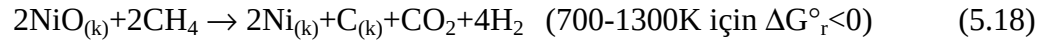
Ürünlerin oluşumu için olası reaksiyonlar katı ve gaz fazı bileşimlerindeki değişimin incelenmesiyle açıklanabilir. Düşük CH₄ mol kesirlerinde, Ni+NiO faz alanında, H₂O ve CO₂ kısmi basınçları H₂ ve CO' te kıyasla daha yüksek olup artan CH₄ mol kesriyle miktarları kademeli bir şekilde azalmaktadır. Buna karşılık H₂ ve CO kısmi basınçları artmaktadır. Bu durumda oluşabilecek önemli reaksiyonlar sırasıyla düşük ve yüksek CH₄ mol kesirleri için Denklem 5.15 ve 5.16 ile verilebilir.



Bu reaksiyonlara ilaveten Denklem 5.5, 5.9, 5.10 ve 5.11' de verilmiş olan reaksiyonların ortaya çıkması muhtemeldir. CH₄ ile H₂O ve CO₂ arasındaki reaksiyonları (Denklem 5.9 ve 5.10) CO ve H₂ miktarlarının artmasına yol açabilir.

C oluşumu için reaksiyonlar Denklem 5.5 (CH₄' ın parçalanması) ve 5.11 ile ifade edilebilir. Denklem 5.11 ile verilen Boudouard reaksiyonu 1000 K' in altındaki sıcaklıklarda C oluşumuna neden olmaktadır. 1000 K üzerinde ise reaksiyon tersine dönerek (CO₂, C' la reaksiyona girerek) CO oluşumuna yol açmaktadır. Bunun sonucu olarak katı hal diyagramında Ni+C faz alanı artan sıcaklıkla daralmakta, yüksek sıcaklıklarda (≥ 1000 K) serbest C sadece CH₄' ın ısı parçalanmasıyla oluşmaktadır.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında NiO-CH₄ sisteminde Ni+C oluşumu için genel reaksiyonlar Denklem 5.17 ve 5.18 ile ifade edilebilir.



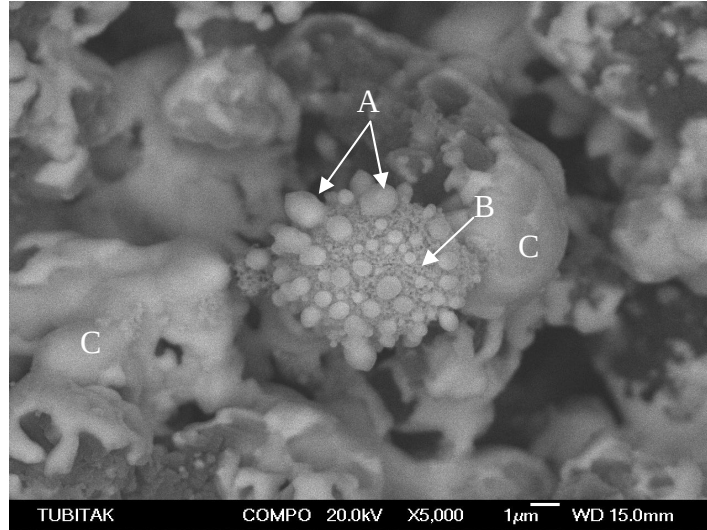
Termodinamik analiz, artan CH₄ mol kesriyle NiO→Ni→Ni+C dönüşümünün olacağını öngörmektedir.

5.3.3. CH₄ Atmosferi Altında Oksit Tozunun İndirgenme Davranışı

İzotermal olmayan şartlarda (ısıtma sırasında) CH₄ atmosferinde ağırlık oranı 1100 K' e kadar azalan, daha yüksek sıcaklıklarda ise (1200-1300 K) artan bir eğilim göstermektedir. Ağırlıktaki kademeli azalma oksidin Ni' e indirgenmesi, artış ise Ni ile birlikte serbest C' un oluşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe CH₄ ile reaksiyona girmiş tozun rengi sırasıyla yeşilden metalik griye, daha sonra siyaha dönüşmektedir. İzotermal şartlarda ise 1000-1100 K' de reaksiyon süresi arttıkça ağırlık oranı azalmakta, teorik % 100 Ni dönüşüm referans çizgisine yaklaşmaktadır. 1100 K' de 1000 K' e kıyasla oksit tozunun Ni' e indirgenmesi daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Daha yüksek sıcaklıkta 1200-1300 K' de ise önce ağırlık oranı indirgenmeden dolayı azalmakta, C oluşumu nedeniyle zamanla artmaktadır. 1300 K' de 1200 K' e kıyasla ağırlık azalması daha düşük, ağırlık kazancı ise daha fazla olmaktadır. Bunun nedeni, XRD paternlerinden de görüldüğü üzere, 1300 K' de hızlı

indirgenmeyle birlikte CH_4 ' ın daha fazla parçalanması neticesinde serbest C' un oluşmasıdır.

Artan CH_4 akış hızıyla 1000 K' de NiO ' ın Ni ' e indirgenmesi sonucu ağırlık kaybı olmaktadır. Buna karşılık 1200 K' de indirgenme tamamlandıktan sonra serbest C' un Ni tozu üzerinde birikmesinden dolayı ağırlık oranı artmaktadır. Şekil 5.11' de bu sıcaklıkta $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akış hızında elde edilen ürünün geri saçılan elektron görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüden topsu oluşumların (A) ve küçük partiküllerin (B), sırasıyla serbest karbon ve nikel olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, mikro yapıda toz partiküllerin üzerinde karbon kaplama (C) da görülmektedir.



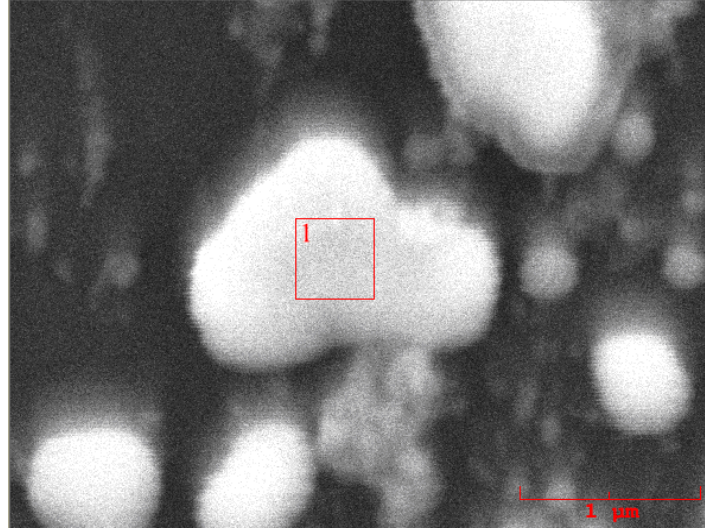
Şekil 5.11: 1200 K' de, $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$ CH_4 gaz akışında, 20 dakika sürede elde edilen ürünün geri saçılan elektron görüntüsü, (A: topsu oluşumlar, B: küçük partiküller ve C: karbon kaplama).

DeneySEL şartlar, katı hal denge diyagramında tüm sıcaklıklar için yüksek CH_4 mol kesirlerine (1' e yakın) tekabül etmektedir. Diyagrama göre denge durumunda ürünlerin $\text{Ni}+\text{C}$ fazlarından oluşması gerekirken deneySEL sonuçlar, 1200 K' in altındaki sıcaklıklarda serbest C' un oluşmadığını göstermektedir. Bu durum, düşük sıcaklıklarda CH_4 ' ın yeteri kadar parçalanmadığını, dolayısıyla serbest C oluşmadığını göstermektedir. Bu sıcaklıklarda kinetik faktörler önemli rol oynamaktadır. 1200 ve 1300 K' de ise CH_4 ' ın parçalanma derecesi artarak ürünlerde Ni yanında serbest C' da görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda kinetik faktörler önemini yitirmekte ve sistem

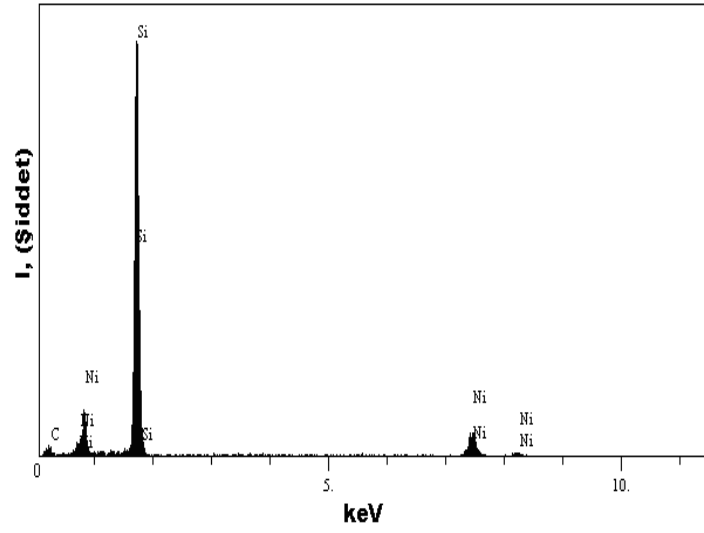
termodinamik dengeye yaklaşmaktadır. Termodinamik öngörüler, artan CH_4 miktarıyla NiO tozundaki değişimleri sırasıyla $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Ni} + \text{C}$ şeklinde olduğunu göstermekte olup 1200-1300 K' deki deneysel sonuçlarla kalitatif olarak uyum içindedir. XRD analiz sonuçları, ağırlık oran verilerini doğrulamaktadır. Örneğin, 1300 K' de zamanla NiO fazı Ni ' e kademeli olarak dönüşmekte, artan reaksiyon süresiyle Ni fazının yanında bulunan serbest C' a ait (002) pikinin şiddeti (C miktarı) artmaktadır.

5.3.4. Sıcaklığın Karbon Büyümesine Etkisi

Diğer tozlara kıyasla nikel oksit ile yapılan C sentez çalışmasında daha az sayıda fiber oluşumuna rastlanmıştır. Bu durum, çalışılan sıcaklıklarda (1200 ve 1300 K) CH_4 atmosferi altında NiO tozundan kısa sürede indirgenen Ni partiküllerinin sinterlenmesinden kaynaklanabilir. Şekil 5.12 (a-b)' de verilen SEM görüntüsü ve EDS spektrumundan, 1200 K' de partiküllerin 15 dak sonunda sinterlendiği ve Ni toz katalizör üzerinde az miktarda (pik şiddeti düşük) C olduğu anlaşılmaktadır. Sinterlenme sonucu Ni partiküllerin kabalaşması (partikül boyutu $\sim 1 \mu\text{m}$) fiber oluşum verimini düşürmektedir. En verimli fiber sentez şartları, 1200 K, $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$ gaz akış hızı ve 30 dak büyütme süresi olarak tespit edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen numunenin bazı kısımlarında genel morfolojisine kıyasla farklı oluşumlar gözlenmiştir (Şekil 5.13 (a-c)). Yüksek büyütme FEG-SEM görüntüsü iki katmanlı kırılmış bir fiberi (Şekil 5.13 (a)) göstermektedir. İç katman, fiberin dışına doğru çıkıntı şeklinde görülmektedir. EDS analiziyle (Şekil 5.13 (b)) fiberin uç kısmının karbon içerdiği tespit edilmiştir. Ancak silisyum pikinin solundaki eğimli arka plan (background), uç kısmın Ni de içerebileceğini işaret etmektedir. Başka bir görüntüde ise (Şekil 5.13 (c)) silindirik dış katman ve her iki taraftan çıkan iç katmanın uzantıları görülmektedir. Dış katmandaki düzgün kırık yüzey, kırılmanın reaksiyon sırasında değil, muhtemelen oda sıcaklığına soğuma sırasında farklı büzülme sonucu ortaya çıkan ısı gerilme nedeniyle oluştuğunu göstermektedir.

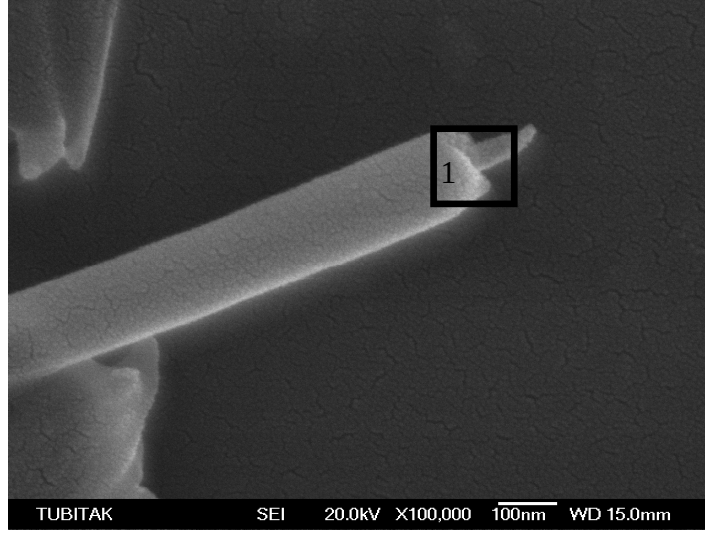


(a)

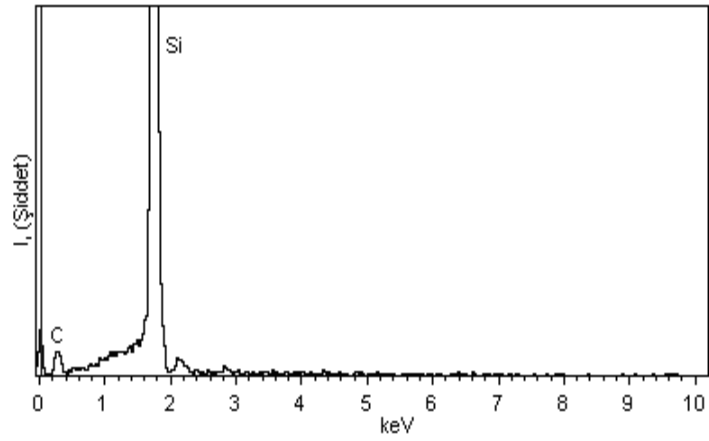


(b)

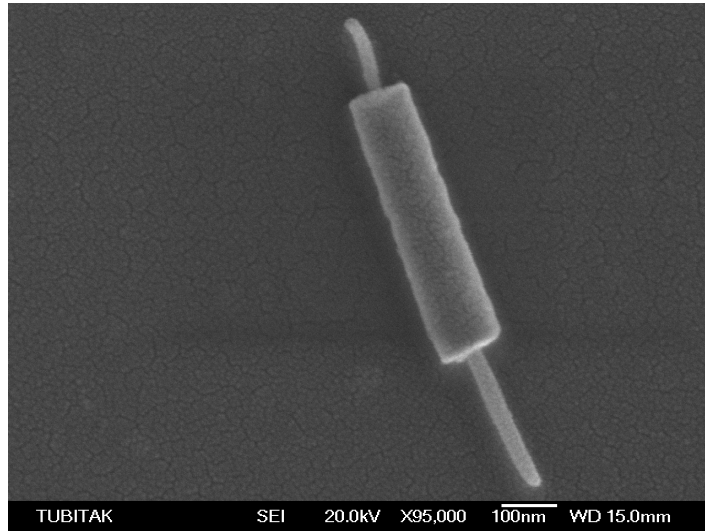
Şekil 5.12: a) SEM görüntüsü, b) 1 ile işaretlenmiş bölgenin EDS spektrumu. Deneysel şartlar:
 Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH₄ gaz akış hızı: 13,4 cm³/dak, Büyütme süresi: 15 dak.



(a)



(b)



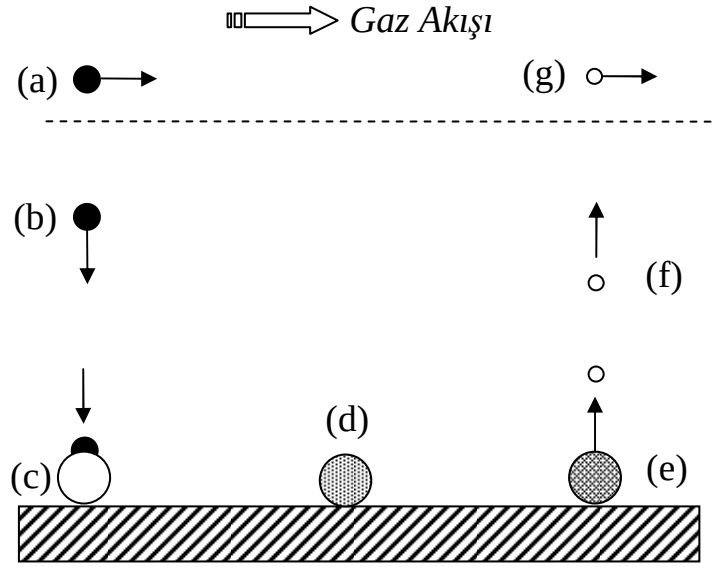
(c)

Şekil 5.13: a) ve c) SEM görüntüleri b) 1 ile işaretlenmiş bölgenin EDS spektrumu. Deneysel şartlar: Büyütme sıcaklığı: 1200 K, CH_4 gaz akış hızı: $13,4 \text{ cm}^3/\text{dak}$, Büyütme süresi: 30 dak.

1300 K' de ise sinterlenmiş katalizör partiküllerin üzerinde zamanla küresel karbon morfolojiye sahip kaplamalar oluşmuştur. Bu durum, 1300 K' in nanoyapılı karbon sentezi için çok yüksek olduğunu göstermektedir.

5.4. KATALİTİK KBB YÖNTEMİYLE NANOYAPILI KARBONUN OLUŞUM MEKANİZMALARI

Kimyasal buhar biriktirme kademeleri Şekil 5.14' teki gibi şematik olarak gösterilebilir. Temel KBB aşamaları, (a) hidrokarbon gaz akışı, (b) altlık yüzeyinde oluşan sınır tabaka boyunca reaktif gazların difüzyonu, (c) katalizör yüzeyinde gaz adsorpsiyonu, (d) yüzeyde kimyasal reaksiyon sonucu C oluşumu, (e) gaz reaksiyon ürününün desorpsiyonu, (f) gaz ürününün sınır tabaka boyunca difüzyonu ve (g) sistemden uzaklaştırılması şeklinde özetlenebilir [69].



Şekil 5.14: KBB aşamalarını gösteren şematik resim [68].

CH_4 ' ın parçalanması sonucu katı C oluşmakta ve H_2 gazı açığa çıkmaktadır. Ancak, parçalanma sırasında karmaşık seri reaksiyonlar neticesinde kademeli olarak hidrojenle fakirleşen ara hidrokarbonların oluştuğuna inanılmaktadır [69,70]. Bu kademeler Denklem 5.19-5.24' te verilmiştir.





Burada a, c ve g sırasıyla adsorbe, kristal ve gaz fazını ifade etmektedir. Denklem 5.23, karbon büyümesiyle ilişkilidir.

CH_4 molekülünde bulunan kuvvetli C-H bağlarından dolayı katalitik olmayan ısı parçalanma yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Mevcut tez çalışmasında 1300 K' de uzun süreli deneylerde Si altlık üzerindeki numunelerde C kaplama görülmüştür. Ayrıca aynı düzenekte yığın nikel oksit tozuyla yapılan çalışmada da CH_4 ' ın ısı olarak ancak 1300 K' de önemli derecede parçalandığı tespit edilmiştir. Geçiş metal katalizörlerinin (ör. Ni, Fe, Co) CH_4 ' ın ısı parçalanma sıcaklığını düşürdüğü bilinmektedir [70]. Katalizörlerin buradaki rolü parçalanma reaksiyonu aktivasyon enerjisini düşürmesidir. Bu reaksiyon için katalizör mevcudiyetinde aktivasyon enerjisinin 60 kJ/mol, katalitik olmadığı durumda ise 370-433 kJ/mol olduğu rapor edilmiştir [70]. Proses sıcaklığı, yanı sıra gaz bileşimi, katalizör boyutu ve cinsi, miktarı, dağılımı ve altık katalitik olarak büyüyen C' un morfolojilerini etkilediği bilinmektedir. Mevcut çalışmada yığın toz (ör. nikel oksit) kullanıldığı durumda C fiberler elde edilememiştir. Bunun temel nedeni yığın tozlarda partikül-partikül temas derecesi yüksek olduğundan sinterleşmenin kolay olmasıdır. Ayrıca, sinterleşme CH_4 gazının indirgenen toz yığının iç kısımlarına nüfuz etmesini engellemektedir. Nanoyapılı fiberler veya tüpler ancak Si altlık üzerinde dağıtılmış temas dereceleri nispeten az olan katalizör toz kullanılarak elde edilmiştir. Altlığın katalizör olmayan kısımlarında nano tüp büyümesi görülmemiştir. Bu durum metal partiküllerin katalitik etkisiyle CH_4 ' ın parçalanmasından dolayı nano tüplerin büyüdüğünü ortaya koymaktadır. Oksit tozu (Fe oksitler veya nikel oksit) kullanıldığı durumda ise, CH_4 atmosferi altında indirgenme sonrası oluşan metal katalizör partiküller üzerinde C büyümektedir. Nikel oksitin, Fe oksitlere kıyasla hızlı bir şekilde indirgenmesi

nedeniyle Ni partiküllerinin sinterleşmesi daha kolay olmaktadır. Bunun neticesinde nikel oksit kullanıldığında nano fiber oluşumu daha az olmaktadır. Fe oksitlerden indirgenen Fe' in süngerimsi yapıda olması sebebiyle tüpsü yapıda morfolojiler daha fazla görülmektedir [71]. Bu tez çalışmasında da benzer durumun olduğuna inanılmaktadır.

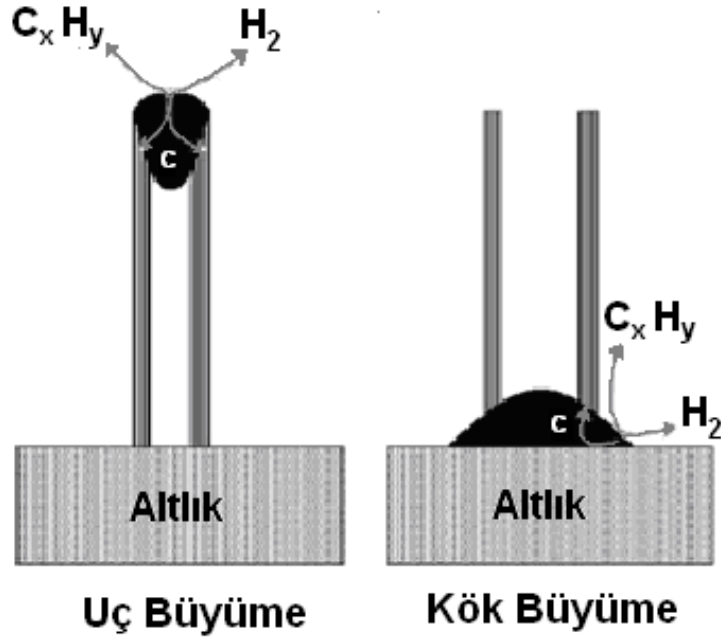
Nanoyapılı karbon sentezi konusunda ilerlemeler olmasına rağmen, büyüme mekanizması henüz tam olarak bilinmemektedir. Karbon filament büyüme modelinin, genel olarak 1960' lı yıllarda Wagner ve Ellis [72] tarafından geliştirilen buhar-sıvı-katı (VLS) teorisi kavramlarına dayandığı kabul edilmektedir [28,73]. Model, sıvı katalizörün belirli bir yüzeyinde gazın parçalandığını ve bu yüzeyin aşırı doygun hale geldiğini var saymaktadır [74]. Karbon aşırı doygun yüzeyden başka bir yüzeye doğru yayınarak fiber şeklinde büyür [71]. C büyümesinde etkin olan itici güç konusunda farklı görüşler bulunmaktadır. Birçok yazar için, itici güç, sıvı partikülün ön yüzeyinde hidrokarbonun egzotermik parçalanmasından ve başlangıçta altlık yüzeyiyle temas halinde olan partikülün arka yüzeylerinde C endotermik birikmesinden dolayı partikülde oluşan sıcaklık gradyanından kaynaklanmaktadır [71,75]. Diğer araştırmacılar ise itici gücü konsantrasyon gradyanına dayandırmışlardır [74,76].

Nanopartiküllerin ergime noktasının partikül boyutu azaldıkça düştüğü bilinmektedir. Örneğin, 30 nm partikül boyutuna sahip Fe için CH₄ atmosferi altında ergime sıcaklığının 900 K olduğu rapor edilmiştir [41]. Bu tez çalışmasında nano tüp büyümesinde, sıvı fazın oluşumuna dair kesin bir belirti bulunmamıştır.

Düşük sıcaklıklarda, 1273 K' in çok altındaki sıcaklıklarda, katı katalizör koşullarında ise nanofilament muhtemelen bir VLS mekanizmasına çok yakın üç adımda tanımlanan bir mekanizmaya göre oluşmaktadır. Bu adımlar, katalizör yüzeyinde parçalanmış C içeren gazın adsorbsiyonu, katalizör içinde C' un çözünerek katı çözeltinin oluşması ve karbonun çökmesi şeklinde tanımlanmaktadır [18].

Metal katalizör - altlık etkileşimlerinin, büyüme mekanizmasında önemli rol oynadığı rapor edilmiştir [28]. C nano tüp büyüme mekanizmalarıyla ilgili teklif edilen diğer modeller Şekil 5.15' te şematik olarak gösterilmektedir. Altlık - katalizör etkileşimi

güçlü (katalizör-altlık bağlanma derecesi yüksek) olduğunda, karbon nano tüp, katalizör partikül tabanda kalacak şekilde (kök büyüme modeli) büyümektedir. Altlık - katalizör etkileşimi zayıf olduğunda ise katalizör partikül, oluşan karbon tüp tarafından altlıktan koparılıp tüpün ucunda büyümeyi teşvik etmektedir (uç büyüme modeli) [68]. Tüp büyümesinin olması için katalizörün bir tarafının C içeren gaz ile temas halinde olması gerekir. Katalitik etkiyle oluşan C atomları, yüzey difüzyonu ve hacimsel difüzyon mekanizmalarıyla yayınarak, katalizör yüzeyinin diğer kısmında (yanal yüzeyinde), çözünürlük sınırının (1200 K' de, Fe, Fe-Ni (ağ. %70), Ni için sırasıyla ağ. %1,37, ~%0,085, %0,15) üstüne çıktığında, çökerek silindirik grafit tabakaları oluşturmaktadır [77,78]. Zamanla yeni tabakalar ortaya çıkmakta, böylece tüp cidarı kalınlaşmakta, çapı artmaktadır. Şekil 5.7 (d-e)' den de görüldüğü üzere tüpün her iki cidarında eşit sayıda grafit düzlemleri birbirine paralel bir şekilde büyümüştür. Bu da tüp kalınlaşmasının aynı mekanizma sonucu meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 5.15: Tüp yapıları için büyüme modelleri [28].

Tüp oluşumu sırasında katalizör partikülünün şeklinin değiştiği rapor edilmiştir [79]. Başlangıçta katalizör yaklaşık olarak armut şeklini almakta ve uç kısmı tüp içersinde kalacak şekilde büyüme devam etmektedir. Şekil 5.6 (a)' da C ile işaretlenmiş bölge de tüp içersine doğru ilerlemiş katalizörü göstermektedir. Bu gözlem tüp büyümesi sırasında katalizör şeklinin değiştiğini teyit etmektedir. Ancak, ilerleme bir mesafeye kadar olmaktadır. Tüp büyüdükçe grafit-katalizör ara yüzeyini artmaktadır. Ara yüzey

bağ enerjisi arttığından ve/veya altlık-katalizör bağı güçlü olduğundan büyüyen tüp katalizörü taşıyamamaktadır. Bu durumda kökten büyüme mekanizması etkin rol oynamaktadır. Buna karşılık, katalizörden partikül koptuğu ve/veya altlık-katalizör bağı zayıf olduğu durumlarda büyüme uçtan devam etmektedir. Tüp büyümesi başlangıçta katalizörün tamamen C ile kaplandığında olmamaktadır. Tüpün büyümesi sırasında katalizör - gaz ara yüzeyi ortadan kalktığı durumda büyüme durmaktadır.

Bu tez çalışmasında ürün morfolojilerinden elde edilen bilgiler ışığında muhtemel büyüme mekanizmaları ortaya koyulmuştur. Şekil 4.11 (b) ve 4.12 (c)' deki görüntülerde fiber uçlarında katalizör partikül görülmediğinden, Fe-Ni toz katalizörü ile sentezlenen tüplerde büyümenin kökten olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, büyüme sırasında katalizörden kopan küçük partiküllerin tüp içersinde bulunduğu (Şekil 5.2) gözlenmiştir. Katalizör tüp içersinde hapis olduğundan (ilerleyemediğinden) uç büyüme mekanizmasıyla tüpün oluşması mümkün görünmemektedir. Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 tozları kullanıldığı durumlarda fiberimsi morfolojilerin yoğun olarak görünmesi büyüme mekanizmasının tespitini zorlaştırmaktadır. Burada her iki büyüme modelinin gerçekleştiği Şekil 5.7 (b)' de A ve B ile işaretlenmiş katalizör partiküllerinden anlaşılmaktadır. (A) partikülünün bir tarafında tüp olması diğer tarafında ise belirgin karbon tabakasının görünmemesi kök büyüme modelini, (B) partikülünde ise katalizörün dış kısmının C ile kaplanmış olması uç büyüme modelini işaret etmektedir. Ancak, genel olarak uç kısımlarda katalizör partikül bulunmaması (Şekil 4.29 (a), Şekil 5.7 (a), Şekil 5.6 (a)) büyümenin genel olarak kökten olduğunu göstermektedir. Nikel oksit kullanıldığında ise fiber uç kısmında katalizörün bulunması (Şekil 4.51 (c), 4.52 (c)) uç büyüme mekanizmasının etkin olduğunu göstermektedir.

Uzun büyütme sürelerinde elde edilmiş bazı numunelerde az sayıda yer yer fiberlerde dallanma ve burgu şekilde morfolojiler görünmektedir. Dallanmaya, tüp büyürken bazı katalizörlerin tüp ucunda en az ikiye parçalanması ve parçalanmış partiküllerin uç kısımda olacak şekilde farklı yönlere birbirinden bağımsız büyümesinin yol açtığı rapor edilmiştir [80]. Burgu şeklinde büyümenin ise grafit tabakalarındaki yapısal hatalardan (ör. hekzagonal yapının lokal olarak bozulması) kaynaklandığı tahmin edilmektedir [81].

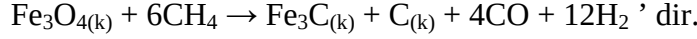
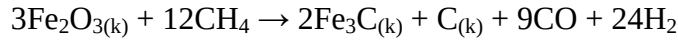
5.5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Fe-Ni (ağ. % 70) toz katalizörüyle yapılan çalışmalardan elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- (a) Sıcaklık arttıkça saf CH_4 ' ın parçalanması artmakta ve 1300 K' de başlangıçta oluşan fiberler üzerinde zamanla C kaplama oluşmaktadır. 1200 K' de ise fiberimsi yapılar elde edilmektedir.
- (b) Termodinamik analiz sonuçlarının aksine 1100 K' de CH_4 parçalanması az olduğundan yeteri kadar C oluşmamaktadır.
- (c) 1300 ve 1200 K' de yapılan ön ısıtma işlemi ile daha düşük büyütme sıcaklıklarında (1050-1200 K) nanoyapılı C sentezi mümkün olmaktadır. Fakat, 1300 K' de ön ısıtılmış CH_4 kullanıldığında elde edilen ürün çap boyutları daha yüksektir. Bu bakımdan 1200 K ön ısıtma sıcaklığı, nano tüp C sentezi için daha uygundur.
- (d) Artan büyütme süresiyle tüp/fiber çap boyutları artmaktadır. Uzun sürelerde ve yüksek sıcaklıklarda çap boyutu mikron mertebelerine erişmektedir.
- (e) Ön ısıtılmamış CH_4 gazı kullanıldığı durumda optimum nanoyapılı C (çap <100 nm) sentez koşulları 1200 K/1200 K/6,7-13,4 $\text{cm}^3.\text{dak}^{-1}$ /15-30 dak' dır.
- (f) Ön ısıtma yapıldığında ise belirlenen optimum büyütme şartları 1200 K/1050 K/13,4 $\text{cm}^3.\text{dak}^{-1}$ /15-60 dak ve 1200 K/1150-1100 K/13,4 $\text{cm}^3.\text{dak}^{-1}$ /15-30 dak' dır.
- (g) HR-TEM çalışması 1200 K/13,4 $\text{cm}^3.\text{dak}^{-1}$ /30 dak şartlarında elde edilen fiberimsi morfolojinin çok cidarlı nano tüp olduğunu göstermiştir.

Fe-Ni (% 70 Ni)- CH_4 sistemi için bulunan optimum şartlar (1200 K/1200 K/13,4 $\text{cm}^3.\text{dak}^{-1}$ ve 1200 K/1050-1150 K/13,4 $\text{cm}^3.\text{dak}^{-1}$) göz önüne alınarak, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 tozları kullanılarak C tüpler değişik sürelerde sentezlenmiştir. Bu sistemler için genel sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- (a) Deneysel bulgular, sıcaklık ve süre arttıkça tüp çapının büyüdüğünü göstermiştir.
- (b) Nano tüp sentezi için optimum şartların her iki toz katalizör için 1200 K/1200 K/13,4 cm³.dak⁻¹/15-30 dak, 1200 K/1050-1150 K/13,4 cm³.dak⁻¹/15-30 dak ve 1200 K/1050 K/13,4 cm³.dak⁻¹/60 dak olduğu tespit edilmiştir.
- (c) HR-TEM analizi, sentezlenen tüplerin eksen boyunca birbirine paralel grafit tabakalardan oluştuğunu sergilemiştir.
- (d) Fe₂O₃-CH₄ ve Fe₃O₄-CH₄ sistemlerinde yapılan termodinamik analiz, artan CH₄ miktarıyla Fe oksit→Fe→Fe₃C→Fe₃C+C dönüşümlerinin olduğunu göstermektedir. Ayrıca, denge halindeki katı ve gaz fazlardaki CH₄ miktarına bağlı olarak ortaya çıkan bileşim değişimlerinden Fe₂O₃-CH₄ ve Fe₃O₄-CH₄ sistemlerindeki muhtemel genel reaksiyonlar belirlenmiştir. Bu reaksiyonlar:



Nikel oksit tozuyla yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar:

- (a) Değişik atmosferler (H₂, CH₄, Ar) altında sıcaklık ve süreye bağlı olarak ağırlık oranlarındaki değişimler oksit tozunun oksijenle daha zengin olduğunu (Ni:O=1:1 oranından daha yüksek), muhtemelen bu oranın 2:3 olduğunu göstermiştir. FTIR ve DTA/DSC-TG analizleri bu sonucu desteklemekte olup yapıda NiO' in yanında az miktarda Ni(OH)₂xH₂O fazının bulunduğu tahmin edilmektedir.
- (b) Termodinamik öngörüler, artan CH₄ miktarıyla NiO tozundaki değişimleri sırasıyla NiO→Ni→Ni+C şeklinde olduğunu göstermekte olup 1200-1300 K' deki XRD ve ağırlık oran verileriyle kalitatif olarak uyum içindedir. NiO-CH₄ sisteminde önemli reaksiyonun;



şeklinde olduğu öngörülmektedir.

(c) Ni katalizörüyle yapılan KBB deneyleri, C nanofiber sentezi için optimum koşulların 1200 K, 13,4 cm³/dak ve 30 dak olduğunu göstermiştir. Çalışılan diğer koşullarda ise partiküllerin sinterlenmesinden dolayı az sayıda fiber içeren ürünler elde edilmiştir.

Nanotüplerin/fiberlerin muhtemel büyüme mekanizmaları, HR-TEM ve SEM görüntüleri kullanılarak belirlenmiştir. Fe-Ni, Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ tozları kullanıldığı durumlarda, tüplerin genel olarak kök mekanizmasına göre büyüdüğü sonucuna varılmıştır. Nikel oksit tozu kullanıldığında ise muhtemelen uç büyüme mekanizmasının C nano fiber büyümesinde etkin olduğu belirlenmiştir.

Bundan sonraki çalışmalar için önemli olduğu düşünülen hususlar aşağıda verilmiştir:

1. Büyüme mekanizmalarının net şekilde ortaya çıkarmak için detaylı HR-TEM çalışması gerekmektedir.
2. Bu çalışma C nano tüplerin/fiberlerin saf CH₄ gazı kullanılarak sentezlenebileceğini göstermektedir. Prosesin daha ekonomik olması için yüksek oranda CH₄ gazı içeren doğal gazın, C nano tüp sentez çalışmalarında kullanılması önerilmektedir.
3. Bu çalışma, Gibbs serbest enerji minimizasyon yönteminin proses termokimyasının anlaşılmasına yardımcı olması için diğer malzeme sentezlerinde de kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. BUZEA, C., PACHECO, I. I., ROBBIE, K., 2007, Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity, *Biointer phases*, 2, 4, 17-71
2. MAMALIS, A. G., VOGTLÄNDER, L. O. G., MARKOPOULOS, A., 2004, Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes, *Precision engineering*, 28, 16-30
3. ÇIRACI, S., ÖZBAY, E., GÜLSEREN, O., DEMİR, H. V., BAYINDIR, M., ORAL, A., ŞENER, T., AYDINLI, A., DANA, A., 2005, Yeni ufuklara: Türkiye’ de nanoteknoloji, *TÜBİTAK Bilim ve teknik dergisi*, Ağustos, 1-23
4. ÇIRACI, S., 2007, 21. yüzyılda yeni bir sanayi devrimi: nanoteknoloji, *Bilim ve ütopya dergisi*, Eylül, 4-11
5. YASUDA, E., INAGAKI, M., KANEKO, K., ENDO, M., OYA, A., TANABE, Y., 2003, *Carbon alloys: novel concepts to develop carbon science and technology*, Elsevier science, Amsterdam, 0 08 044163 7
6. DURGUN, E., 2003, *A study of adsorption single atoms on carbon nanotubes*, Yüksek Lisans, Bilkent Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü
7. EDISON, T.A., 1892, Electric arc lamp, *U. S. Patent No: 476.933*
8. MARX, W., BARTH, A., 2008, Carbon nanotubes – a scientometric study, *Physica status solidi B*, 245, 10, 2347–2351
9. HILLERT, M, LANGE, N., 1959, The structure of graphite filaments. *Zeitschrift für kristallographie*, 111, 1-6, 24-34
10. BOLLMANN, W., SPREADBOROUGH, J., 1960, Action of graphite as a lubricant, *Nature*, 186, 4718, 29-30
11. OBERLIN, A., ENDO, M., KOYAMA, T., 1976, Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *Journal of crystal growth*, 32, 335-349
12. KROTO, H. W., HEATH, J. R., O’BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E., 1985, C₆₀: buckminsterfullerene, *Nature*, 318, 162 - 163
13. IJIMA, S., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56 – 58

14. IJIMA, S, ICHIHASHI, T, 1993, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter , *Nature*, 363, 603-605
15. 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
16. PARADISE, M., GOSWAMI, T., 2007, Carbon nanotubes- production and industrial applications, *Materials & design*, 28, 1477-1489
17. KUCHIBHATLA, S. V. N. T., KARAKOTI, A. S., BERA, D., SEAL, S., 2007, One dimensional nanostructured materials, *Progress in materials science*, 52, 699–913
18. BHUSHAN, B., 2004, *Springer handbook of nanotechnology*, Springer-Verlag, Berlin, 3-540-01218-4
19. GODDARD, W. A., BRENNER, D. W., LYSHEVSKI, S. E., IAFRATE, G. J., 2003, *Handbook of nano engineering and technology*, CRC press, Boca Raton, 0-8493-1200-0
20. YANG, P., 2003, *The Chemistry of nanostructured materials*, World scientific publishing, New Jersey, 981-238-405-7
21. CHOW, L., ZHOU, D., HUSSAIN, A., KLECKLEY, S., ZOLLINGER, K., SCHULTE, A., WANG, H., 2000, Chemical vapor deposition of novel carbon materials, *Thin solid films*, 368, 193-197
22. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2006, *The scale of things chart* [online]. (version 052606 pmd), Office of Basic Energy Sciences, Office of Science, http://www.science.doe.gov/bes/Scale_of_Things_26MAY06.jpg[Ziyaret Tarihi: 16 Kasım 2010]
23. EBBESEN, T. W., HIURA, H., FUJITA, J., OCHIAI, Y., MATSUI, S., TANIGAKI, K., 1993, Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes, *Chemical physics letters*, 209, 1-2, 83-90
24. 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, *Journal of applied physics*, 95, 5, 2749-2754
25. GULDI, D. M., MARTIN, N., 2010, *Carbon nanotubes and related structures: synthesis, characterization, functionalization and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 978-3-527-32406-4
26. YAKOBSON, B. I., SMALLEY, R. E., 1997, Fullerene nanotubes: C_{1.000.000} and beyond, *American scientist*, 85, 324-337

27. DELHAËS, P., 2003, *Fibers and composites*, Taylor & Francis, London, 0–415–30826–7
28. DUPUIS, A. - C., 2005, The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - a review, *Progress in materials science*, 50, 8, 929-961
29. DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., AVOURIS, P., 2001, *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*, Springer-Verlag, Berlin, 3-540-41086
30. MARTIN - GULLON, I., VERA, J., CONESA, J. A., GONZÁLEZ, J. L., MERINO, C., 2006, Differences between carbon nano fibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor, *Carbon*, 44, 1572–1580
31. DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., 1995, Physics of carbon nanotubes, *Carbon*, 33, 7, 883-891
32. YOON, S. - H., LIM, S., HONG, S. - H., QIAO, W., WHITEHURST, D. D., MOCHIDA, I., AN, B., YOKOGAWA, K., 2005, A conceptual model for the structure of catalytically grown carbon nano-fibers, *Carbon*, 43, 1828–1838
33. RODRIGUEZ, N. M., KIM, M. S., FORTIN, F., MOCHIDA, I., BAKER, R. T. K., 1997, Carbon deposition on iron-nickel alloy particles, *Applied Catalysis A: General*, 148, 265-282
34. PARK, C., RODRIGUEZ, N. M., BAKER, R. T. K., 1997, Carbon deposition on iron–nickel during interaction with carbon monoxide – hydrogen mixtures, *Journal of catalysis*, 169, 212–227 (1997)
35. PARK, C., BAKER, R. T. K., 1998, Carbon deposition on iron – nickel during interaction with ethylene – hydrogen mixtures, *Journal of catalysis*, 179, 361-374
36. PARK, C., BAKER, R. T. K., 2000, Carbon deposition on iron – nickel during interaction with ethylene – carbon monoxide – hydrogen mixtures, *Journal of catalysis*, 190, 104–117
37. ZHOU, J. - H., SUI, Z. - J., LI, P., CHEN, D., DAI, Y.- C., YUAN, W.- K., 2006, Structural characterization of carbon nano fibers formed from different carbon-containing gases, *Carbon*, 44, 3255–3262
38. MCCALDIN, S., BOUOUDINA, M., GRANT, D.M., WALKER, G.S., 2006, The effect of processing conditions on carbon nanostructures formed on an iron-based catalyst, *Carbon*, 44, 2273–2280
39. SCHNITZLER, M. C., ZARBIN, A. J. G., 2009, Utilization of iron oxide film obtained by CVD process as catalyst to carbon nanotubes growth, *Journal of solid state chemistry*, 182, 2867–2872

40. SINGJAI, P., THONGTEM, T., KUMFU, S., THONGTEM, S., 2007, Synthesis of CNTs via ethanol decomposition over ball-milled Fe₂O₃ coated copper sheets, *Inorganic materials*, 43, 2, 143–147
41. HOMMA, Y., KOBAYASHI Y., OGINO, T., TAKAGI, D., ITO, R., JOON JUNG, Y., AJAYAN, P., M., 2003, Role of transition metal catalysts in single-walled carbon nanotube growth in chemical vapor deposition, *The journal of physical chemistry B*, 107, 12161-12164
42. NARKIEWICZ, U., PODSLADŁY, M., JEDRZEJEWSKI, R. J., PEŁECH, I., 2010, Catalytic decomposition of hydrocarbons on cobalt, nickel and iron catalysts to obtain carbon nanomaterials, *Applied catalysis A: general*, 384 , 27–35
43. KONG, J., CASSELL, A. M., DAI, H., 1998, Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes, *Chemical physics letters*, 292, 567-574
44. BOUOUDINA, M., GRANT, D., WALKER, G., 2005, Effect of processing conditions on unsupported Ni-based catalysts for graphitic- nanofibre formation, *Carbon*, 43, 1286-1292
45. KIM, C. - S., CHUNG, Y. - B., YOUN, W. - K., HWANG, N. - M., 2009, Generation of charged nanoparticles during the synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Carbon*, 47, 2511–2518
46. EROGLU, S., ZHANG, S. C., MESSING, G. L., 1996, Synthesis of nanocrystalline Ni–Fe alloy powders by spray pyrolysis, *Journal of materials research*, 11, 9, 2131-2134
47. EROGLU, S., GALLOIS, B., 1997, Growth and structure of TiC_xN_y coatings chemically vapour deposited on graphite substrates, *Journal of materials science*, 32, 207- 213
48. ERIKSSON, G., 1975, Thermodynamic studies of high-temperature equilibriums. XII. SOLGASMIX, a computer program for calculation of equilibrium compositions in multiphase systems, *Chemica scripta*, 8, 100–103.
49. CHASE, M. W., DAVIES, C. A., DOWNEY, J. R., FRURIP, D. J., MCDONALD, R. A., SYVERUD, A. N., 1985, JANAF thermochemical tables, third ed., *Journal of physical and chemical reference data*, 14, Suppl. I, Part I-II
50. BARIN, I., 1993, *Thermochemical data of pure substances*, VCH Verlagsgesellschaft, Wein Heim, Revised 2nd edition, 1560817178
51. BESMANN, T. M., 1977, SOLGASMIX-PV, A computer program to calculate equilibrium relationships in complex chemical systems, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, ABD, Report No. ORNL/TM-5775,

52. ÖZKAN, O. T., YÖRÜCÜ, H., ONURLU, S., ÖZEN, S., MISIRLI, Z., 1986, *Malzeme biliminde geçirim elektron mikroskopunun uygulamasına giriş*, TÜBİTAK, Kocaeli, Proje No: 03 1202.8602
53. SONG, Q., TANG, Z., GUO, H., CHAN, S. L. I., 2002, Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values, *Journal of power sources*, 112, 428-434
54. LIU, C., LI, Y., 2009, Synthesis and characterization of amorphous α - nickel hydroxide, *Journal of alloys and compounds*, 478, 415-418
55. LUO, Y., ZHANG, J. - C., SHEN, Y., JIANG, S. - T., LIU, G. - Y., WANG, L. - J., 2006, Preparation and magnetic properties of nickel nanorods by thermal decomposition reducing methods, *Transactions of nonferrous metals society of China*, 16, 96-100
56. HU, W. - K., GAO, X. - P., NORÉUS, D., BURCHARDT, T., NAKSTAD, N. K., 2006, Evaluation of nano-crystal sized α - nickel hydroxide as an electrode material for alkaline rechargeable cells, *Journal of power sources*, 160, 704-710
57. PATIL, P. S., KADAM, L. D., 2002, Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films, *Applied surface science*, 199, 211–221
58. ACHARYA, R., SUBBAIAH, T., ANAND, S., DAS, R. P., 2003, Effect of precipitating agents on the physicochemical and electrolytic characteristics of nickel hydroxide, *Materials letters*, 57, 3089– 3095
59. KOROŠEC CERC, R., BUKOVEC, P., PIHLAR, B., ŠURCA VUK, A., OREL, B., DRAŽIĆ, G., 2003, Preparation and structural investigations of electrochromic nanosized NiO_x films made via the sol–gel route, *Solid state ionics*, 165, 191– 200
60. ZHAO, Y. L., WANG, J. M., CHEN, H., PAN, T., ZHANG, J. Q., CAO, C. N., 2004, Al-substituted α -nickel hydroxide prepared by homogeneous precipitation method with urea, *International journal of hydrogen energy*, 29, 889 – 896
61. GRGICAK, C. M., GREEN, R. G., DU, W. - F., GIORGI, J. B., 2005, Synthesis and characterization of NiO–YSZ anode materials: precipitation, calcination, and the effects on sintering, *Journal of the American ceramic society*, 88 (11), 3081–3087
62. XIAO - YAN, G., JIAN – CHENG, D., 2007, Preparation and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide with different shapes, *Material letters*, 61, 3, 621-625
63. ORTA DOĞU TEKNİK ÜNİVERSİTESİ, Merkezi Laboratuvar, 2010, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi, *Analiz sonuç raporu*, Evrak kayıt no: 4757

64. PECHARROMÁN, C., IGLESIAS, J. E., 1994, A method for the determination of infrared optical constants from reflectance measurements on powdered samples, *Journal of physics: condensed matter*, 6, (35), 7125-7141
65. NIKOLIĆ, M. V., BLAGOJEVIĆ, V., PARASKEVOPOULOS, K. M., ZORBA, T. T., VASILJEVIĆ – RADOVIĆ, D., NIKOLIĆ, P. M., RISTIĆ, M. M., 2007, Far infrared properties of sintered NiO, *Journal of the European ceramic society*, 27, 469–474
66. BIJU, V., ABDUL KHADAR, M., 2003, Fourier transform infrared spectroscopy study of nanostructured nickel oxide, *Spectrochimica acta part A*, 59, 121-134
67. GUAN, H., ZHOU, W., FU, S., SHAO, C., LIU, Y., 2009, Electrospun nano fibers of NiO/SiO₂ composite, *Journal of physics and chemistry of solids*, 70, 1374–1377
68. ANDO, Y., ZHAO, X., SUGAI, T., KUMAR, M., 2004, Growing carbon nanotubes, *Materials today*, 7, 10, 22-29
69. BOKROS, J.C., 1969, Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon, *Chemistry and physics of carbon*, 5, 1-110
70. MURADOV, N., SMITH, F., RAISSI, A., 2005, Catalytic Dissociation of Hydrocarbons: a Route to CO₂ –Free Hydrogen, *15th Annual Saudi-Japanese Symposium Catalyst in Petroleum Refining & Petrochemicals*, November 27-28, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Dhahran, Saudi Arabia, KFUPM Research Institute, Paper 10.
71. BAKER, R. T. K., BARBER, M. A., HARRIS, P. S., FEATES, F. S., WAITE, R. J., 1972, Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene, *Journal of catalysis*, 26, 51-62
72. WAGNER, R. S., ELLIS, W. C., 1964, Vapor–liquid–solid mechanism of single crystal growth, *Applied physics letters*, 4, 89-90
73. XIA, Y., YANG, P., SUN, Y., WU, Y., MAYERS, B., GATES, B., YIN, Y., KIM, F., YAN, H., 2003, One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization and applications, *Advanced materials*, 15, 5, 353- 389
74. TIBBETS, G. G., 1984, Why are carbon filaments tubular?, *Journal of crystal growth*, 66, 3, 632-638
75. KANZOW, H., DING, A., 1999, Formation mechanism of single-wall carbon nanotubes on liquid-metal particles, *Physical review b*, 60, 15, 11180-11186
76. ROSTRUP - NIELSEN, J. R., TRIMM, D. L., 1977, Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts, *Journal of catalysis*, 48, 1-3, 155-165

77. ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE, 1992, *ASM handbook alloy phase diagrams vol. 3*, ASM International, United States of America, 0-87170-381-5 (v.3)
78. BURCHELL, T. D., 1999, *Carbon materials for advanced technologies*, Pergamon-Elsevier science, Amsterdam, 0-08-042683-2
79. HOFMANN, S., SHARMA, R., DUCATI, C., DU, G., MATTEVI, C., CEPEK, C., CANTORO, M., PISANA, S., PARVEZ, A., CERVANTES - SODI, F., FERRARI, A. C., DUNIN - BORKOWSKI, R., LIZZIT, S., PETACCIA, L., GOLDONI, A., ROBERTSON, J., 2007, In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation, *Nano letters*, 7, 3, 602-608
80. TING, J. – M., LI, T. – P., CHANG, C. – C., 2004, Carbon nanotubes with 2D and 3D multiple junctions, *Carbon*, 42, 2997-3002
81. GAYATHRI, V., GEETHA, R., 2006, Carbon nanotube as NEMS sensor – effect of chirality and stone-wales defect intend, *Journal of physics: conference series*, 34, 824–828

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Wiesbaden’ de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul’ da tamamladıktan sonra 1998 yılında İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2002 yılında mezun oldu. 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalı, Üretim Metalurjisi Yüksek Lisans programına kayıt oldu ve 2005 yılında bu programdan mezun oldu. 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora programına kayıt oldu. 2002 aralık ayından beri İ.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir.

Tezden kaynaklanan yayınlar:

1. Melek CUMBUL ALTAY, Şerafettin EROĞLU

“Thermodynamic Analysis and Synthesis of Carbon Nanotubes By Chemical Vapor Deposition Using NiO Catalyst And Methane”

Carbon Materials for Today And Future, Turkish-Japanese Joint Carbon Symposium March 18-19, 2010, İstanbul Technical University

2. Melek CUMBUL ALTAY, Şerafettin EROĞLU

“Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Ni (ağ. % 70) - Fe Katalist ve Metan Kullanılarak Karbon Nano fiber Büyütülmesi”

15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 11-13 Kasım 2010, İstanbul