KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CVD YÖNTEMİYLE KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU, MODİFİKASYONU VE KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS

Kimyager Gülşah OZAN AYDIN

Anabilim Dalı: Kimya

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Saadet BEYAZ

KOCAELİ, 2010

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CVD YÖNTEMİYLE KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU, MODİFİKASYONU VE KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Gülşah OZAN AYDIN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11 HAZİRAN 2010
Tezin Savunulduğu Tarih: 19 TEMMUZ 2010

Tez Danışmanı
Yrd.Doç.Dr. Saadet BEYAZ
(.....)

Üye
Doç.Dr. Nalan TEKİN
(.....)

Üye
Doç.Dr. Nilgün YAVUZ
(.....)

KOCAELİ, 2010

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Karbon nanotüpler 19 yıldır üzerinde en çok çalışılan ve birçok uygulama alanı ile umut vaat eden çok ilginç yapılardır. Bu tez kapsamında karbon nanotüplerin sentezi, karakterizasyonu, fonksiyonelleştirilmesi ve uygulama alanlarının araştırılması hedeflenmiştir. Karbon nanotüplerin en önemli uygulama alanlarından biri olan hidrojen enerji teknolojilerinde ilk basamağı oluşturan hidrojen üretimi uygulama alanı olarak seçilmiştir. Karbon nanotüpler kullanılarak elde edilen katalizörler yardımıyla, metan kraking yöntemi kullanılarak oldukça yüksek verim ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle bu tez konusunu bana önererek hayatımda en doğru işlerden birini yapmamı sağlayan, bilgisini, tecrübelerini, birçok çalışma konusunu benimle paylaşan ve birçok kez umutsuzluğa kapıldığımda bir abla gibi beni dinleyen, yönlendiren, destek olan, birçok kapının bana aralanmasını sağlayan değerli tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Saadet KAYIRAN BEYAZ' a teşekkür ederim.

Kil örneklerinin temini sağlayan, tez çalışmalarım süresince birçok konuda bana destek olan, her sorumu cevaplayan ve çoğu zaman beni motive eden değerli hocam Sayın Doç. Dr. Nalan Tekin' e teşekkür ederim.

Metan kraking denemeleri için bana laboratuarını açan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden sayın Prof. Dr. Ali ATA ve Sayın Uzman Eyüp ŞİMŞEK' e, metan kraking denemelerinin gerçekleşmesini sağlayan yüksek lisans öğrencisi Aydın Haşimoğlu' na teşekkür ederim.

MWCNT' lerin Raman ile karakterize edilmesini sağlayan, İTÜ Enerji Enstitüsü öğretim üyelerinden Sayın Doç. Dr. Nilgün Yavuz' a teşekkür ederim.

MWCNT' lerin SEM ile karakterize edilmesini sağlayan, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde görev yapan Sayın Uzman Ahmet Nazım' a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen, beni bu günlere getiren aileme, tez sürem boyunca bana birçok konuda yardımcı olan ve her türlü sıkıntımda yanımda olup, bana sürekli umut veren biricik eşim Sercan AYDIN' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER DİZİNİ ii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
1. GİRİŞ 1
2.GENEL KISIMLAR 2
2.1. Karbon ve Allotropları 2
2.2. Karbon Nanotüpler 4
2.2.1. Tek duvarlı karbon nanotüpler (Single walled carbon nanotubes, SWCNT) 6
2.2.2. Çok duvarlı karbon nanotüpler (Multi walled carbon nanotubes, MWCNT) 7
2.3. Karbon Nanotüplerin Mekanik, Elektrik, Termal ve Yüzey Özellikleri 8
2.3.1. Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri 8
2.3.2. Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri 9
2.3.3. Karbon nanotüplerin termal özellikleri 9
2.3.4. Karbon nanotüplerin yüzey özellikleri 9
2.4. Karbon Nanotüplerin Sentezi 10
2.4.1. Ark boşalım (Arc-discharge) metodu 10
2.4.2. Lazer aşındırma (Laser-ablation) metodu 11
2.4.3. Kimyasal buhar birikimi (Chemical vapor deposition, CVD) metodu 12
2.4.4. CVD yöntemine etki eden faktörler 13
2.4.4.1. Katalizör etkisi 14
2.4.4.2. Altlık etkisi 15
2.4.4.3. Sıcaklık etkisi 16
2.4.4.4. Karbon kaynağı ve inert gazın akış hızı (gaz derişimi) 16
2.4.4.5. Reaksiyon süresi ve basınç 17
2.5. Karbon nanotüplerin saflandırılması 17
2.6. Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi 19
2.6.1. Karbon nanotüplerin kimyasal oksidasyonu 19
2.6.2. Oksitlenen karbon nanotüpler ile kovalent bağlanma 20
2.6.3. Karbon nanotüplerin non-kovalent fonksiyonelleştirilmesi 21
2.7. Karbon nanotüplerin karakterizasyonları 22
2.8. Karbon nanotüplerin uygulama alanları 23
2.8.1. Hidrojen üretimi 24
2.8.2. Metan kraking yöntemi 24
3. MALZEME ve YÖNTEM 26
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Gazlar 26
3.2. Kullanılan cihazlar 27
3.3. Yöntem 28
4. DENEYSEL KISIM 30
4.1. CVD Reaktörünün Sıcaklık Kalibrasyonları 30
4.2. CVD Reaktörünün Gaz Akış Hızı Kalibrasyonları ve Düzeltmeleri 31
4.3. CVD Yöntemi ile MWCNT Sentezinde Kullanılacak Katalizörlerin Hazırlanması 33
4.3.1. Kütlece %5 oranında Ni içeren Al_2O_3 destekli katalizörünün hazırlanması 33

4.3.2. Kütlece %1 oranında Fe içeren γ-Al_2O_3 destekli katalizörünün hazırlanması 34
4.3.3. Kütlece %5 oranında Ni içeren MgO destekli katalizörünün hazırlanması 34
4.3.4. Kütlece %10 oranında Ni içeren MgO destekli katalizörünün hazırlanması ...34
4.3.5. Kütlece %5 oranında Fe içeren MgO destekli katalizörünün hazırlanması 35
4.3.6. Kütlece %10 oranında Fe içeren MgO destekli katalizörünün hazırlanması ..35
4.3.7. Kütlece %15 oranında Ni içeren sepiyolit destekli katalizörünün hazırlanması 35
4.3.8. Kütlece %15 oranında Ni içeren kaolen destekli katalizörünün hazırlanması 36
4.3.9. Kütlece %15 oranında Ni içeren genleşmiş perlit destekli katalizörünün hazırlanması 37
4.3.10. Kütlece %15 oranında Ni içeren MgO destekli katalizörünün hazırlanması .38
4.4. MWCNT' lerin Sentezi 38
4.5. Kütlece %15 Ni İçeren Ni/MgO Katalizörü ile Sentezlenen MWCNT' lerin Saflaştırılması.....39
4.6. Kütlece %15 Ni İçeren Ni/MgO Katalizörü ile Sentezlenen MWCNT' lerin Fonksiyonelleştirilmesi 40
4.7. Metan Kraking Denemeleri için MWCNT Destekli Katalizörlerin Hazırlanması .42
4.8. Metan Kraking Denemeleri için Alüminyum Oksit ve Aktif Karbon Destekli Katalizörlerin Hazırlanması 42
4.9. Metan Kraking Denemeleri.....43
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 44
5.1. CVD Yöntemi İle Sentezlenen MWCNT' lerin Karakterizasyonları.....44
5.1.1. Kütlece %5 Ni içeren Ni/Al_2O_3 katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması 44
5.1.2. Kütlece %1 Fe içeren Fe/γ-Al_2O_3 katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması 45
5.1.3. Kütlece %5 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması 45
5.1.4. Kütlece %10 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması 46
5.1.5. Kütlece %5 Fe içeren Fe/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması 47
5.1.6. Kütlece %10 Fe içeren Fe/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması 47
5.1.7. Kütlece %15 Ni içeren Ni/Sepiyolit katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması 48
5.1.8. Kütlece %15 Ni içeren Ni/Kaolen katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması 48
5.1.9. Kütlece %15 Ni içeren Ni/Genleşmiş perlit katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması 49
5.1.10. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *s*-MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması 50
5.1.11. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *s*-MWCNT' lerin HRTEM görüntüsü.....50
5.1.12. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin raman spektrumu ve yorumlanması 51
5.1.13. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin TGA analizi ve yorumlanması 52
5.1.14. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin ve *f*-MWCNT' lerin FT-IR spektrumu ve yorumlanması.....53
5.1.15. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *f*-MWCNT' lerin SEM görüntüsü ve yorumlanması 54
5.1.16. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin ve *f*-MWCNT' lerin karşılaştırmalı raman spektrumu ve yorumlanması 55

5.1.17. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *f*-MWCNT‘ lerin TGA analizi ve yorumlanması....56
5.2. Metan Kraking Denemelerinde Kullanılan Katalizörlerin Karakterizasyonlar....57
5.2.1. Kütlece %15 Ni içeren *s*-MWCNT, *f*-MWCNT ve AC destekleri ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüleri, EDX sonuçları ve yorumlanması 57
5.2.2. Metan kraking denemelerinde kullanılacak katalizörlerin BET spesifik yüzey alanları....58
5.3. Metan Kraking Denemeleri Sonucunda Elde Edilen Metan Dönüşüm Yüzde Grafikleri ve Yorumlanması 59
5.4. Kütlece %15 Ni İçeren Al_2O_3 Destekli Katalizörün Metan Kraking Sonrasında Alınan SEM Görüntüsü ve EDX Spektrumu 60
6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER 62
KAYNAKLAR....63
ÖZGEÇMİŞ 68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Karbon için sp^3, sp^2 ve sp^1 hibritleşmeleri....3
Şekil 2.2: Karbonun allotroplarının yapıları (a) grafit, (b) elmas, (c) fulleren 3
Şekil 2.3: (a)Grafit, (b) grafen levha ve (c) karbon nanotüp 5
Şekil 2.4: (a) Koltuk, (b) zikzak ve (c) kiral nanotüpler 6
Şekil 2.5: (a) SWCNT' lerin 5nm' deki HRTEM görüntüsü, (b) SWCNT demeti 7
Şekil 2.6: MWCNT için HRTEM görüntüsü....8
Şekil 2.7: Ark boşalım metodunun şematik gösterimi....11
Şekil 2.8: Lazer aşındırma metodunun şematik gösterimi....12
Şekil 2.9: Kimyasal buhar birikimi metodunun şematik gösterimi....12
Şekil 2.10: Karbon kaynağının metal üzerindeki dekompozisyonu ve MWCNT oluşumu....13
Şekil 2.11: (a) Amorf karbon ve fullerenlerle sarılmış CNT yüzeyi, (b) amorf karbon tabakaları ile sarılmış metal nanoparçacıkları ve (c) çoklu grafit tabakaları ile sarılmış metal nanokapsülleri [40]. 18
Şekil 2.12: SWCNT için tipik hatalı kısımlar ve fonksiyonelleştirme (a) beş ya da yedi halkalı karbon yapısından dolayı kıvrılma, (b) sp^3 hataları (R= H, OH), (c) oksidasyon sırasında yüzeydeki hatalı kısımlarda oluşan karboksilik asit grupları, (d) oksidasyon sırasında uç kısım açılması ve karboksilik asit gruplarının oluşturulması 20
Şekil 2.13: Karboksilik asit fonksiyonel grupları içeren karbon nanotüplerin amitleştirme ve esterleşme reaksiyonları 21
Şekil 2.14: Karbon nanotüp yüzeyine polimerlerin sarılması....22
Şekil 4.1: (a) CVD reaktörünün boyutları, (b) kalibrasyon için kullanılan termokupl uzunluğu....30
Şekil 4.2: Hidrojen gazı kalibrasyon eğrisi....32
Şekil 4.3: Helyum gazı kalibrasyon eğrisi....32
Şekil 4.4: Asetilen gazı kalibrasyon eğrisi 33
Şekil 4.5: CVD reaktörünün şematik gösterimi....39
Şekil 4.6: Fonksiyonelleştirme sırasında kullanılan deney düzeneği....41
Şekil 4.7: MWCNT' lerin fonksiyonelleştirilmesi reaksiyon şeması....41
Şekil 4.8: Metan kraking düzeneğinin şematik gösterimi....43
Şekil 5.1: Kütlece %5 Ni içeren Ni/Al_2O_3 katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin (a) 5 µm, (b) 1 µm' deki SEM görüntüleri....44
Şekil 5.2: Kütlece %1 Fe içeren $Fe/\gamma\text{-}Al_2O_3$ katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin (a) ve (b) 2 µm' deki SEM görüntüleri....45
Şekil 5.3: Kütlece %5 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin ..46
(a) 10 µm ve (b) 5 µm' deki SEM görüntüleri....46
Şekil 5.4: Kütlece %10 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin 46
(a) 5 µm ve (b) 2 µm' deki SEM görüntüleri....46
Şekil 5.5: Kütlece %5 Fe içeren Fe/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin.47
(a) 20 µm ve (b) 2 µm' deki SEM görüntüleri....47
Şekil 5.6: Kütlece %10 Fe içeren Fe/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin 48
(a) 5 µm ve (b) 2 µm' deki SEM görüntüleri....48
Şekil 5.7: Kütlece %15 Ni içeren Ni/Sepiyolit katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin....48
(a) 5 µm ve (b) 2 µm' deki SEM görüntüleri....48

Şekil 5.8: Kütlece %15 Ni içeren Ni/Kaolen katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin 49
(a) ve (b) 2 μm' deki SEM görüntüleri....49
Şekil 5.9: Kütlece %15 Ni içeren Ni/Genleşmiş perlit katalizörü ile sentezlenen....49
MWCNT'lerin (a) 2μm ve (b) 1 μm'deki SEM görüntüleri 49
Şekil 5.10: Kütlece %15 Ni İçeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *s*-MWCNT' lerin 50
(a) 20 μm ve (b) 2 μm' deki SEM görüntüsü....50
Şekil 5.11: Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *s*-MWCNT' lerin 51
(a) ve (b) 5 nm' deki HRTEM görüntüsü....51
Şekil 5.12: %15 Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin raman spektrumu 52
Şekil 5.13: %15 Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin azot ortamında alınan....53
TGA termogramı....53
Şekil 5.14: *s*-MWCNT' lerin ve *f*-MWCNT' lerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu....54
Şekil 5.15: %15 Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *f*-MWCNT' lerin 500 nm' deki ...54
SEM görüntüsü....54
Şekil 5.16: MWCNT ve f-MWCNT' lerin karşılaştırmalı raman spektrumu 55
Şekil 5.17: *f*-MWCNT'lerin TGA termogramı 56
Şekil 5.18: *s*-MWCNT desteği ile hazırlanan kütlece %15 Ni içeren katalizörün....57
(a) SEM görüntüsü ve (b) EDX spektrumu 57
Şekil 5.19: *f*-MWCNT desteği ile hazırlanan kütlece %15 Ni içeren katalizörün....58
(a) SEM görüntüsü ve (b) EDX spektrumu 58
Şekil 5.20: AC desteği ile hazırlanan kütlece %15 Ni içeren katalizörün....58
(a) SEM görüntüsü ve (b) EDX spektrumu 58
Şekil 5.21: 650º' de MWCNT ve Al_2O_3 destekli katalizörlerin 60
% metan dönüşümü karşılaştırması 60
Şekil 5.22: Kütlece %15 Ni içeren Al_2O_3 katalizörünün metan kraking sonrasında alınan....60
(a) 2 μm' deki SEM görüntüsü ve (b) EDX spektrumu 60

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1: Karbonun temel bazı özellikleri.....2
Tablo 2.2: Karbonun allotroplarına ait boyut ve bazı fiziksel özellikler 4
Tablo 3.1: Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar 26
Tablo 3.2: Deneyler sırasında kullanılan gazlar 27
Tablo 4.1: CVD reaktörünün sıcaklık kalibrasyonu değerleri.....31
Tablo 4.2: Sepiyolitin kimyasal bileşimi 36
Tablo 4.3: Kaolenin kimyasal bileşimi.....37
Tablo 4.4: Genleşmiş perlitin kimyasal bileşimi 38
Tablo 5.1: Metan kraking denemelerinde kullanılacak katalizörlerin BET spesifik yüzey alanları 59

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ar	: Argon atomu
Au	: Altın atomu
C	: Karbon atomu
Co	: Kobalt atomu
Cu	: Bakır atomu
Fe	: Demir atomu
H_2	: Hidrojen gazı
He	: Helyum atomu
Mg	: Magnezyum atomu
Mn	: Mangan atomu
N_2	: Azot gazı
Ni	: Ni atomu
Π	: Pi bağı
σ	: Sigma bağı
°C	: Santigrat derece
K	: Kelvin

Kısaltmalar

AC	: Aktif karbon
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
BET	: Brunauer- Emmett- Teller Metodu
CH_4	: Metan gazı
C_2H_2	: Asetilen gazı
CO	: Karbon monoksit gazı
CNT	: Carbon Nanotube
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
Gpa	: Giga Pascal
HRTEM	: High Resolution Transmission Microscope
Kj	: Kilo joule
HCl	: Hidroklorik asit
H_2SO_4	: Sülfirik asit
HNO_3	: Nitrik asit
mL	: Mililitre
MgO	: Magnezyum oksit
MWCNT	: Multi Walled Carbon Nanotube
s-MWCNT	: Saflaştırılmış MWCNT
f-MWCNT	: Fonksiyonelleştirilmiş MWCNT
nm	: Nanometre
pm	: Piknometre
rpm	: Revolutions per minute
SEM	: Scanning Electron Microscope
SiO_2	: Silisyum oksit
SWCNT	: Single Walled Carbon Nanotube
TEM	: Transmission Electron Microscope
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TPa	: Tera Pascal

CVD YÖNTEMİYLE KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU, MODİFİKASYONU VE KULLANIM ALANLARININ ARAŞTIRILMASI

Gülşah OZAN

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, CVD, fonksiyonelleştirme, hidrojen üretimi, metan kraking.

Özet: 1991 yılında Iijima tarafından fullerenlerin yan sentez ürünü olarak keşfedilen karbon nanotüpler (CNT) eşsiz elektriksel, termal ve mekanik özellikleri ile birçok alandan araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Karbon nanotüpler iki şekilde üretilebilir. Bunlar, tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT)' dir. Karbon nanotüp üretimi için pek çok başarılı metot bilinmektedir. En çok kullanılan metotlar ark boşalım, lazer aşındırma ve kimyasal buhar birikimi (CVD) metotlarıdır. Son yıllarda yüksek saflık, yüksek verim ve kontrollü büyüme gibi avantajlarından dolayı CVD metodu ilgi odağı haline gelmiştir. Bu tez çalışmasında MWCNT sentezinde kullanılmak üzere çeşitli katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler kullanılarak CVD yöntemi ile MWCNT' ler sentezlenmiştir. Sentezlenen MWCNT' ler termal ve kimyasal oksidasyon yöntemleri uygulanarak saflaştırılmış ve asit etkileşimi metodu kullanılarak fonksiyonelleştirilmiştir. MWCNT' ler, Raman, FT-IR, TGA, SEM, HRTEM ve BET yöntemleri ile karakterize edilmiştir. MWCNT' lerin yüksek saflıkta hidrojen üretiminde katalizör destek maddesi olarak kullanılması, kullanım alanı olarak araştırılmıştır. Kütlece %15 Nikel içeren MWCNT destekli katalizörler emdirme yöntemi ile hazırlanarak, SEM ve EDX yöntemleri ile karakterize edilmiştir. MWCNT destekli bu katalizörler kullanılarak, metan kraking yöntemi ile karbon monoksit (CO) içermeksizin yüksek saflık ve yüksek verim ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.

PRODUCTION OF CARBON NANOTUBE VIA CVD METHOD, THEIR CHARACTERIZATION, MODIFICATION AND INVESTIGATION OF THEIR APLICATION AREAS

Gülşah OZAN

Keywords: Carbon nanotube, CVD, functionalization, hydrogen production, methane cracking

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) which were discovered in 1991 as by-product of fullerene synthesis by Iijima attract a good deal of attention scientists from several fields due to their unique electrical, thermal and mechanical properties. CNTs could be synthesized in two types which are single walled carbon nanotubes (SWCNTs) and multi walled carbon nanotubes (MWCNTs). Several successful methods are known for the synthesis of CNT. The most widely used methods are arc discharge, laser ablation and chemical vapour deposition (CVD). In recent years, because of the advantages of CVD method such as high purity, high yield and controlled growth, this method has become the focus of attention. In this thesis, various catalysts were prepared in order to use in the synthesis of MWCNTs. MWCNTs were synthesized by CVD method. Synthesized MWCNTs were purified by thermal and chemical oxidation methods, and functionalized by acid treatment. MWCNTs were characterized by Raman, FT-IR, TGA, SEM, HRTEM and BET techniques. The usage of MWCNTs as catalyst support material for high purity hydrogen production was investigated in the application areas of MWCNTs. MWCNTs supported catalysts which contain 15% by mass of Ni were prepared by impregnation method and characterized by SEM and EDX methods. By using the MWCNT supported catalysts, carbon monoxide (CO) free hydrogen was produced with high purity and high yield via methane cracking method.

1. GİRİŞ

Günümüzde nanoteknoloji, ülkeler için stratejik bir önem taşımaktadır. Nanoteknolojinin önümüzdeki 10–15 yıl içinde yeni bir teknoloji devrimi olarak ortaya çıkacağına inanılmaktadır. Teknolojide ilerlemiş ülkeler nanoteknolojiye odaklanarak, bu devrimin içinde yer almalarını sağlayacak programlar üzerinde ciddi çalışmalar yapmaktadırlar. 1991 yılında karbon nanotüplerin (CNT) fulleren yan sentez ürünü olarak keşfedilmesiyle bazı nanoyapıların ne kadar farklı davranabilecekleri ve bu farklılıklardan çok değişik işlevlerin elde edilebileceği anlaşılmıştır. CNT' lerin eşsiz yapısal, mekanik, elektronik ve termal özellikleri çeşitli bilim alanlarında araştırılmaktadır. CNT' ler, nanometrik boyutlardaki elektronik devrelerde, kuvvetlendirilmiş polimer malzemelerde ve hidrojen depolama gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bütün olağanüstü fiziksel ve kimyasal özellikleri yanında, dış ve iç cidarlarına atom ya da moleküller soğurarak daha işlevsel hale getirilmeleri, CNT' leri araştırmalarda ilgi odağı haline getirmiş durumdadır. Bu tez kapsamında CVD yöntemi ile birçok katalizör kullanılarak CNT sentezlenmiştir. Sentez için literatürde sıkça kullanılan katalizör destek maddelerine ek olarak ülkemizin doğal kaynaklarından olan sepiyolit, kaolen ve genleşmiş perlit üzerinde de CNT sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen CNT' lerin daha önce literatürde örneği olmayan bir uygulama alanında kullanımı için gerekli çalışmalar yapılmıştır. Bu uygulama alanı için hidrojen enerji teknolojileri ön planda tutulmuştur. Fosil yakıtların kullanımı sebebi ile çevre kirliliğinin artması, ayrıca bu yakıt kaynaklarının hızla azalması, alternatif enerji kaynakları arayışının gündeme gelmesine sebep olmuştur. Bundan dolayı, H_2 enerjisinin üretilmesi ve depolanması araştırmaları tüm dünyada devam etmektedir. H_2 enerjisinin günlük kullanımı için üretimi ve depolanması bu çalışmalardaki kilit noktayı oluşturmaktadır. H_2 üretimi için birçok metot uygulanmaktadır. Ancak üretilen bu hidrojenin yakıt pillerinde elektro katalizörü zehirlememesi için karbon monoksit (CO) içermemesi gerekmektedir. Bu noktada metan kraking ile H_2 üretimi ön plana çıkan bir yöntem haline gelmiştir. Metanın termal bozunması çok yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden metal/destek sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tez kapsamında CNT destekli katalizörler hazırlanılarak metanın termal bozunma sıcaklığı düşürülmeye ve metanın % dönüşümü arttırılmaya çalışılmıştır.

2.GENEL KISIMLAR

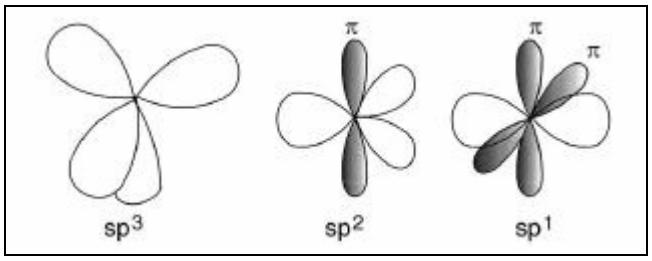
2.1. Karbon ve Allotropları

Canlıların temel taşı olan karbon, sonlu boyutlarda nanometre seviyesinde sağlam yapılarda olmasından dolayı ayrıcalıklı bir element olup, periyodik tablodaki elementler içinde sıfır boyuttan, üç boyuta kadar allotropu bulunan en sıra dışı elementtir. Bu özellik karbonun pek çok alanda kullanılmasına imkân vermektedir[1]. Karbona ait temel bazı özellikler Tablo 2.1' de verilmektedir.

Tablo 2.1: Karbonun temel bazı özellikleri [2].

Özellik	**Karbon**
Sembol	C
Atom numarası	6
Atom ağırlığı (g/mol)	12,0107
Erime noktası (ºC)	3570
Kaynama noktası (ºC)	4827
Atom Yarıçapı (pm)	77
Birinci iyonlaşma enerjisi (kj/mol)	1090
İkinci iyonlaşma enerjisi (kj/mol)	2350
Üçüncü iyonlaşma enerjisi (kj/mol)	4620

Karbon farklı bağ yapıları oluşturarak amorf karbon, grafit, elmas ve fulleren adlı dört farklı yapıda bulunabilmektedir. Bu yapılara karbonun allotropları denir [3]. Karbon atomunun elektron yörüngelerindeki elektronların bulunuşlarının farklılığı çeşitli konfigürasyonları ortaya çıkarır. Bu çeşitlilik hibritleşme ile meydana gelir. Hibritleşme; farklı enerji düzeylerindeki atom orbitallerinin kaynaşarak, aynı enerji düzeyinde birbiriyle özdeş yeni orbitallere dönüşmesi olarak tanımlanır. Karbonun elektron konfigürasyonlarında yaptığı bağlar sonucunda ise sp^3, sp^2 ve sp^1 hibritleşmeleri gerçekleşebilir. Bu hibritleşme bağları Şekil 2.1' de görülmektedir [4].

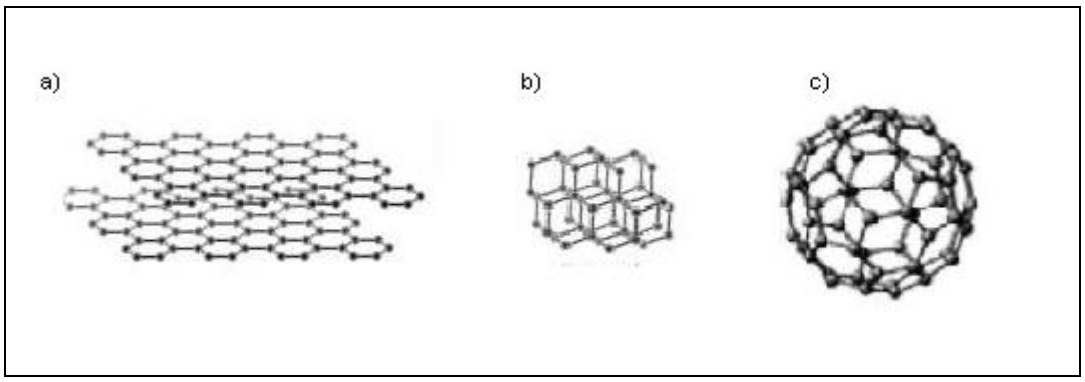


Şekil 2.1: Karbon için sp^3, sp^2 ve sp^1 hibritleşmeleri [4].

Amorf karbon; karbon siyahına şekilsiz anlamında verilen addır. Ancak karbon siyahı tam anlamıyla şekilsiz değildir. Grafit yapısındaki hekzagonal düzlemlerin birbiri üzerine kıvrılması ile oluşan çok küçük kristaller karbon siyahını oluşturur [3].

Grafit; elektrik iletkenliği olan yumuşak, kaygan siyah renkli bir katıdır. Grafitte hekzagonal düzende yerleşmiş karbon atomlarından oluşan katmanlar vardır. Grafit yapılarda her bir karbon atomu diğer üç karbon atomu ile sp^2 hibritleşmesi yaparak sigma (σ) bağları ile bağlanır. Karbon atomlarının dördüncü elektronları pi (π) bağlarında kullanılır [3].

Elmas; yapıdaki karbon atomları sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral bir düzenleme oluşturmaktadır. Elmas yapıdaki karbon atomları arasındaki bağlar çok kuvvetlidir. Elmas çok sert bir katıdır. Elmas sertliği en yüksek olan madde olarak kabul edilir ve diğer katıların sertlikleri buna göre derecelendirilir. Kovalent bağlardan oluşan bu katı beklendiği gibi elektriği iletmez [3].



Şekil 2.2: Karbonun allotroplarının yapıları (a) grafit, (b) elmas, (c) fulleren [6].

1985 yılında fullerenlerin keşfinden önce karbon yapıların sadece sp^2 hibritleşmesi halindeki grafit ve sp^3 hibritleşmesi halindeki elmas olmak üzere iki allotropu bulunduğu düşünülürdü. Ancak 1985 yılında Kroto, Curl ve Smalley [5], küresel ağ şeklindeki karbon yapılarının yeni bir ailesini keşfettiler. C_{60} molekülünün 1985

yılında grafitin buharlaştırılması deneyleri sonucunda keşfedilmesi karbon biliminde ilerlemelerin başlangıcı olmuştur. C_{60} fulleren molekülünde, karbon atomları sp^2 hibritleşmesi yaparak birbirlerine bağlanmış ve 12 adet beşgen ile 20 adet altıgen içermektedir. Şekil 2.2' de karbonun allotroplarının yapıları ve Tablo 2.2' de karbonun allotroplarına ait boyut ve bazı fiziksel özellikler verilmektedir [1]

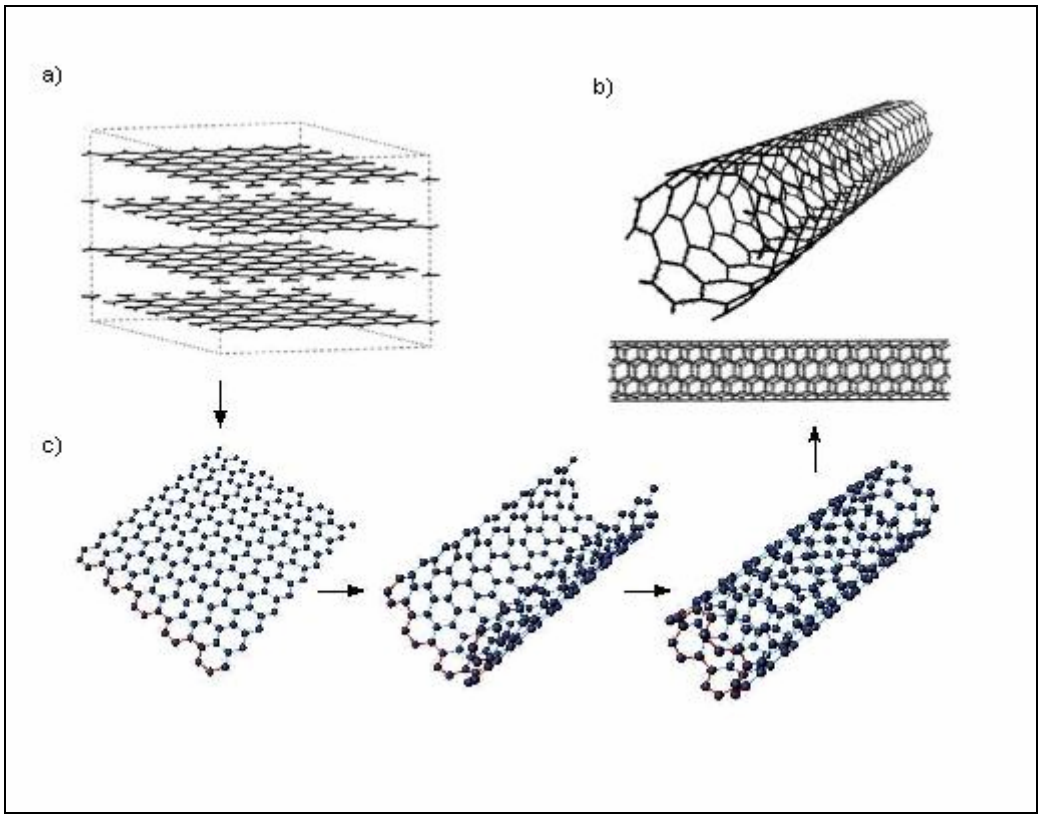
Tablo 2.2: Karbonun allotroplarına ait boyut ve bazı fiziksel özellikler [1]

Boyut	**0B**	**1B**	**2B**	**3B**
İzomer	Fulleren (C_{60})	Nanotüp	Grafit	Elmas
Bağ şekli	sp^2	sp^2	sp^2	sp^3
Yoğunluk (g/cm^3)	1.72	1.2-2.0	2.26	3.515
Bağ uzunluğu	1.40 (C=C)	1.44 (C=C)	1.42 (C=C)	1.54 (C-C)
Elektronik özellikler	Yarı iletken	Metal veya yarı iletken	Yarı metal	Yalıtkan

2.2. Karbon Nanotüpler

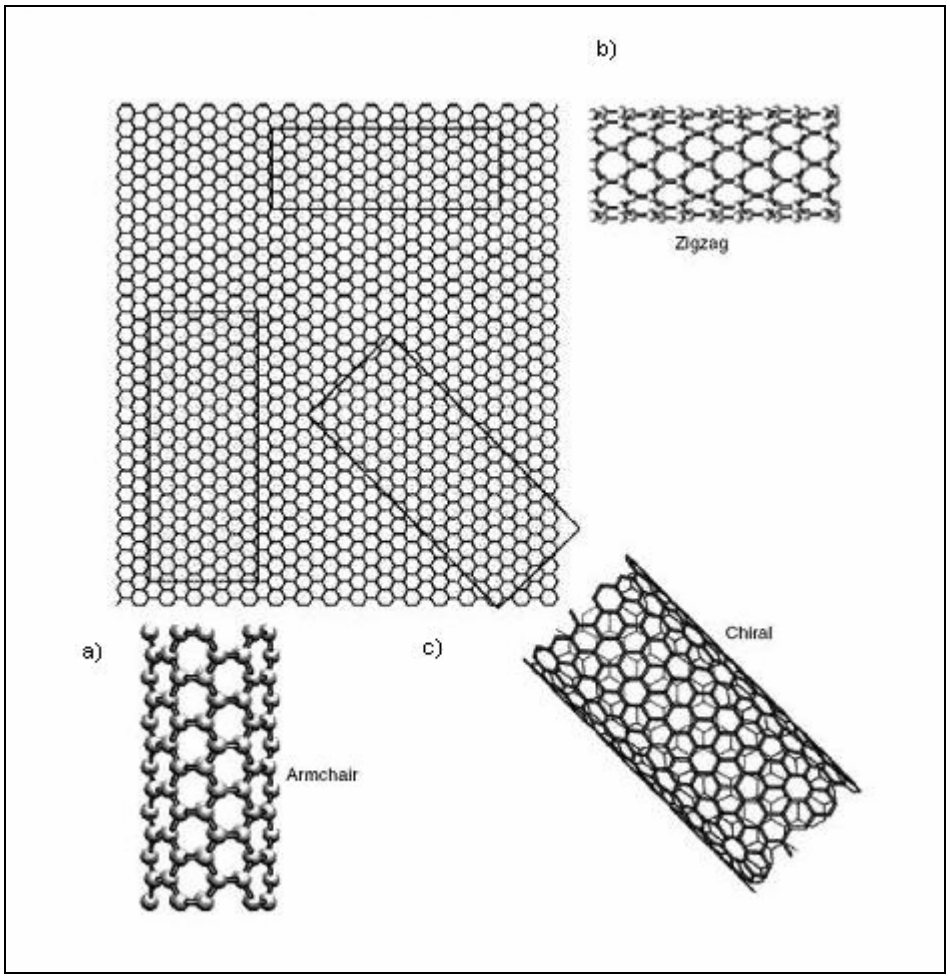
Karbon nanotüpler (CNT) 1991 yılında fullerenlerin yan ürünü olarak Iijima tarafından tesadüfen keşfedilmiştir [7]. Karbon nanotüpler uç kısımları C_{60} fulleren molekülünün yarısı ile kapalı, silindir şekline getirilen bir grafen tabakasından oluşan yapılar olarak düşünülebilir. Şekil 2.3' de bu düzenlenme gösterilmiştir.

CNT' ler eşsiz elektronik, mekanik, optik ve kimyasal özelliklerinden dolayı, kimyacıların, fizikçilerin, biyologların, malzeme bilimcilerin ve daha birçok alandan bilim adamlarının ilgisini çekmekte ve 19 yıldır üzerinde en çok çalışılan malzemelerden biri olmaktadır [9].



Şekil 2.3: (a)Grafit, (b) grafen levha ve (c) karbon nanotüp [8].

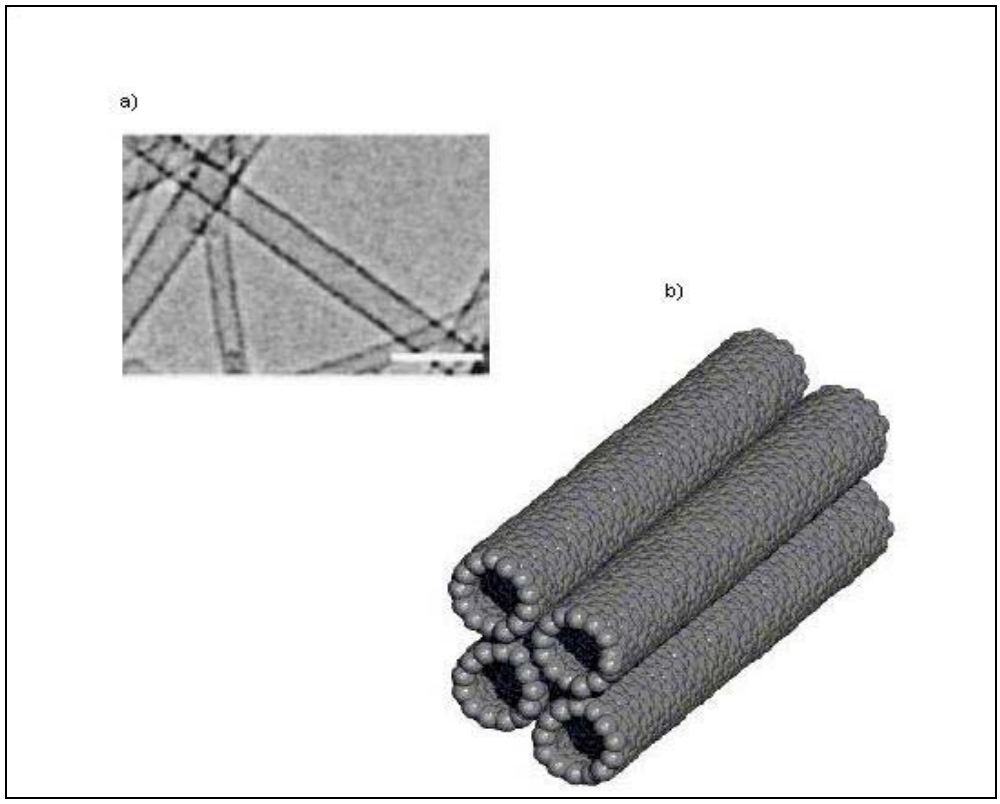
Genel olarak CNT' ler iki şekilde üretilebilmektedir. Bunlar; çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ve tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT)' dir. Çapları nanometre mertebesinde olan CNT' lerin üretim yöntemi ve şartlarına bağlı olarak boyları yüzlerce μm' den cm mertebesine kadar çıkabilir [9]. Bu malzemelerin çap ve uzunluk oranları 100 ile 1000 arasında değişmektedir. CNT' ler, kendisini oluşturan grafen silindirin tüp eksenine göre yönelimine bağlı olarak üç farklı türde olabilir. Bunlar; koltuk (armchair), zikzak (zigzag) ve kiral (chiral) nanotüplerdir. Bu yapılar Şekil 2.4' de gösterilmektedir. Armchair yapı metalik iken, chiral ve zigzag yapılar yarı iletken özellik göstermektedir [9]. Bu özellik CNT' lerin kullanım alanının çok geniş olmasına sebep olmaktadır.



Şekil 2.4: (a) Koltuk, (b) zikzak ve (c) kiral nanotüpler [9].

2.2.1. Tek duvarlı karbon nanotüpler (Single walled carbon nanotubes, SWCNT)

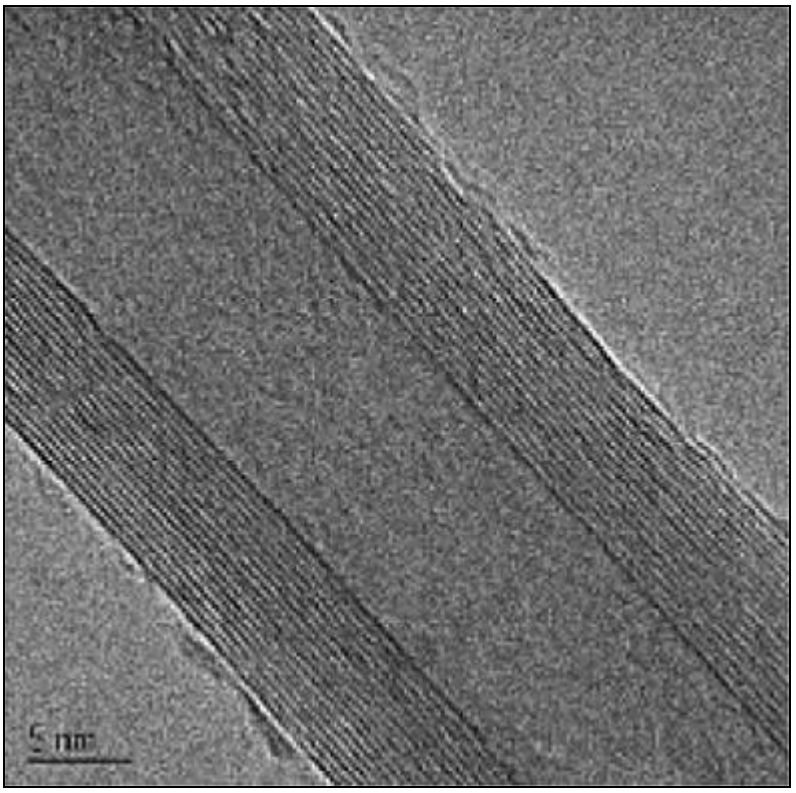
1991 yılında MWCNT' lerin keşfinden 2 yıl sonra Iijima ve Ichihashi tarafından SWCNT sentezlenebilmiştir [11]. SWCNT' ler tek bir grafit tabakanın kıvrılarak birleşmesiyle oluşan yapılar olarak düşünülebilinir. SWCNT' lerin çapları 1,0–1,4nm arasında ve uzunlukları 50–100μm arasında değişmektedir. SWCNT' ler, MWVNT' lere göre çok daha az yapısal kusur gösterir ve daha iyi mekanik, elektronik, termal özelliklere sahiptir. Çok duvarlı tiplerine göre daha esnek özellik gösteren tek duvarlı karbon nanotüpler bükülebilir, düzleştirilebilir veya kırılmadan küçük daireler haline getirilebilir. SWCNT' lerin çapına bağlı olmak üzere spesifik yüzey alanı 1315 m^2/g civarına çıkabilmektedir [9]. SWCNT' ler tek başlarına bulunamazlar bunun yerine, SWCNT demetleri şeklinde bulunurlar. Bu demetlerdeki SWCNT' ler arasındaki mesafe 0,34nm' dir. SWCNT' lerin yapısı, HRTEM görüntüsü ve SWCNT demetleri Şekil 2.5' de gösterilmektedir [12,13].



Şekil 2.5: (a) SWCNT' lerin 5nm' deki HRTEM görüntüsü, (b) SWCNT demeti [12,13].

2.2.2. Çok duvarlı karbon nanotüpler (Multi walled carbon nanotubes, MWCNT)

MWCNT' ler 1991 yılında keşfedilen ilk nanotüp yapılardır. MWCNT' ler birçok grafit tabakanın iç içe geçmesiyle oluşmuş yapılar olarak düşünülebilir. MWCNT' lerin çapları 4-50nm arasında olup, uzunlukları μm mertebesine çıkabilmektedir. MWCNT' ler de SWCNT' ler gibi oldukça yüksek yüzey alanına sahiptir, spesifik yüzey alanları 200–400 m^2/g arasındadır [15]. MWCNT' ler SWCNT' lere göre daha az kusursuzluğa sahiptir. Deneysel olarak bulunduğu gibi mükemmel olmayan nanotüplerin bozuklukları; pentagon, heptagon, grafen örgüsünde sp^3 hibritleşmiş karbonların tüp gövdesinde olmakta ve bozukluklar ip yapısının dolaşmasına ve bükülmelere yol açmaktadır. MWCNT' lerde iç grafit tabakalardan dış grafit tabakalara gidildikçe grafit yüzeylerde bozulmalara rastlanır ki en dış grafit tabakası çoğu zaman bozuktur. MWCNT' lerin çoklu grafit tabakaları arasındaki mesafe 0,34nm' dir [11]. MWCNT' lerin SWCNT' lere göre mekanik, termal ve elektriksel özellikleri oldukça düşüktür. Ancak yine de birçok materyale göre muazzam özellikler göstermektedir. Üretim koşullarının SWCNT' lere kıyasla daha kolay ve maliyetinin daha düşük olması nedeniyle birçok alanda MWCNT' ler çokça çalışılmaktadır. Şekil 2.6' da MWCNT' lerin HRTEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.6: MWCNT için HRTEM görüntüsü [16].

2.3. Karbon Nanotüplerin Mekanik, Elektrik, Termal ve Yüzey Özellikleri

CNT' ler, nanometrik boyutlarda, yapısal kusursuzlukları ve kimyasal kararlılıklarından dolayı doğadaki bilinen tüm materyallerden çok daha iyi mekanik, termal, elektriksel ve yüzey özelliklerine sahiptirler. CNT' lerin bu özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaları son yıllarda bilim dünyasında en çok çalışılan konulardandır.

2.3.1. Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri

Grafen tabakasındaki karbon-karbon arası kimyasal bağ doğada bilinen en güçlü bağlardan olduğundan, karbon nanotüplerin çok iyi mekanik özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bu beklentiler doğrultusunda, CNT' lerin mekanik özelliklerinin açığa çıkartılması için pek çok çalışma yapılmıştır. Teorik olarak CNT' ler doğada bilinen maddelerden daha güçlü ve serttir [9]. Yapılan çalışmalara göre, MWCNT' lerin Young modülleri tüp çapına veya kiralitesine çok fazla bağlı olmayıp, yaklaşık 1.8 TPa değerine sahiptir [17]. Bu değer 680 GPa gibi bir Young Modül' e sahip olan tipik bir karbon fiberden çok daha yüksektir. Nanotüp uzunluğunun tahmini gibi kaçınılmaz deneysel belirsizliklerden dolayı, Young Modül değeri oldukça geniş bir aralıktadır [18].

2.3.2. Karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri

Keşfedildiklerinden beri CNT' lerin elektriksel özelliği ve bu özelliğinden dolayı nano-boyutlu araçlarda kullanımına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda CNT' lerin yapılarından dolayı, mükemmel tek boyutlu iletken oldukları gözlenmiştir [11]. CNT' lerin elektriksel özellikleri tüp yapısına bağlı olarak metalik ve yarı iletken özellik gösterir. Koltuk nanotüpler metalik özellik gösterirken, kiral ve zikzak nanotüpler yarı iletkendir [9]. CNT' lerin yapılarının değişmesiyle değişen bu iletkenlik özellikleri bilinen hiçbir malzemede bu kadar çok değişemez. Kristal kusur barındırmayan nanotüplerde elektronlar, herhangi bir elektriksel direnç ile karşılaşmadan tüp boyunca hareket edebilirler. MWCNT' lerin her bir katmanı farklı kristal yapıda olduğundan davranışları yukarıda bahsedilenden çok daha karmaşıktır. Metalik nanotüpler çok iyi iletkendir. Bir CNT demeti 1 x 10^9 A/cm^2 yoğunluğunda akım taşıyabilirken bakır tellerde bu değer 1 x 10^6 A/cm^2 seviyesindedir [19]. CNT' lerin 1K' de üstün iletkenlik (superconductivity) özellikleri sergileyebileceği deneysel olarak gösterilmiştir [10].

2.3.3. Karbon nanotüplerin termal özellikleri

Karbon nanotüplerin ısıl iletkenlikleri, mekanik ve elektriksel özellikleri kadar çok çalışılmamıştır. Sıcaklığa bağlı ısıl iletkenlik ölçümünde MWCNT' lerin 3000 W/mK üzerinde ısıl iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. SWCNT' ler de ise daha yüksek ısıl iletkenlik değerine ulaşılacağı düşünülmektedir [20]. Hesaplamalara göre bir nanotüp, 100K' de yaklaşık 37.000 W/mK ısıl iletkenlik gösterirken oda sıcaklığında bu değer 6600 W/mK' e iner. Olağanüstü bu özelliğin, ortalama fonon serbest yolunun devasa büyüklüklerde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [21]. CNT' ler aynı zamanda oldukça iyi bir ısıl kararlılık gösterirler. Vakum altında 2800°C, hava ortamında ise, 750°C sıcaklığa dayanabilmektedirler [19].

2.3.4. Karbon nanotüplerin yüzey özellikleri

Nanometrik boyutlarından dolayı, karbon nanotüpler oldukça yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir. CNT' lerin yüzey alanının belirlenmesinde, gözenekli materyallerin spesifik yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan adsorpsiyon tekniği kullanılır (N_2 adsorpsiyonu, 77K' de) ve spesifik yüzey alanının hesaplanmasında Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoduyla çizilen izotermler kullanılır. 77K' de N_2 adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalarda iç ve dış yüzey alanları hesaplanan uçları açık

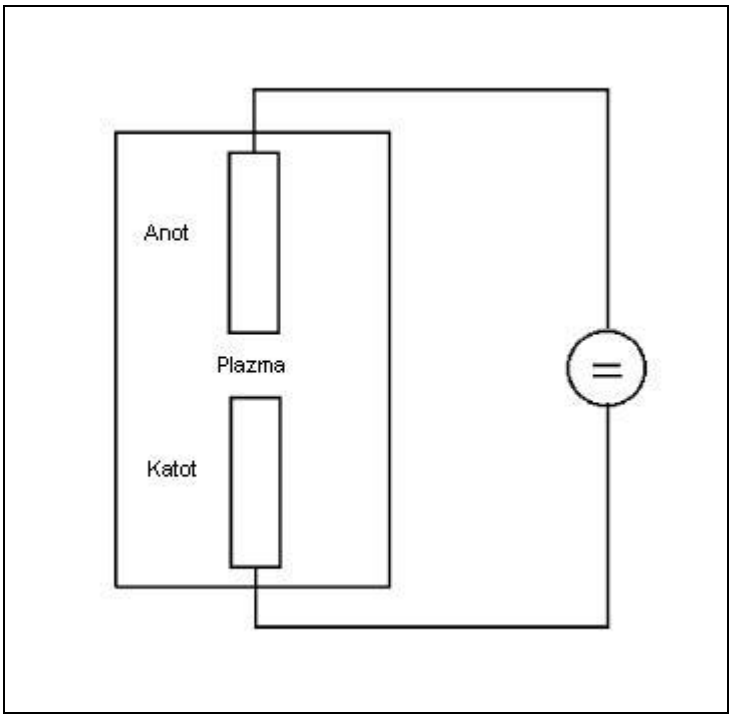
CNT' lerin spesifik yüzey alanları teorik olarak 50–1315 m^2/g gibi oldukça geniş bir aralıktadır. Bu değer çoğunlukla duvar sayısına bağlıdır [22].

2.4. Karbon Nanotüplerin Sentezi

Günümüzde karbon nanotüp sentezi için yaygın bir şekilde kullanılan üç metot ön plana çıkmaktadır. Bunlar ark boşalım (arc-discharge), lazer aşındırma (laser-ablation) ve kimyasal buhar birikimi (chemical vapor deposition, CVD) metotlarıdır.

2.4.1. Ark boşalım (Arc-discharge) metodu

Ark boşalım metodu SWCNT ve MWCNT' lerin sentezi için kullanılan ilk metottur. Ark boşalım yönteminde; düşük voltajda (~ 12–25V) ve yüksek akımda (100A), 5-20mm çapında grafit elektrotların (anot ve katot), 1mm boşluğa kadar yaklaşması sağlanarak helyum, argon, helyum/argon karışımı gibi inert gazlar kullanılarak oluşturulan ortamda 100–1000 torr basınç altında ve 4000 K gibi yüksek bir sıcaklıkta plazma oluşturulur. Bu sıcaklıkta grafit anottan buharlaşarak katotta CNT formunda birikir. Ark boşalım metodu iki şekilde uygulanabilir. Bunlar katalizörsüz ark boşalım ve katalizörlü ark boşalım metotlarıdır. Iijima tarafından sentezlenen ilk SWCNT' ler Fe/C anot kullanılarak sentezlenmiştir. Bu metot da çoğunlukla helyum ve argon gazlarının karışımı kullanılmaktadır. He/Ar oranı değiştirilerek SWCNT' lerin çapları kontrol edilebilir. Ar miktarı fazla tutulduğunda daha küçük çaplı SWCNT' ler sentezlenmektedir. Anot ve katot arasındaki mesafe değiştirilerek plazmanın özellikleri değiştirilebilir ve SWCNT için ağırlıkça yüzde verim artırılabilir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen ark boşalım metodunda MWCNT' ler sentezlenmektedir [23]. Şekil 2.7' de ark boşalım metodu şematik olarak gösterilmiştir.

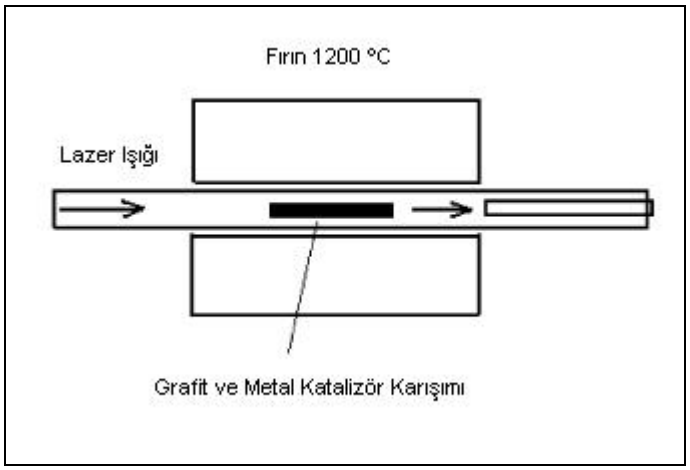


Şekil 2.7: Ark boşalım metodunun şematik gösterimi [11].

2.4.2. Lazer aşındırma (Laser-ablation) metodu

1996 yılında Smalley ve çalışma arkadaşları, lazer aşındırma metodu ile ilk büyük çapta (gram miktarı) SWCNT üretimi gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada; kütlece %1.2 Co/Ni ve %98.2 grafit karışımı ile hazırlanmış kompozit, He ve Ar kullanılarak oluşturulan inert ortamda 1200°C' de, 500 Torr basınç altında kuartz tüp fırında lazer ışığı ile buharlaştırılarak, grafitin SWCNT formuna dönüşümü sağlanmıştır [23]. Nanometre boyutunda metal katalizörler grafit ile belirli oranlarda karıştırılarak oluşturulan kompozitteki bu metal parçacıkları SWCNT sentezini katalizler. Bu metotla sentezlenen SWCNT' lerin yanında yan ürün olarak grafit, amorf karbon, etrafı karbon ile kaplı metal katalizör parçaları ve az miktarda fulleren oluşmuştur. Bu metotla kütlece %20–70 oranında SWCNT sentezlemek mümkündür. Lazer aşındırma metodu ile elde edilen SWCNT' lerin yarıçap dağılımı 1.0–1.6nm arasındadır [23]. Şekil 2.8' de lazer aşındırma metodu şematik olarak gösterilmiştir.

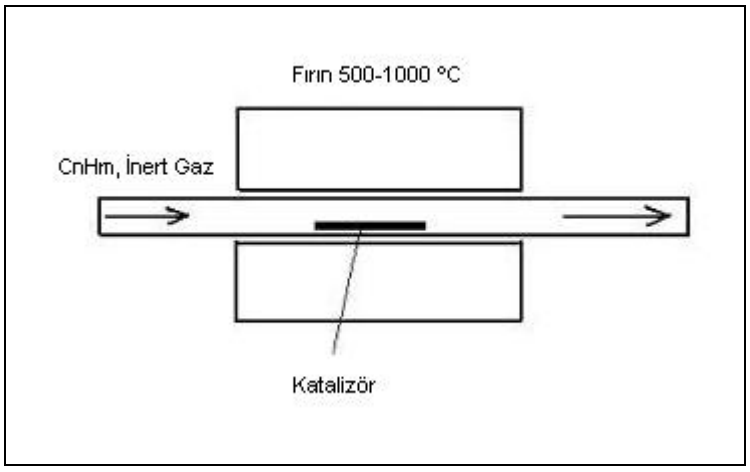
Prensipte, ark-boşalım ve lazer aşındırma metotları benzer metotlardır. Her iki metotta da karbon kaynağı olarak belirli oranlarda metal içeren grafitin yüksek sıcaklıklarda CNT formuna dönüşümü söz konusudur. Bu metotlar kullanılarak ortalama %70 verim ile SWCNT sentezlenebilmektedir [11].



Şekil 2.8: Lazer aşındırma metodunun şematik gösterimi [11].

2.4.3. Kimyasal buhar birikimi (Chemical vapor deposition, CVD) metodu

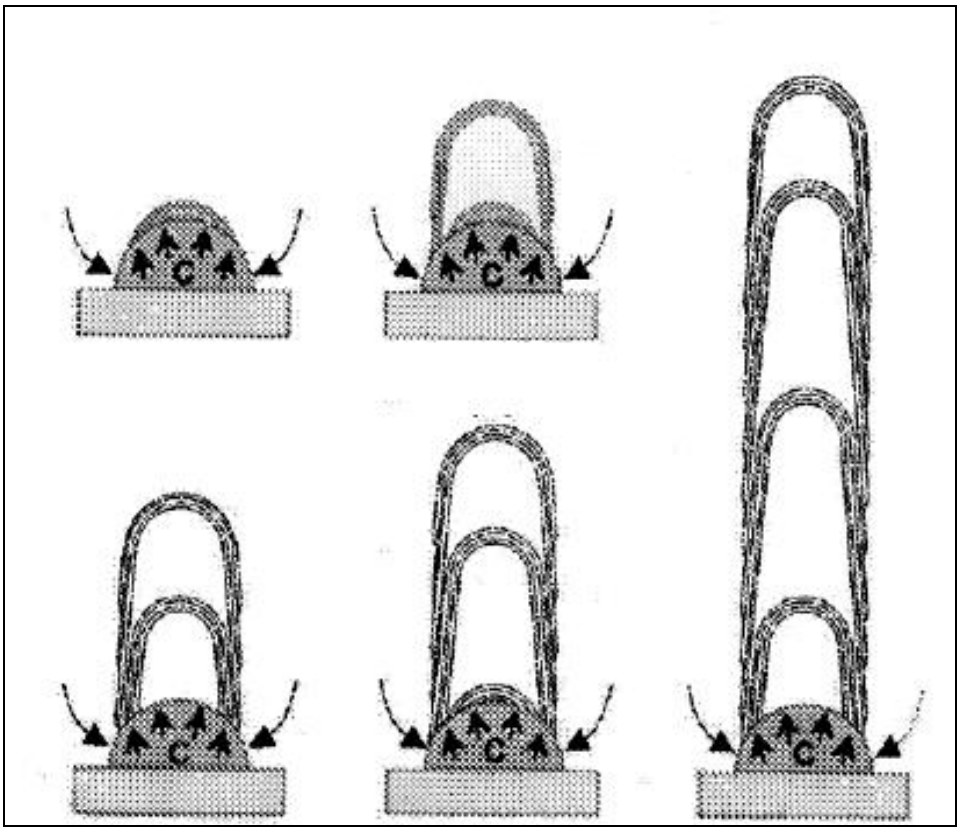
Sanayide ve araştırma laboratuvarlarında kullanımı için nanotüplerin yüksek miktarlarda ve verimli bir şekilde sentezlenmeleri açısından CVD metodu en uygun ve ucuz yöntemdir [11,24,25]. Bu metotla nanotüp kalitesi oldukça yüksek, kullanılan katalizöre ve matrise bağlı olarak düzenli nanotüpler elde etmek mümkündür.



Şekil 2.9: Kimyasal buhar birikimi metodunun şematik gösterimi [11].

CVD yöntemi hidrokarbon içeren gazın metalik katalizör üzerinde dekompozisyonu olarak bilinir [16]. En çok kullanılan hidrokarbon türleri etilen ve asetilendir. Bu gazlar 550–750°C arasında tüp reaktörde dekompoze olurlar [14]. Hidrokarbon gazı inert bir gazla yüksek sıcaklıkta reaktöre enjekte edilir. İnert gaz olarak genelde helyum kullanılır. Hidrokarbon dekompozisyon sırasında katalizör üzerinde CNT büyür. Katalizör genelde alümina tipi bir malzeme üzerine tutunur [11]. CVD metodu Şekil 2.9‘ da şematik olarak gösterilmiştir. CVD yönteminde en çok kullanılan katalizörler

Fe, Ni, Mg, Mn, Al, Zn, Cu veya Co tır. Karbon yüksek sıcaklıklarda bu metaller içinde çözünmez ve nanotüp oluşturmak üzere çökelme meydana gelir [26]. Karbon nanotüplerin sentez mekanizması Şekil 2.10' daki şemada gösterilmektedir. Altlık üzerindeki metal üzerinde karbon taşıyan gaz dekompoze olmakta ve karbon grafit halinde birikmektedir. Metal katalizörler arasında Fe katalizörü nanotüplere en iyi kristal yapıyı verdiği için tercih edilir [27].



Şekil 2.10: Karbon kaynağının metal üzerindeki dekompozisyonu ve MWCNT oluşumu

2.4.4. CVD yöntemine etki eden faktörler

Reaksiyon süresi ve sıcaklığı, karbon kaynağı ve derişimi, karbon kaynağının ve inert gazın akış hızı, kullanılan katalizör ve destek maddesi, ortam basıncı CVD yöntemine etki eden en önemli faktörlerdir [16]. Bu parametreler değiştirilerek elde edilen karbon nanotüplerin; kristalliği, çap dağılımı ve saflığı değiştirilebilir. CNT sentez metotlarını, şartlarını, CNT kalitesini ve verimini geliştirmek için halen birçok araştırma yapılmaktadır.

2.4.4.1. Katalizör etkisi

Metal katalizörün seçimi nanotüp morfolojisini ve büyümesini etkilemektedir. Ayrıca katalizörün boyutunun da CNT morfolojisi, büyümesi ve çapı üzerinde önemli ölçüde etkilidir [26].

Nagaraju ve çalışma arkadaşları; Fe, Co ve Fe/Co metallerinin alümina ve silisyum destek üzerinde dağıtarak, kullanılan metallerin katalitik aktivitelerini karşılaştırmışlardır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, 700°C' de alümina destek üzerinde Fe/Co katalizör karışımıyla hazırlanan sistem ile en yüksek verim elde edilmiştir [28].

Seo ve çalışma arkadaşları; Fe, Co ve Ni metallerini, lazer uygulamalı vanadyum plakalar üzerine yerleştirerek ve karbon kaynağı olarak asetilen (C_2H_2) kullanarak 720ºC' de gerçekleştirdikleri deneylerde kullanılan metallerin aktifliklerini karşılaştırmışlardır. En yüksek kalitede CNT' lerin Fe katalizör üzerinde büyüdüğü ve bu CNT 'lerin çaplarının 10-15nm aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ni ve Co katalizörlerin üzerinde ise yüksek miktarda amorf karbon ve karbon fiber oluşumu gözlenmiştir [29].

Yokomichi ve çalışma arkadaşları; çeşitli metal nitratlardan [$M(NO_3)_n.mH_2O$)] (M= Al, Mg, Mn, Cu, Zn, Fe, Co, Ni) yola çıkarak hazırlanan katalizörler ile yaptıkları çalışmalar sonucunda nanotüp oluşumunun önemli derecede metale bağlı olduğunu ve katalizörün boyutunda aynı derecede etkili olduğunu göstermişlerdir. Bu katalizörlerden nano boyutta olmayan Al, Mn, Mg üzerinde herhangi bir nanotüp büyümesi gözlenmemiştir [26].

Lee ve çalışma arkadaşları Ni, Fe ve Co katalizörler kullanarak yaptıkları çalışmalarda nanotüp büyüme hızının katalizörün tipine bağlı olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmaya göre; nanotüp sentez hızı katalizörlerin Ni > Co > Fe sırasını izlemekte, ancak sentezlenen nanotüplerin kristaliği karşılaştırıldığında en yüksek kristalliğin, Fe katalizör üzerinde büyütülen karbon nanotüplerde olduğu belirtilmiştir [30].

Özet olarak, CVD metodunda en çok kullanılan katalizörler Fe, Co ve Ni'dir. Katalizör parçacıklarının dağılımının yüksek ve boyutlarının küçük olduğu

sistemlerde, sentezlenen nanotüplerin çap dağılımının küçük ve kalitesinin yüksek olduğu görülmektedir [16].

Literatürde CVD metodunda kullanılmak üzere birçok katalizör hazırlama metodu mevcuttur. En çok kullanılan katalizör hazırlama metotları emdirme, iyon–değiştirme, sol-jel tekniği ve organometalik aşılamadır [16].

2.4.4.2. Altlık etkisi

Tek metal ve metal karışımları ile destek olarak; oksitler, killer ve zeolitler kullanılmasıyla elde edilen katalizör sistemlerinde yapılan çalışmalarda destek maddesinin katalitik aktivitede önemli rol oynadığı görülmüştür [31]. Katalizör-destek sistemlerinin katalitik aktifliği, katalizör ve destek arasındaki etkileşime bağlıdır [28].

Katalizör genellikle silika, zeolit, alümina ve MgO gibi destekler üzerine emdirme yöntemi ile hazırlanır. Destek metal tuzunun alkol veya saf su içerisinde karıştırılıp, çözücüsünün uzaklaştırılması, katalizörün kurutulması gibi basit bir yöntemdir [23].

Hernadi ve çalışma arkadaşları; karbon nanotüp büyümesinin reaksiyon mekanizmasını inceledikleri çalışmalarında, silika jel, zeolit ve alümina gibi farklı gözenek boyutuna sahip olan destekleri karbon kaynağı olarak asetilen kullanılarak gözenekli destek maddesinin sadece dış yüzeyindeki katalizörlerin nanotüp büyümesinde rol aldıklarını tespit etmişlerdir [32].

Ward ve çalışma arkadaşları; SWCNT sentezine destek maddesinin etkisini araştırmak için yapmış oldukları çalışmalarda, SWCNT üretimi için Fe katalizör ve alümina film ile hazırladıkları katalizör sisteminin en ideal katalizör olduğunu tespit etmişlerdir [33].

Matris ve çalışma arkadaşları; farklı oranlarda Ni içeren, ticari Al_2O_3 peletleri kullanarak diğer tüm koşulların (sıcaklık, zaman gibi) sabitlenmesiyle %40 Ni içeren katalizörde en yüksek aktifliği elde etmişlerdir [34].

2.4.4.3. Sıcaklık etkisi

CVD metodu ile CNT sentezinde sıcaklıkta en az katalizör/destek sistemi kadar etkili bir parametredir. CVD metodu ile CNT sentezlemek için kullanılan sıcaklık aralığı, kullanılan katalizör/destek sistemine bağlı olmak üzere 550–1000ºC arasındadır. [16]. CVD yöntemi ile daha düşük sıcaklıklarda yapılan CNT üretim çalışmalarında CNT veriminin düşük olduğu gözlenmiştir [35]. Yapılan çalışmalar sonucunda reaksiyon sıcaklığının, sentezlenen CNT' lerin çap dağılımında ve düzenlerinde önemli bir role sahip olduğu görülmüştür [36]. Genellikle 500–800ºC arasında MWCNT' ler, 800ºC ve üzeri sıcaklıklarda SWCNT üretimi gerçekleşmektedir.

Li ve çalışma arkadaşları; karbon kaynağı olarak metan kullanarak yaptıkları çalışmalarda nanokristalin Ni/metalik oksit katalizör ile 727ºC üzerinde nanotüp üretimi gerçekleştirebilmişlerdir. Düşük sıcaklıklarda ise karbon fiber oluşumu söz konusudur [37].

Gulino ve çalışma arkadaşları; karbon kaynağı olarak etilen (C_2H_4) kullanarak, Fe/Al_2O_3 katalizör üzerinde büyük miktarda CNT sentezi gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada etilenin MWCNT üretimi için uygun bir karbon kaynağı reaksiyon için en uygun sıcaklığın 660ºC olduğu belirlenmiştir. 750ºC üzerinde karbon nano partiküller ve amorf karbon oluşumu söz konusudur [38].

2.4.4.4. Karbon kaynağı ve inert gazın akış hızı (gaz derişimi)

CVD metodu ile karbon nanotüp sentezi için genellikle kullanılan karbon kaynakları; asetilen (C_2H_2), metan(CH_4), etan (C_2H_6), etanol (C_2H_6O), etilen(C_2H_4) ve toluen (C_6H_5-CH_3)'dir. Karbon kaynağının konsantrasyonunu düşürmek amacıyla azot (N_2), argon (Ar) ve helyum (He) gibi inert gazlar kullanılır. İnert gazların akış hızları genellikle 100 mL/dk iken, kullanılan karbon kaynağının gaz akış hızı 10–30 mL/dk arasında değişmektedir [16]. Karbon kaynağının ve inert gazın akış hızı CNT oluşum verimini büyük ölçüde etkilemektedir.

Escobar ve çalışma arkadaşları; CVD yöntemi ile CNT sentezinde gaz akışının (gaz derişimi) önemli bir parametre olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada karbon kaynağı olarak asetilen ve inert gaz olarak azot kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, düşük asetilen konsantrasyonu (%2,5 C_2H_2/H_2) ile sentezlenen nanotüpler,

yüksek konsantrasyonda (%10 C_2H_2/H_2) sentezlenen nanotüplere göre daha az amorf karbon yapılara sahiptir. Ayrıca sentezlenen MWCNT' lerin kristalliğinin düşük konsantrasyonlarda çok daha iyi olduğu gösterilmiştir. Bunun nedeni ise yüksek konsantrasyondaki asetilenin katalizörü deaktive etmesidir [39].

2.4.4.5. Reaksiyon süresi ve basınç

CVD metodu ile CNT sentezinde genellikle kullanılan reaksiyon süresi, istenilen karbon nanotüp miktarına bağlı olarak değişmek ile birlikte 60 dk' dır [16]. CNT sentezinde önemli parametrelerden olan basıncın etkisi ise literatürde yapılan çalışmaların genellikle atmosfer basıncı koşullarında yapılması nedeniyle detaylı bir şekilde belirlenememiştir.

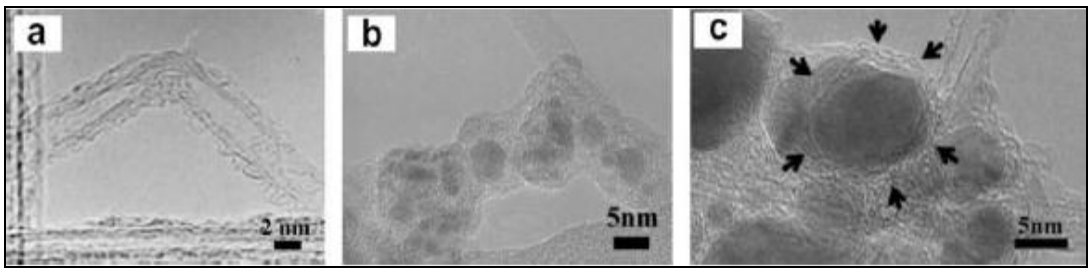
2.5. Karbon nanotüplerin saflandırılması

Sentezlenen karbon nanotüpler, amorf karbon, aromatik karbon, çok katmanlı karbon nanokapsül ve metal parçacıklar gibi safsızlıklar içerebilir. Karbon nanotüplerin çeşitli uygulamalarda kullanılmadan önce bu safsızlıklardan arındırılması gerekmektedir [16, 40].

Özellikle ark-buharlaştırma ve lazer aşındırma yöntemleri ile elde edilen karbon nanotüplerde, katalizör parçacığının grafit tabakası ile sarılmasıyla oluşan nanokapsüller ve amorf karbon yapılar çokça görülmektedir [16,23,40]. Bu yöntemlerde karbon kaynağı olarak grafit kullanılmakta ve grafitin buharlaştırılması sağlanmaktadır. Buharlaştırma sırasında grafitin büyük bir kısmı CNT' e dönüşürken, azımsanamayacak kadar bir kısım metal kaplı karbon nanokapsül ve diğer safsızlıklara yol açarak karbon nanotüp verimini azaltmaktadır [23,40].

CVD yöntemiyle CNT sentezi sırasında bu safsızlıklar en aza inmekle birlikte özellikle metalik safsızlıklar olmaktadır. Metalik safsızlıklar bu yöntemde kullanılan metal katalizörden kaynaklanmaktadır. Sentezlenen CNT' lerin bu safsızlıklardan arındırılması ve bu safsızlıkların belirlenmesi için pek çok yöntem bulunmaktadır. Metal katalizörü, çeşitli karbon safsızlıkların belirlenmesi için kullanılan yöntemler, SEM, TEM, TGA ve Raman' dır. SEM ve TEM ile farklı formlarda oluşan karbon

yapılar, metal katalizör parçacıkları görüntülenebilmektedir. Şekil 2.11' de oluşabilecek safsızlıklar için TEM görüntüleri verilmektedir [40].



Şekil 2.11: (a) Amorf karbon ve fullerenlerle sarılmış CNT yüzeyi, (b) amorf karbon tabakaları ile sarılmış metal nanoparçacıkları ve (c) çoklu grafit tabakaları ile sarılmış metal nanokapsülleri [40].

TGA ise özellikle metalik safsızlığın miktarının belirlenmesinde oldukça pratik bir yoldur. TGA analizi sonucunda kalan miktar metalik safsızlıklardan kaynaklanmakta ve başlangıç miktarı ile son miktar arasındaki farklılıktan yararlanılarak metalik safsızlık yüzdesi hesaplanabilmektedir [40].

Karbon nanotüplerin saflaştırılması için kullanılan yöntemler genel olarak iki gruba ayrılır. Bunlar; kimyasal ve fiziksel yöntemlerdir. Karbon nanotüplerin saflaştırılmasında kullanılan kimyasal metotların temelini seçimli oksidasyon oluşturmaktadır. Karbon nanotüp ve diğer karbon yapılar içeren bir örnek termal oksidasyona maruz bırakıldığında çeşitli karbon yapılardan, asit ile oksidasyona maruz bırakıldığında ise metalik safsızlardan arındırılır.

Fiziksel saflandırma ise fiziksel boyutlardan örneğin, en boy oranı (aspect ratio), büyüklük ve manyetik özelliklerden yararlanılarak saflaştırma işlemleri gerçekleştirilir. Fiziksel saflandırma genellikle grafitik tabakaların, karbon nanokümelerin ayrılması için kullanılır. Bununla birlikte, farklı çap-boya sahip olan karbon nanotüpler de birbirinden ayrılabilir [40].

Termal oksidasyon 225–760°C arasında çeşitli karbon yapılardan kaynaklanan safsızlıkların giderilmesi amacı ile yapılmaktadır. Bu amaçla kullanılan oksidasyon ortamları genellikle hava ve O_2 ortamlarıdır. Karbon nanotüplerin bozunma sıcaklıkları yüksek olduğundan bu sıcaklıklar arasında diğer karbon yapılar CO_2' e dönüşerek sistemden uzaklaşmaktadır. CNT saflaştırılmasında bu yöntem oldukça sık kullanılan basit ve kullanışlı bir yöntemdir [40].

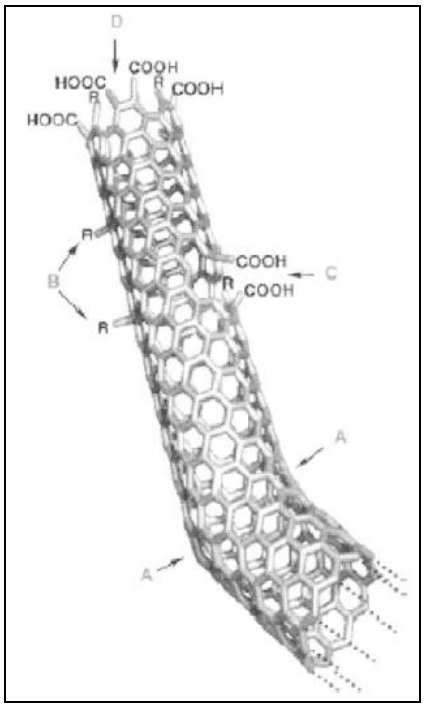
Gaz fazı oksidasyonu sırasında amorf karbon ve benzeri diğer karbon yapılar sistemden uzaklaştırılmakta ancak, metalik safsızlıklardan kurtulmak mümkün olmamaktadır. Bu nedenle asit etkileşimine ihtiyaç duyulur. Asit etkileşimi sırasında CNT yüzeyindeki metalik safsızlıklar asit içerisinde çözünerek giderilmekte, CNT' lerin uçları açılmakta ve çoğu zaman karbon nanotüp yüzeyinde fonksiyonel gruplar oluşmaktadır. Sıvı faz oksidasyonunda sıkça kullanılan asitler HNO_3 (nitrik asit), H_2SO_4 (sülfürik asit), HCl (hidroklorik asit), H_2O_2 (hidrojen per oksit) ve karışımlarıdır [40].

2.6. Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi

CNT' ler fonksiyonel gruplar içermeyen, oldukça inert yapılar olduklarından çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere, diğer moleküllerle etkileşiminin sağlanabilmesi amacıyla fonksiyonelleştirilmelidirler [41]. CNT' lerin fonksiyonelleştirilmesi için birçok metot kullanılmaktadır. Bunlar; kısmi oksidasyon ve karbon nanotüplerin uçlarının açılması, uç kısımları açılan karbon nanotüplere fonksiyonel grupların eklenmesi, CNT' lerin duvarlarına fonksiyonel grupların eklenmesi, gaz, sıvı ya da katı maddeler ile CNT' lerin iç boşluklarının doldurulması, CNT' lerde bulunan karbon atomlarının diğer kimyasal element ya da gruplarla yer değiştirmesi gibi metotlardır [9].

2.6.1. Karbon nanotüplerin kimyasal oksidasyonu

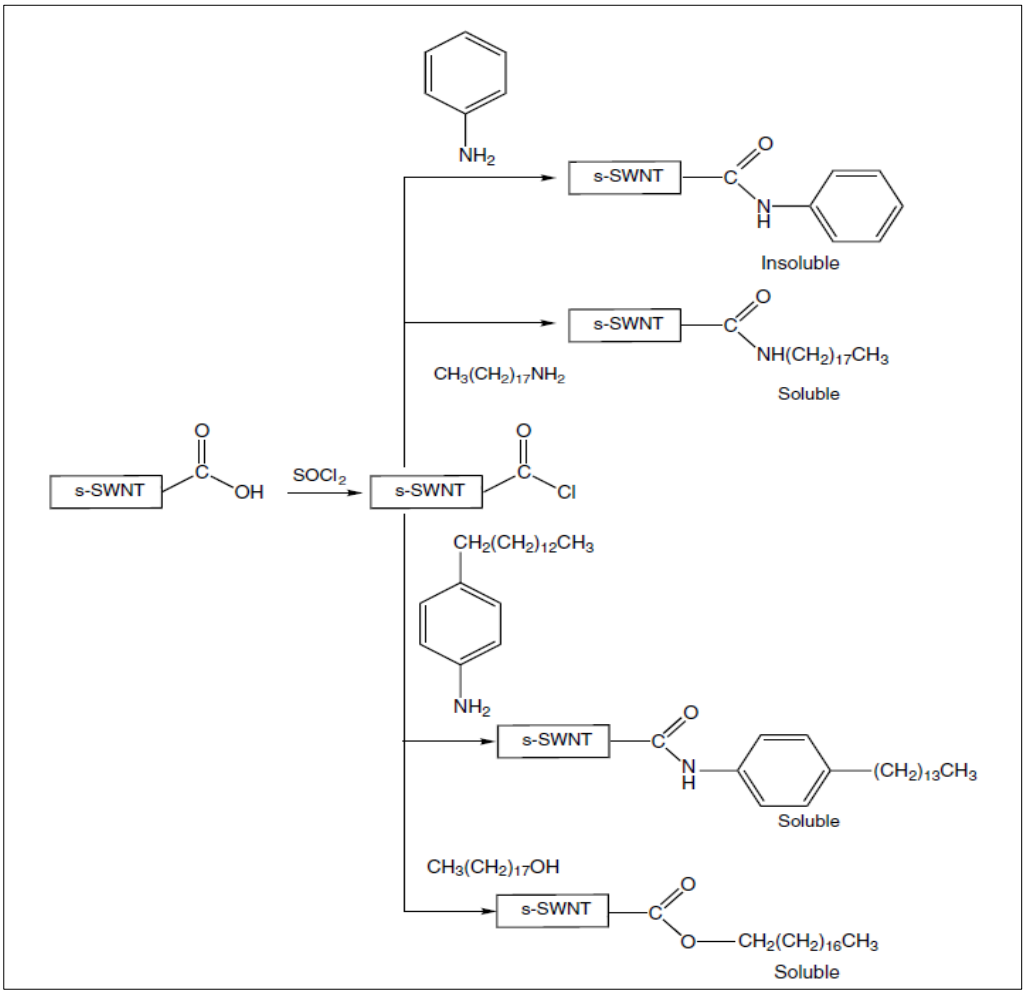
Kimyasal oksidasyon CNT' lerin saflaştırılması ve fonksiyonelleştirilmesi için sıklıkla kullanılan etkili bir metottur. Bu amaçla CNT' ler genellikle, HNO_3, H_2SO_4, HCl, H_2O_2 ve bu asitlerin karışımı ile etkileştirilirler [9, 41–43]. Fonksiyonelleştirilmiş nanotüpler çeşitli oksijenli gruplar içerir ve fonksiyonelleşmemiş nanotüplere oranla çok daha reaktiftirler. Bu gruplar Şekil 2.12' de gösterildiği gibi karbon nanotüp yüzeyindeki hatalı kısımlara ve CNT' lerin uç kısımlarına bağlanırlar [42,43]. Bu gruplar çoğunlukla –COOH (karboksilik asit) grupları olmak üzere –C=O (keton), -C-O (ester) ve –OH (hidroksil) gruplarıdır [9]. Oksidasyonun derecesi oksidantın doğası ve reaksiyon koşullarına bağlıdır.



Şekil 2.12: SWCNT için tipik hatalı kısımlar ve fonksiyonelleştirme (a) beş ya da yedi halkalı karbon yapısından dolayı kıvrılma, (b) sp^3 hataları (R= H, OH), (c) oksidasyon sırasında yüzeydeki hatalı kısımlarda oluşan karboksilik asit grupları, (d) oksidasyon sırasında uç kısım açılması ve karboksilik asit gruplarının oluşturulması [43].

2.6.2. Oksitlenen karbon nanotüpler ile kovalent bağlanma

Oksitlenen CNT' lerin içerdiği karboksilik asit grupları sayesinde karbon nanotüpler diğer küçük ve büyük moleküller ile bağlanabilir. Amitleştirme ve esterleştirme ile kısa ve uzun zincirli moleküller CNT' lere bağlanabilmektedir. Bu yöntem ile suda ve birçok organik çözücüde çözünebilen CNT' ler elde edilebilmektedir [9,43]. Şekil 2.13' de amitleştirme ve esterleştirme reaksiyonları şematik olarak gösterilmiştir.

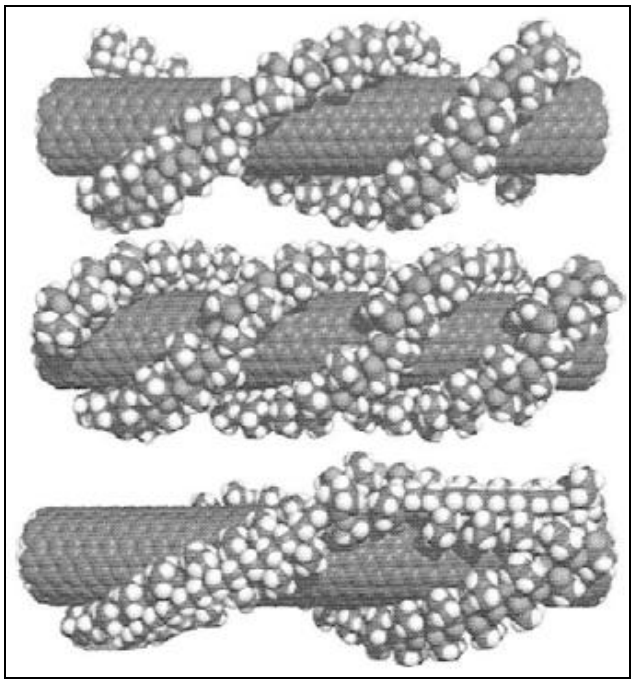


Şekil 2.13: Karboksilik asit fonksiyonel grupları içeren karbon nanotüplerin amitleştirme ve esterleşme reaksiyonları [9].

2.6.3. Karbon nanotüplerin non-kovalent fonksiyonelleştirilmesi

Kovalent fonksiyonelleştirme kadar non-kovalent fonksiyonelleştirme de CNT fonksiyonelleştirilmesinde çokça çalışılan etkili bir yoldur. Özellikle yüksek molekül ağırlıklı konjuge polimerler, CNT yüzeyine van der Walls etkileşimleri ile sarılırlar. Bu sarılma sonucunda çoğu zaman CNT' ler çözünür hale getirilebilir. Şekil 2.14' de bu sarılmalar gösterilmektedir.

Son zamanlarda düzlemsel π gurupları içeren küçük ve büyük moleküller π-π etkileşimi ile CNT yüzeyine tutturulmaktadır [43].



Şekil 2.14: Karbon nanotüp yüzeyine polimerlerin sarılması [43].

2.7. Karbon nanotüplerin karakterizasyonları

Karbon nanotüplerin karakterizasyonlarında kullanılan başlıca teknikler geçirimli elektron mikroskobu (TEM, Transmission electron microscope), yüksek ayırma güçlü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM, High resolution transmission microscope), taramalı elektron mikroskobu (SEM, Scanning electron microscope), FT-IR (Fourier transform infrared), raman spektroskopisidir.

TEM cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Düşük büyütmelerde CNT uzunluğunun ve dağılımının görüntülenmesi için kullanılır [44]. HRTEM özellikle MWCNT' lerin duvarlarının görüntülenmesinde kullanılır. HRTEM ile duvar sayısı ve çap hesaplanabilir, ayrıca nanotüp yüzeyindeki bozunmalar belirlenebilir.

SEM çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibi ile çalışır. CNT' lerin çap dağılımının ve saflığının belirlenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir.

Raman spektroskopisi kuvvetli lazer ışığına maruz kalan örnekten saçılan fotonların enerjilerinin ölçülmesi prensibine dayanarak yapının belirlenmesi olarak tanımlanabilir. Raman spektrumunda 1350cm^{-1}' de gelen pik D bandı olarak

tanımlanır. Bu pik karbon nanotüplerin çoklu tabakalarından ileri gelmektedir ve aynı zamanda defo pikidir. Nanotüpün kristal düzeydeki bozulma veya düzensizliğinin göstergesidir. 1580cm^{-1}' de gelen pik grafitin aktif E_{2g} titreşiminden ileri gelen G bandını temsil eder. Bu pik SWCNT' lerde keskin ve büyük iken MWCNT' lerde genişlemiş ve küçüktür. Ayrıca yine CNT' lere ait olan raman spektrometresinde RBM (Radial Breathing Mode) modu olarak tanımlanan ve 210cm^{-1} ve 240cm^{-1}'de gelen piklere rastlanmaktadır. Bu pikler karbon nanotüp yapısına ait olup, tüp yapısını işaret etmektedir ve grafen tabakasında bu piklere rastlanmamaktadır [44,45].

FTIR ile karakteristik titreşim enerjilerinden yararlanılarak CNT yüzeyinde oluşturulan fonksiyonel gruplar belirlenebilir. FTIR bu fonksiyonel gruplar için kantitatif sonuçlar vermez, sadece bu grupların varlığını belirmede kullanılabilir. Yapılan çalışmalara göre FTIR bazı fonksiyonel grupların belirlemede yetersizdir ve diğer analitik teknikler ile desteklenmelidir [44].

2.8. Karbon nanotüplerin uygulama alanları

Karbon nanotüpler; polimerlerin mekaniksel, elektriksel ve termal özelliklerinin arttırılması amacı ile polimer/CNT kompozitlerinin hazırlanmasında, elektriksel iletkenlikleri ile elektronik araçlarda, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olmaları nedeniyle iç ya da dış cidarlarına gaz moleküllerini adsorplayarak gaz sensörü olarak, biyouyumluluğu ile biyolojik uygulamalarda biyoprob ve biyosensör olarak, özellikle su içerisinde çözünmemesinden dolayı vücut içerisinde aşı, ilaç taşınmasında ve biyosensör uygulamalarında kullanılmaktadır [9].

Bu uygulamaların yanında özellikle hidrojen enerji teknolojilerinde CNT' lerin yeri oldukça önemlidir. Yüksek yüzey alanı, gözenekliliği ve kimyasal olarak inert olması, kolayca yenilenebilmesi gibi özellikleri ile heterojen katalizde destek maddesi olarak, yakıt pillerinde polimer kompozitleri ile bipolar tabakalarda ve hidrojen depolamada kullanılabilinir.

2.8.1. Hidrojen üretimi

Hidrojenin üretim kaynakları bol ve çeşitlidir. Fosil yakıtlardan elde edilebildiği gibi güneş, rüzgâr, hidrolik enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile suyun elektrolizi yolu ile üretimi, biyokütleden üretimi ve biyolojik prosesler ile üretimi mümkündür. Temelde hidrojen üretimi için suyun elektrolizi ön görülmekle birlikte ticari amaçlı üretim için enerji maliyeti nedeni ile bu yöntemin kullanılması elverişli değildir [46]. Günümüzde hidrojen genellikle hidrokarbon ve alkollerin buhar reformasyonu ve kısmi oksidasyonu ile ticari olarak üretilebilmektedir [47]. Ancak bu reaksiyonların dezavantajı, reaksiyonların sonucunda karbon monoksit (CO) ve karbon dioksit (CO_2) gazları oluşmasıdır. CO_2, sera gazı olması nedeniyle ve CO ise, enerji üretmek amacıyla yakıt pillerinde hidrojen kullanımı sırasında elektro katalizörü zehirlediğinden dolayı zararlıdır [48]. Son yıllarda metanın katalitik krakingi ile hidrojen üretimi alternatif oluşturmaktadır.

2.8.2. Metan kraking yöntemi

Metanın termal bozunması onlarca yıldır yakıt pillerinde kullanılmak üzere hidrojen üretmek ve karbon siyahı üretmek için kullanılmaktadır. Bu prosesin en önemli avantajlarından biri hidrojen üretimi sırasında yan ürün olarak CO_2 ve CO oluşturmak yerine katı karbon yapılar oluşturmasıdır. Bu nedenle, metan kraking yöntemi ile elde edilen bu hidrojen proton değişmeli yakıt pilinde (PEM) etkin biçimde enerji üretmek amacı ile kullanılabilir [49–54]. Metanın katalizör olmadan termal bozunması oldukça yüksek sıcaklıklar (1500-2000K) gerektirmektedir. Çeşitli katalizörler kullanılarak metanın bozunma sıcaklığı düşürülür. Örneğin; Ni, Fe, Co, Pd gibi geçiş metalleri ve soy metaller metanın bozunmasında oldukça yüksek aktiflik göstermektedir [54–56]. Bu metaller Al_2O_3 ve SiO_2 gibi yüksek poroziteye sahip seramik altlıklarla kullanılır. Bu katalizörler arasında en yüksek aktiflik gösteren Ni' dir [54]. Katalitik aktifliğin yüksek olabilmesi için katalizörün destek üzerine dağılımının yüksek ve homojen olması gerekmektedir. Dağılımın yüksek olabilmesi için, yüzey alanının ve porozitenin yüksek olması gerekmektedir. Ayrıca altlık olarak kullanılan malzemenin termal kararlığı da büyük rol oynamaktadır. Son yıllarda karbon materyaller destek maddesi olarak oldukça büyük ilgi çekmektedirler. Farklı desteklere göre karbon malzemeler; asidik/bazik ortamlara dayanabilme, porozitesi ve yüzey kimyası, kolayca yenilenebilmesi ve çevreye zarar vermemesi gibi özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çekmektedir. Özellikle CNT' ler eşsiz

özelliklerinden dolayı kataliz alanında kullanılmaları ile ilgi çekmektedir [57]. CNT' lerin en önemli özelliklerinden biri reaksiyon koşullarındaki termal kararlılığıdır. SWCNT ve MWCNT' ler üzerinde yapılan termal çalışmalarda yüksek saflıktaki SWCNT' lerin yaklaşık 800^0C' de ve MWCNT' lerin yaklaşık 650^0C' de bozunduğu gözlenmiştir [57]. Ayrıca CNT' lerin yüzey alanları da oldukça geniştir. SWCNT ve MWCNT' lerin spesifik yüzey alanları 50–1315 m^2/g değerleri arasında değişmektedir [22]. Katalizör desteği olarak CNT' leri kullanarak birçok metotla katalizör hazırlanabilir. Bunlar; emdirme, iyon-değiştirme, organometalik grafting, çöktürme gibi yöntemlerdir [57]. Bu yöntemler arasında en kullanışlı ve basit yöntemlerden biri emdirme yöntemidir. Bu metotta suda veya alkolde çözülebilen metal tuzları katalizör kaynağı olarak kullanılır. Çözücü içerisinde metal tuzları çözülür daha sonra destek maddesi çözeltiye eklenir ve homojen bir karışım oluncaya kadar karıştırılır, çözücü uzaklaştırıldıktan sonra hazırlanan katalizörler kalsine edilir. Kalsinasyon işleminden sonra yüksek saflıktaki hidrojen ile birlikte katalizörler indirgenerek aktifleştirilir. Daha sonra katalizörler reaktör içerisine yerleştirilir ve metan gazı reaktöre belirli sıcaklıklarda enjekte edilir. Metan kraking işlemi gerçekleştikten sonra elde edilen hidrojen gazı, gaz kromotografisi veya kütle spektrofotometresi ile analiz edilir. Bu işlemler esnasında taşıyıcı gaz olarak, genellikle azot ve argon kullanılır [55,56].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Gazlar

Deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, formülü, temin edilen yer ve kullanım amacı Tablo 3.1' de, kullanılan gazlar, formülü, temin edilen yer ve kullanım amacı Tablo 3.2' de verilmiştir.

Tablo 3.1: Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar

Adı	**Formülü**	**Kaynak**	**Kullanım Amacı**
Sülfürik Asit	H_2SO_4	Merck	CNT Fonksiyonelleştirilmesi
Nitrik Asit	HNO_3	Merck	CNT Fonksiyonelleştirilmesi
Hidroklorik Asit	HCl	Merck	CNT Saflaştırılması
Etanol	C_2H_5OH	Merck	CNT Fonksiyonelleştirilmesi
Nikel(II)nitrathekzahidrat	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	Merck	Katalizör Hazırlama
Demir(III)nitrat	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	Merck	Katalizör Hazırlama
Alüminyum oksit pudra	Al_2O_3	Merck	Katalizör Destek Maddesi
Magnezyum oksit	MgO	Merck	Katalizör Destek Maddesi
Aktif Karbon	A.C.	CECA	Katalizör Destek Maddesi
Gama Alümina	γ-Al_2O_3	Merck	Katalizör Destek Maddesi
Sepiyolit	-	Aktaş Lületaşı Co.	Katalizör Destek Maddesi
Kaolen	-	Güzelyurt Aksaray	Katalizör Destek Maddesi
Genleşmiş Perlit	-	Etibank Menderes Perlit İşletmesi	Katalizör Destek Maddesi

Tablo 3.2: Deneyler sırasında kullanılan gazlar

Adı	Formülü	Saflık	Kaynak	Kullanım Amacı
Asetilen	C_2H_2	%99,8	Yalız Gaz	CNT Sentezi
Hidrojen	H_2	%99,998	Yalız Gaz	CNT Sentezi
Helyum	He	%99,98	Yalız Gaz	CNT Sentezi
Metan	CH_4	%99,5	GERLİNG HOLZ+JO	Metan Kraking
Argon	Ar	Yüksek saflıkta	Yalız Gaz	Metan Kraking
Hidrojen	H_2	Yüksek saflıkta	LİNDE	Metan Kraking

3.2. Kullanılan cihazlar

CVD reaktörü (Protherm tüp fırın ve Brooks Smart 5850S/BC marka gaz akış ölçerleri ve kontrol üniteleri ile birlikte): MWCNT sentezlenmesi amacı ile kullanılmıştır.

FT-IR (Tensor 27, Bruker): CNT' lerin fonksiyonelleştirilmesinden sonra oluşan fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılmıştır.

Ultrasonik banyo (BANDELİN Sonorex): Katalizör hazırlamalarda homojen dağılımın sağlanabilmesi için kullanılmıştır.

Kül fırını (Protherm PLF UDC2500): CNT' lerin termal olarak saflaştırılması ve elde edilen katalizörlerin kalsinasyonu sırasında kullanılmıştır.

Vakum etüvü (Heraeus D-63V50 Hanau): Reaksiyonlardan sonra elde edilen örneklerin kurutulması sırasında kullanılmıştır.

TGA (Mettler Toledo TGA/SDTA 851): Sentezlenen ve fonksiyonelleştirilen CNT' lerin termal karakterizasyonunda kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (Heidolph): Isı ve karıştırma gereken bütün reaksiyonların kurulmasında kullanılmıştır.

BET (Micromeritics ASAP 2020): Sentezlenen, saflaştırılan ve fonksiyonelleştirilen MWCNT' lerin ve MWCNT' ler ile hazırlanan nikel katalizörlerin spesifik yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Evaporatör (Heidolph Laborata 4000): Katalizör hazırlama işlemleri sırasında çözücü yoğunlaştırmada ve uzaklaştırmada kullanılmıştır.

Vakum pompası (KNF M 022 AM): Düşük basınçta uçurulması gereken çözücülerin uzaklaştırılmasında ve MWCNT sentezi sırasında reaktördeki su buharının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

GC (Agilent 7890 A Modeli): 2 adet TCD dedektör ve 1 adet FID dedektör ile metan kraking yöntemi ile hidrojen üretimi sırasında çıkan gazların analizi için kullanılmıştır.

3.3. Yöntem

MWCNT' lerin sentezi Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuarında bulunan, sabit yataklı yatay CVD reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Reaktör 1 adet yatay tüp fırın (1200°C kapasiteli), ısı kontrol ünitesi, gaz girişi için bir adet 3 memeli başlık, atık gaz ve vakum için bir adet 1 memeli başlık, kuvartz reaktör, gaz girişini sağlayan paslanmaz çelikten hassas vana ve teflon boru sistemi, bunlara bağlı ve gaz giriş hızını kontrol eden 3 adet Brooks SMART marka gaz akış ölçerleri (kontrol panosu ile birlikte), 3 adet gaz regülatörü ve gaz tüplerinden oluşmaktadır. Ayrıca istenilen oranlarda gazların birbirine karıştırılması için, gaz karıştırma tankı içermektedir.

MWCNT' lerin saflaştırılması Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuarı ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen-Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik ve Organik Araştırma Laboratuarlarında termal oksidasyon ve asit etkileşimi ile gerçekleştirildi.

MWCNT' lerin fonksiyonelleştirilmesi Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuarı ve Gebze Yüksek Teknoloji

Enstitüsü Fen-Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik ve Organik Araştırma Laboratuarlarında asit etkileşimi ile gerçekleştirildi.

Metan kraking için kullanılacak olan MWCNT destekli katalizörler emdirme yöntemi ile Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuarı ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen-Fakültesi Kimya Bölümü Organik Araştırma Laboratuarlarında hazırlandı.

MWCNT destekli katalizörlerin metan kraking denemeleri ve reaksiyon sonrası çıkan gazların karakterizasyonları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirildi. Bu çalışmalarda Agilent 7890 A Modeli GC, 2 adet TCD dedektör ve 1 adet FID dedektör kullanıldı.

Fonksiyonelleştirilen MWCNT' lerin, fonksiyonel grupları Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Laboratuarında bulunan Bruker (Tensor 27) FT-IR ile Ge ATR kullanılarak belirlendi.

Sentezlenen MWCNT' lerin ve MWCNT' ler ile hazırlanan nikel katalizörlerin morfolojik yapısı, TÜBİTAK MAM da bulunan JEOL 2100 Marka HRTEM ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan Philips XL 30 SFEG marka SEM ile aydınlatıldı.

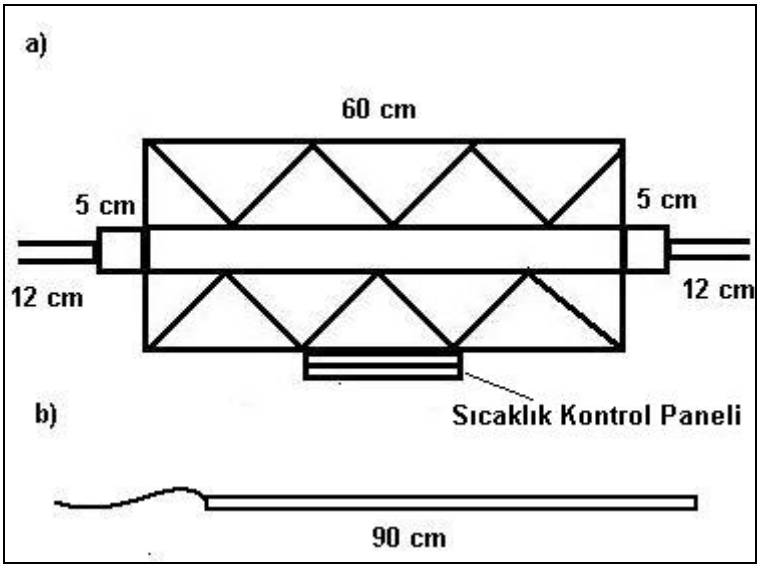
Sentezlenen ve fonksiyonelleştirilen MWCNT' lerin termal analizleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen-Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Mettler Toledo TGA/SDTA 851 marka TGA ile yapıldı.

Sentezlenen ve fonksiyonelleştirilen MWCNT' lerin yapısal karakterizasyonlarında İTÜ Enerji Enstitüsünde bulunan HORIBA Jobin-Yvon HR 800 UV Raman Spektrometre kullanıldı.

Sentezlenen ve fonksiyonelleştirilen MWCNT' lerin ve MWCNT' ler ile hazırlanan nikel katalizörlerin spesifik yüzey alanları, Kocaeli Üniversitesi, Teknopark Alternatif yakıtlar Ar-Ge laboratuarında bulunan Micromeritics ASAP 2020 cihazı ile belirlendi.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. CVD Reaktörünün Sıcaklık Kalibrasyonları



Şekil 4.1: (a) CVD reaktörünün boyutları, (b) kalibrasyon için kullanılan termokupl uzunluğu

Karbon nanotüp sentezinde sıcaklık önemli bir parametre olduğundan, öncelikle kullanılan CVD reaktörünün sıcaklık kalibrasyonları yapıldı. CVD reaktörünün sıcaklık profili çıkartıldı ve fırın içerisinde katalizörün yerleştirilmesi için en uygun nokta tespit edildi. Yapılan bu sıcaklık kalibrasyonlarında Şekil 4.1' de gösterilen, uç kısımlar dahil 100 cm olan fırının tam orta noktasına gelecek şekilde, uzunluğu 90 cm olan termokupl 50 cm içeride olarak fırının içine yerleştirildi, 50ºC aralıklarla CVD reaktörünün termometresinin ve kalibrasyonu için kullanılan termokuplun sıcaklık değerleri okundu. Sonuçlar Tablo 4.1' de verilmiştir. Bu kalibrasyonlara göre istenilen fırın sıcaklığı ayarlandı.

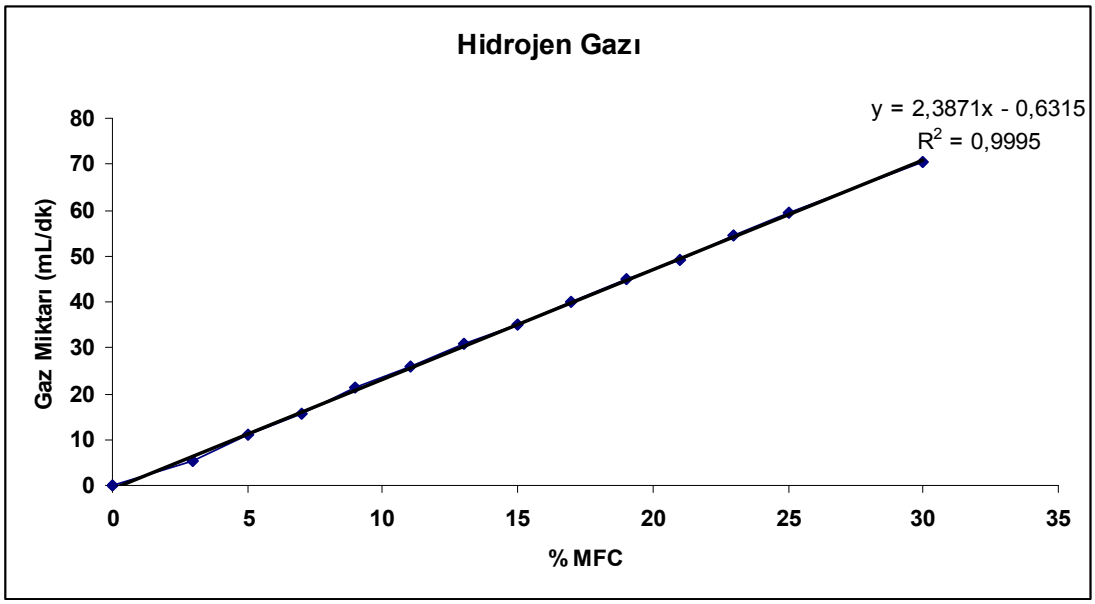
Tablo 4.1: CVD reaktörünün sıcaklık kalibrasyonu değerleri

Ayarlanan Fırın Sıcaklığı	Fırının Okunan Sıcaklığı	Termokupl Sıcaklığı
50 ºC	50 ºC	51 ºC
100 ºC	100 ºC	100 ºC
150 ºC	150 ºC	150 ºC
200 ºC	200 ºC	199 ºC
250 ºC	250 ºC	251 ºC
300 ºC	300 ºC	301 ºC
350 ºC	350 ºC	350 ºC
400 ºC	400 ºC	400 ºC
450 ºC	450 ºC	449 ºC
500 ºC	500 ºC	497 ºC
550 ºC	550 ºC	548 ºC
600 ºC	600 ºC	597 ºC
650 ºC	650 ºC	644 ºC
700 ºC	700 ºC	697 ºC
750 ºC	750 ºC	744 ºC
800 ºC	800 ºC	790 ºC

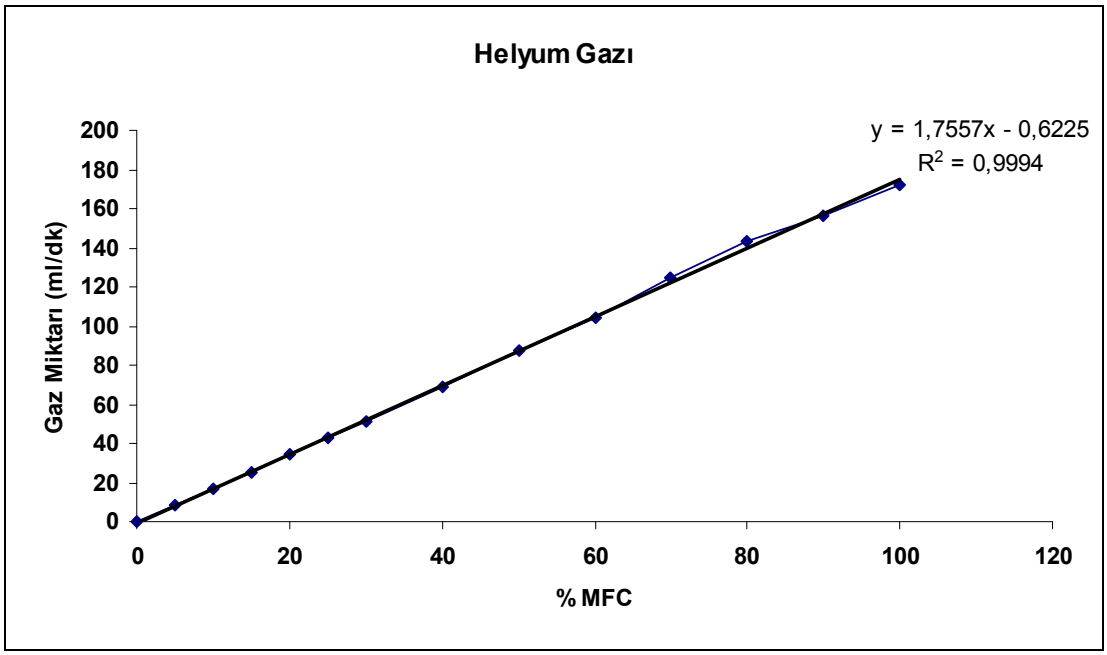
4.2. CVD Reaktörünün Gaz Akış Hızı Kalibrasyonları ve Düzeltmeleri

CNT sentezinde gaz akış hızı önemli parametrelerden biri olup, dakikada geçen gaz miktarı (mL) olarak hesaplanmaktadır. CVD reaktöründe kullanılan gaz akış hızı ölçerleri geçen gaz miktarını vanaların % açıklığı (%MFC) cinsinden verdiğinden dolayı öncelikle balon metre denilen düzenek kullanılarak ve gerekli hesaplamalar yapılarak bu değer mL/dk değerine çevrildi.

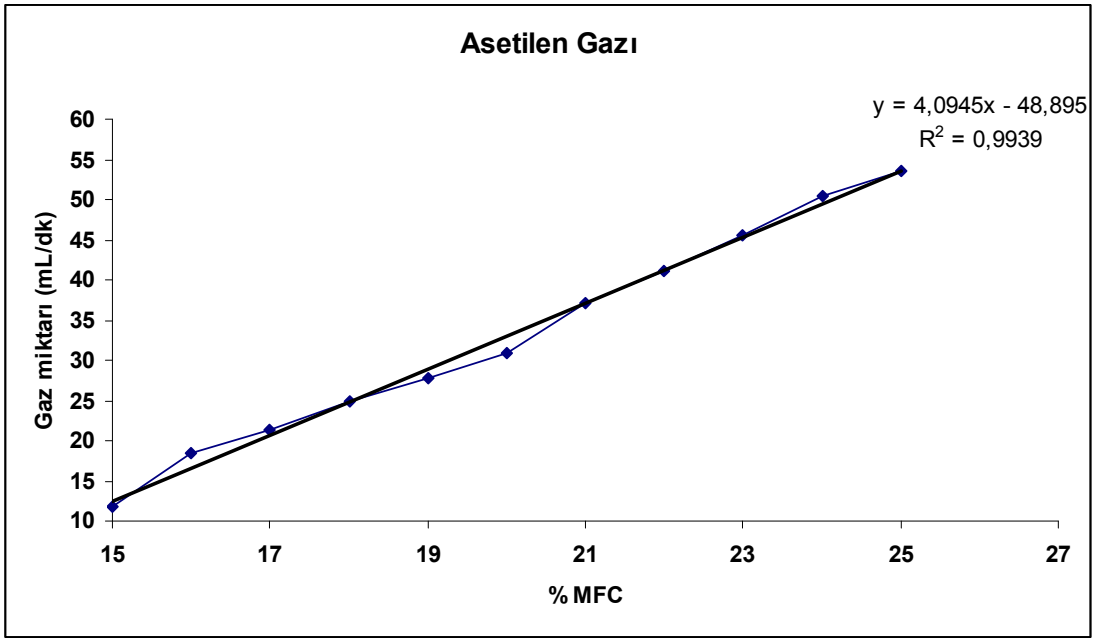
Balon metrenin iç kısmına bir miktar köpük yapıcı madde koyularak, köpürtüldü ve köpüğün 10 mL yükselmesi izlenilerek gazın geçtiği süre kronometre yardımı ile hesaplandı. Yapılan tüm ölçümler 4’ er kez tekrarlandı ve ortalaması alındı. Böylece istenilen miktarda gaz geçişi için %MFC belirlendi. Ayrıca elde edilen gaz kalibrasyon değerlerinden faydalanılarak oluşturulan, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’ de gösterilen grafiklerden yaralanılarak, istenilen gaz akış miktarına geçiş sağlandı.



Şekil 4.2: Hidrojen gazı kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.3: Helyum gazı kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.4: Asetilen gazı kalibrasyon eğrisi

4.3. CVD Yöntemi ile MWCNT Sentezinde Kullanılacak Katalizörlerin Hazırlanması

MWCNT üretiminde kullanılacak olan tüm katalizörlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı olan emdirme yöntemi kullanıldı. Kullanılan destek maddelerinden sepiyolit, kaolen ve genleşmiş perlit için öncelikle saflaştırma işlemleri gerçekleştirildi.

4.3.1. Kütlece %5 oranında Ni içeren Al_2O_3 destekli katalizörünün hazırlanması

0,743g nikel nitrat [$Ni(NO_3)_2.6H_2O$] 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Aynı şekilde 2,85g Al_2O_3 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında utrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Bu süre sonunda iki karışım birleştirildi ve 24 saat süresince oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında ortamda bulunan etanol evaporatörde vakum altında 70ºC' de uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizör 48 saat süresince 60ºC' de vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. CVD yöntemi ile MWCNT üretimi için kullanılacak bu katalizör 650ºC' de hava ortamında 6 saat süresince kalsine edildi.

4.3.2. Kütlece %1 oranında Fe içeren γ-Al_2O_3 destekli katalizörünün hazırlanması

0,036g demir nitrat $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Aynı şekilde 0,44g γ-Al_2O_3 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Bu süre sonunda iki karışım birleştirildi ve 24 saat süresince oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında ortamda bulunan etanol evaporatörde vakum altında 70ºC' de uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizör 48 saat süresince 60ºC' de vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. CVD yöntemi ile MWCNT üretimi için kullanılacak bu katalizör 650ºC' de hava ortamında 6 saat süresince kalsine edildi.

4.3.3. Kütlece %5 oranında Ni içeren MgO destekli katalizörünün hazırlanması

0,743g nikel nitrat [$Ni(NO_3)_2.6H_2O$] 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Aynı şekilde 2,85g MgO 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Bu süre sonunda iki karışım birleştirildi ve 24 saat süresince oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında ortamda bulunan etanol evaporatörde vakum altında 70ºC' de uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizör 48 saat süresince 60ºC' de vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. CVD yöntemi ile MWCNT üretimi için kullanılacak bu katalizör 650ºC' de hava ortamında 6 saat süresince kalsine edildi.

4.3.4. Kütlece %10 oranında Ni içeren MgO destekli katalizörünün hazırlanması

1,486g nikel nitrat [$Ni(NO_3)_2.6H_2O$] 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Aynı şekilde 2,70g MgO 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ulrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Bu süre sonunda iki karışım birleştirildi ve 24 saat süresince oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında ortamda bulunan etanol evaporatörde vakum altında 70ºC' de uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizör 48 saat süresince 60ºC' de vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. CVD yöntemi ile MWCNT üretimi için kullanılacak bu katalizör 650ºC' de hava ortamında 6 saat süresince kalsine edildi.

4.3.5. Kütlece %5 oranında Fe içeren MgO destekli katalizörünün hazırlanması

1,082g demir nitrat $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Aynı şekilde 2,85g MgO 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Bu süre sonunda iki karışım birleştirildi ve 24 saat süresince oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında ortamda bulunan etanol evaporatörde vakum altında 70ºC' de uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizör 48 saat süresince 60ºC' de vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. CVD yöntemi ile MWCNT üretimi için kullanılacak bu katalizör 650ºC' de hava ortamında 6 saat süresince kalsine edildi.

4.3.6. Kütlece %10 oranında Fe içeren MgO destekli katalizörünün hazırlanması

2,164g demir nitrat $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Aynı şekilde 2,70g MgO 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Bu süre sonunda iki karışım birleştirildi ve 24 saat süresince oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında ortamda bulunan etanol evaporatörde vakum altında 70ºC' de uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizör 48 saat süresince 60ºC' de vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. CVD yöntemi ile MWCNT üretimi için kullanılacak bu katalizör 650ºC' de hava ortamında 6 saat süresince kalsine edildi.

4.3.7. Kütlece %15 oranında Ni içeren sepiyolit destekli katalizörünün hazırlanması

MWCNT sentezi için destek maddesi olarak kullanılacak olan sepiyolit, Aktaş Lületaşı Co. (Eskişehir, Türkiye) şirketinden temin edildi. Temin edilen bu sepiyolit örneğinin safsızlıklardan arındırılması için öncelikle %10'luk süspansiyonları hazırlandı. Hazırlanan bu süspansiyonlar 24 saat süresince oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu süre sonunda 1–2 dk beklenildi ve süzgeç kâğıdı ile süzülerek 105ºC' de etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan sepiyolit örnekleri 75 μm' lik elek yardımıyla elendi [58]. Tablo 4.2' de sepiyolitin kimyasal bileşimi verilmiştir. Sepiyolitin spesifik yüzey alanı 342 m^2/g' dır.

Sepiyolit örneği katalizör hazırlamadan önce 2 saat süresince 200ºC' de kalsine edildi. 1,486g nikel nitrat [$Ni(NO_3)_2.6H_2O$] 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Aynı şekilde 1,70g sepiyolit örneği 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Bu süre sonunda iki karışım birleştirildi ve 24 saat süresince oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında ortamda bulunan etanol evaporatörde vakum altında 70ºC' de uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizör 48 saat süresince 60ºC' de vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. CVD yöntemi ile MWCNT üretimi için kullanılacak bu katalizör 650ºC' de hava ortamında 6 saat süresince kalsine edildi.

Tablo 4.2: Sepiyolitin kimyasal bileşimi [58].

Bileşen	Bulunan yüzde (%)
SiO_2	53,47
MgO	23,55
CaO	0,71
Al_2O_3	0.19
Fe_2O_3	0,16
NiO	0,43
Yanma kaybı	21,49

4.3.8. Kütlece %15 oranında Ni içeren kaolen destekli katalizörünün hazırlanması

MWCNT sentezi için destek maddesi olarak kullanılacak olan kaolen örnekleri Güzelyurt (Aksaray, Türkiye) bölgesinden temin edildi. Temin edilen bu kaolen örneğinin safsızlıklardan arındırılması için öncelikle %10' luk süspansiyonları hazırlandı. Hazırlanan bu süspansiyonlar 24 saat süresince oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu süre sonunda 1–2 dk beklenildi ve süzgeç kağıdı ile süzülerek 105ºC' de etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan kaolen örnekleri 75 μm' lik elek yardımıyla elendi [59]. Tablo 4.3' de kaolenin kimyasal bileşimi verilmiştir. Kaolenin spesifik yüzey alanı 20,3 m^2/g' dır.

Kaolen örneği katalizör hazırlanmadan önce 3 saat süresince 600ºC' de kalsine edildi. 1,486g nikel nitrat [$Ni(NO_3)_2.6H_2O$] 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Aynı şekilde 1,70g kaolen örneği 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı.

Bu süre sonunda iki karışım birleştirildi ve 24 saat süresince oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında ortamda bulunan etanol evaporatörde vakum altında 70ºC' de uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizör 48 saat süresince 60ºC' de vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. CVD yöntemi ile MWCNT üretimi için kullanılacak bu katalizör 650ºC' de hava ortamında 6 saat süresince kalsine edildi.

Tablo 4.3: Kaolenin kimyasal bileşimi [59].

Bileşen	**Bulunan yüzde (%)**
SiO_2	53,00
Al_2O_3	26,71
Na_2O	0,62
K_2O	1,39
CaO	0,57
Fe_2O_3	0,37
MgO	0,28
Yanma kaybı	17,20

4.3.9. Kütlece %15 oranında Ni içeren genleşmiş perlit destekli katalizörünün hazırlanması

MWCNT sentezi için destek maddesi olarak kullanılacak olan genleşmiş perlit örnekleri Etibank Menderes Perlit İşletmesi' nden temin edildi. Temin edilen bu genleşmiş perlit örneğinin safsızlıklardan arındırılması için öncelikle %10' luk süspansiyonları hazırlandı. Hazırlanan bu süspansiyonlar 24 saat süresince oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu süre sonunda 1–2 dk beklenildi ve süzgeç kâğıdı ile süzülerek 105ºC' de etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan genleşmiş perlit örnekleri 150 μm' lik elek yardımıyla elendi [60]. Tablo 4.4' de genleşmiş perlitin kimyasal bileşimi verilmiştir. Genleşmiş perlitin spesifik yüzey alanı 2,3 m^2/g' dır.

1,486g nikel nitrat [$Ni(NO_3)_2.6H_2O$] 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Aynı şekilde 1,70g genleşmiş perlit örneği 50 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Bu süre sonunda iki karışım birleştirildi ve 24 saat süresince oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında ortamda bulunan etanol evaporatörde vakum altında 70ºC' de uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizör

48 saat süresince 60 ºC' de vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. CVD yöntemi ile MWCNT üretimi için kullanılacak bu katalizör 650ºC' de hava ortamında 6 saat süresince kalsine edildi.

Tablo 4.4: Genleşmiş perlitin kimyasal bileşimi [59].

Bileşen	Bulunan yüzde (%)
SiO_2	72,75
Al_2O_3	13,56
Na_2O	2,92
K_2O	4,93
CaO	1,10
Fe_2O_3	0,83
MgO	0,29
Yanma kaybı	3,63

4.3.10. Kütlece %15 oranında Ni içeren MgO destekli katalizörünün hazırlanması

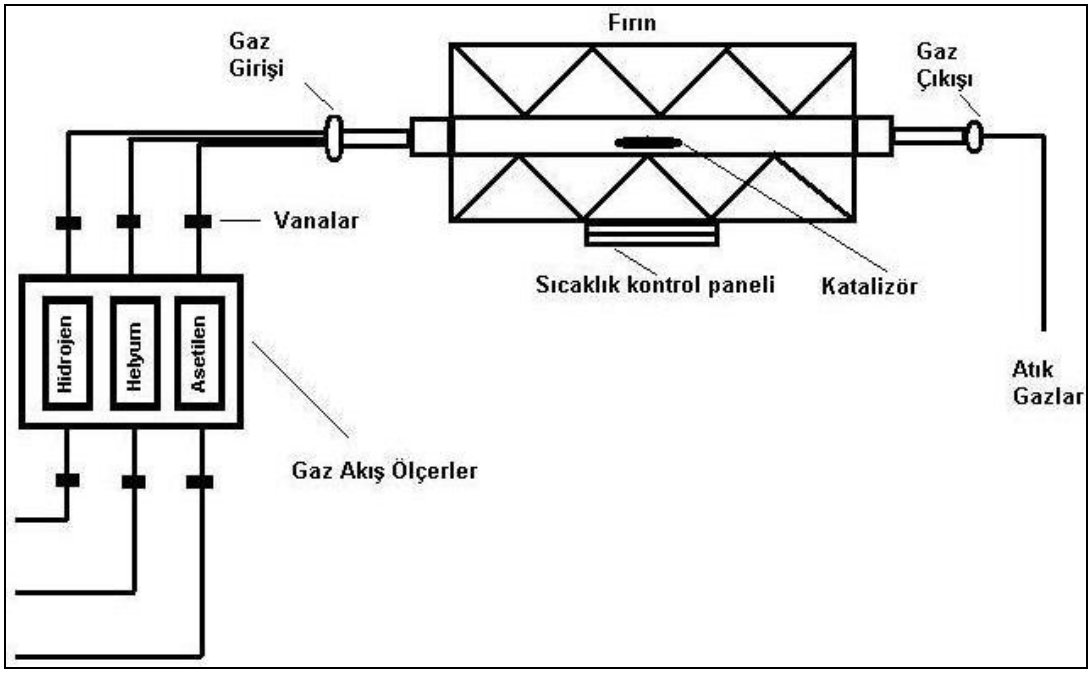
7,44g nikel nitrat $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ 100 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Aynı şekilde 8.5g MgO 100 mL etanol içerisinde oda koşullarında ultrasonik banyoda 2 saat süresince dağıtıldı. Bu süre sonunda iki karışım birleştirildi ve 24 saat süresince oda koşullarında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonrasında ortamda bulunan etanol evaporatörde vakum altında 70ºC' de uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizör 48 saat süresince 60ºC' de vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. CVD yöntemi ile MWCNT üretimi için kullanılacak bu katalizör 650ºC' de hava ortamında 6 saat süresince kalsine edildi.

4.4. MWCNT' lerin Sentezi

Hazırlanan tüm katalizörler kuvartz kroze içerisine dağıtılarak, Şekil 4.5' de gösterilen CVD rektörünün sıcaklık değişiminin en az ve sıcaklığın en fazla olduğu reaktörün başlangıç noktasından 50cm uzaklıkta bulunan orta noktasına tel yardımı ile yerleştirildi. Ortamda var olan su buharını uzaklaştırmak amacı ile reaktör vakum altında 3 saat 120°C' de ısıtıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon ortamını inert hale getirmek için 20 mL/dk gaz akış hızı ile sisteme He verildi ve reaktörün sıcaklığı kademeli olarak 600°C' ye çıkarıldı ve sıcaklığın sabitlenmesi beklendi. Daha sonra

katalizörün indirgenmesi amacı ile 600°C' deki reaktör içerisine 2 saat süresince 20 mL/dk gaz akış hızı ile saf H_2 gönderildi. Bu sürenin sonunda H_2 gazı kesilip, 20 mL/dk gaz akış hızı ile He gazı 30 dk reaktöre verildikten sonra sıcaklık 700°C' ye yükseltildi ve sıcaklığın sabitlenmesi beklendi. %99,8 saflıkta asetilen 20 ml/dk hızla 30 dk süresince reaktöre gönderildi. Daha sonra He gazı ortamında reaktörün sıcaklığı oda sıcaklığına kadar indirildi ve sentezlenen MWCNT' ler kuvartz krozeden alındı. Reaktördeki gazlar, sentez süresinde ve sonunda teflon boru sistemi yardımıyla çeker ocaktan dışarıya atıldı.

Bu işlemler sonucunda elde edilen MWCNT' lerin morfolojik yapısı SEM ile karakterize edildi.



Şekil 4.5: CVD reaktörünün şematik gösterimi

4.5. Kütlece %15 Ni İçeren Ni/MgO Katalizörü ile Sentezlenen MWCNT' lerin Saflaştırılması

CVD metodu ile sentezlenmiş olan MWCNT' ler az miktarda da olsa bir takım safsızlıklar içerebilir. Bu safsızlıklar amorf karbon yapıları, reaksiyona girmemiş katalizörler ve yüzeyi grafitle kaplanmış katalizörler olabilir.

MWCNT yapısının yanında oluşmuş olabilecek amorf karbon yapıların uzaklaştırılması için MWCNT örnekleri, hava ortamında, kül fırında, 450ºC' de, 3

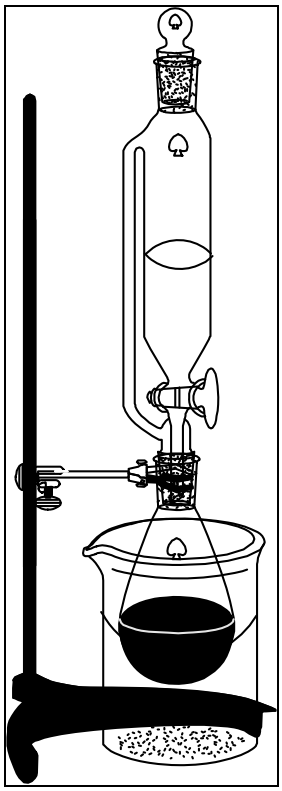
saat süresince termal oksidasyona maruz bırakıldı. Termal oksidasyon öncesi ve sonrası alınan tartımlardan, MWCNT' lerin %0,56 gibi çok düşük bir oranda amorf karbon yapısında safsızlık içerdiği tespit edildi.

MWCNT' lerin sentezi sırasında oluşmuş olabilecek metalik safsızlıkların giderilmesi amacı ile 5g MWCNT örneği, 60 mL 3M HCl ile 24 saat süresince, 40ºC yağ banyosunda manyetik karıştırıcı yardımıyla etkileştirildi. Bu süre sonunda karıştırıcı durdurulduğunda MWCNT' lerin dibe çöktüğü ve üst kısımda kalan asit çözeltisinin renginin katalizörün karakteristik rengi olan yeşile döndüğü gözlendi. Elde edilen karışım soğuduktan sonra 4000 rpm' de 30dk santrifüj edildi ve MWCNT örnekleri saf su ile çalkalandıktan sonra tekrar 4000 rpm' de 30 dk santrifüj edildi. Saf su ile yapılan çalkalama ve santrifüj işlemleri 5 kez tekrar edildi. Sonrasında elde edilen saflaştırılmış MWCNT' ler (*s*-MWCNT) 60ºC' de 48 saat süresince vakum etüvünde kurutuldu.

4.6. Kütlece %15 Ni İçeren Ni/MgO Katalizörü ile Sentezlenen MWCNT' lerin Fonksiyonelleştirilmesi

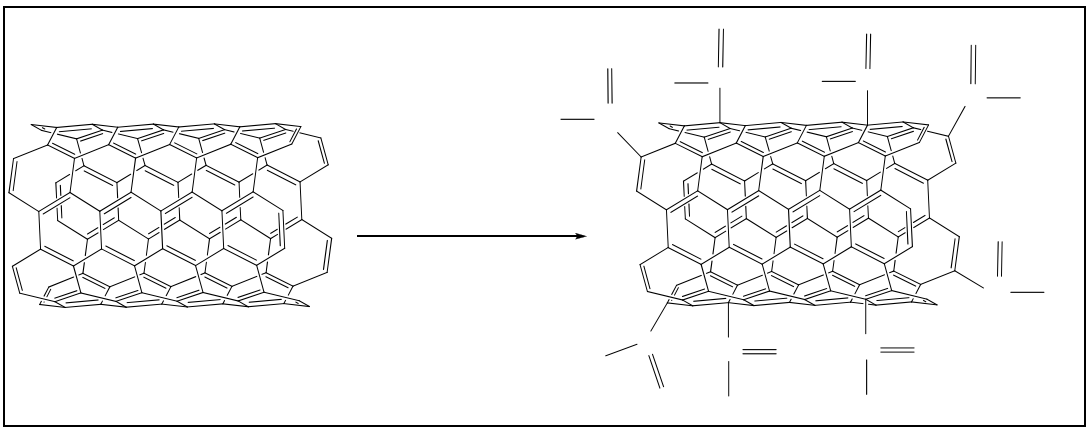
CNT' ler kimyasal olarak oldukça inert malzemeler oldukları için diğer yapılarla etkileşiminin artırılabilmesi amacıyla öncelikle fonksiyonelleştirilmelidir. Bu amaçla 5g *s*-MWCNT örneği; 80 mL 3/1 oranında derişik H_2SO_4 ve HNO_3 karışımında 24 saat süresince 250 mL' lik balonda ultrasonik banyoda etkileştirildi. Bu süre sonunda balon oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu.

Şekil 4.6' da gösterildiği gibi hazırlanan, aseton-buz karışımı içerisine alınan balonun üzerine içerisinde %96' lık etanol bulunan damlatma hunisi yerleştirildi. Sıcaklık -15ºC seviyesinde tutularak damlalar halinde ortamda bulunan fazla asitin nötralleştirilmesi amacı ile %96' lık etanol ilave edildi. Bu işlem sonrasında 24 saat süresince dinlendirilen reaksiyon karışımının alt kısmında fonksiyonelleşmiş MWCNT' lerin (*f*-MWCNT) biriktiği ve üst kısımda renksiz bir çözelti oluştuğu gözlendi. *f*-MWCNT' nin ayrılması için, 4000 rpm' de 30dk santrifüj işlemi yapıldı ve sonrasında %96' lık etanol ile çalkalanan *f*-MWCNT örnekleri yine 4000 rpm' de santrifüj edildi ve bu işlemler 5' şer kez uygulandı. *f*-MWCNT örnekleri 48 saat süresince 60ºC vakum etüvünde kurutuldu. Şekil 4.7' de foksiyonelleştirme reaksiyonu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.6: Fonksiyonelleştirme sırasında kullanılan deney düzeneği

Bu işlemler sonrasında elde edilen *f*-MWCNT' lerin yapısal karakterizasyonunda; FT-IR, Raman spektroskopisi, morfolojik karakterizasyonunda; SEM, termal karakterizasyonunda TGA, spesifik yüzey alanının belirlenmesinde BET kullanıldı.



Şekil 4.7: MWCNT' lerin fonksiyonelleştirilmesi reaksiyon şeması

4.7. Metan Kraking Denemeleri için MWCNT Destekli Katalizörlerin Hazırlanması

Metan kraking yöntemi ile hidrojen üretiminin yapılabilmesi ve fonksiyonelleştirmenin katalizör hazırlamada etkisinin incelenebilmesi için *s*-MWCNT ve *f*-MWCNT örnekleri üzerinde kütlece %15 Ni içeren 2 farklı katalizör hazırlandı. Bu katalizörler hazırlanırken emdirme yöntemi kullanıldı. Öncelikle 2 saat süresince 50' şer mL etanol içersinde *s*-MWCNT ve *f*-MWCNT örnekleri ultrasonik banyoda dağıtıldı. Belirli miktardaki nikel nitrat [$Ni(NO_3)_2.6H_2O$] tuzları da aynı şekilde 50' şer mL etanol içerisinde 2 saat süresince ultrasonik banyoda dağıtıldı. Sonrasında *s*-MWCNT ve *f*-MWCNT örnekleri içeren çözeltiler ile nikel tuzu içeren çözeltiler birleştirildi ve 6 saat süresince ultrasonik banyoda etkileştirildi. Bu süre sonunda ortamda bulunan etanol 70ºC' de vakum altında evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizörler 48 saat süresince 60ºC' de vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. Bu işlemler sonucunda istenilen oranlarda Ni içeren *s*-MWCNT ve *f*-MWCNT destekli katalizörler hazırlandı.

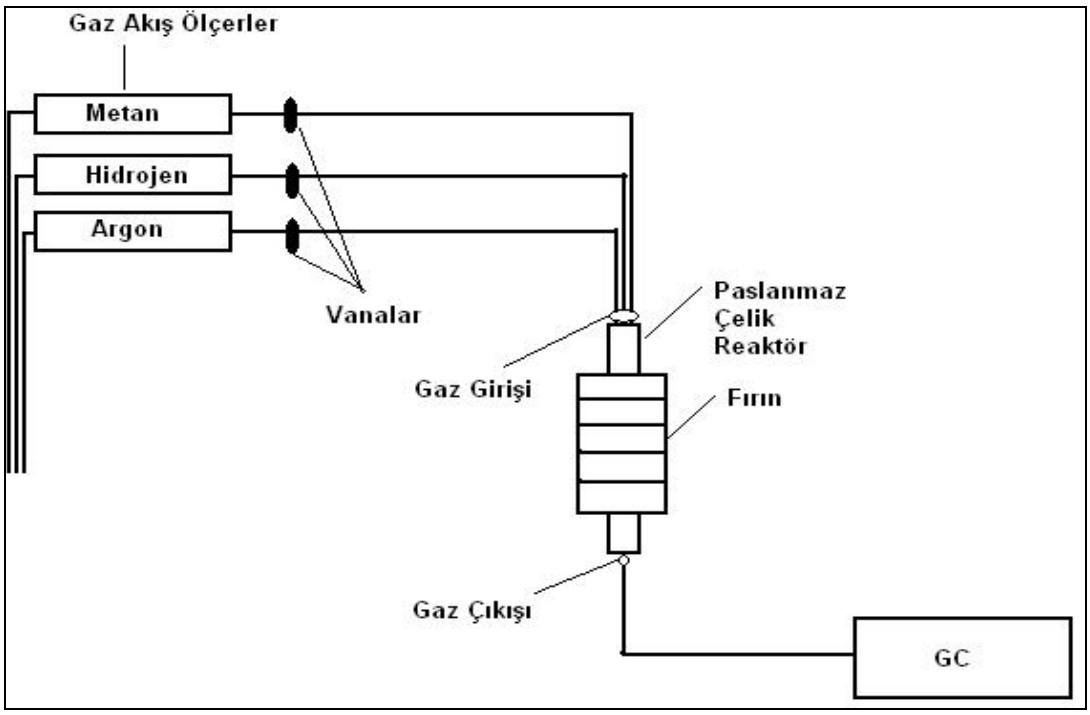
Elde edilen katalizörlerin karakterizasyonu, SEM ile birlikte EDX analizleri ile yapıldı. Ayrıca bu katalizörlerin yüzey alanları BET ile belirlendi.

4.8. Metan Kraking Denemeleri için Alüminyum Oksit ve Aktif Karbon Destekli Katalizörlerin Hazırlanması

Metan kraking denemelerinde MWCNT destekli katalizörlerin etkisinin karşılaştırılmasının yapılabilmesi için aynı oranda (kütlece %15) Ni içeren alüminyum oksit (Al_2O_3) ve aktif karbon (AC) destekli katalizörler hazırlandı. Bu katalizörlerin hazırlanmasında da aynı şekilde emdirme yöntemi kullanıldı. Öncelikle 50' şer mL etanol içerisinde Al_2O_3 ve AC örnekleri 2 saat süresince ultrasonik banyoda dağıtıldı. Belirli miktardaki nikel nitrat [$Ni(NO_3)_2.6H_2O$] tuzları da aynı şekilde 50' şer mL etanol içerisinde 2 saat süresince ultrasonik banyoda dağıtıldı. Sonrasında Al_2O_3 ve AC örnekleri içeren çözeltiler ile nikel tuzu içeren çözeltiler birleştirildi ve 6 saat süresince ultrasonik banyoda etkileştirildi. Bu süre sonunda ortamda bulunan etanol 70ºC' de vakum altında evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı halde elde edilen katalizörler 48 saat süresince 60º C' de vakum etüvünde kurutuldu ve havanda dövüldü. Bu işlemler sonucunda istenilen oranlarda Ni içeren Al_2O_3 ve

AC destekli katalizörler hazırlandı. Katalizörlerin spesifik yüzey alanları BET ile belirlendi.

4.9. Metan Kraking Denemeleri



Şekil 4.8: Metan kraking düzeneğinin şematik gösterimi

Metan kraking denemelerine başlanmadan önce %15 oranında Ni içeren *s*-MWCNT, *f*-MWCNT, Al_2O_3 ve AC ile hazırlanmış olan katalizörler Ar atmosferinde 600°C' de 5 saat süresince paslanmaz çelik reaktör içerisinde kalsine edildi. Daha sonra bu katalizörler reaktör içerisinden çıkartılmadan 600ºC' de akış hızı 5 mL/dk olan saf H_2 ile 2 saat süresince indirgenerek aktif hale getirildi. Bu katalizörler yine reaktör içerisinden çıkarılmaksızın 650°C' de 5 mL/dk akış hızı ile metan kraking denemeleri gerçekleştirildi.

Reaktörden çıkan gazlar, 12' şer dk ara ile 6 enjeksiyon alınarak GC ile test edildi ve katalizörlerin aktiflikleri incelendi. Şekil 4.8' de kullanılan metan kraking düzeneği şematik olarak gösterilmiştir.

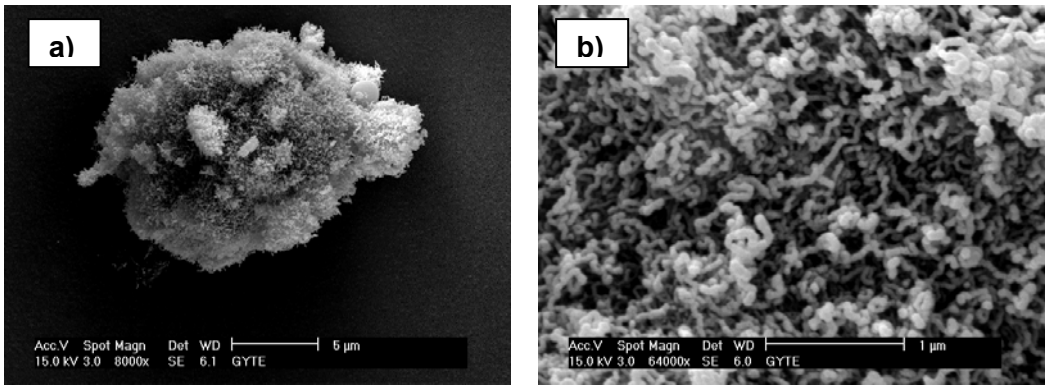
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında öncelikle Fe, Ni metalleri ve çeşitli destek maddeleri (Al_2O_3, γ-Al_2O_3, MgO, sepiyolit, kaolen ve genleşmiş perlit) kullanılarak hazırlanan katalizörler ile MWCNT sentezi, saflaştırılması ve fonksiyonelleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca metan kraking yöntemi ile hidrojen üretimi için MWCNT' lerin katalizör destek maddesi olarak kullanımları araştırılmıştır. %15 Ni yüklemesi ile *s*-MWCNT, *f*-MWCNT, Al_2O_3 ve AC destekli katalizörler hazırlanarak metan kraking denemeleri gerçekleştirilmiştir.

5.1. CVD Yöntemi İle Sentezlenen MWCNT' lerin Karakterizasyonları

5.1.1. Kütlece %5 Ni içeren Ni/Al_2O_3 katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması

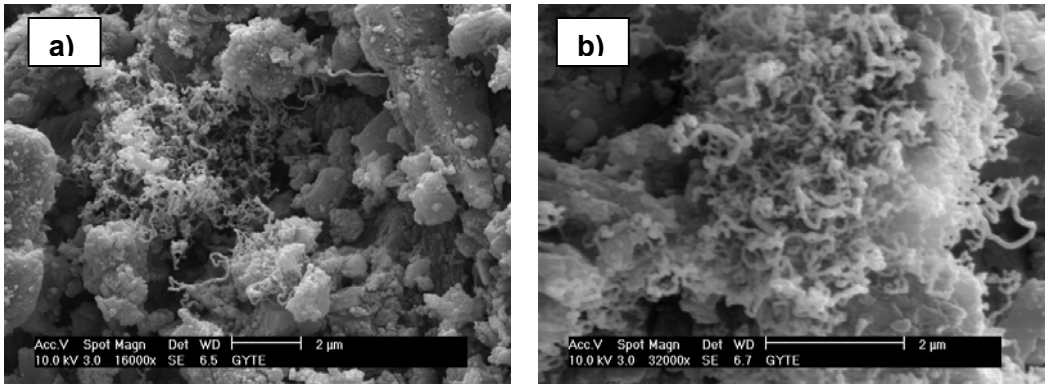
Kütlece %5 Ni içeren Ni/Al_2O_3 katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin sentezden hemen sonraki SEM görüntüleri Şekil 5.1' de verilmiştir. Şekil 5.1 (a) 5 μm' deki SEM görüntüsü yaklaşık 15 μm boyutundaki bir agregatın yüzeyinde homojen bir dağılım ile MWCNT' lerin oluştuğunu göstermektedir. Şekil 5.1 (b)' de 1 μm' deki SEM görüntüsünden yapılan hesaplamalarına göre, çapları yaklaşık 25–50 nm arasında değişen MWCNT' lerin amorf yapılar olmaksızın yüksek saflıkta sentezlendiği görülmektedir. Ayrıca yine bu SEM görüntüsünden faydalanarak yapılan hesaplamalara göre sentezlenen MWCNT' lerin boylarının yaklaşık 1 μm olduğu söylenebilir.



Şekil 5.1: Kütlece %5 Ni içeren Ni/Al_2O_3 katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin (a) 5 μm, (b) 1 μm' deki SEM görüntüleri

5.1.2. Kütlece %1 Fe içeren Fe/γ-Al_2O_3 katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması

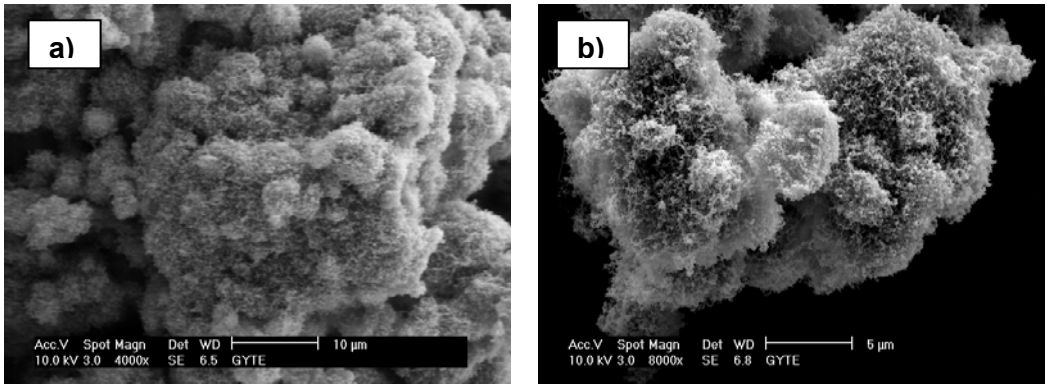
Kütlece %1 Fe içeren Fe/γ-Al_2O_3 katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin sentezden hemen sonraki SEM görüntüleri Şekil 5.2' de verilmiştir. Şekil 5.2 (a)' da 2 μm' deki SEM görüntüsü incelendiğinde katalizörün tüm yüzeyinde MWCNT oluşmadığı ancak bazı yüzeylerde MWCNT oluştuğu görülmektedir. SEM görüntüsünden, bu durumun γ-Al_2O_3' in peletler halinde olup partikül boyutunun 0,5–6,5 μm arasında değişmesi ve partikül boyutu dağılımın geniş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca katalizörün metal oranının düşük olması da sentez verimini etkilemektedir. Şekil 5.2 (b)' den yapılan hesaplamalara göre, katalizör yüzeyinde oluşan MWCNT' lerin 40–57 nm arasında değişen çaplarına karşılık boylarının yaklaşık 2 μm olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2: Kütlece %1 Fe içeren Fe/γ-Al_2O_3 katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin (a) ve (b) 2 μm' deki SEM görüntüleri

5.1.3. Kütlece %5 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması

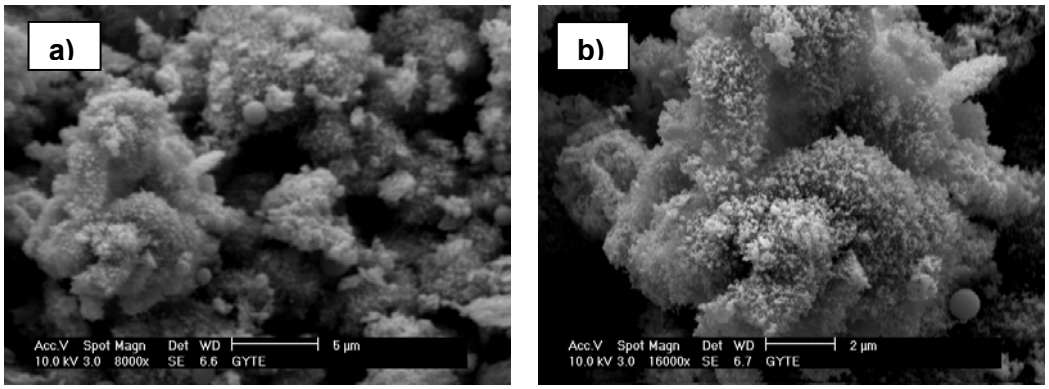
Kütlece %5 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin Şekil 5.3 (a) 10 μm ve (b) 5 μm' deki sentezden hemen sonraki SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde katalizör yüzeyinde MWCNT' lerin homojen bir dağılım ile oluştuğu görülmektedir. Bu büyütme oranında MWCNT' lerin çapları ve boyları hakkında yorum yapmak güç olmaktadır.



Şekil 5.3: Kütlece %5 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin (a) 10 µm ve (b) 5 µm' deki SEM görüntüleri

5.1.4. Kütlece %10 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması

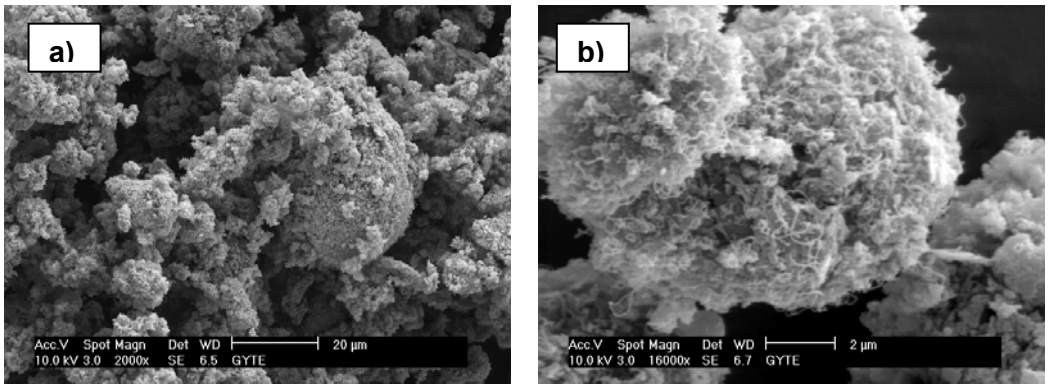
Kütlece %10 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin sentezden hemen sonraki SEM görüntüleri Şekil 5.4' de verilmiştir. Şekil 5.4 (a)' da 5 µm' deki SEM görüntüsü incelendiğinde katalizörün tüm yüzeylerinde MWCNT oluşmadığı ancak katalizör yüzeyinin büyük bir kısmında MWCNT' lerin varlığı görülmektedir. Şekil 5.4 (b)' de 2 µm' deki SEM görüntüsü MWCNT' lerin katalizör yüzeyinde büyüdüğünü ancak boylarının 1 µm' den az olduğunu göstermektedir. Bu büyütme oranında çaplar hakkında yorum yapmak güç olmaktadır.



Şekil 5.4: Kütlece %10 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin (a) 5 µm ve (b) 2 µm' deki SEM görüntüleri

5.1.5. Kütlece %5 Fe içeren Fe/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması

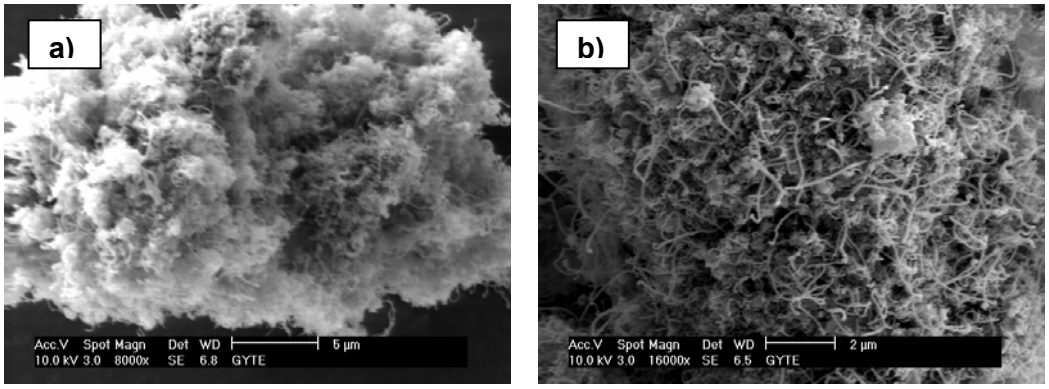
Kütlece %5 Fe içeren Fe/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin sentezden hemen sonraki SEM görüntüleri Şekil 5.5' de verilmiştir. Şekil 5.5 (a)' da 20 μm' deki SEM görüntüsü incelendiğinde çapları 2,8–3,8 μm arasındaki partiküllerden oluşan agregatlar görülmektedir. Şekil 5.5 (b)' de bu partiküllerden birinin 2 μm' deki SEM görüntüsü verilmiştir. Bu SEM görüntüsü incelendiğinde aslında bu partiküllerin katalizör üzerinde büyüyen MWCNT yumakları olduğu görülmektedir.



Şekil 5.5: Kütlece %5 Fe içeren Fe/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin (a) 20 μm ve (b) 2 μm' deki SEM görüntüleri

5.1.6. Kütlece %10 Fe içeren Fe/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması

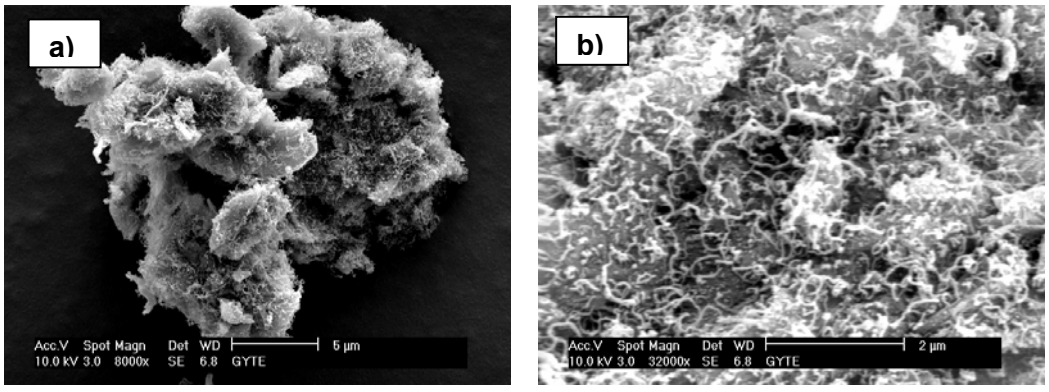
Kütlece %10 Fe içeren Fe/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin sentezden hemen sonraki SEM görüntüleri Şekil 5.6' da verilmiştir. Şekil 5.6 (a)' da 5 μm' deki SEM görüntüsü incelendiğinde katalizörün yüzeyinde homojen bir dağılım ile MWCNT' lerin sentezlendiği görülmektedir. Şekil 5.6 (b)' de 2 μm' deki SEM görüntüsü boyları yaklaşık 2,8 μm olan MWCNT' lerle birlikte çok az miktarda amorf yapının varlığını göstermektedir.



Şekil 5.6: Kütlece %10 Fe içeren Fe/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin (a) 5 µm ve (b) 2 µm' deki SEM görüntüleri

5.1.7. Kütlece %15 Ni içeren Ni/Sepiyolit katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması

Kütlece %15 Ni içeren Ni/Sepiyolit katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin sentezden hemen sonraki SEM görüntüleri Şekil 5.7' de verilmiştir. Şekil 5.7 (a)' da 5 µm' deki SEM görüntüsü incelendiğinde katalizörün tüm yüzeyinin MWCNT' ler ile kaplanmadığı ancak katalizör yüzeyinde MWCNT' lerin büyüdüğü gözlenmektedir. Şekil 5.7 (b)' de 2µm' deki SEM görüntüsünden yapılan hesaplamalara göre çapları ortalama 50 nm ve boyları yaklaşık 1,7 µm olan MWCNT' lerin katalizör yüzeyinde oluştuğu görülmektedir.

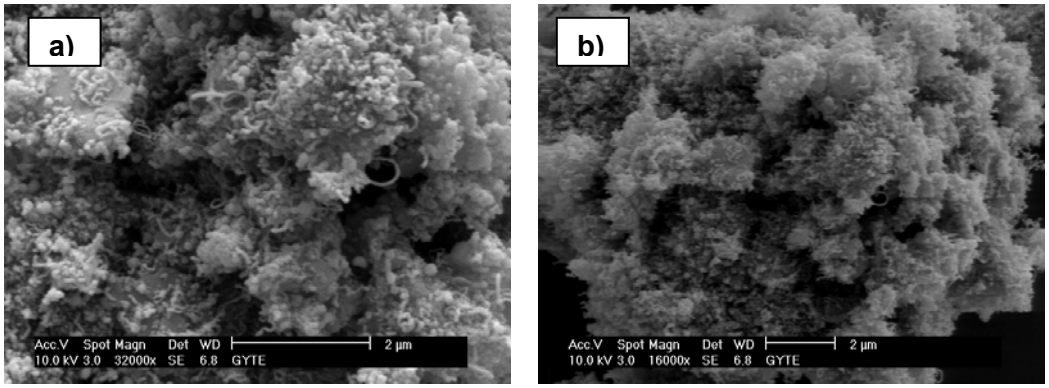


Şekil 5.7: Kütlece %15 Ni içeren Ni/Sepiyolit katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin (a) 5 µm ve (b) 2 µm' deki SEM görüntüleri

5.1.8. Kütlece %15 Ni içeren Ni/Kaolen katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması

Kütlece %15 Ni içeren Ni/Kaolen katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin sentezden hemen sonraki SEM görüntüleri Şekil 5.8' de verilmiştir. 2 µm' deki SEM görüntüleri incelendiğinde katalizör yüzeyinde az miktarda MWCNT oluştuğu ve boylarının 1

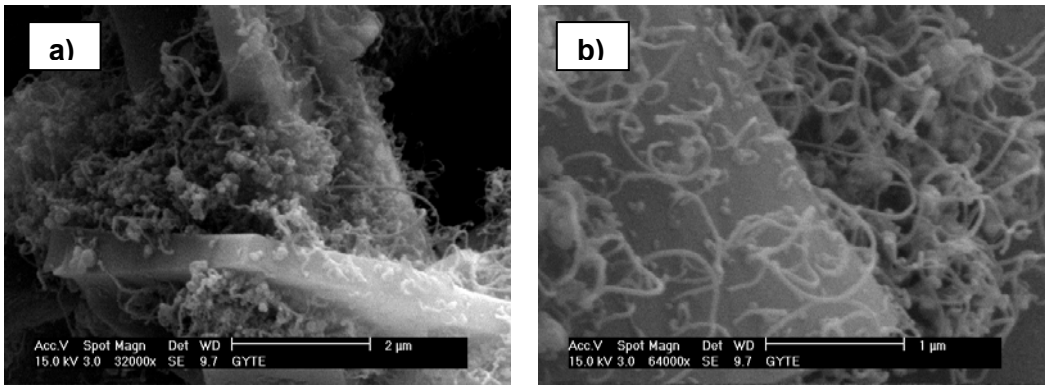
μm' nin altında olduğu görülmektedir. Ayrıca SEM görüntülerinden MWCNT' lerle birlikte amorf yapıların oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 5.8: Kütlece %15 Ni içeren Ni/Kaolen katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin (a) ve (b) 2 μm' deki SEM görüntüleri

5.1.9. Kütlece %15 Ni içeren Ni/Genleşmiş perlit katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması

Kütlece %15 Ni içeren Ni/Genleşmiş perlit katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin sentezden hemen sonraki SEM görüntüleri Şekil 5.9' da verilmiştir. Şekil 5.9 (a)' da 2 μm'deki SEM görüntüsü incelendiğinde kalınlığı 0,5 μm olan kil tabakalarının yüzeylerinde ve aralarında MWCNT' lerin oluştuğu görülmektedir. Şekil 5.9 (b)' deki 1 μm' deki SEM görüntüsünden yapılan hesaplamalara göre MWCNT' lerin ortalama çaplarının 30 nm ve boyları yaklaşık 3 μm olduğu bulmuştur.



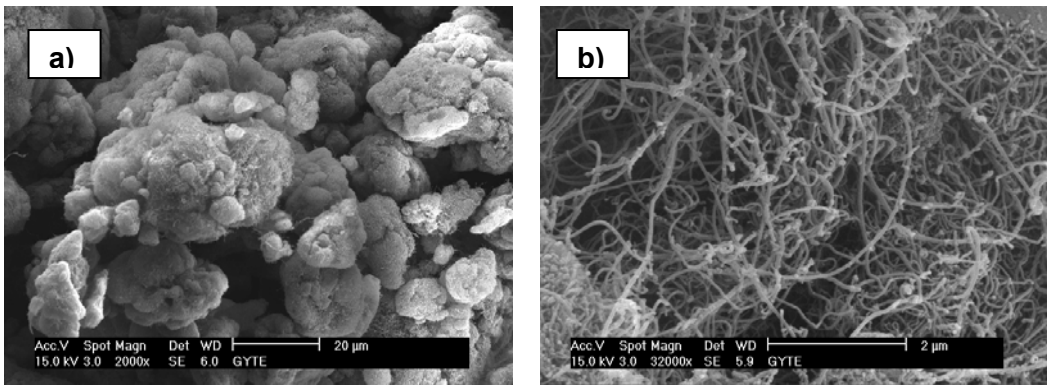
Şekil 5.9: Kütlece %15 Ni içeren Ni/Genleşmiş perlit katalizörü ile sentezlenen MWCNT'lerin (a) 2μm ve (b) 1 μm'deki SEM görüntüleri

Kütlece %15 Ni içeren sepiyolit, kaolen ve genleşmiş perlit ile hazırlanan katalizörler üzerinde MWCNT sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. 342 m^2/g spesifik yüzey alanına sahip olan sepiyolit üzerinde 1 $cm^{2'}$ lik alanda 7 tane, 20,3 m^2/g spesifik yüzey alanına sahip olan kaolen üzerinde 1 $cm^{2'}$ lik alanda 3 tane ve 2,3

m^2/g spesifik yüzey alanına sahip olan genleşmiş perlit üzerinde 1 cm^{2}' lik alanda 2 tane MWCNT yer almaktadır. Katalizörün yüzey alanı arttıkça, metal destek maddesi üzerinde çok daha iyi bir dağılıma uğramakta ve cm^2 başına MWCNT sayısı artmaktadır. Bu üç katalizör destek maddelerinin içerisinde en küçük yüzey alanına sahip olan genleşmiş perlit yüzeyinde büyüyen MWCNT' lerin cm^2 başına düşen miktarı az olmakta ancak boyları sepiyolit ve kaolen üzerinde büyüyenlere göre daha uzun olmaktadır.

5.1.10. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *s*-MWCNT' lerin SEM görüntüleri ve yorumlanması

Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *s*-MWCNT' lerin SEM görüntüleri Şekil 5.10' da verilmiştir. Şekil 5.10 (a)' da 20 μm' deki SEM görüntüsü incelendiğinde çapları 7-10 μm arasında değişen MWCNT yumakları görülmektedir. Şekil 5.10 (b)' de 2 μm' deki SEM görüntüsünden yapılan hesaplamalara göre, sentezlenen MWCNT'lerin çaplarının 20-50 nm arasında değiştiği ve boylarının yaklaşık 5 μm olduğu görülmektedir.

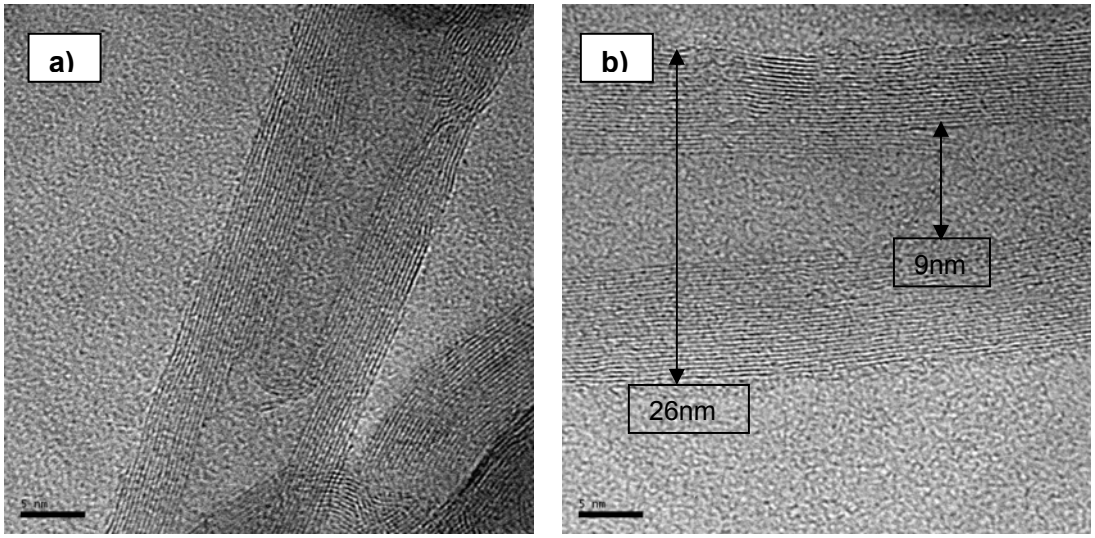


Şekil 5.10: Kütlece %15 Ni İçeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *s*-MWCNT' lerin (a) 20 μm ve (b) 2 μm' deki SEM görüntüsü

5.1.11. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *s*-MWCNT' lerin HRTEM görüntüsü

Şekil 5.11' de Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *s*-MWCNT' lerin HRTEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.10' daki SEM görüntülerini destekleyen HRTEM görüntülerinden ortalama 26 adet grafit tabakasına sahip olan MWCNT' lerin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. HRTEM görüntülerine göre sentezlenen bu MWCNT' lerin iç çaplarının yaklaşık 9 nm ve dış çaplarının yaklaşık

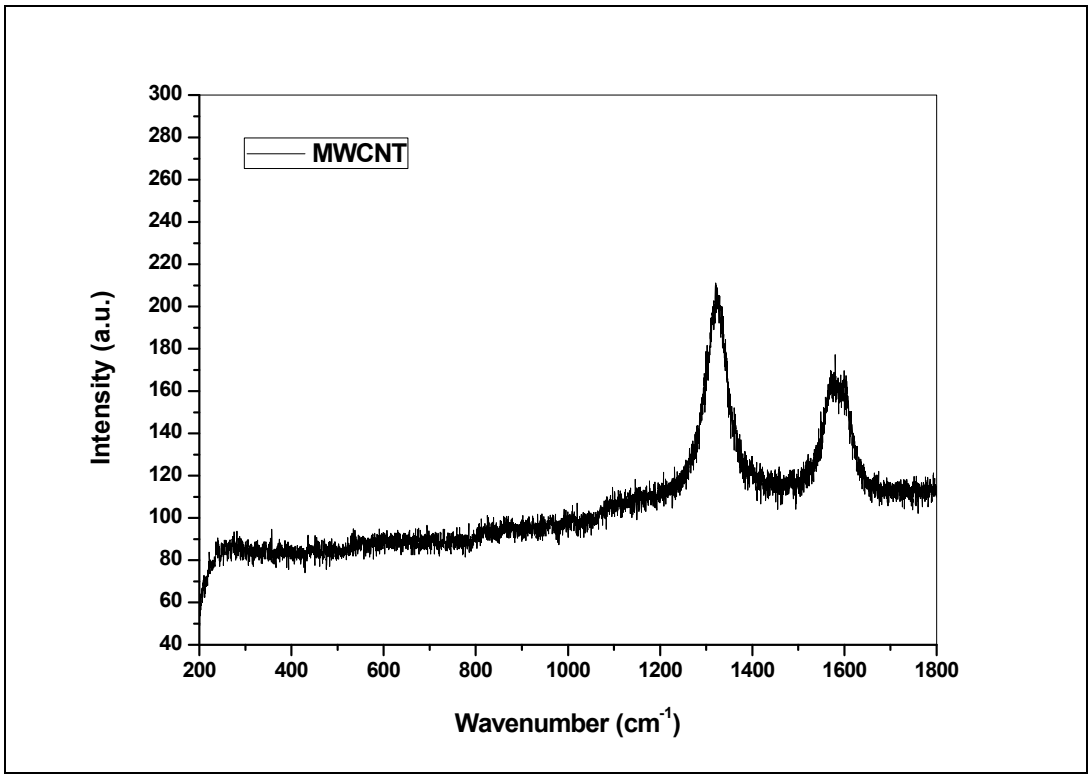
26 nm olduğu görülmektedir. Ayrıca beklenildiği üzere dış katmanlara gidildikçe üniform yapının bozulduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.11: Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *s*-MWCNT' lerin (a) ve (b) 5 nm' deki HRTEM görüntüsü

5.1.12. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin raman spektrumu ve yorumlanması

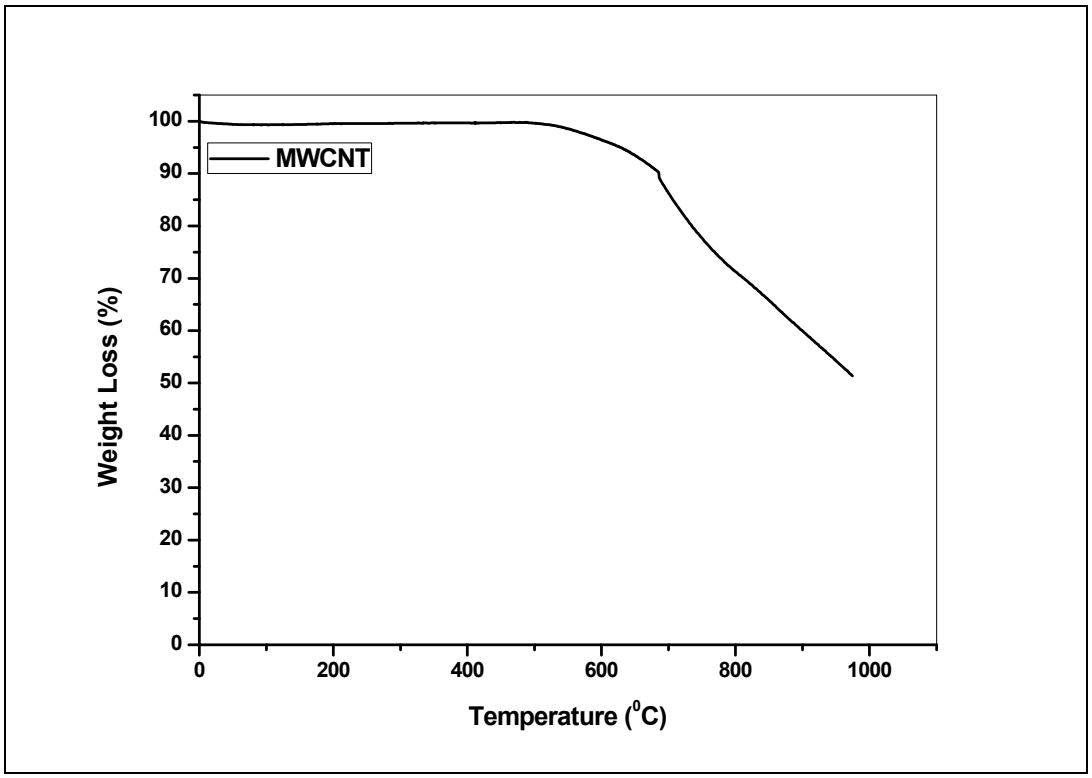
Şekil 5.12' de %15 Ni katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin 632 nm dalga boyunda Ar lazer ile alınmış olan raman spektrumu görülmektedir. 1345 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1}' de gelen iki pik CNT' ler için oldukça karakteristik piklerdir. 1345 cm^{-1}' de gelen ilk pik D bandı olarak tanımlanır. Bu pik karbon nanotüplerin çoklu grafit tabakalarından ileri gelmektedir ve aynı zamanda defo pikidir. Nanotüpün kristal düzeydeki bozulma veya düzensizliğinin göstergesidir. 1580 cm^{-1}' de gelen ikinci pik grafitin aktif E_{2g} titreşiminden ileri gelen G bandını temsil eder. Bu pik SWCNT' lerde keskin ve büyük iken MWCNT' lerde genişlemiş ve küçüktür. D bandının G bandından büyük olmasını HRTEM görüntüleri desteklemektedir (Şekil 5.11. (a), (b)) Dış katmanlarda üniform kristal grafit yapısı bozulması raman spektrumda D bandının baskın olmasına sebep olmaktadır. Raman spektrumu başarılı bir şekilde MWCNT' lerin sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 5.12: %15 Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin raman spektrumu

5.1.13. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin TGA analizi ve yorumlanması

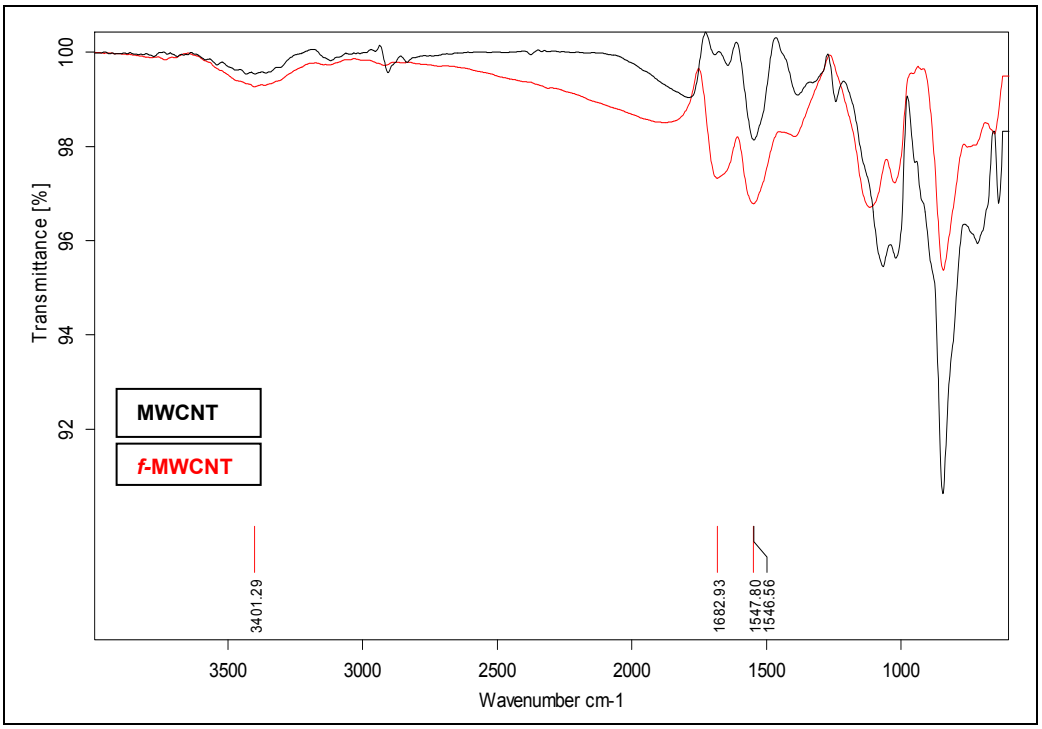
Şekil 5.13' de %15 Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin TGA termogramı verilmiştir. TGA termogramına göre ilk kütle kaybının yaklaşık 600ºC' de başladığı ve kütle kayıplarının 1000ºC' ye kadar devam ettiği görülmektedir. TGA analizine göre çok yüksek sıcaklıklara kadar MWCNT' lerin bozunmadığı görülmektedir. Bu termograma göre MWCNT' ler metan kraking yöntemi ile hidrojen üretilmesi amacıyla katalizör destek maddesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.13: %15 Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin azot ortamında alınan TGA termogramı

5.1.14. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT' lerin ve *f*-MWCNT' lerin FT-IR spektrumu ve yorumlanması

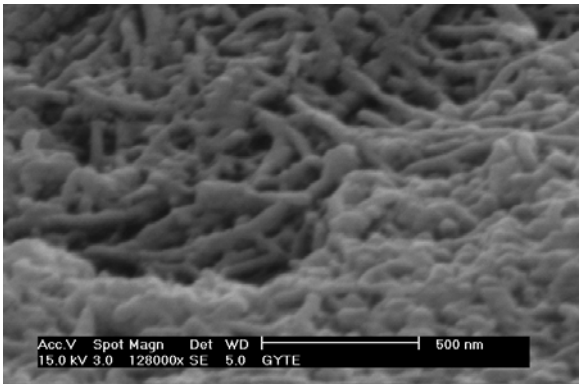
Şekil 5.14' de MWCNT ve *f*-MWCNT' lerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları verilmiştir. *f*-MWCNT' lerde 3200–3400 cm^{-1}' de -COOH grubunun –OH grubundan kaynaklanan geniş geçiş pikleri ve 1682 cm^{-1}' de yine –COOH grubunun –C=O grubundan kaynaklanan gerilme titreşimleri görülmektedir. Her iki spektrumda da bulunan ve 1545 cm^{-1}' de gelen pikler MWCNT' ün C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. FT-IR spektrumu MWCNT' lerin –COOH grupları ile fonksiyonelleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 5.14: *s*-MWCNT' lerin ve *f*-MWCNT' lerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

5.1.15. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *f*-MWCNT' lerin SEM görüntüsü ve yorumlanması

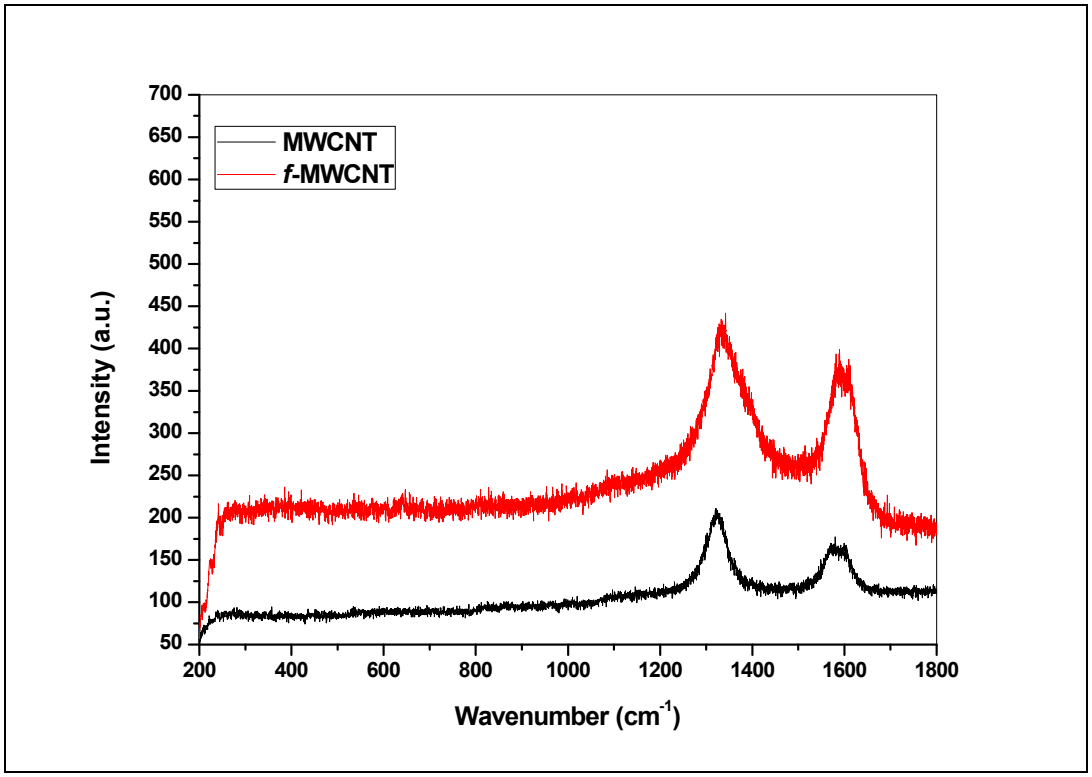
Şekil 5.15' de *f*-MWCNT örneğinin 500 nm' deki SEM görüntüsü görülmektedir. Asidik reaksiyonun etkisiyle MWCNT' lerin yüzeyinin farklılaştığı ve MWCNT yapısına herhangi bir zarar verilmediği görülmektedir. Bu farklılaşmanın Şekil 5.14' de verilen FTIR sonucuna göre karboksilik grupların yüzeye bağlanmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Fonksiyonelleştirilmiş MWCNT' ler uygulamalar için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 5.15: %15 Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *f*-MWCNT' lerin 500 nm' deki SEM görüntüsü

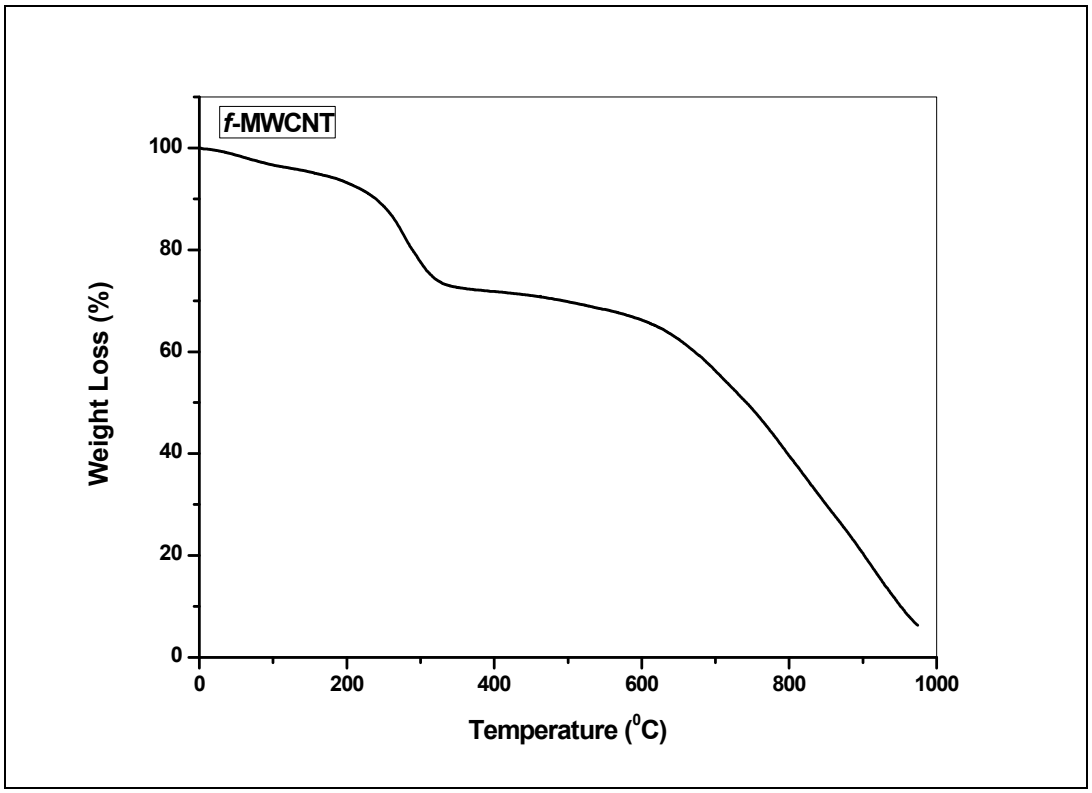
5.1.16. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen MWCNT‘ lerin ve *f*-MWCNT‘ lerin karşılaştırmalı raman spektrumu ve yorumlanması

Şekil 5.16’ da MWCNT ve *f*-MWCNT için karşılaştırılmalı raman spektrumu verilmiştir. Elde edilen bu raman spektrumu 632 nm dalga boyunda Ar lazer ile alınmıştır. Karbon nanotüplerin çoklu grafit tabakalarından ileri gelen ve aynı zamanda defo piki olan D bandının, *f*-MWCNT’ lerde yaklaşık 50 cm^{-1} kayarak 1350 cm^{-1}’ de geldiği ve bu pikin genişlediği görülmektedir. *f*-MWCNT için bu pikin genişlemesi ve kayması, asit etkileşimi ile MWCNT’ ler üzerinde bir çok defo oluşturulması ve bu defolu kısımlara –COOH grupların bağlanmasından ileri gelmektedir. Grafitin aktif E_{2g} titreşiminden ileri gelen G bandı ise MWCNT ve *f*-MWCNT için 1580 cm^{-1}’de görülmektedir. Raman spektrumundan görüleceği gibi, MWCNT’ ler fonksiyonelleştirmeden sonra herhangi bir yapısal zarara uğramamıştır.



Şekil 5.16: MWCNT ve f-MWCNT’ lerin karşılaştırmalı raman spektrumu

5.1.17. Kütlece %15 Ni içeren Ni/MgO katalizörü ile sentezlenen *f*-MWCNT‘ lerin TGA analizi ve yorumlanması



Şekil 5.17: *f*-MWCNT’lerin TGA termogramı

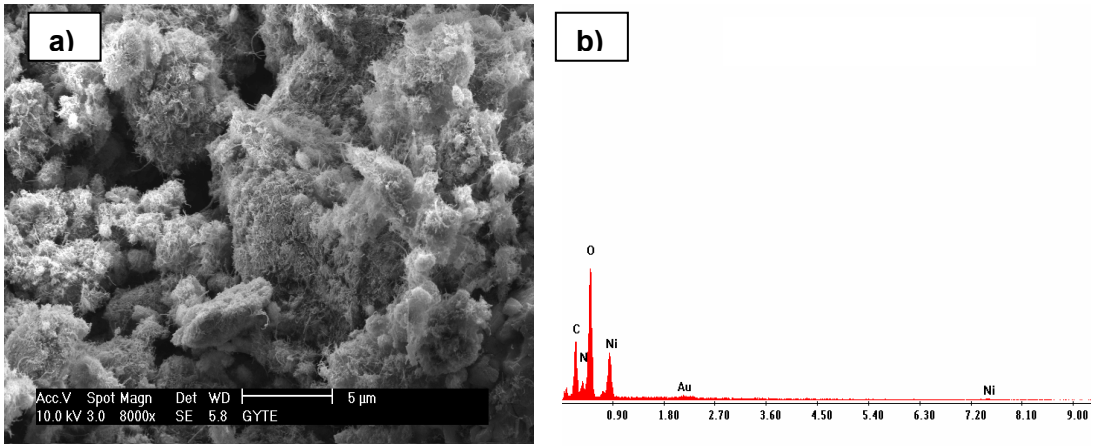
Şekil 5.17’ de *f*-MWCNT için verilen TGA termogramında iki kütle kaybı görülmektedir. İlk kütle kaybı yaklaşık 170ºC’ de başlayıp, 360ºC’ de bitmektedir. Kütle kaybından yapılan hesaplamalara göre bu sıcaklık aralığında kütlede yaklaşık %27 oranında bir azalma olduğu görülmektedir. Kütle kaybının, *f*-MWCNT’ lerin yüzeyindeki başta –COOH grubu olmak üzere, -OH, -C-O- ve C=O fonksiyonel gruplarının bu sıcaklıkta MWCNT yüzeyinden kopmasından ileri geldiği düşünülmektedir. İkinci kütle kaybı ise, yaklaşık 600ºC’ de başlayıp 1000ºC’ ye kadar devam etmektedir. Bu kütle kaybı MWCNT’ nin genel yapısının bozunmasından ileri gelmektedir.

MWCNT’ lerin genel yapısının yüksek sıcaklıklarda bozunmamasından dolayı *f*-MWCNT’ lerin metan kraking yöntemi ile hidrojen üretilmesi amacıyla katalizör destek maddesi olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

5.2. Metan Kraking Denemelerinde Kullanılan Katalizörlerin Karakterizasyonları

5.2.1. Kütlece %15 Ni içeren *s*-MWCNT, *f*-MWCNT ve AC destekleri ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüleri, EDX sonuçları ve yorumlanması

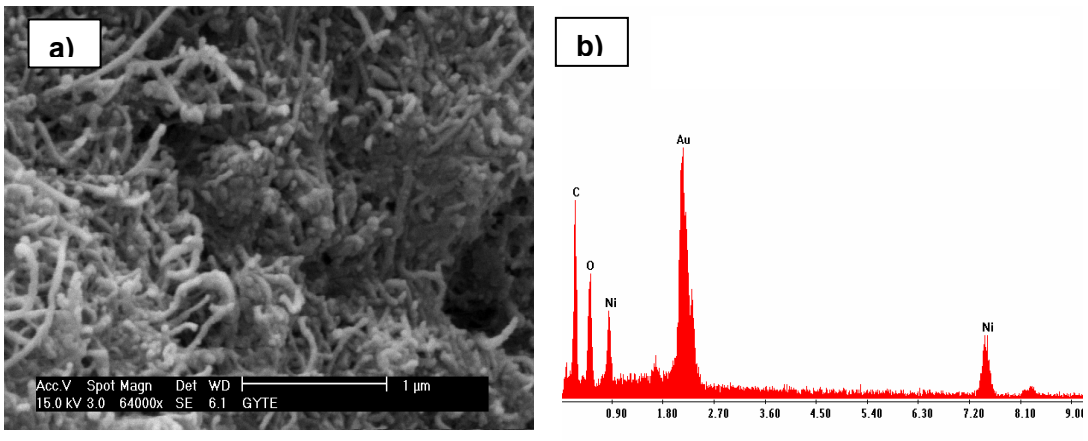
Şekil 5.18' de metan kraking yöntemi ile hidrojen üretilmesi amacı ile *s*-MWCNT örneği üzerine %15 Ni yüklemesi yapılarak emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörün kalsinasyon ve metan kraking işlemlerinden önceki a) 5µm' deki SEM görüntüsü ve b) SEM görüntüsü ile alınan EDX spektrumu verilmiştir. SEM görüntüsü ve EDX spektrumu incelendiğinde *s*-MWCNT' ler üzerine Ni katalizörünün homojen bir şekilde dağıtıldığı ayrıca MWCNT yüzeyine nikel metalinin bağlandığı görülmektedir. EDX spektrumunda SEM analizi sırasında kaplama amacı ile kullanılan Au atomu pikleri, MWCNT' lerin C atomlarından kaynaklanan C atomu pikleri, nikel nitrattan kaynaklanan N atomu ve O atomu pikleri ve metan kraking denemeleri süresince katalitik aktifliği üstlenecek olan Ni atomu pikleri görülmektedir.



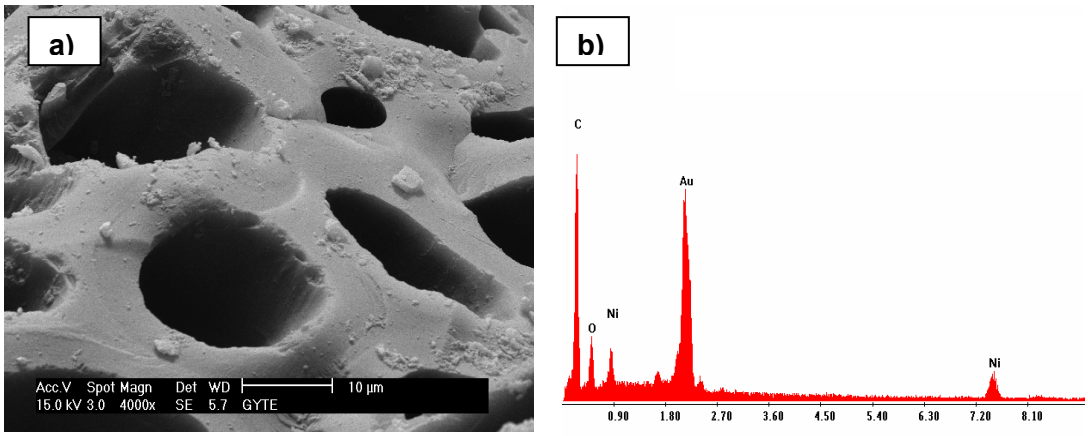
Şekil 5.18: *s*-MWCNT desteği ile hazırlanan kütlece %15 Ni içeren katalizörün (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX spektrumu

Şekil 5.19' da metan kraking yöntemi ile hidrojen üretilmesi amacı ile *f*-MWCNT örneği üzerine %15 Ni yüklemesi yapılarak emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörün kalsinasyon ve metan kraking işlemlerinden önceki a) 1µm' deki SEM görüntüsü ve b) SEM görüntüsü ile alınan EDX spektrumu verilmiştir. SEM görüntüsü ve EDX spektrumu incelendiğinde *f*-MWCNT' ler üzerine Ni katalizörünün homojen bir şekilde dağıtıldığı ayrıca MWCNT yüzeyine nikel metalinin bağlandığı görülmektedir. EDX spektrumunda SEM analizi sırasında kaplama amacı ile

kullanılan Au atomu pikleri, *f*-MWCNT ve nikel nitrattan kaynaklanan O atomu pikleri, MWCNT' lerin C atomlarından kaynaklanan C atomu pikleri ve metan kraking denemeleri süresince katalitik aktifliği üstlenecek olan Ni atomu pikleri görülmektedir.



Şekil 5.19: *f*-MWCNT desteği ile hazırlanan kütlece %15 Ni içeren katalizörün (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX spektrumu



Şekil 5.20: AC desteği ile hazırlanan kütlece %15 Ni içeren katalizörün (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX spektrumu

5.2.2. Metan kraking denemelerinde kullanılacak katalizörlerin BET spesifik yüzey alanları

Tablo 5.1' de metan kraking denemelerinde kullanılacak olan katalizörlerin 77 K' de N_2 adsorpsiyonu ile belirlenen spesifik yüzey alanları verilmiştir. Fonksiyonelleştirmenin ve yapıya metal eklenmesinin spesifik yüzey alanını arttırdığı görülmüştür. *s*-MWCNT' lerde spesifik yüzey alanı 46,60 m^2/g iken, yapıya kütlece %15 oranında Ni yüklemesi ile spesifik yüzey alanı 56,59 m^2/g' a çıkmıştır. Bu

durum MWCNT' ler üzerine nanoboyutta Ni partiküllerin dağıtılmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca fonksiyonelleştirme sonucunda duvarları ve uç kısımlarında fonksiyonel gruplar içeren *f*-MWCNT' lerin yüzey alanının 120,75 m^2/g kadar yükseldiği görülmektedir. Spesifik yüzey alanındaki bu artış MWCNT' lerin uçlarının tamamen açılması, yapıya fonksiyonel grupların eklenmesi ve fonksiyonelleştirme işlemi sırasında MWCNT duvarlarında defo oluşmasından ileri gelmektedir. Al_2O_3 ve AC ile hazırlanan katalizörlerin spesifik yüzey alanları sırasıyla 113,87 ve 361,93 m^2/g olarak bulunmuştur.

Tablo 5.1: Metan kraking denemelerinde kullanılacak katalizörlerin BET spesifik yüzey alanları

Örnek	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)
s-MWCNT	46,60
%15 Ni içeren *s*-MWCNT katalizörü	56,59
f-MWCNT	120,75
%15 Ni içeren *f*-MWCNT katalizörü	222,18
%15 Ni içeren Al_2O_3 katalizörü	113,87
%15 Ni içeren AC katalizörü	361,93

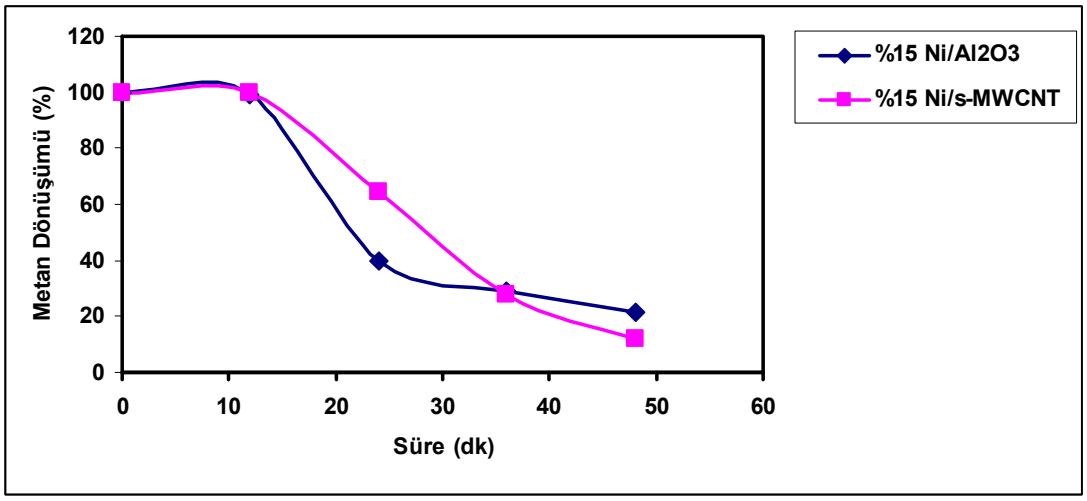
5.3. Metan Kraking Denemeleri Sonucunda Elde Edilen Metan Dönüşüm Yüzde Grafikleri ve Yorumlanması

Metan kraking denemelerinde kullanılan kütlece %15 Ni içeren *s*-MWCNT, *f*-MWCNT, Al_2O_3 ve AC destekleri ile hazırlanan katalizörlerden sadece *s*-MWCNT ve Al_2O_3 destekli katalizörler etkin olmuştur. *f*-MWCNT desteği ile hazırlanan katalizörün metan kraking denemesi sırasında 600ºC' de kalsinasyon ve indirgenme işlemleri sonrasında aktifliğini kaybettiği görülmüştür. Katalizörün aktifliğini kaybetmesinin fonksiyonel grupların bu sıcaklıkta bozunmasıyla metal ile etkileşimin kaybedilmesinden ileri geldiği düşünülmektedir. AC karbon destekli katalizörün etkin olmamasının metal ile destek maddesinin etkileşimi için emdirme yönteminin yeterli olmadığından kaynaklandığı düşünülmektedir. 600ºC' de kalsinasyon ve indirgenme işlemleri sırasında metal partiküllerin destek maddesinden ayrıldığı ve yığınlar oluşturarak katalitik aktifliğini kaybettiği söylenebilir.

s-MWCNT ile hazırlanan katalizörün 600ºC' de kalsinasyon ve indirgenme işlemleri sırasında Şekil 5.13' de verilen TGA analiz sonuçlarına göre, herhangi bir

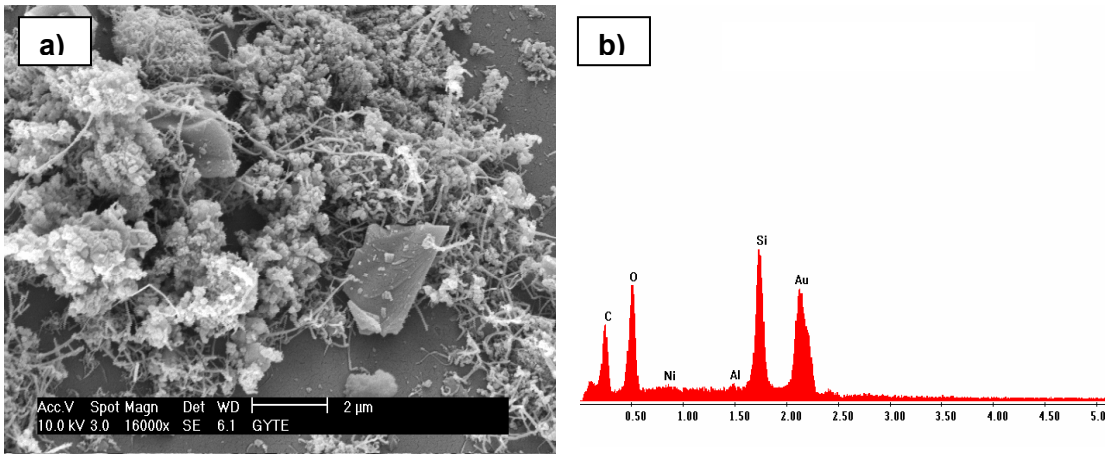
bozunmaya uğramadığı ve katalitik aktifliğini kaybedilmeyerek oldukça yüksek bir verim ile hidrojen üretimi gerçekleştirdiği görülmüştür.

Şekil 5.21' den karşılaştırma için kullanılan Al_2O_3 desteği ve *s*-MWCNT ile %15 Ni yüklemesiyle hazırlanan katalizörlerin ilk 15 dk süresince yaklaşık %99 metan dönüşümü ile hidrojen üretimini gerçekleştirdiği görülmektedir. Bu süreden sonra 35.dk' ya kadar Al_2O_3 desteği ile hazırlanan katalizörde daha hızlı olmak üzere, metan dönüşümünün kademeli olarak yaklaşık %30' a düştüğü gözlenmektedir



Şekil 5.21: 650º' de MWCNT ve Al_2O_3 destekli katalizörlerin % metan dönüşümü karşılaştırması

5.4. Kütlece %15 Ni İçeren Al_2O_3 Destekli Katalizörün Metan Kraking Sonrasında Alınan SEM Görüntüsü ve EDX Spektrumu



Şekil 5.22: Kütlece %15 Ni içeren Al_2O_3 katalizörünün metan kraking sonrasında alınan (a) 2 µm' deki SEM görüntüsü ve (b) EDX spektrumu

Şekil 5.22’ de gösterilen, kütlece %15 Ni içeren Al_2O_3 katalizörün metan kraking sonrasında alınan SEM görüntüsü ve EDX spektrumu incelendiğinde metanın kraking sonucunda C atomlarının CO_2 ve CO oluşturmak yerine saflaştırılabilir katı karbon yapılar oluşturduğu görülmektedir. Bu karbon yapılar CNT ve amorf karbonlardan oluşmaktadır.

6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında 10 farklı katalizör kullanılarak CVD metodu ile aynı termodinamik koşullarda MWCNT sentezi gerçekleştirildi. Bu sentezler sırasında kullanılan destek maddelerinden sepiyolit, kaolen ve genleşmiş perlit ülkemizde bolca rezervi bulunan killerdir. Bu killer üzerinde de MWCNT sentezi gerçekleştirilerek, bu killerin CVD metodu ile CNT üretiminde katalizör destek maddesi olarak kullanılabileceği görüldü. Ülkemizin doğal kaynaklarının kullanım alanının genişletilmesinde oldukça yararlı bir gelişme sağlandı. Farklı metallerin değişik oranlarda bu killer üzerine emdirilmesi ile hazırlanan katalizörler kullanılarak CVD metodu ile CNT sentezi için çok daha kapsamlı çalışmalar yapılabilir. Sentezlenen MWCNT' lerin morfolojik karakterizasyonu SEM ile gerçekleştirildi. CNT' ler oldukça inert malzemeler olduklarından diğer küçük ya da büyük moleküllerle etkileşiminin sağlanabilmesi için asit etkileşimi ile fonksiyonelleştirildi. *f*-MWCNT' ler; Raman, SEM, FT-IR ile karakterize edildi. –COOH grubu ile fonksiyonelleştirilen bu MWCNT' ler fonksiyonelleştirilmeyen MWCNT' lere göre kimyasal olarak daha aktiftirler ve çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere diğer moleküllerle reaksiyon verebilirler. *f*-MWCNT' lerin fonksiyonelleştirme işleminden sonra herhangi bir yapısal zarara uğramadığı SEM, TGA, Raman spektrumu yöntemleri ile belirlenmiştir. Yapılan literatür çalışmaları sonucunda MWCNT' ler için kullanım alanı olarak metan kraking yöntemi ile hidrojen üretiminde katalizör destek maddesi olarak kullanılabilirlikleri araştırıldı. *s*-MWCNT, *f*-MWCNT, Al_2O_3 ve AC örnekleri üzerine aynı oranda eklenen Ni ile hazırlanan katalizörler için metan kraking denemeleri yapıldı. *s*-MWCNT ve Al_2O_3 ile hazırlanan katalizörler kullanılarak, yüksek verimle CO içermeksizin H_2 üretimi gerçekleştirildi. MWCNT' ler metan kraking ile hidrojen üretiminde kullanılabileceği gibi metanın kısmi oksidasyonu gibi reaksiyonlarda da katalizör destek maddesi olarak kullanılabilir. Ayrıca değişik metaller kullanılarak, metan kraking için MWCNT destek üzerindeki aktiflikleri karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, S., M.S ‘’Physical properties of carbon nanotubes’’, ***Imperial College Pres***, London, (1998).

[2] Mortimer, C.E ‘’Modern üniversite kimyası ders kitabı’’ ***Çağlayan Kitap Evi***, 464, (1989)

[3] Tunalı, N.K., Özkar, S., ‘’Anorganik kimya’’ 6.Baskı, ***Gazi Kitapevi***, 430.

[4] Robertson, J., ‘’Diamond like amorphous carbon’’, ***Materials Science and Engineering***, 37, 4-6, 129-281, (2002).

[5] Kroto, HW., Heath, J.R., O’Brien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E., ‘’C_{60} Buckminsterfullerene’’, ***Nature***, 318, 162-163, (1985).

[6] Yasuda, A., Banhart, F., Mizutani, W., Shimizu, T., Tokumoto, H., ‘’ Formation mechanism of carbon-nanocapsules and nanoparticles based on the ın-situ observation, ***Journal of Physical Chemistry B***, 106(6), 1247-1251, (2002).

[7] Iijima, S., ‘’Helical microtubules of graphitic carbon’’, ***Nature***, 354, 56-58, (1991).

[8] Kuchibhatla, S.V.N.T., Karakoti, A.S., Bera, D., Seal S., ‘’ One dimensional nanostructured materials’’, ***Progress in Materials Science***, 52 (5), 699-913, (2007).

[9] Gogotsi, Y., ‘’ Carbon nanomaterials’’, ***CRC, Taylor & Francis Group***, 41 (2006).

[10] Terrones, M. ‘’ Science and Technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes’’, ***Annual Review of Materials Reserarch***, 33, 419-501, (2003).

[11] Popov, V., N., ‘’ Carbon nanotubes: properties and application’’, ***Materials Science and Engineering Reports***. 43 (3), 61-102, (2004).

[12] www.msm.cam.ac.uk./polmer/members/jae 1001.html **(Ziyaret Tarihi: 25 Şubat 2010)**.

[13] Michael. J., O’Connell Ph.D., ‘’Carbon nanotubes properties and applications’’, ***Taylor & Francis Group***, 16, (2006).

[14] Baddour, C.E., brines, C., ‘’Carbon nanotube synthesis: A review’’, ***International Journal of Chemical Reactor Engineering***, 3 (R3), (2005).

[15] Kayiran S.B., Lamari D.F., Levesque D., ‘’ Adsorption properties and structural characterization of activated and nanocarbons’’, ***The Journal of Physical Chemistry B.***’’ 108 (39), 15211-15215, (2004).

[16] Öncel, Ç., Yürüm, Y., ''Carbon nanotube synthesis via the catalytic CVD method: A Review on the effect of reaction parameters'', ***Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructure***, 14, 17-37, (2006).
[17] Treacy, M.M.J., Ebbesen, T.W., and Gilson J.M., ''Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes'', ***Nature***, (London) 381, 678, (1996).

[18] Jacobsen, R.L., Tritt, T.M., Guth, J.R., Ehrlich, A.C., Gillespie, D.J., ''Mechanical properties of vapor-grown carbon fiber'', ***Carbon***, 33, 1217, (1995).

[19] Mamalis, A.G., Vogtländer, L.O.G., Markopoulos, A. ''Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes'', ***Precision Engineering*** 28, 16–30, (2004).

[20] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus G., Jorio A. ''Unusual Properties And Structure Of Carbon Nanotubes'', ***Annual Review of Materials Research***, 34, 247-782, (2004).

[21] Sinnot, S.B. and Andrews, R., ''Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications'', ***Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences***, 26(3), 145-249, (2001).

[22] Kayiran, S. B., Lamari, F. D., Levesque, D., ''Adsorption Properties and Structural Characterization of Activated Carbons and Nanocarbons'', ***Physical Chemistry B***, 108(39), 15211-15215, (2004).

[23] Michael J. O'Connell, ''Carbon Nanotubes: Properties and Applications'', ***CRC, Taylor & Francis Group***, Chapter 2 (2006).

[24] Zheng, B., Li, Y., Liu. J., "CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst." ***Applied Physics A***, 74, 345-348, (2002).

[25] Liu, B.C., Lyu, S.C., Jung, S.I., Kang, H.K., Yang., C.W., Park, J.W., Park, C.Y., Lee, C.J., ''Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe–Mo/MgO catalyst'', ***Chemical Phhysics Letters***, 383, 104-108, (2004).

[26] Yokomichi, H., Sakai, F., Ichihara, M., and Kishimoto, N., ''Carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition using M(NO3)n .mH2O as catalyst'', ***Physica B***, 323: 311. (2002)

[27] Dresselhaus M.S., Dresselhaus, G., Avouris, P., ''Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications'', ***Springer, New York***, 32, (2001).

[28] Nagaraju, N., Fonseca, A., Konya, Z., Nagy, J.B., ''Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes'', ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, 181, 57, (2002)

[29] Seo, J.W., Hernadi, K., Miko, C., Forro, L., ''Behaviour of transition metals catalysts over laser-treated vanadium support surfaces in the decomposition of acetylene'', ***Applied Catalysis A: General***, 260, 87, (2004).

[30] Lee, C.J., Park, J., Yu, J.A., ‘’Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition’’, ***Chemical Physics Letters***, 360, 250, (2002).
[31] Thaib, A., Martin, G.A., Pinheiro, P., Schouler, M.C., Gadelle, P., ‘’Formation of carbon nanotubes from the carbon monoxide disproportionation reaction over Co/Al2O3 and Co/SiO2 catalysts’’ ***Catalyst Letters***, 63, 135, (1999).

[32] Hernadi, K., Konya, Z., Siska, A., Kiss, J., Oszko, A., Nagy, J.B., Kiricsi, I., ‘’On the role of catalyst, catalyst support and their interaction in synthesis of carbon nanotubes by CCVD’’, ***Materials Chemistry and Physics***, 77, 536, (2002).

[33] Ward, J.W., Wei, B.Q., Ajayan, P.M., ‘’Substrate effects on the growth of carbon nanotubes by thermal decomposition of methane’’, ***Chemical Physics Letters***, 376, 717, (2003).

[34] Makris, T.D., Giorgi, G.,R., Lisi, N., Salernitano, E., ‘’ CNT growht on alümina supported nickel catalyst by termal CVD’’, ***Diamond & Related Materials***, 14, 815-819, (2005).

[35] Sinha, A.K., Hwang, D.W., Hwang, L.-P., ‘’A novel approach to bulk synthesis of carbon nanotubes filled with metal by a catalytic chemical vapor deposition method’’, ***Chemical Physics Letters***, 332, 455, (2000).

[36] Singh, C., Shaffer, M.S.P., Windle, A.H., ‘’Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapor deposition method’’, ***Carbon***, 41, 359, (2003).

[37] Li, Z., Chen, J., Zhang, X., Li, Y., Fung, K.K., ‘’Catalytic synthesized carbon nanostructures from methane using nanocrystalline Ni’’, ***Carbon***, 40, 409, (2002).

[38] Gulino, G., Vieira, R., Amadou, J., Nguyen, P., Ledoux, M.J., Galvagno, S., Centi, G., Pham-Huu, C.,’’C_2H_6 as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition’’, ***Applied Catalysis A: General***, 279, 89–97, (2005).

[39] Escobar, M., Moreno, M.S., Candal, R.J., Marchi, M. C., Caso, A., Polosecki, P.I., Rubiolo, G.H., Goyanes, S., ‘’ Synthesis of carbon nanotubes by CVD: Effect of acetylene pressure on nanotubes characteristics’’, Applied Surface Science 254, 251-256, (2007).

[40] Hou, P-X., Liu, C., Cheng, H-M., ‘’ Purification of carbon nanotubes’’, ***Carbon***, 46, 2003-2025, (2008).

[41] Kuzmany, H., Kukovecz, A., Simon,F., Holzweber, M., Kramberger, Ch., Pichler, T., ‘’ Functionalization of carbon nanotubes’’, *Synthetic Metals*, 141, 113-122. (2004).

[42] Stobinski, L., Lesiak, B., Kover, L., Toth, J., Biniak, S., Trykowski, G., Judek, J.,’’ Multiwall carbon nanotube purification and oxidation by nitric acid studied by FTIR and electron spectroscopy methods’’, *Journal of Alloys and Compounds*, (2008) (Accepted manuscript).

[43] Liming, D., ‘’Carbon Nanotechnogy’’ ***Elsevier***, 191-227, (2006).

[44] Wepasnick, K.A., Smith, B.A., Bitter, J.L., Fairbrother., D.H., '' Chemical and structural characterization of carbon nanotube surface'', ***Analytical and Bioanalytical Chemistry***, 396, 1003-1014, (2010).
[45] Bacsa, W.S., Ugarte, D., Chatelain, A., Heer, W.A., ''High-resolution electron microscopy and inelastic light scattering of purified multishelled carbon nanotubes'' ***Physical. Review. B***, 15, 473, (1994).

[46] Kim, M.H., Lee, E.K., Jun, J.H., Kong, S.J., Han, G.Y., Lee, B.K., Lee, T.J., Yoon, K. J., ''Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: kinetic study'' ***International Journal of Hydrogen*** **Energy**, 29, 187-193, (2004).

[47] Jamal, Y., Wyszynski, M.L., ''On-board generation of hydrogen- rich gaseous fuels a review'', ***International Journal of Hydrogen Energy***, *19* (7), 557-572, (1994).

[48] Monnerat, B., Minsker, L. K., Renken, A., ''Hydrogen production by catalytic cracking of methane over nickel gauze under periodic reactor operation'' ***Chemical Engineering Science***, 56, 633-639, (2001).

[49] Steinberg, M., Cheng, H., ''Modern and prospective Technologies for hydrogen production from fossil fuels'', ***International Journal of Hydrogen Energy*** 14(11),797–820, (1989).

[50] Muradov, N.Z., ''How to produce hydrogen from fossil fuels without CO_2 emission'', ***International Journal of Hydrogen Energy***, 18(3), 211–215, (1993).

[51] Fulcheri, L., Schwob, Y., ''From methane to hydrogen, carbon black and water'' ***International Journal of Hydrogen Energy***, 20(3),197–202, 1995.

[52] Gaudernack, B., Lynum, S., ''Hydrogen from natural gas without release of CO2 to the atmosphere'', ***International Journal of Hydrogen Energy*** 23 (12),1087–1093. (1998).

[53] Monnerat, B., Kiwi-Minsker, L., Renken, A.,''Hydrogen production by catalytic cracking of methane over nickel gauze under periodic reactor operation'', ***Chemical Engineering Science,***56, 633-639, (2001).

[54] Shakeel, A., Aitani, A. , Faizur R., Al-Dawood, A., Al-Muhaish, F.,'' Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon'' ***Applied Catalysis A: General***, 359, 1–24, (2009).

[55] Poirier, M.G., Sapundzhiev,C., ''Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications'' ***International Journal of Hydrogen Energy***, 22(4), 429–433, (1997).

[56] Aiello, R., Fiscus, J.E., Zur, Loye, H.C., Amiridis, M.D., ''Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO2: catalyst deactivation and regeneration'', ***Applied Catalyst A***, 192, 227–34, (2000).

[57] Serp, P., Corrias, M., Kalck, P., '' Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis'', ***Applied Catalysis A: General***, 253, 337-358, (2003).

[58] Tekin, N., Dinçer, A., Demirbaş, Ö., Aklan, M., ''Adsorption of cationic polyacryamide onto sepiolite'', ***Journal of Hazardous Materials B***, 134, 211-219, (2006).

[59] Tekin, N., Demirbaş, Ö., Alkan. M., ''Adsorption of cationic polyacrylamide on to kaolinite'', ***Microporous and Mesoporous Materials***, 85, 340-350, (2005).

[60] Tekin, N., Kadıncı,E., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Kara, A., Doğan,M.,''Surface properties of poly(vinylimidazole)-adsorbed expanded perlite'', ***Microporous and Mesoporous Materials***, 93, 125-133, (2006).

ÖZGEÇMİŞ

19.10.1986 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğretimini bu şehirde tamamladıktan sonra orta öğretimini Bolu'da tamamladı. 2004 yılında lisans eğitimine başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden 2008 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu. 2008–2009 öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Kasım 2009 tarihinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen-Fakültesi Kimya bölümünde araştırma görevlisi olarak görev yapmaya başladı.