MİKRODALGA SİSTEMİNDE KARBON NANOMALZEME SENTEZİ

Emre URAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ocak, 2017

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Emre Uraz'ın "Mikrodalga Sisteminde Karbon Nanomalzeme Sentezi" başlıklı tezi 16/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Unvanı-Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL	.....
Üye : Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU	.....
Üye : Prof. Dr. Nilgün Karatepe YAVUZ	.....

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

MİKRODALGA SİSTEMİNDE KARBON NANOMALZEME SENTEZİ

Emre URAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak, 2017

Danışman: Prof. Dr. H. Feri GERÇEL

Karbon nano malzemeler 1991'de karbon nanotüpler ve 2004 yılında grafen için ilk üretim tekniklerinin bulunmasından itibaren üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. Karbon nanotüpler (KNT'ler) spor, savunma sanayii, otomotiv gibi sektörlerde kullanılmaya başlanmıştır ve uygulamaları gittikçe genişlemektedir. Katalitik buhar biriktirme (CCVD) yöntemi KNT üretiminde en yaygın kullanılan yöntemdir. CCVD yönteminde KNT üretimi için bir metal katalizöre, karbon içeren bir öncü maddeye, inert bir ortama ve taşıyıcı bir gaza ihtiyaç vardır. Her ne kadar CCVD yöntemi çok çalışılmış ve bilinen bir yöntem olsa da daha kolay ve ucuz KNT üretim yöntemlerinin araştırılması gerekmektedir. KNT'lerin özellikleri genellikle üretim yöntemi ile ilişkilidir. Farklı yöntemlerle üretilen KNT'lerin farklı ihtiyaçlara cevap vermesi olasıdır. Bu çalışmada atmosfer ortamında ve atmosfer basıncında ev tipi bir fırında KNT ve diğer karbon nanoyapıların üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu üretim için grafit, ferrosen, karbon fiber kullanılmış ve sonradan bu bileşime ek bir karbon kaynağı olarak benzen eklenerek çalışma genişletilmiştir. Çeşitli bileşimler denenerek elde edilen KNT'ler üretim yöntemine uygun bir saflaştırma yöntemi seçilerek saflaştırılmış ve Raman, SEM, UV-vis spektrofotometresi ve tane boyutu analizlerine tabi tutularak karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmada toplam reaksiyona giren madde kütlesinin süreç verimi açısından çok önemli bir parametre olduğu görülmüş ve reaksiyon hacmine göre seçilen toplam kütleden sonra hammadde bileşiminin ikincil bir etkisi olduğu görülmüştür. KNT sentez süreci sırasında yan ürün olarak yoğun miktarda soğanımsı karbon nanoküreler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon Nanotüp, Atmosferik, Mikrodalga

ABSTRACT

CARBON NANOMATERIAL SYNTHESIS IN MICROWAVE SYSTEM

Emre URAZ

Department of Chemical Engineering

Anadolu University, Graduate School of Science, January, 2017

Supervisor: Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL

Carbon nanomaterials have become the subject of numerous studies since the discovery of production methods for carbon nanotubes in 1991 and for graphene in 2004 owing to their extraordinary physical and chemical properties. Carbon nanotubes (CNTs) have already found their applications in but not limited to sports equipments, automotive industry and defence industry. Catalytic chemical vapour deposition (CCVD) method has dominated CNT production over the years since its discovery. In CCVD method; a metal catalyst, a carbon precursor, heat, inert medium and a carrier gas are required. Even though CCVD is a well developed and studied method, efforts towards finding simpler and cheaper methods to synthesize CNTs are needed. The properties of CNTs are usually related to their respective production method. Its possible that different approaches for CNT production are better suited for some applications than others. In this study, CNTs as well as other carbon nanostructures are synthesized in a domestic microwave oven in atmospheric pressure and medium. Graphite, ferrocene and carbon fiber are used for synthesis with the addition of benzene to these materials as a carbon precursor at later stages of the study. CNTs obtained at different reactant compositions are purified with a suitable method and then were characterized by Raman analysis, SEM, UV-vis spectrophotometry and particle size distribution studies. It was concluded that the total mass of reactants used for he reaction volume is the most important parameter for the efficiency of the process.The composition of the reactants had a secondary effect on yield. In the synthesis process, onion like carbon nanospheres were also obtained as a by product to CNTs.

Keywords: Carbon Nanotube, Atmospheric, Microwave

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca desteğini, bilgi ve deneyimini esirgemeyen, karşılaştığım bütün problemlerde yol gösteren, değerli Hoca'm ve danışmanım Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL'e en derin şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarımda her ihtiyacım olduğunda SEM ile ilgili yardımları ve bilgi paylaşımları Uzman Sinem Başkut'a teşekkür ederim.

Araş. Gör. Dr. Murat Kılıç'a tane boyutu analizlerindeki yardımları için teşekkür ederim.

Raman analizlerinde verdiği destek ve yardımlarından dolayı Ayberk Özden'e teşekkür ederim.

Araş. Gör. Murat Tamer'e bu tez üzerinde çalışabilmem için bana yarattığı tüm zamanlar ve verdiği destek için teşekkür ederim.

Araş. Gör. Elif Kaynak'a UV-vis çalışmalarındaki yardımları ve tez sürecindeki desteğinden dolayı teşekkür ederim.

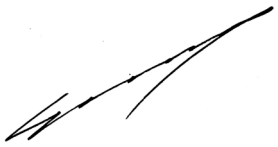
Son olarak, hayatımda yaptığım doğru yanlış her şeyi sahiplenerek sürekli arkamda olan aileme sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Emre URAZ

16.01.2017

ETİK İLKE ve KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan "bilimsel intihal tespit programı"yla tarandığını ve hiçbir şekilde "intihal içermediğini" beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.



Emre Uraz

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
TEŞEKKÜR. v
ETİK İLKE ve KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ vi
İÇİNDEKİLER vii
TABLOLAR DİZİNİ ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
GÖRSELLER DİZİNİ xiii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ xv
1. GİRİŞ 1
1.1. Karbon 1
1.2. İleri Karbon Malzemeler 6
1.2.1 Karbon fiber 7
1.2.2. Fullerenler 7
1.2.3. Grafen 8
1.2.4. Karbon Nanotüpler 8
1.3. Mikrodalga Enerjisi 13
1.3.1. Mikrodalga fırınlar 17
1.3.2. Mikrodalga reaktörler 18
1.4. Karbon Nanotüp Üretim Yöntemleri 18
1.4.1. KNT büyüme mekanizmaları 19
1.4.2. Ark boşalma yöntemi 22
1.4.3. Lazer aşındırma yöntemi 23
1.4.4. Katalitik kimyasal buhar biriktirme (CCVD) yöntemi 24
1.4.5. Diğer yöntemler 25
1.4.6. Mikrodalga ile KNT üretimi 26
1.5. Karbon Nanotüp Saflaştırma Yöntemleri 29
1.6. Karbon Nanotüp Karakterizasyon Yöntemleri 29
1.6.1. Elektron mikroskopisi yöntemleri 31

1.6.2. Termogravimetrik analiz 32
1.6.3. Raman spektroskopisi 32
1.6.4. UV-vis spektroskopisi 34
1.6.5. FTIR analizi 34
1.6.6. Diğer yöntemler 34
2. MATERYAL ve YÖNTEM 35
2.1. Mikrodalga Fırın ile Karbon Nanotüp Üretimi 35
2.1.1. Kullanılan kimyasallar ve uygulanan ön işlemler 35
2.1.2. Yöntem 35
2.1.3. Ön deneyler 37
2.1.4. Deney parametreleri 38
2.2.Saflaştıma Çalışmaları 42
2.3. Karakterizasyon Çalışmaları 43
2.3.1. Tane boyutu ölçümü 43
2.3.2. SEM analizi 43
2.3.3. FTIR analizi 43
2.3.4. UV analizi 44
2.3.5. Raman analizi 44
3. BULGULAR ve YORUM 45
3.1. Grafit ve Ferrosen Kullanılarak KNT Sentezi 45
3.2. SEM Çalışmaları 46
3.3. Tane Boyutu Analizleri 65
3.4. UV Analizleri 66
3.5. Raman Analizleri 72
4. SONUÇ ve ÖNERİLER 79
4.1. Sonuçlar 79
4.2. Öneriler 80
KAYNAKÇA 81
ÖZGEÇMİŞ 86

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Grafit ve elmasın özellikleri 6
Tablo 1.2. KNT'lerin mekanik ve fiziksel özellikleri 13
Tablo 1.3. Bazı malzemelerin 20ºC'deki dielektrik sabitleri 15
Tablo 1.4. Bazı organik çözücüler için gerçek geçirgenlik ve kayıp faktörleri 16
Tablo 1.5. Bazı malzemelerin iyonik iletkenlikleri 17
Tablo 1.6. KNT üretimi ile ilgili önemli gelişmeler 18
Tablo 1.7. KNT'lerdeki safsızlıkların belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan teknikler 30
Tablo 1.8. Özelliklerine göre KNTlerin saflık tanımı ve analiz teknikleri 31
Tablo 2.1. 100 mg grafit ve 8 mm uzunlukta, 2,5 mg ağırlığında karbon fiber kullanılarak yapılan ilk set deney bileşimleri 37
Tablo 2.2. Farklı grafit miktarları, karbon fiber uzunluğu ve karbon fiber ağırlıklarında gerçekleştirilen ikinci set deney bileşimleri 38
Tablo 2.3. Kullanılan grafit kütlesine göre deneylerdeki kütlece madde bileşimleri 39
Tablo 2.4. Benzen kullanılarak yapılan deneylerin kütlece bileşimleri 40
Tablo 2.5. Ferrosen tüketiminin zamana bağlı değişimini belirlemek için yapılan deneyler 40
Tablo 2.6. Parametrik UV –vis spektrofotometresi çalışmaları için yapılan deney bileşimleri 41
Tablo 2.7. Ferrosen-karbon fiber oranının harcanan ferrosen oranı üzerindeki etkisini belirlemek için yapılan deneylerde kullanılan madde bileşimleri 41
Tablo 3.1. Kalibrasyon doğrusunun hazırlanması için kullanılan standart çözelti derişimleri ve okunan absorbans değerleri 66
Tablo 3.2. Parametrik UV-vis çalışmasındaki numuneler için bulunan ferrosen derişimleri ve hesaplanan ferrosen kullanmım oranları 67
Tablo 3.3. Toplam kütle ve grafit kütleleri sabit tutularak yapılan deneylerdeki ferrosen derişimleri ve hesaplanan ferrosen kullanım oranları 67

Tablo 3.4. Reaksiyon süresinin ferrosen tüketimine etkisini incelemek için yapılan deneylerdeki ferrosen derişimleri ve hesaplanan ferrosen kullanım oranları ..71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Elmasın 3 boyutlu yapısı 2
Şekil 1.2. Benzenin 3 boyutlu yapısı 2
Şekil 1.3. Grafit tabakasının yapısı 3
Şekil 1.4. Karbon faz diyagramı 4
Şekil 1.5. Grafitin tabakalı yapısı a) üstten görünüm b) şematik görünümü 5
Şekil 1.6. Grafenin $\pi/\pi*$ bandlarının a) 3 boyutlu ve b),c) 2 boyutlu gösterimi 5
Şekil 1.7. C_{60} (Buckminsterfullerene) 7
Şekil 1.8. Radushkevic ve Lukyanovich'in 1952'deki yayınlarında sundukları TEM görüntüleri 9
Şekil 1.9. (8,4) bir nanotüpü gösteren diyagram 10
Şekil 1.10. Grafit tabakasının birleşme yönüne göre oluşan KNT türleri 11
Şekil 1.11. (10,0) zigzag nanotüp 12
Şekil 1.12. (10,10) koltuk nanotüp 12
Şekil 1.13. Elektromanyetik spektrum 14
Şekil 1.14. VLS mekanizmasının şematik gösterimi 20
Şekil 1.15. Katalizör üzerinde derişim farkı ile gerçekleşen difüzyonun şematik gösterimi 21
Şekil 1.16. Katalizörün karbon doygunluğunun ve difüzyon hızının KNT oluşumuna etkisi 22
Şekil 1.17. Tipik bir ark boşalma deney kurulumu 23
Şekil 1.18. Lazer aşındırma yönteminin şematik çizimi 24
Şekil 1.19. Tipik bir CCVD sistemi 25
Şekil 1.20. Hong ve arkadaşlarının KNT üretimi için kullandıkları deney düzeneği 27
Şekil 1.21. Nie ve arkadaşlarının KNT elde etme yönteminin temsili gösterimi 28
Şekil 1.22. Grafen tabakaları, çok duvarlı KNT'nin dış kabuğu, saflaştırılmış çok duvarlı KNT ve grafitin (a)12-1200 cm^{-1} aralığındaki Raman spektrumları; (b) 1200-2000 cm^{-1} aralığındaki Raman spektrumları 33

Şekil 1.23. İletken ve yarıiletken tek duvarlı KNT numunelerinin Raman spektrumları.....34
Şekil 3.1. Grafit ve C19 kodlu numunenin boyut sınıfı % hacim dağılım grafiği.....65
Şekil 3.2. Grafit kütlesi ve toplam kütle sabit tutulduğunda kütlece karbon fiber yüzdesinin ferrosen tüketimi yüzdesine etkisi 68
Şekil 3.3. 200 mg toplam kütle için kullanılan grafit miktarına göre ferrosen tüketim oranı grafiği.....69
Şekil 3.4. 300 mg toplam kütle için kullanılan grafit miktarına göre ferrosen tüketim oranı grafiği.....69
Şekil 3.5. 300 mg toplam kütle için kullanılan grafit miktarına göre ferrosen tüketim oranı grafiği.....70
Şekil 3.6. Kullanılan grafit miktarına göre ferrosen tüketim yüzdesi grafiği.....70
Şekil 3.7. Reaksiyon süresine göre ferrosen tüketim yüzdesi grafiği.....72
Şekil 3.8. Deneylerde kullanılan grafitin Raman spektrumu.....72
Şekil 3.9. Saflaştırılmış X9 kodlu numunenin Raman spektrumları 73
Şekil 3.10. C19 kodlu numunenin Raman Spektrumları 75
Şekil 3.11. C2 kodlu numunenin Raman Spektrumları 76
Şekil 3.12. X7 kodlu numunenin Raman Spektrumları 78

GÖRSELLER DİZİNİ

Görsel 1.1. Chen ve arkadaşlarının plazma üfleç yöntemiyle elde ettikleri KNT yapıları ..26
Görsel 2.1. Deneylerde kullanılmak üzere kesilen 1 cm uzunluğunda karbon fiber demetleri..... 35
Görsel 2.2. C29 kodlu numunenin mikrodalga fırından çıkarıldıktan sonraki hali 36
Görsel 3.1. C22 kodlu numunenin 10 kV ve 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....47
Görsel 3.2. X6 kodlu numunenin 10 kV ve 17000 büyütmedeki SEM görüntüsü 47
Görsel 3.3. X6 kodlu numunenin 10 kV ve 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü 48
Görsel 3.4. X6 kodlu numunenin 10 kV ve 60000 büyütmedeki SEM görüntüsü 48
Görsel 3.5. C19 kodlu numunenin 10 kV ve 19000büyütmedeki SEM görüntüsü.....49
Görsel 3.6. C4 kodlu numunenin 10kV ve 24000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....50
Görsel 3.7. C4 kodlu numunenin 10 kV ve 60000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....50
Görsel 3.8. X6 kodlu numunenin 10 kV ve 46000 büyütmedeki SEM görüntüsü 51
Görsel 3.9. C24 kodlu numunenin 10 kV ve 60000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....51
Görsel 3.10. C8 kodlu numunenin 10 kV ve 39500 büyütmedeki SEM görüntüsü.....52
Görsel 3.11. X8 kodlu numunenin 10 kV ve 23000 büyütmedeki SEM görüntüsü 52
Görsel 3.12. a) dikey yapılar halinde kendiliğinden düzenlenen OLCS parçacıkları. b) ve c) OLCS parçacıklarının SEM görüntüleri..... 53
Görsel 3.13. X1 kodlu numunenin ultrasonik karıştırmadan sonra 24 saat bekletilen numunenin görüntüsü..... 54
Görsel 3.14. Doğal grafitin a) arakatman oluşturulması ve ısıl şok ile açındırmadan önce ve b) arakatman oluşturulması ve ısıl şok ile açındırmadan sonraki SEM görüntüleri.....54
Görsel 3.15. C8 kodlu numunenin 10 KV ve 44000 büyütmedeki SEM görüntüsü.....55
Görsel 3.16. C22 kodlu numunenin 10 kV ve 53000büyütmedeki SEM görüntüsü.....55
Görsel 3.17. X9 kodlu numunenin 10 kV ve 23000 büyütmedeki SEM görüntüsü 56
Görsel 3.18. X9 kodlu numunenin 10 kV ve 39000 büyütmedeki SEM görüntüsü 57
Görsel 3.19. X9 kodlu numunenin 10 kV ve 17300 büyütmedeki SEM görüntüsü 57
Görsel 3.20. X6 kodlu numunenin10 kV ve 5400 büyütmedeki SEM görüntüsü 58

Görsel 3.21. X6 kodlu numunenin10 kV ve 12000 büyütmedeki SEM görüntüsü 59
Görsel 3.22. X6 kodlu numunenin10 kV ve 20000 büyütmedeki SEM görüntüsü 59
Görsel 3.23. X6 kodlu numunenin10 kV ve 34500 büyütmedeki SEM görüntüsü 60
Görsel 3.24. X12 kodlu numunenin 10 kV ve 14000 büyütmedeki SEM görüntüsü 61
Görsel 3.25. X12 kodlu numunenin 10 kV ve 60000 büyütmedeki SEM görüntüsü 61
Görsel 3.26. X12 kodlu numunenin 10 kV ve 96000 büyütmedeki SEM görüntüsü 62
Görsel 3.27. X12 kodlu numunenin 10 kV ve 14000 büyütmedeki SEM görüntüsü 62
Görsel 3.28. K4 kodlu numunenin 10 kV ve 20900 büyütmedeki SEM görüntüsü 63
Görsel 3.29. K4 kodlu numunenin 10 kV ve 54230 büyütmedeki SEM görüntüsü 64
Görsel 3.30. K4 kodlu numunenin 10 kV ve 47900 büyütmedeki SEM görüntüsü 64
Görsel 3.31. Saf X9 numunesinin Raman ölçümlerinin alındığı bölgenin mikroskop görüntüsü..... 74
Görsel 3.32. C19 kodlu numunenin Raman ölçümlerinin alındığı bölgenin mikroskop görüntüsü..... 75
Görsel 3.33. C2 kodlu numunenin Raman ölçümlerinin alındığı bölgenin mikroskop görüntüleri.....77
Görsel 3.34. X7 kodlu numunenin Raman ölçümlerinin alındığı bölgenin mikroskop görüntüsü..... 78

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

KNT	: Karbon Nanotüp
CCVD	: Catalytic Chemical Vapor Deposition (Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
FTIR	: Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşümü Kızılötesi)
UV-vis	: Ultrviolet-visible (Mor ötesi-görünür)
PAN	: Polyacrylonitril (Poliakrilonitril)
TEM	:Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
RMS	: Root Mean Square (Kare Ortalamalarının Kökü – Etkin Değer)
VLS	: Vapour – Liquid – Solid (Buhar – Sıvı - Katı)
VSS	: Vapour – Solid – Solid (Buhar – Katı - Katı)
PECVD	: Plasma Enhanced CVD (Plazma Destekli CVD)
RFCVD	: Radio Frequency CVD (Radyo Frekansı Destekli CVD)
MPECVD	: Microwave Plasma Enhanced CVD (Mikrodalga Plazma Destekli CVD)

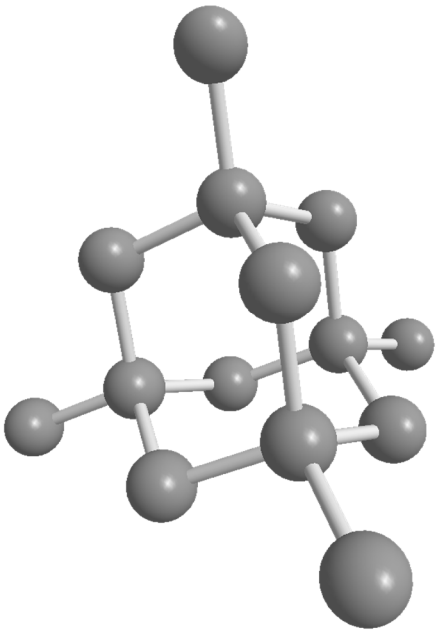
1. GİRİŞ

1.1. Karbon

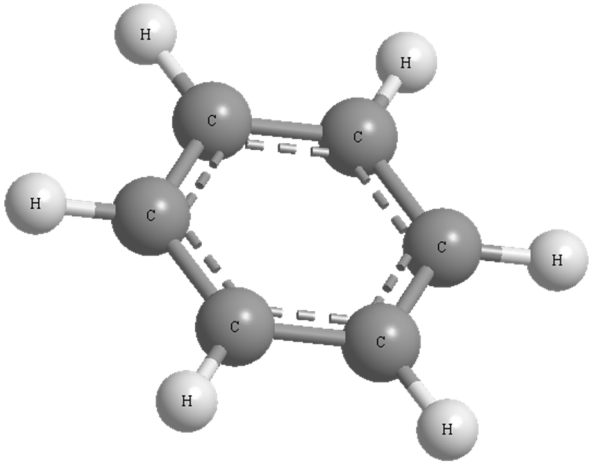
Karbon bütün organik yapılarda bulunan bir elementtir. Doğadaki organik yapıların yanı sıra atmosferde karbon dioksit bünyesinde gaz halinde ya da demir gibi metallerin cevherlerinde, kireçtaşı gibi yapılarda karbonatlar halinde bulunabilir. Saf halde de amorf karbon, grafit ya da elmas yapılarında bulunur.

Karbonun elektron konfigürasyonu $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$ şeklindedir. Karbonun 3 tip hibridizasyonu vardır. Bunlar sp^3, sp^2 ve sp hibridizasyonlarıdır. Karbonun bu değişik bağ yapıları ona özgü özellikler kazandırmaktadır. Sp^3 hibridizasyonundaki karbon diğer 4 karbon atomuna bağlı olduğu durumda bağ uzunlukları 1.54 Å'dur [1].

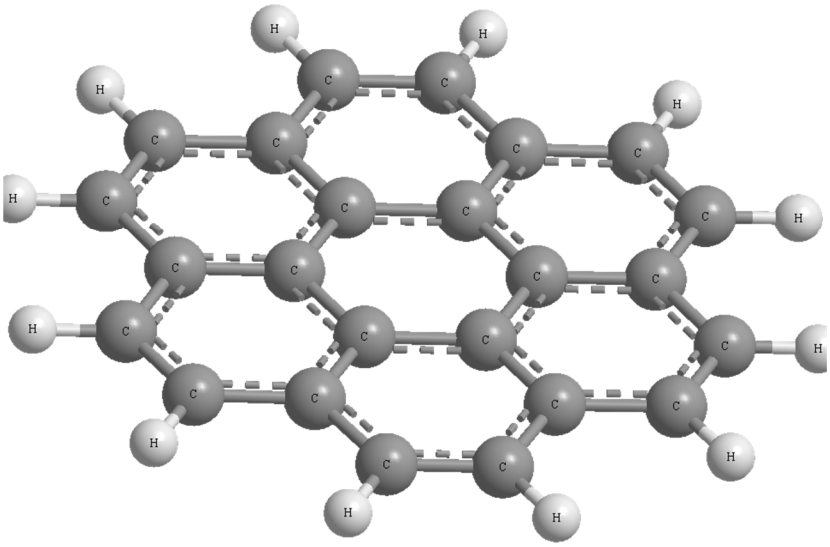
Grafit ve aromatik karbonlarda ise karbonunun bağ uzunluğu 1.42 Å'dur. Tek bir benzen halkasında ise bağ uzunluğu 1.39 Å'a düşmektedir. Benzen halkasında karbonlar sp^2 hibridizasyonu yapısında bulunmakta ve delokalize olan elektronlar tek kovalent ve çift kovalent bağ mesafeleri arasındaki bir uzunlukta atomları bir arada tutmaktadırlar[1].Bu yapıda normalde tetrahedral yapıda olan karbon yapıları da düzlemsel hale geçmektedir. Bu sebeple sp^3 hibridizasyonunda 3 boyutlu olan karbon yapıları sp^2 ve sp^3 hibridizasyonlarında iki boyutlu hale gelmektedir. Şekil 1.2'de tek bir benzen halkasının yapısı, Şekil 1.3'te ise birden çok benzen halkasının bir araya gelerek oluşturduğu temsili bir grafit tabakasının 3 boyutlu çizimleri görülmektedir.



Şekil 1.1. *Elmasın 3 boyutlu yapısı*



Şekil 1.2. *Benzenin 3 boyutlu yapısı*

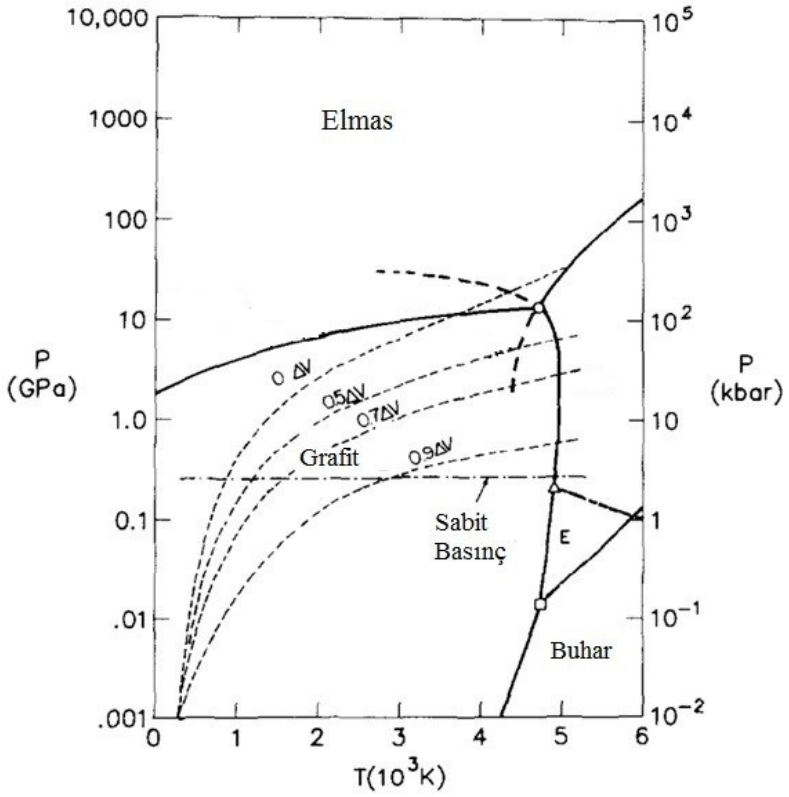


Şekil 1.3. *Grafit tabakasının yapısı*

Şekil 1.4'te verilen faz diyagramından karbonun atmosferik ortamdaki (1 atm, 25^{o}C) kararlı yapısının grafit olduğu görülmektedir. Bu sebeple termodinamik açıdan herhangi bir karbon malzemenin bağ yapısının bozulmasına yetecek bir enerji sağlandığında karbon malzemeler grafite dönüşme eğilimindedir.

Grafit temel olarak iki boyutlu ve son zamanlarda oldukça popüler bir malzeme olan grafenin tabakalar halinde düzenlenmiş halidir. Şekil 1.5'te grafitin tabakalı yapısı temsili olarak görülmektedir. Bir benzen halkasında elektronlar delokalize halde bulunurlar ve aslında elektronik olarak çift bağ şeklinde gösterilen bağlar sürekli yer değiştirir. Bu da altıgen şeklindeki benzen molekülünün ortasında elektron açısından yoğun bir bölge oluşturmaktadır [2]. Şekil 1.6'da grafenin π/π^* bandlarının 3 boyutlu ve 2 boyutlu gösterimi verilmiştir. Alt alta yerleştirilen birden fazla grafit tabakası proton açısından daha zengin olan karbon atomlarının üstteki ve alttaki tabakalardaki elektron açısından zengin halka ile hizalanmasıyla grafit yapısını oluştururlar. İçinde safsızlık bulundurmayan grafit tabakaları bu sebeple her zaman aynı şekilde hizalanırlar ve negatif ile pozitif bölgeler arasındaki

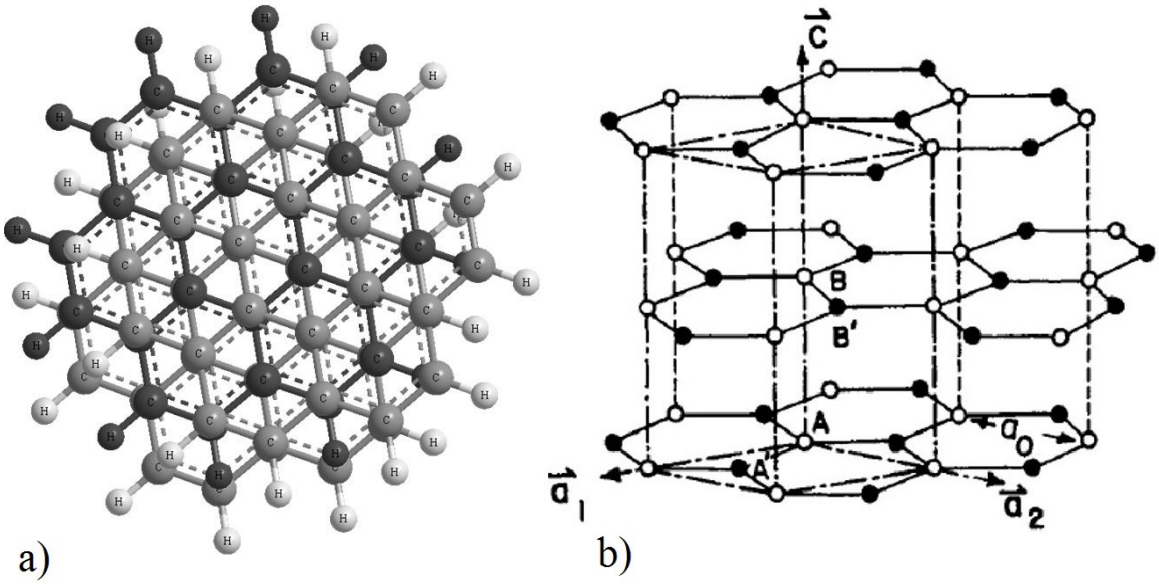
çekim, tabakaları bir arada tutar. Bu tabakaların arasındaki mesafe 3.354 Å'dur. Bu değer grafitin c eksenindeki kafes sabiti olan 6.708 Å'un yarısı kadardır [3].



Şekil 1.4. *Karbon faz diyagramı*

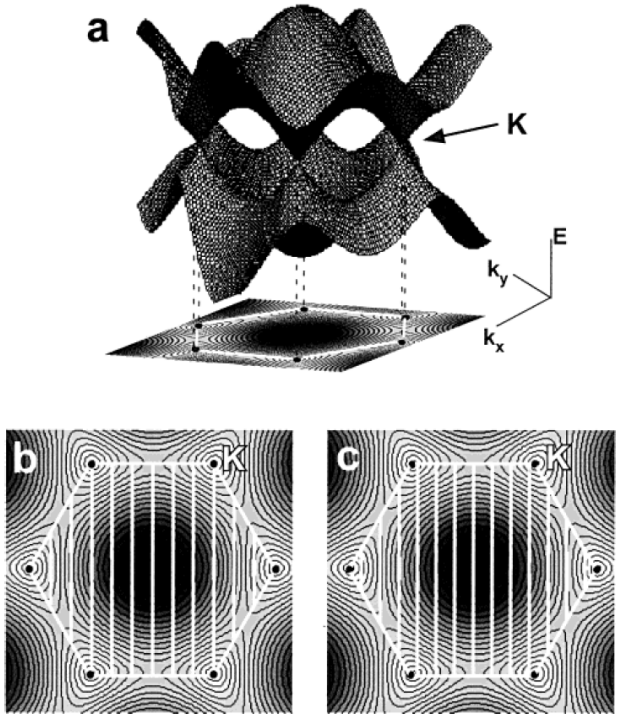
Kaynak: [4]

Grafit, tabakalı yapısı sebebiyle anizotropik bir malzemedir. a ve b eksenlerinde yarı metalik bir özellik gösterirken, c ekseninde yalıtkan bir malzemedir. Isıl iletkenliğine bakıldığında grafit ab düzleminde 30 W/cm.K iletkenliğe sahiptir. Yaygın olarak kullanılan bakırın ısıl iletkenliği 4,01 W/cm.K [5] dir. c ekseninde ise grafitin iletkenliği elektriksel iletkenlikte olduğu gibi oldukça düşmekte ve 0,06 W/cm.K'e kadar düşmektedir. Aynı şekilde, ab düzlemi göz önüne alındığında son derece sağlam ve esnek bir yapıda olan grafit c ekseninde ise kolayca parçalanabilir bir yapıdadır.



Şekil 1.5. *Grafitin tabakalı yapısı a) üstten görünüm b) şematik görünümü*

Kaynak:[3]



Şekil 1.6. *Grafenin π/π^* bandlarının a) 3 boyutlu ve b),c) 2 boyutlu gösterimi*

Kaynak: [2]

Elmas grafit ile kıyaslandığında en önemli özelliği izotropik bir malzeme olmasıdır. Elmasın ısıl iletkenliği 25 W/cm.K'dir. Özgül ağırlığı düzenli yapısı sebebiyle grafitten yüksektir. Atom yoğunluğu açısından doğadaki en yüksek değere sahip malzemedir. Aynı şekilde sertliği açısından da doğadaki en yüksek değere sahiptir. Mohs ölçeğindeki en yüksek sertlik değeri 10 olarak belirlenmiştir. Elmas ve grafitin önemli özellikleri Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.1. *Grafit ve elmasın özellikleri*

Özellik	Grafit		Elmas
Kafes yapısı	Hekzagonal	Katmanlar arası	Kübik
Kafes sabiti (Å)	2,462	6,708	3,567
Atom yoğunluğu	$1,14x10^{23}$		$1,77x10^{23}$
Özgül ağırlık (g/cm3)	2,26		3,515
Özgül ısı (cal/g.K)	0,17		0,12
Isıl iletkenlik (W/cm.K)	30	0,06	25
Debye sıcaklığı (K)	2500	950	1860
Esneklik katsayısı	106,0	36,5	107,6
Mohs sertliği	0,5	9	10
Enerji bant aralığı (eV)	-0,04		5,47
Elektrik direnci (Ω.cm)	$50x10^{-6}$	1	10^{20}
Dielektrik sabiti	3,0	5,0	5,58
Erime noktası (K)	4450		4500

Kaynak: [3]

1.2. İleri Karbon Malzemeler

Karbon doğada kendiliğinden rastlanan grafit ve elmas dışındaki allotroplarıyla bir çok araştırmanın konusu olmuştur ve karbonun kolay bulunan bir element olmasından dolayı bu elementten çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılmak üzere farklı malzemeler elde etmeye yönelik çalışmalar devam etmektedir. Grafit dışında en yaygın kullanılan karbon malzeme karbon fiberdir. Fullerenlerin keşfi karbon yapıların potansiyeli ile ilgili yeni ufuklar açmış ve karbon nanotüpler ve grafen gibi yeni karbon malzemelerle ilgili çalışmalar hızlanmıştır.

1.2.1. Karbon fiber

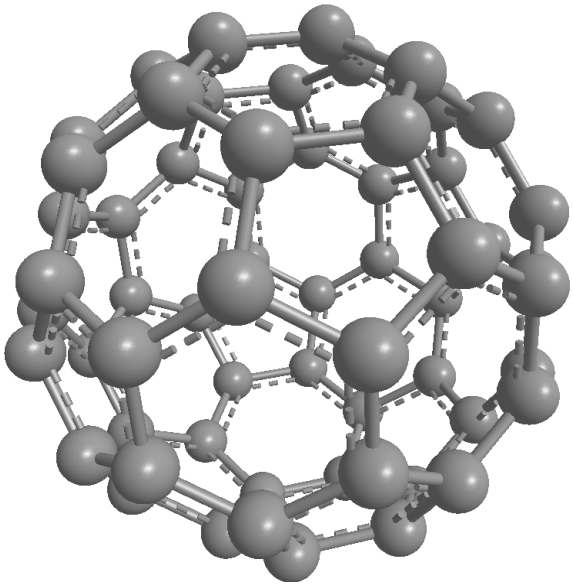
Karbon fiber öncü bir karbon kaynağının bozundurulması ve fiber şeklinde büyütülmesiyle elde edilen karbon tabanlı bir malzemedir. Günümüzde karbon fiber üretimi için en çok kullanılan öncü madde poliakrilonitrildir (PAN) [6].

PAN tabanlı karbon fiber üretimi PAN'ın polimerizasyonu ve eğrilmesi ile başlar. Ara ürün sonrasında 200-300^{o}C arasında hava ortamında kararlı hale getirilir ve inert ortamda 1000-1700 ^{o}C arasında karbonizasyon ile ürün elde edilir [7].

Ticari karbon fiberlerin çapları 4,4 ile 10 µm arasında, çekme gerilimleri 1,1 GPa ile 6,96 GPa arasında, çekme modülleri 54 GPa ile 935 GPa arasında, yoğunlukları ise 1,65 g/cm^3 ile 2,20 g/cm^3 arasında değişmektedir [7].

1.2.2. Fullerenler

Kroto ve arkadaşları 1985 yılında yayınladıkları "C_{60}: Buckminsterfullerene" isimli çalışmalarıyla nano boyuttaki karbonların ilkini duyurmuşlardır [8]. C_{60} sadece karbon atomlarından oluşan kapalı bir kafes yapısıdır. Bu haliyle grafit ve elmastan sonra bulunan ilk karbon allotropudur. Bu parçacık altıgen ve beşgen karbon halkalarından oluşmaktadır. Şekil 1.7'de C_{60}'ın yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.7. C_{60} (Buckminsterfullerene)

Kaynak: [8]

1.2.3. Grafen

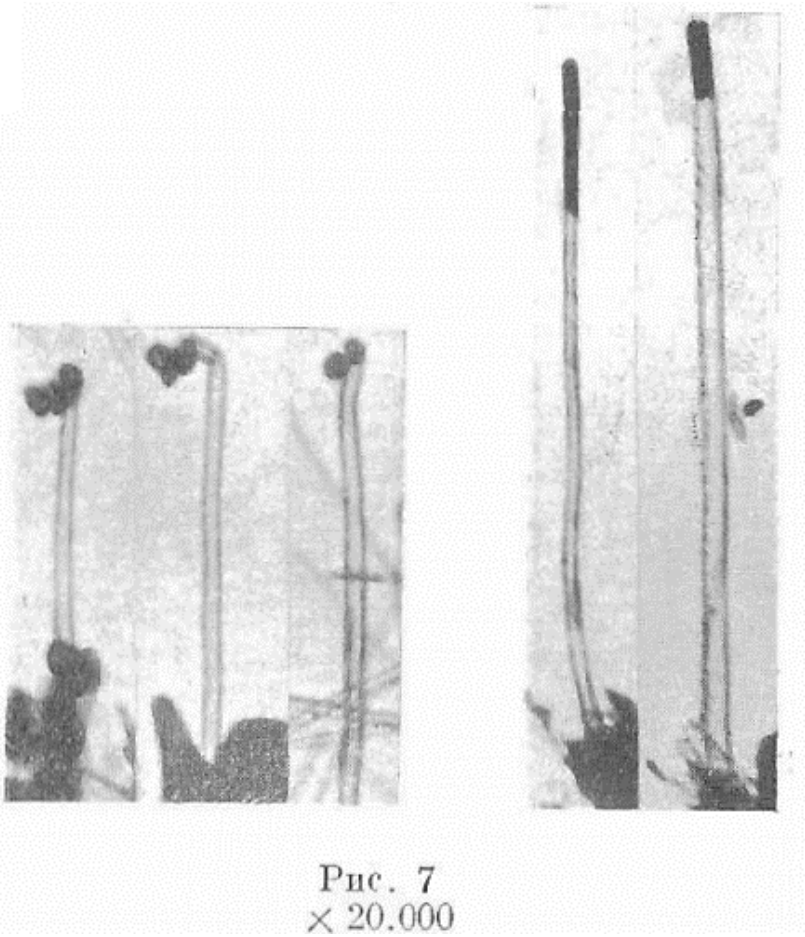
Grafen sp^2 bağ yapısındaki karbon atomlarından oluşmuş balpeteği yapısında iki boyutlu bir malzemedir. Tek, çift ve bir kaç tabakalı (3-10 tabaka) grafen bilimsel olarak grafen kapsamında incelenen malzemelerdir [9].

Geim ve Novoselov 2014 yılında ilk kez grafeni sentezlemişlerdir [10]. Bu çalışmadan sonra bilinen en ince malzeme olan grafen üzerinde çalışmalar hızlanmış ve çeşitli üretim yöntemleri geliştirilmiştir [11]. Grafen üretim yöntemleri tepeden aşağı yaklaşım ve aşağıdan yukarı yaklaşım olmak üzere iki tiptir. Tepeden aşağı yaklaşımda grafitin mekanik yöntemlerle sıyrılması (fiziksel), grafen oksit üretimi ve sonradan indirgenmesi (kimyasal) ve karbon nanotüplerin yırtılması gibi yöntemler bulunurken aşağıdan yukarı yaklaşım termal CVD ve plazma destekli CVD gibi yöntemlerle moleküler seviyede grafenin bir substrat üzerinde büyütülmesini içerir [12].

Grafen 2630 m2/g gibi çok yüksek bir teorik yüzey alanına sahiptir. Bunun yanı sıra çok iyi elektron iletim özelliği, yüksek elektriksel ve ısıl iletkenlik ve yüksek mekanik mukavemet grafenin bir çok uygulama için potansiyel malzeme olarak değerlendirilmesini sağlamıştır [13]. Grafenin potansiyel uygulama alanları arasında alan yayıcılar, entegre devre bileşenleri, saydam elektrot ve sensörler, dokunmatik ekranlar, sıvı kristral ekranlar, fotovoltaik hücreler, organik ışık yayıcı diyotlar ve kompozit malzemeler bulunmaktadır [9].

1.2.4. Karbon Nanotüpler

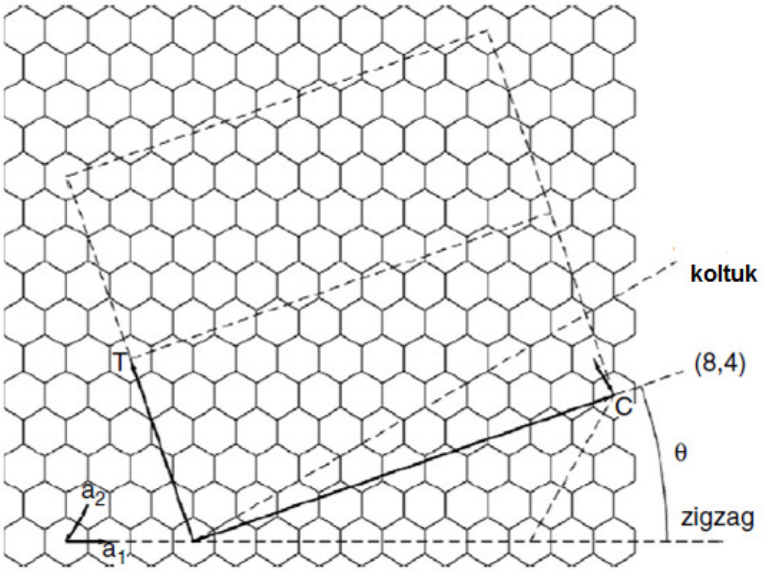
Karbon nanotüpler (KNT'ler) ilk kez 1952'de Radushkevic ve Lukyanovich'in çalışmalarında gözlemlenmiştir [14] Şekil 1.8'de bu çalışmadan alınmış TEM görüntüleri verilmiştir. Fakat KNT'ler Iijima'nın 1991'deki çalışmasından [15] sonra gündeme gelmiştir. Iijima bu çalışmasında ark buharlaştırma yöntemini kullanarak çok duvarlı karbon nanotüp sentez yöntemini tanımlamış ve sonrasında ise 1993 yılındaki çalışmasında [16] tek duvarlı KNT büyütme yöntemini duyurmuştur. Tekrarlanabilir bir KNT üretim yöntemi ilk kez tanımladığından dolayı KNT'leri keşfeden kişinin Iijima olduğu kabul edilir.



Şekil 1.8. *Radushkevic ve Lukyanovich'in 1952'deki yayınlarında sundukları TEM görüntüleri*

Kaynak: [14]

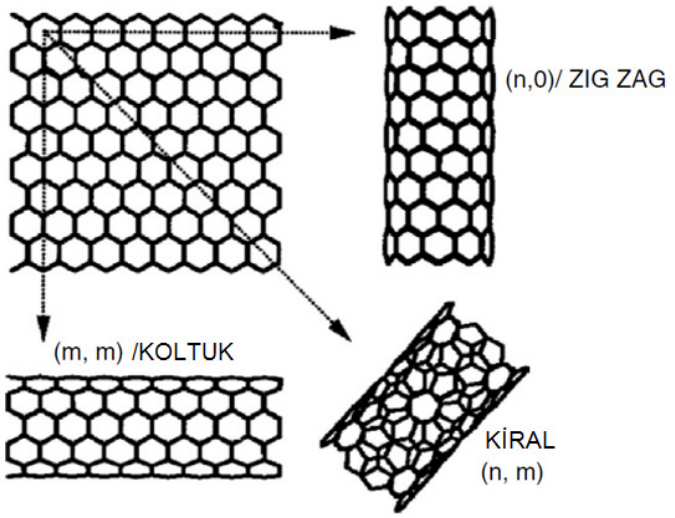
Karbon nanotüpler çok duvarlı KNT'ler ve tek duvarlı KNT'ler olmak üzere ikiye ayrılırlar. KNT'lerin özelliklerini en iyi şekilde tarif edebilmek için tek duvarlı bir KNT'yi incelemek gerekir. Tek duvarlı bir KNT bir grafit tabakasının rulo haline getirilerek oluşturduğu silindirik, tüp şeklinde bir kafes yapısıdır. Grafit tabakasının tüp ekseni etrafında ne şekilde döndürüldüğüne göre karbon atomlarının eksen yönündeki dağılımları değişmekte ve KNT'nin özellikle elektriksel özellikleri de buna göre değişmektedir. Şekil 1.9 ve Şekil 1.10 KNT'leri tanımlamak için kullanılan grafit vektörleri a_1 ve a_2 ile bunlara bağlı olarak oluşturulan C vektörü ve Θ kiral açısını göstermektedir.



Şekil 1.9. *(8,4) bir nanotüpü gösteren diyagram*

Kaynak: [17]

KNT grafit tabakasının C vektörünün gösterdiği yönde yuvarlanması ile oluşur. Θ 0º ise KNT zigzag KNT olarak, Θ 30º ise KNT koltuk KNT olarak isimlendirilir [17].Koltuk yapısındaki KNT'lerin hepsi ve zigzag nanotüplerin bir kısmı metalik, geri kalan nanotüplerin hepsi yarıiletken özelliktedir [18].



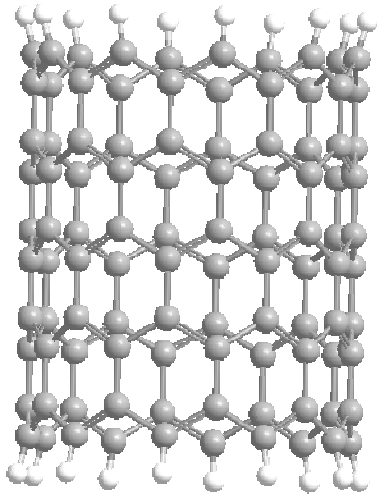
Şekil 1.10. *Grafit tabakasının birleşme yönüne göre oluşan KNT türleri*

Kaynak: [17]

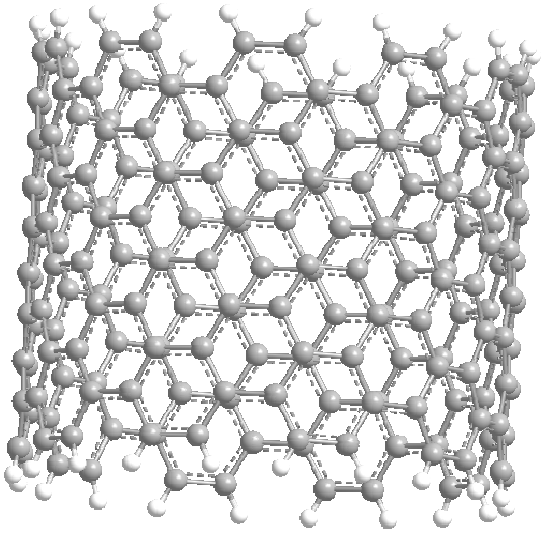
Şekil 1.11 ile Şekil 1.12'de sırasıyla (10,0) zigzag ve (10,10) koltuk nanotüplerin 3 boyutlu çizimleri verilmiştir.

KNT'ler nanometre boyutundaki çapları ve cm'ye kadar çıkabilen boylarıyla çok yüksek boy/en oranına ve dolayısıyla yüzey alanına sahiptirler. Yapısal bozuklukları düşük olduğu durumda KNT'lerin kimyasal dirençleri yüksektir. Kafes yapıları dolayısıyla yoğunlukları da düşüktür. Bu özellikleriyle beraber elektriksel ve ısıl özellikleri KNT'leri bir çok uygulama için dikkat çekici adaylar haline getirmektedir [19].

KNT'lerin olası uygulama alanları içinde elektromanyetik ve mikrodalga absorban kaplamalar, termal arayüz malzemeleri, iyonik ve elektronik taşınım araçları, süper kapasitörler, piller, fiberler, sensörler, enerji depolama ve dönüşüm araçları, radyasyon kaynakları, nano boyutta yarı iletkenler, tekstil, boya, radar absorban malzemeler, X- ışını tüpleri ile mikroskopi ve litografi için elektron kaynakları sayılabilir. Bunların dışında KNT'lerin yüzey alanları sebebiyle kimyasal adsorpsiyon ve su saflaştırma uygulamaları da potansiyel KNT kullanım alanlarıdır [19-24].



Şekil 1.11. *(10,0) zigzag nanotüp*



Şekil 1.12*. (10,10) koltuk nanotüp*

Tablo 1.2. *KNT'lerin mekanik ve fiziksel özellikleri*

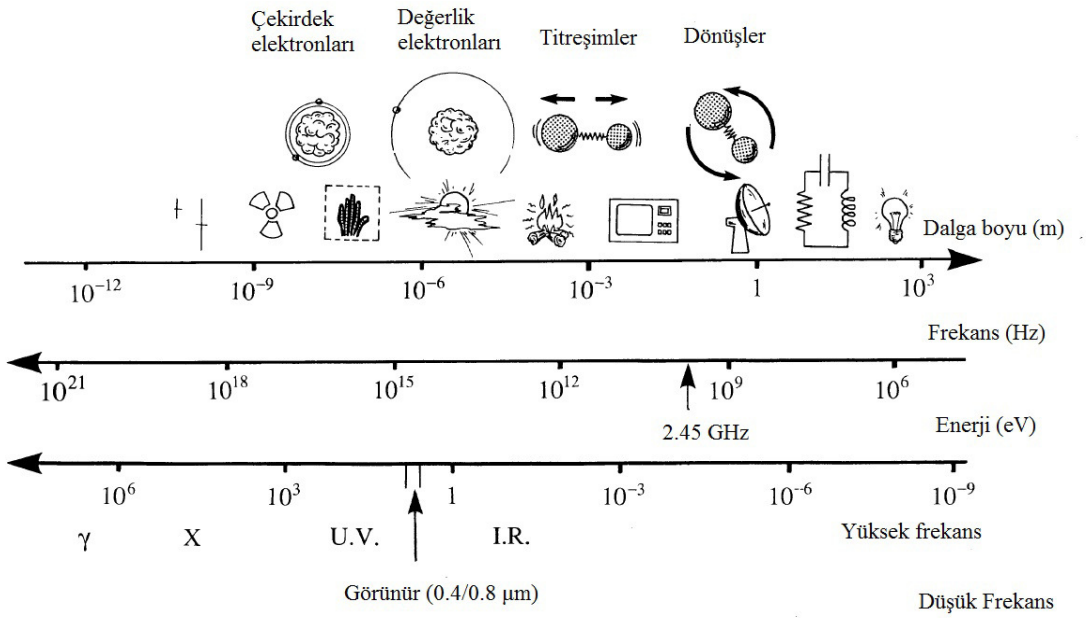
Mekanik özellikler	Tek duvarlı KNT'lerin Young modülü	1 TPa
	Çok duvarlı KNT'lerin Young modülü	1-1,2 TPa
	Çok duvarlı KNT'lerin çekme mukavemeti	60GPa
Isıl özellikler (oda sıcaklığında)	Tek duvarlı KNT'lerin ısıl iletkenliği	1750-5800 W/mK
	Çok duvarlı KNT'lerin ısıl iletkenliği	>3000 W/mK
Elektriksel özellikler	KNT'lerin direnci	10^{-6} Ω
	KNT'lerin maksimum akım yoğunluğu	10^{7}-10^{9} A/cm^2

Kaynak: [19]

1.3. Mikrodalga Enerjisi

Kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için reaktantların belirli bir enerji eşiğini geçmesi gerekir. Aktivasyon enerjisi olarak adlandırılan bu eşiği aşmak için mühendislikte en yaygın yöntem ortama ısı aktararak moleküllerin ortalama hızlarını arttırarak ortam sıcaklığını arttırmaktır. Teknolojinin gelişmesiyle beraber reaksiyonların gerçekleşme hızlarını arttırmak için başka yöntemlerin kullanımı da gündeme gelmiştir. Bunların arasında yüksek basınç, fotonlar, ultrasonik enerji ve plazma gibi yöntemler bulunur. Mikrodalga enerjisi ise İkinci Dünya Savaşı'nın hemen öncesinde askeri uygulamalar ile kullanılmaya başlanan ve hızla 1970'lerde yiyecek sektörü üzerinden ticarileşen bir teknolojidir [25].

Mikrodalga genellikle 0,3 ile 300 GHz frekansları arasındaki elektromanyetik dalgaları ifade etmek için kullanılır. Bu frekanslar 1m ile 1 mm arasındaki dalga boylarına denk gelir [26]. Şekil 1.13'te elektromanyetik spektrum gösterilmiştir.



Şekil 1.13. *Elektromanyetik spektrum*

Kaynak: [25]

Mikrodalgaların en yaygın uygulaması iletişim alanındadır. Cep telefonları, radarlar ve radar iletişim ekipmanları genellikle 1 cm ile 25 cm arasındaki dalga boylarını kullanır [27]. İletişim için kullanılan bu dalgaboylarıyla olası girişim problemleri oluşmaması için 433 MHz, 915 MHz ve 2450 MHz frekansları endüstriyel, evsel ve bilimsel mikrodalga kullanımları için ayrılmıştır. Ev tipi mikrodalga fırınlar ise 2,45 GHz bandını kullanırlar.

Bir elektromanyetik dalganın enerjisi aşağıda verilen denklik 1.1 ile hesaplanır:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{1.1}$$

Bu formülde h Planck sabitini, c ışık hızını ve λ dalga boyunu vermektedir.

Şekil 1.13 incelendiğinde mikrodalgaların enerjisinin görünür ışıktan yaklaşık 10.000 kat daha düşük olduğu görülür.

Bir malzeme mikrodalgaya maruz kaldığında 3 olay meydana gelebilir:

1) Malzeme iletken ise dalgalar malzemenin yüzeyinden yansır (metal, grafit, karbon fiber vs.)

2) Malzeme yalıtkan ise dalgalar malzemenin içinden geçer (seramik malzemeler, quartz, porselen)
3) Malzemenin dielektrik kayıpları varsa dalgalar malzeme tarafından absorblanır (su gibi polar moleküller)

Mikrodalga enerjisinin ısıtma amaçlı kullanılabilmesi için maddenin dielektrik kayıpları meydana gelmelidir. Buna dielektrik ısıtma mekanizması denir [27]. Bu mekanizmada serbest haldeyken farklı kutupları sebebiyle bir arada düzenli halde duran dipol momentine sahip moleküller değişen bir elektrik alanına maruz kalınca bu alana göre yönlenirler. Eğer elektromanyetik alan moleküllerin serbest hale geçmesine izin vermeyecek bir hızda sürekli olarak değişirse moleküller alana göre faz olarak geride kalacak ve bunun sebep olduğu enerji kaybı çok hızlı bir ısı salınımına sebep olacaktır. Bu sebeple mikrodalganın nüfuz derinliği içindeki tüm moleküller aynı anda ısınacaktır. Böyle bir durumda mikrodalga kaynağının gücüne ve maruz bırakılan maddenin özelliklerine bağlı olarak yüksek ısıtma hızlarına erişilebilir.

Bir maddenin mikrodalga ile ısıtılabilmesinin en önemli şartı dielektrik sabitinin (ε_r) yüksek olmasıdır. Tablo 1.4'te bazı malzemelerin dielektrik sabitleri verilmiştir. Dielektrik sabiti bir maddenin mikrodalga ile ısınma potansiyelini göstermekle beraber ısınma olayını açıklamaz.

Tablo 1.3. *Bazı malzemelerin 20^{o}C'deki dielektrik sabitleri*

Malzeme	Dielektrik Sabiti (ε_r)
Vakum	1
Hava (1 atm)	1,00059
Hava (100 atm)	1,0548
Cam	5-10
Quartz	5
Kağıt	1-3
Benzen	2
Asetonitril	38
Su	80
Titanyum dioksit	100

Kaynak: [27]

Düşük frekanslardaki elektrik alanlarda moleküllerin fazının alanla aynı olması olası iken frekans arttıkça ve mikrodalga seviyelerine geldiğinde moleküllerin hareketlerinin faz olarak geri kalması kaçınılmazdır. Bu faz farkı δ ile ifade edilir. Kayıp tanjantı (Tan δ) bir maddenin kayıp faktörünün maddenin enerji depolama becerisine oranıdır. Kayıp tanjantı aşağıdaki formülle gösterilir:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{1.2}$$

Bu formülde ε'' kayıp faktörünü, ε' ise elektrik alan geçirgenliğini ifade eder. Her malzeme için frekans arttığında δ ve dolayısıyla Tan δ ve ε'' artacaktır. Frekans arttığında δ'nın ne kadar artıracağı malzemenin özelliklerine bağlıdır. Tablo 1.5 bazı organik çözücüler için gerçek geçirgenlik ve kayıp faktörlerini farklı elektrik alan frekansları için göstermektedir.

Tablo 1.4. *Bazı organik çözücüler için gerçek geçirgenlik ve kayıp faktörleri*

Çözücü	$3x10^8$ Hz		$3x10^9$ Hz		$3x10^{10}$ Hz	
	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''
Su	77,5	1,2	76,7	12,0	55,0	29,7
Metanol	30,9	2,5	23,9	15,3	8,9	7,2
Etanol	22,3	6,0	6,5	1,6	1,7	0,11
0,1 M NaCl	76,0	59,0	75,5	18,1	54,0	30,0
Hekzan	1,97	0	1,97	$2x10^{-4}$	2,2	$3x10^{-3}$

Kaynak: [27]

Mikrodalga ile çalışıldığı durumlarda mikrodalga nüfuz derinliği, ısınma hızı ve ısıtılan madde miktarı birbirine bağlı olarak sıcaklığın ne kadar homojen dağılacağını belirler. Bu sebeple ısınmayı hızlandırmak için ortama iletken ama mikrodalga enerjisi soğurmayan malzemeler eklemek, yüzey alanını arttırmak ya da azaltmak gibi önlemler alınarak daha iyi bir reaksiyon ortamı sağlanabilir.

Bir iletken için mikrodalganın nüfuz derinliği denklik 1.3 ile hesaplanır [28]. Nüfuz derinliği malzemenin içindeki elektrik alanının ilk haline göre 1/e kadar düştüğü derinlik olarak tanımlanmıştır.

$$\delta_s = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu_0 \sigma}} \quad (1.3)$$

Denklik 1.3'te f dalga frekansını, $\mu_0$boşluğun geçirgenliğini ($4\pi x10^{-7}$ henry/m), σ ise maddenin iletkenliğini (S/m) ifade eder. Tablo 1.6'da bazı malzemelerin iyonik iletkenlikleri verilmiştir.

Tablo 1.5. *Bazı malzemelerin iyonik iletkenlikleri*

Malzeme	İletkenlik (S/m, 20ºC)
Alüminyum	3,816x107
Bakır	5,813x107
Distile su	2x10-4
Demir	1,03x107
Grafit	7,0x104

Kaynak: [28]

Madde içinde birim hacim için oluşan ısı enerjisi ise denklik 1.4 ile hesaplanabilir [28]

$$Q = \frac{1}{2}\sigma|E|^2 \quad (1.4)$$

Denklik 1.4'te Q birim hacim başına oluşan ısı enerjisini, σ iletkenliği, ve E elektrik alan gücünü ifade etmektedir. Bu denkliğin daha açık hali ise denklik 1.5'te gösterilmiştir.

$$Q = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon'' f E^2 \quad (1.5)$$

Yukarıdaki denklikte ε_0 boşluğun dielektrik sabitini, ε'' maddenin dielektrik kayıp faktörünü, f dalga frekansını, E ise elektrik alanı şiddetinin RMS değerini ifade etmektedir.

İletken malzemeler mikrodalgaları absorbe ederek üzerlerinde yük biriktirirler. Çevrelerindeki ortamla aralarındaki potansiyel farkı yeterince yüksek olduğunda bu yük ark şeklinde boşalabilir. Bu gerilime "parlama gerilimi"adı verilir ve 18ºC'de atmosafer basıncı altında hava için 30 kV/cm'dir. Bu değer sıcaklık 200ºC'ye çıktığında 18kV'a düşmektedir. Bu düşüş sıcaklığı artan havanın yoğunluğunun azalmasından kaynaklanmaktadır [29].

1.3.1. Mikrodalga fırınlar

Mikrodalga fırınlar mikrodalgaların ısıtma amacıyla kullanıldığı cihazlardır. Mikrodalga fırınlar bir güç kaynağı, bu kaynağın beslediği magnetron, dalga kılavuzu ve fırın

boşluğundan oluşur [28]. Genellikle yüksek kayıp tanjantına sahip yiyecekler mikrodalga fırınlarda hızlı bir şekilde ısıtılabilirler.

1.3.2. Mikrodalga reaktörler

Mikrodalga enerjisini kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirmek için kullanan reaktörlerdir. Bu reaktörler reaksiyon hacmi yapılarına göre çok modlu ve tek modlu olarak iki tiptirler. Çok modlu reaktörlerde mikrodalgaların reaktör duvarlarından yansımasına izin verilir. Birbiriyle girişim yapan dalgalar birden fazla modda dalgalar oluştururlar. Evlerde kullanılan mikrodalga reaktörler bu tiptedirler.

Çok modlu reaktörlerde büyük hacimli numuneler etkili bir şekilde ısıtılabilirken, numune hacmi azaldığında çok modlu dalga yayılımı sebebiyle düzgün dağılımlı bir ısıtma daha zor hale gelmektedir. Bu da deneylerin tekrar edilebilirliğini düşürmektedir [27]. Bu problemi ortadan kaldırmak için tek modlu reaktörler kullanılabilir. Tek modlu reaktörlerde de numunenin mikrodalgaya maruz kalabileceği alan sınırlı olduğundan ancak küçük hacimli numuneler kullanılabilmektedir.

1.4. Karbon Nanotüp Üretim Yöntemleri

KNT'lerin günlük hayatta kullanılabilmeleri için yüksek saflıkta ve homojenlikte uygun maliyetle üretilebilmeleri gerekmektedir. Bu sebepten dolayı KNT'lerin kullanım alanlarını araştıran çalışmaların yanı sıra üretim yöntemleri konusundaki çalışmalar da çok büyük önem taşımaktadır. KNT üretimi konusundaki önemli gelişmeler Tablo 1.7'de özetlenmiştir.

Tablo 1.6. *KNT üretimi ile ilgili önemli gelişmeler*

Yıl	Gelişme
1889	Metanın bozundurulmasıyla karbon filaman oluşturulması
1890	Kızgın porselen üzerinde karbon filaman oluşturulması
1952	Boş karbon nanofilamanların ilk TEM görüntülerinin elde edilmesi
1976	İnce, boş karbon nanofilamanların ilk TEM görüntülerinin elde edilmesi
1991	Ark boşalma yöntemiyle çok duvarlı KNT sentezi
1993	Ark boşalma yöntemiyle tek duvarlı KNT sentezi
1996	Mezoporlu silika üzerinde yönlenimli KNT sentezi
1997	Ark boşalma yöntemi ile tek duvarlı KNT'lerin seçimli olarak sentezi

1998	CCVD ile ilk büyük ölçekli KNT sentezi
1999	Silikon plaka üzerinde yönlenimli KNT sentezi
2004	Su varlığında daha yüksek verimli tek duvarlı KNT üretimi
2004	Grafenin bulunması
2009	Katalizörün ön şartlandırılması ile metalik özellikte tek duvarlı KNT sentezi
2009	Dünyanın en büyük çok duvarlı KNT üretim tesisinin açılışı (500 ton/yıl)
2010	20 cm uzunluğunda çift ve tek duvarlı KNT sentezi

Kaynak: [30]

Ark boşalma yöntemi dışında bütün CNT üretim yöntemlerinde bir karbon kaynağı, metal katalizör ve ısı kullanılmaktadır. Ark boşalma yönteminde metal katalizör kullanılmadan da KNT eldesi mümkündür [31].

Şimdiye kadarki çalışmalar temel olarak katalitik buhar biriktirme yöntemi (CCVD), elektrik ark boşalım yöntemi, darbeli lazer buharlaştırma yöntemleri üzerine yoğunlaşmıştır.

KNT sentez yöntemlerinin çoğunda vakum ve destek gazları gerektirmektedir. Atmosferik basınçta gerçekleşitirilen sentezler de mevcuttur [32].

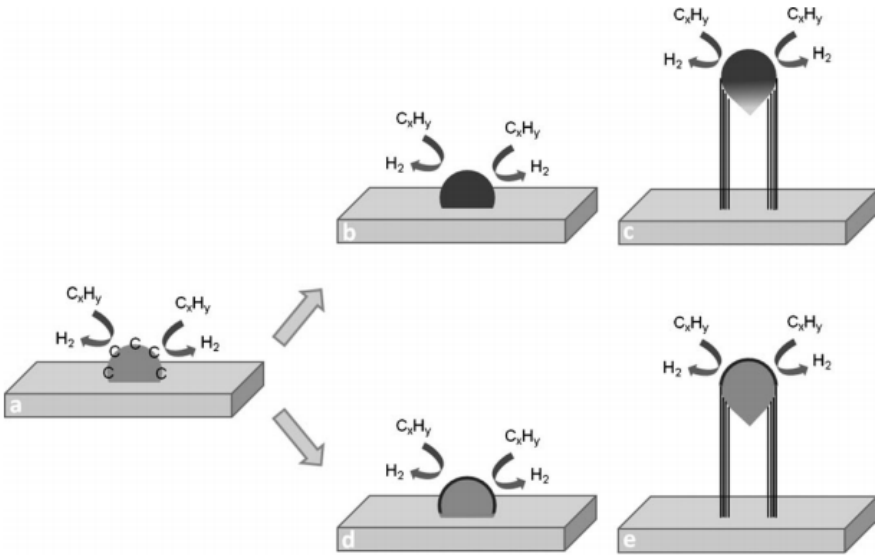
1.4.1. KNT büyüme mekanizmaları

KNT büyüme mekanizmaları arasında en çok kabul göreni VLS olarak bilinen buhar-sıvı-katı mekanizmasıdır. Bu mekanizmaya göre nano karbon filamanların büyümesi üç aşamada gerçekleşir [30]:

1) Karbon içeren gaz fazındaki öncül madde katalizör parçacığının üzerinde adsorplanarak bozunur.
2) Karbon atomları difüzyon ile nanoparçacık içinde dağılarak sıvı fazda yarı kararlı bir karbür yapı oluşturur.
3) Katı karbon parçacığın bir yüzeyinde büyümeye başlar.

Yang ve arkadaşları katalizör olarak nikel, kobalt ve demir kullanarak yaptıkları çalışmalarında karbon difüzyonunun katalizör yüzeyinden gerçekleştiği ve bu sebeple oluşan filamanların içinin boş olduğu sonucuna varmışlardır [33]. Şekil 1.14'te VLS mekanizmasının şematik gösterimi verilmiştir.

VLS mekanizmasının yanı sıra buhar-katı-katı mekanizması da KNT oluşumunu açıklamak için öne sürülmüştür. Bu mekanizmanın VLS'den farkı sıvı bir fazdan bahsetmemesi ve 4. bir adım olarak parçacık yüzeyinin tamamen karbonla kaplanarak KNT büyümesinin durmasıdır [34].

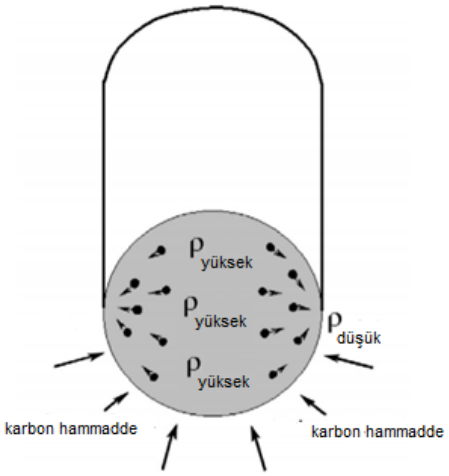


Şekil 1.14. *VLS mekanizmasının şematik gösterimi*

Kaynak: [30]

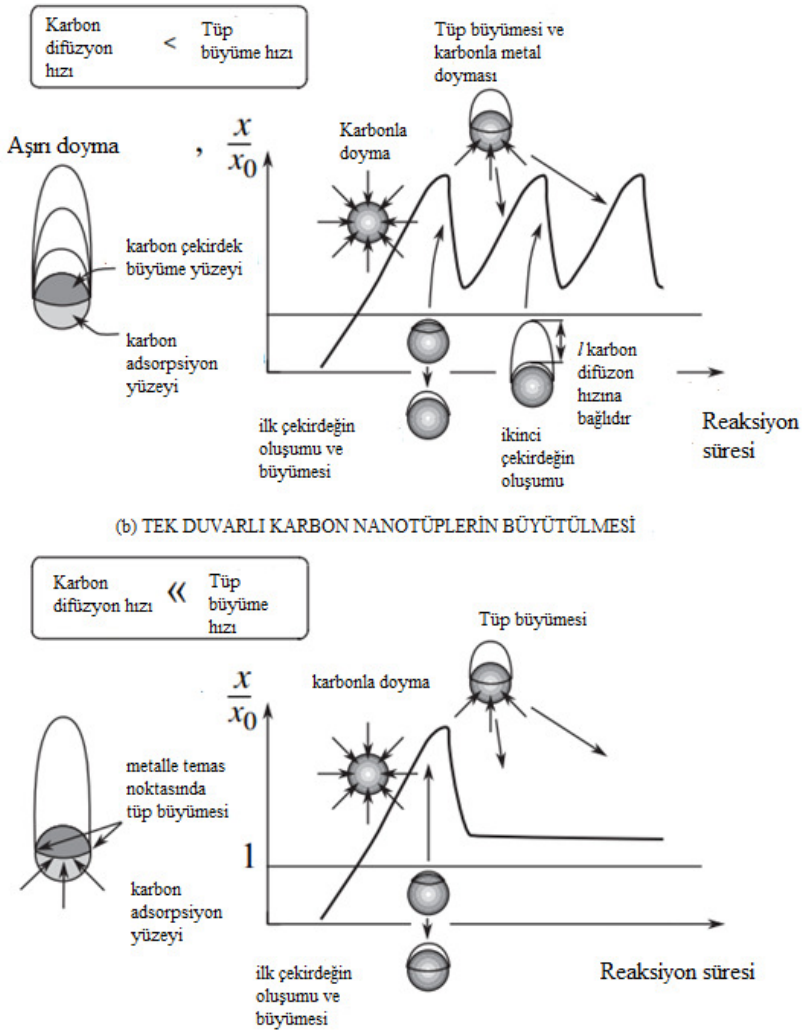
Karbon difüzyonunun yüzeyden gerçekleşmesi çok duvarlı KNT büyümesini açıklarken yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple çok duvarlı KNT büyüme mekanizmasında difüzyonun ilk birkaç atomik tabakadan meydana geldiği düşünülmektedir [30].

Katalizör yüzeyinde difüzyonun meydana gelmesi ve difüzyonun KNT oluşumunu sağlayacak yönde olması ilk olarak sıcaklık farkıyla açıklanmış, fakat sonradan bu açıklamanın yetersiz kalması üzerine karbon derişiminin etkisi incelenmeye başlanmıştır. Derişime bağlı olarak difüzyonun gerçekleşmesi şematik olarak Şekil 1.15'te gösterilmiştir. Karbon derişimi öncül maddenin bozunma hızına ve karbonun difüzyon hızına bağlıdır. Kuznetsov ve arkadaşları 2002 yılındaki çalışmalarında metal bir yüzeydeki karbon çekirdeklenmesini termodinamik açısından incelemişler ve bambu şeklindeki KNT'ler için bir büyüme mekanizması geliştirmişlerdir [35]. Şekil 1.16 Kuznetsov ve arkadaşlarının çalışmalarında elde ettikleri sonuçları özetledikleri şematik gösterimi içermektedir.



Şekil 1.15. *Katalizör üzerinde derişim farkı ile gerçekleşen difüzyonun şematik gösterimi*

Kaynak: [36]



Şekil 1.16. Katalizörün karbon doygunluğunun ve difüzyon hızının KNT oluşumuna etkisi

Kaynak: [35]

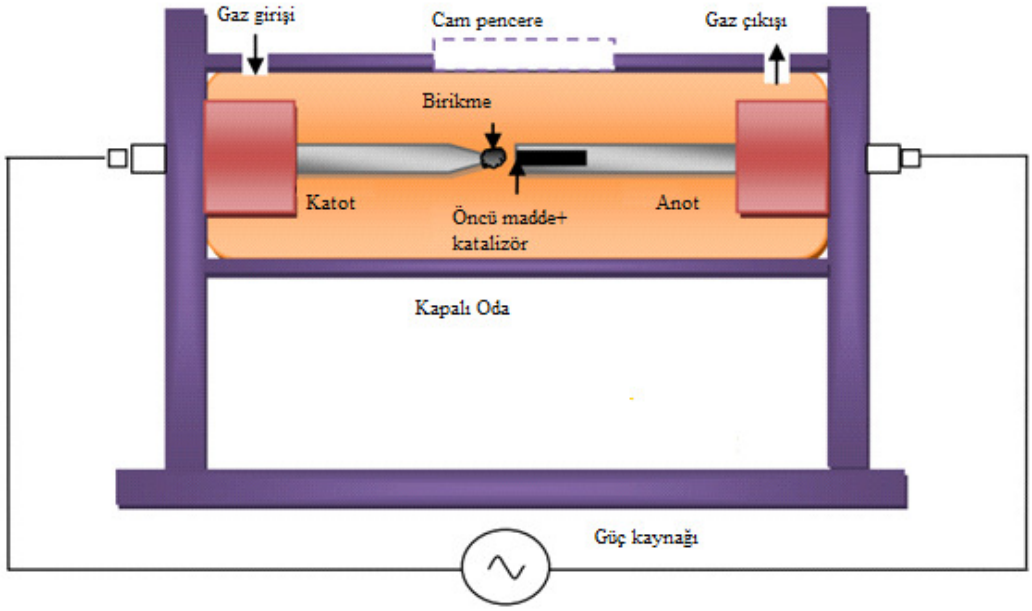
1.4.2. Ark boşalma yöntemi

Ebbesen ve Ajayan 500 torr He atmosferinde 18 V doğru akımı iki grafit elektrodun arasına uygulayarak çok duvarlı KNT'ler üretmişlerdir [31]. Bu çalışmadan sonra metal katalizörlerin de kullanımıyla ark boşalma yöntemiyle tek duvarlı KNT'ler de üretilmiştir.

Ark boşalma yöntemiyle genellikle diğer tekniklere göre daha düşük yapısal bozukluklara sahip KNT'ler üretilebilmektedir. Tek duvarlı KNT'ler genellikle iyi

elektriksel özellikleri sebebiyle tercih edildiğinden dolayı daha az yapısal hatalara sahip etmeleri arzulanmaktadır. Bu sebeple ark boşalma yöntemi daha çok tek duvarlı KNT sentezlerinde kullanılmaktadır [37].

Ark boşalma deneyleri için kullanılan tipik bir düzeneğin şematik çizimi Şekil 1.17'da gösterilmiştir.



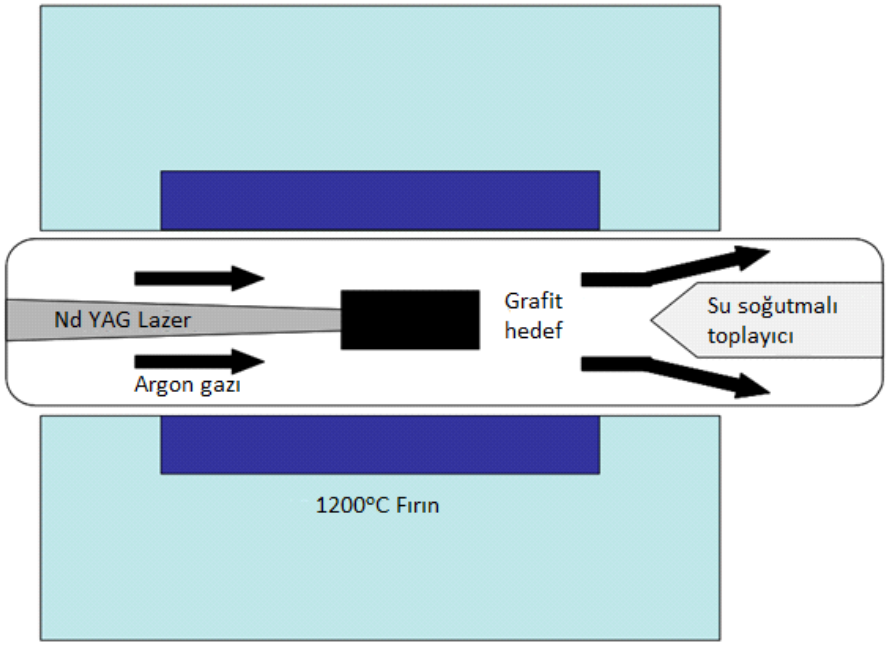
Şekil 1.17. *Tipik bir ark boşalma deney kurulumu*

Kaynak: [38]

1.4.3. Lazer aşındırma yöntemi

Lazer aşındırma yöntemi genellikle tek duvarlı KNT üretimi için kullanılır. Bu yöntemle üretilen KNT'lerin özellikleri kullanılan lazerin özelliklerine, hedef malzemenin yapısal ve kimyasal özelliklerine, hazne basıncına ve gazın kimyasal bileşimine, kullanılan substrata ve substratın hedefle arasındaki mesafe gibi birçok değişkene bağlıdır [37]

Bu yöntem karmaşıklığı ve kullanılan cihazların pahalılığı sebebiyle yaygın değildir. Temel olarak bu yöntemde yoğun bir lazer yardımıyla hedeften süblimleşen atomlar bir toplayıcı üzerinde biriktirilir. Şekil 1.18'de lazer aşındırma yönteminin şematik çizimi gösterilmiştir.



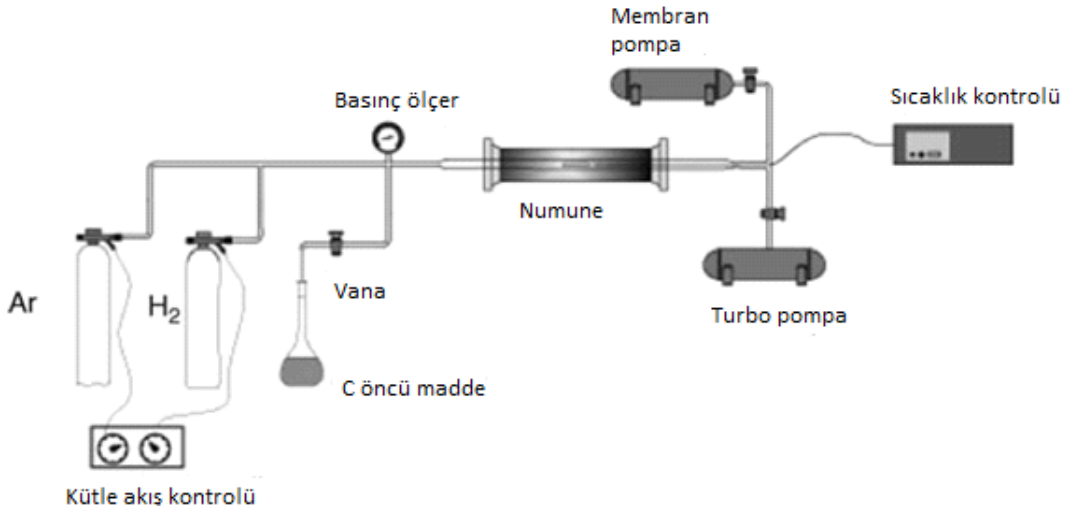
Şekil 1.18. *Lazer aşındırma yönteminin şematik çizimi*

Kaynak: [39]

1.4.4. Katalitik kimyasal buhar biriktirme (CCVD) yöntemi

En yaygın KNT üretim yöntemi CCVD yöntemidir. Kendi içinde termal CCVD, plazma destekli CCVD (PECVD), su destekli CVD, oksijen destekli CVD, sıcak filamanlı CVD, mikrodalga plazma destekli CVD (MPECVD) ve radyo frekansı CVD (RF-CVD) gibi tipleri bulunmaktadır [37].

CCVD, 350-1000^{o}C arasındaki çalışma sıcaklığından dolayı diğer yöntemlere göre düşük sıcaklık sentez yöntemleri arasına girmektedir. CCVD yönteminde KNT'lerin uzunluğu, çapı, saflık ve yoğunluğu daha etkin olarak kontrol edilebilmektedir. Fakat gaz fazında gerçekleşen reaksiyonlar hacimseldir ve yüksek miktarda kullanım gerektiren (kompozitler için) endüstriler için yüksek üretim kapasitesine sahip yöntemler geliştirilmediği sürece ekonomik değildir. Bunun yanı sıra genellikle katalizör verimi düşüktür ve katalizör ömrü kısadır [19]. Şekil 1.19 tipik bir CCVD sisteminin şematik çizimini göstermektedir.



Şekil 1.19. *Tipik bir CCVD sistemi*

Kaynak: [40]

CCVD yöntemi ile KNT üretiminde kontrol edilmesi ve optimum şartların eldesi için çalışılması gereken bir çok parametre vardır. Bu parametreler şu şekilde sıralanabilir [34].

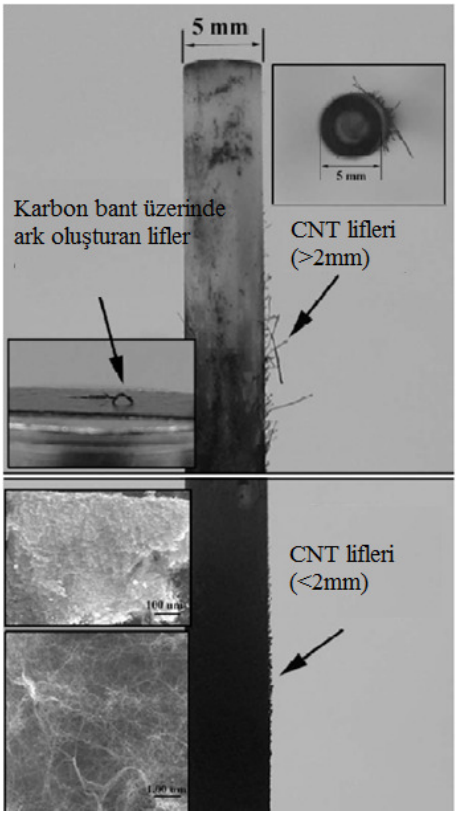
1) Katalizör parçacık boyutu
2) Katalizör derişimi
3) Basınç
4) Büyüme süresi
5) Büyüme sıcaklığı
6) Gaz akış hızı
7) Gaz bileşimi

1.4.5. Diğer yöntemler

1995 yılında Hsu ve arkadaşları KNT üretimi için elektroliz yöntemini geliştirmişlerdir. Bu çalışmalarında 600^{o}C derecede LiCl gibi bir eriyik tuz çözeltisine daldırılmış grafit elektrotlardan elektrik akımı geçirilerek çok duvarlı KNT'ler elde edilmiştir [41].

Chen ve arkadaşları 2003 yılında ilk kez atmosferik basınçta KNT sentezini bildirmişlerdir. Demir parçacıklarının üzerinden geçirilen karbon monoksit gazı demir

karbonil ve karbon monoksit karışımı oluşturarak mikrodalga tarafından oluşturulan argon plazmasına sokulmuş ve plazmanın içinde kunumlandırılmış alümina yüzeyde KNT büyütülmüştür. Çalışmada raporlanan KNT'lerin "örgü" yapısında olduğu ve en az 10 mikron kalınlığında ve 5mm'ye kadar uzun olabildiği gösterilmiştir. Deneyler 4 saat sürmüş ve sonucunda 5 ila 110 mg KNT elde edilmiştir [plasma torch production]. Elde edilen KNT yapıları Görsel 1.1'de verilmiştir.



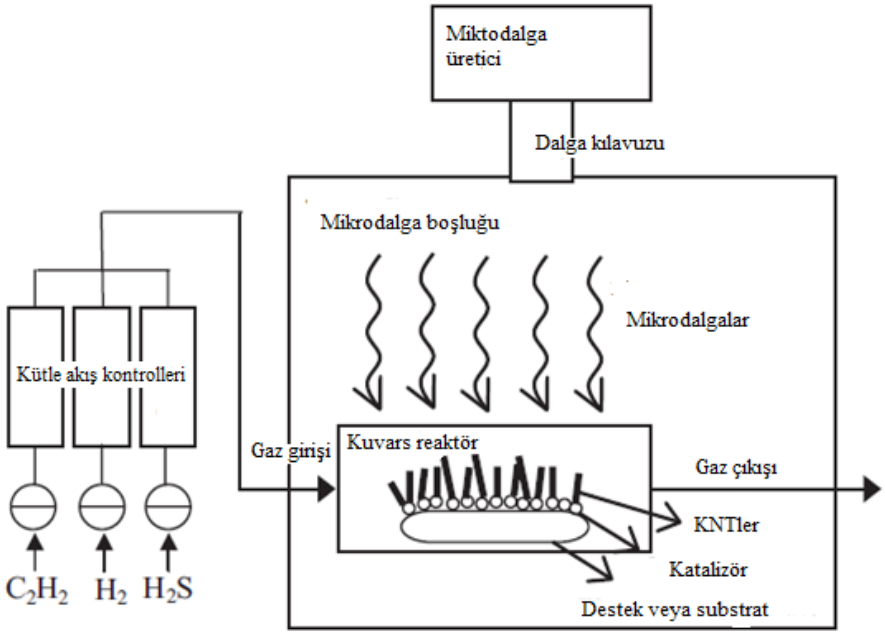
Görsel 1.1. *Chen ve arkadaşlarının plazma üfleç yöntemiyle elde ettikleri KNT yapıları*

Kaynak: [32]

1.4.6. Mikrodalga ile KNT üretimi

Mikrodalga ile KNT üretimi üzerinde oldukça az çalışılan ve görece yeni bir yöntemdir. 2003 yılında Mendez ve arkadaşları vakum altında 800W'lık bir mikrodalga fırın kullanarak 60-180 dakika arası sürelerde grafit, sükroz, kalsine sükroz, ve borik asit içeren numuneleri ısıtarak KNT oluşumunu gözlemlemişlerdir [42].

Hong ve arkadaşları KNT üretimi için çeşitli kobalt, nikel ve demir içeren destek tabakaları üzerinde asetilen ve hidrojen sülfür gazları karışımını mikrodalga reaktör içinde bozundurarak KNT üretimini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada sülfür elementinin katalizörlerin deaktive olmasını engelleyerek genel verimi arttırdığını gözlemlemişlerdir [43] . Bu çalışmada kullanılan deney düzeneğinin şematik çizimi Şekil 1.20'de gösterilmiştir.



Şekil 1.20. *Hong ve arkadaşlarının KNT üretimi için kullandıkları deney düzeneği*

Kaynak: [43]

Zhang ve arkadaşları ise 2006 yılında ön işleme tabi tuttukları polipirolü ev tipi bir mikrodalga fırında 3-5 dakika ısıtarak nanoküreler, nanofiberler ve nanotüpler elde etmişlerdir. Bu çalışmada polimerin iletken olmasının nano parçacıkların oluşumu için ön koşul olduğu sonucuna ulaşılmıştır. 10^{-1}-10^{-2} S/cm arasındaki iletkenliğin söz konusu ürünlerin eldesi için optimum değer olduğu belirtilmiştir. Bu değerlerde mikrodalgalar polimerin yüzeyinden iletilmeden madde içinde absorplanabilmektedir [44].

2011 yılında Liu ve arkadaşları iletken polimerlerin üzerini indiyum kalay oksit, grafit, karbon fiber gibi iletken malzemeler ve ferrosen karışımını kullanarak KNT ile kaplamayı başarmışlardır. İletken malzemelerin mikrodalga ile birlikte oluşturduğu ark sayesinde

sıcaklık 15-20 saniye içinde 1100ºC'nin üzerine çıkarak ferroseni bozundurarak KNT oluşumunu başlatmaktadır [45].

2013 yılında yapılan çalışmada Nie ve arkadaşları sadece ferrosen ve 4 cm uzunluğunda bir karbon fiber ipliği kullanarak 15-20 saniyede KNT elde ettiklerini raporlamışlardır. Aynı deneyler karbon fiber yerine ticari KNT ve karbon fiber tozu kullanılarak da tekrarlanmıştır. Yazarlara göre karbon fiber tozu kullanıldığı durumda toz ferrosenle karıştırıldığında reaksiyon meydana gelmemektedir ve reaksiyon süresi 20 saniyeden uzun tutulduğunda KNT yerine nano parçacıkların oluşumu hızlanmaktadır [46]. Şekil 1.21 bu çalışmada yapılan işlemi özetleyen temsili bir çizimi göstermektedir.



Şekil 1.21. *Nie ve arkadaşlarının KNT elde etme yönteminin temsili gösterimi*

Kaynak: [46]

2013 yılında yapılan başka bir çalışmada Ohta ve arkadaşları azot ortamında katalizör olarak nikel kullanarak polistirenden KNT elde etmişlerdir. Çalışmada reaksiyon süresi ve nikel boyutunun oluşan nanomalzemenin özelliklerine olan etkisi incelenmiştir [47].

Bajpai ve arkadaşları 2014 yılında ev tipi bir mikrodalga fırınla grafit, ferrosen ve karbon fiber kullanarak KNT sentezlemişlerdir. Bu çalışmada kullanılan 1800W'lık mikrodalga fırının ne kadar güçte kullanıldığının sonuçlar üzerinde etkili olmadığı ve KNT eldesi için grafit, ferrosen ve karbon fiberin beraber kullanılması gerektiği sonuçları çıkarılmıştır [48].

2016 yılında Hazarika ve arkadaşları polipirol grafen oksit karışımı ile kaplanmış kevlar fiberlerinin üzerinde mikrodalga radyasyonu ile KNT üretmişlerdir. Bu çalışma mikrodalga ile KNT üretiminin hızlı ve kolay bir uygulamasıdır. Oluşturulan kompozitlerin bazı mekanik özelliklerinde %100'ün üzerinde artış gözlemlenmiştir [49].

1.5. Karbon Nanotüp Saflaştırma Yöntemleri

Sentez yöntemlerinin hepsinde tekniğe göre farklılık gösteren önemli miktarda safsızlıklar ortaya çıkmaktadır ve genelde üretilen tozun sadece küçük bir kısmını KNT'ler oluşturmaktadır. Oluşan safsızlıkların arasında nanokristalin grafit, amorf karbon, fullerenler ve katalizör olarak kullanılan Fe, Co, Mo, Ni gibi farklı metaller bulunmaktadır [50]. Bu safsızlıklar KNT'lerin karakterizasyonunu zorlaştırmakta ve kullanım alanları için standart olarak belirlenecek özelliklerin kontrolünü zorlaştırmaktadır. Bu sebeple KNT üretiminin en önemli adımlarından birisi de saflaştırma aşamasıdır.

Bütün bu safsızlıkların ve KNT'lerin kendilerinin farklı kusur yoğunluklarında ve farklı boyut ve kıvrımlara sahip olması da saflaştırma işleminin karmaşıklığını arttırmaktır. Çoğu saflaştırma yöntemi KNT'lerin yapılarını değiştirmektedir. KNT saflaştırma yöntemleri 3 gruba ayrılabilir [51]:

1) Kimyasal oksidasyon
2) Fiziksel saflaştırma
3) Çok adımlı saflaştırma

Kimyasal oksidasyon işlemleri gaz fazda oksidasyon, sıvı fazda oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyon gibi süreçleri içerir. Yaygın kullanılan fiziksel yöntemler arasında filtrasyon, santrifüj, ultrasonik karıştırma, fonksiyonel gruplu KNT'lerin çözdürülmesi ve yüksek sıcaklıkta tavlama bulunmaktadır. Çok adımlı saflaştırmada ise yukarıda bahsedilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin kombinasyonları safsızlıkların etkin şekilde giderimi için kullanılmaktadır [purif 2 review].

1.6. Karbon Nanotüp Karakterizasyon Yöntemleri

KNT numunelerinin karakterizasyonu 3 grupta değerlendirilebilir.

1) Metal katalizörler

2) Karbonlu safsızlıklar

3) Yapısal KNT farklılıkları (kusurlar, fonksiyonel gruplar, uçlarının açık ya da kapalı olması, kırıklar ve kesikler)

KNT karakterizasyonu yöntemleri arasında elektron mikroskopları (EM), termogravimetrik analiz (TGA), raman spektroskopisi, ve UV-görünür-yakın kızılötesi spektroskopi (UV-vis-NIR) bulunmaktadır. KNT'lerdeki safsızlıkların belirlenmesi için yaygın kullanılan yöntemler ve saflık tanımları ve analiz teknikleri sırasıyla Tablo 1.8 ve Tablo 1.9'da verilmiştir.

Tablo 1.7. *KNT'lerdeki safsızlıkların belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan teknikler*

Teknik	Karbonlu safsızlık	Metal safsızlık	Fonksiyonel gruplar	Yapısal hatalar	İletkenlik özelliği	Avantajlar	Kısıtlar
Elektron Mikroskopisi	+	+	-	+	-	Doğrudan gözlem	Az miktarda numune analizi
TGA	+	+	-	-	-	Karbon ve metallerin hassas bileşimi	Analiz edilen KNTlerin bozulması
Raman	+	-	-	+	+	Tek duvarlı KNTlerin çapı, kalitesi ve iletkenliği	Çok duvarlı KNTler ve metal safsızlıklar için geçersiz
UV-vis-NIR	+	-	-	-	+	Tek duvarlı KNTlerin iletkenliği ve bileşimi	Standart olarak %100 saf tek duvarlı KNTlerin gerekliliği
XPS	-	-	+	-	-	KNTler üzerindeki fonksiyonel grupların kesin olarak belirlenmesi	Saflığın belirlenmesinde kullanılamaması

EDS	-	+	-	-	-	Elementel bileşim, eser miktar analizi	CNT bileşiminin belirlenememesi

Kaynak: [51]

Tablo 1.8. *Özelliklerine göre KNTlerin saflık tanımı ve analiz teknikleri*

	Saflık tanımı	Belirleme tekniği ve yöntemleri
KNT bileşimi	KNT, karbonlu ve metalik safsızlıklar içeren numunedeki KNT bileşimi	TGA: Metal bileşimi, tam oksitleme sonucu kalan kül miktarından, karbonlu safsızlık içeriği, DTG eğrisinin pik alanı oranından bulunabilir. Karbonlu safsızlıklara sahip olmayan KNTler bir DTG pikine sahiptir.
Yapısal özellikler	Hatasız, fonksiyonler grupları, amorf karbonları, duvara tutunmuş fullerenleri olmayan ve saf KNTler,	XPS ve elektron mikroskopisi: Elektron mikroskopisi kalitatif olarak hata amorf karbon, duvara tutunmuş fullerenleri kalitatif olarak görüntüler ve belirler. XPS fonksiyonel grupların tipi ve içeriğini kantitatif olarak karakterize eder.
Tek duvarlı KNT içeriği	KNTlerdeki tek duvarlı KNT bileşimi	Raman spektroskopisi %100 saf tek duvarlı KNTler tek G bandına sahiptir, D bandına sahip değildir.

Kaynak: [51]

1.6.1. Elektron mikroskopisi yöntemleri

En yaygın mikroskopi çeşitleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobudur (TEM). EM yerel yapıların, kusurların ve safsızlıkların doğrudan gözlemlenebilmesine yardımcı olur. EM kantitatif bir safsızlık ya da kusur bilgisi vermemesine rağmen çok küçük miktarlarla çalışılabildiğinden ve hızlı sonuç alınabildiğinden dolayı kullanışlıdır [51].

1.6.2. Termogravimetrik analiz

TGA, KNT numunesindeki safsızlık ve yapısal kusurlar hakkında kantitatif sonuç alınabilen bir yöntemdir. KNT numuneleri hava ortamında yakılarak özellikle metal safsızlıklar kolayca ayırt edilebilir. KNT numunelerinin safsızlığı ve kusur yoğunluğu azaldıkça daha yüksek sıcaklıklarda yanacaktır. Fakat yüksek kusurlu KNT'ler ve karbon içerikli safsızlıkları birbirinden ayırt etmek zordur [52].

1.6.3. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi hızlı ve hasarsız bir karakterizasyon yöntemidir. Sabit lazer ışını yoğunluğu altında D (kusur) ve G (grafit) bantlarının oranlarından ve/veya yokluklarından safsızlıkların bağıl oranı belirlenebilir. Tek duvarlı KNT'ler için bu yöntemle KNT çapı da belirlenebilmektedir. Bu yöntemde düşük amorf karbon içeriğine sahip numuneleri incelemek ve metal safsızlık içeriği hakkında bilgi almak zordur [53]. Şekil 1.22'de grafen tabakaları, dış kabuğu, saflaştırılmış çok duvarlı KNT ve grafitin Raman spektrumları verilmiştir.

Belirli bir dalgaboyunda lazer ışınına maruz bırakılan bir malzeme geri bir ışın yayar. Φ ile ifade edilen bu ışıma şu şekilde ifade edilebilir:

$$\Phi = \Phi_R + \Phi_E + \Phi_F + \Phi_T + \Phi_N \tag{1.6}$$

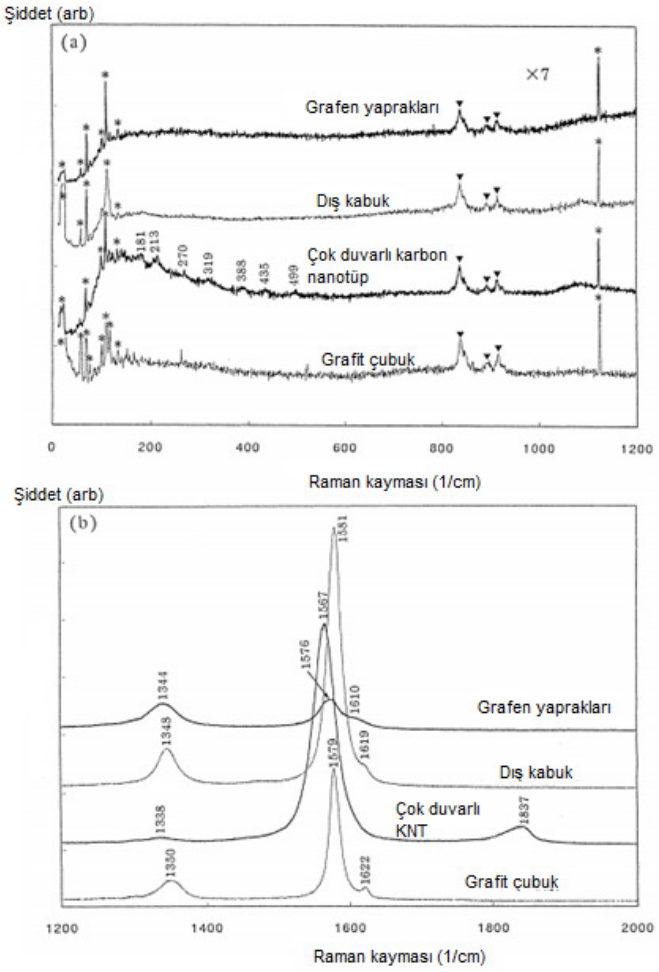
Denklik 1.6'da Φ_R Raman saçılmasını, Φ_E elastik saçılmayı, Φ_F fluoresansı, Φ_T ısıl ışımayı, Φ_N ise lineer olmayan ışımaları ifade etmektedir. Elastik saçılma Raman dalgaboylarından farklı dalgaboylarında gerçekleştiğinde dolayı filtrelenebilirken diğer bileşenleri Raman spektrumundan ayırmak zordur [17].

Karbon malzemelerin Raman analizinde 4 adet önemli bant ve mod vardır. Bunlardan ilki RBM olarak anılan radyal soluklanma modudur. Bu mod 100 – 500 cm-1 arasında gözlemlenip karbon nanotüplere özgü bir moddur. Bu modun gözlemlenmesi numunenin tek duvarlı KNT içerdiğinin kanıtı olarak görülür [54]

Raman spektrumunda gözlemlenen ikinci bant G bandı olarak adlandırılır ve 1582 cm^{-1} civarında gözlemlenir. Bu bant C-C bağlarının düzlem içi titreşimlerinden kaynaklanır ve

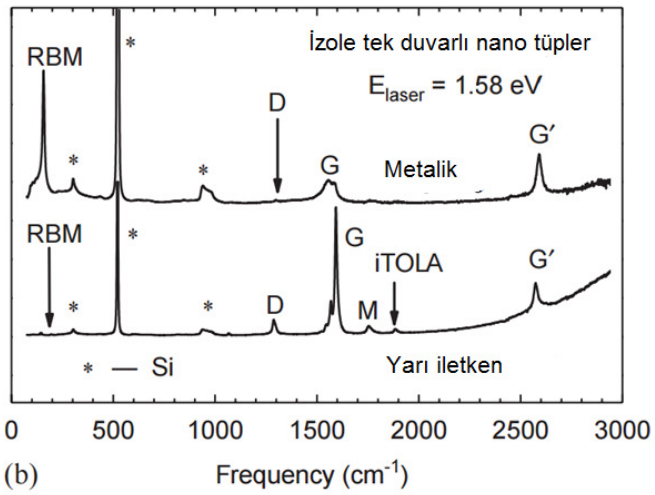
grafit yapısıyla ilişkilendirilir. Bu bandın hemen yanında bir omuz görülmesi grafit yapısındaki bozukluklara işaret eder [55].

D bandı ikinci derece bir Raman saçılmasıdır ve kullanılan lazerin enerjisi ile değişebilir. 1350 cm^{-1} civarında görülen bu bant karbon sistemlerindeki düzensizliklere bağlı olarak farklı şiddetlerde gözlemlenebilir. G' olarak adlandırılan son bant ise 2700 cm^{-1} civarında gözlemlenir [54]. Şekil 1.23'te iletken ve yarıiletken tek duvarlı KNT numunelerinin Raman spektrumları verilmiştir.



Şekil 1.22. *Grafen tabakaları, çok duvarlı KNT'nin dış kabuğu, saflaştırılmış çok duvarlı KNT ve grafitin (a)12-1200 cm^{-1} aralığındaki Raman spektrumları; (b) 1200-2000 cm^{-1} aralığındaki Raman spektrumları*

Kaynak: [34]



Şekil 1.23. *İletken ve yarıiletken tek duvarlı KNT numunelerinin Raman spektrumları*

Kaynak: [54]

1.6.4. UV-vis spektroskopisi

UV-vis-NIR spektroskopisi bir çözeltideki tek duvarlı KNT'lerin referans KNT numunesine göre bağıl saflığını bulmak için hızlı bir yöntemdir. Bu yöntem tek duvarlı KNT'lerle sınırlı olmakla beraber referans olarak kullanılacak numune bulunması ve hazırlanması da zordur [52].

1.6.5. FTIR analizi

FTIR genellikle KNT'lere uygulanan yüzey işlemleri sonucunda oluşan aktif grupların incelenmesi için kullanılmaktadır. Üretilen KNT'lerde meydana gelebilecek istenmeyen reaksiyonların incelenmesi için de kullanılabilir.

1.6.6. Diğer yöntemler

Yukarıda anlatılan yöntemlerin dışında X ışını fotoelektron spektroskopisi ve enerji dağılımı spektroskopisi (EDS) sırasıyla KNT duvarlarının yüzeyindeki fonksiyonel grupların ve KNT numunelerindeki metal miktarlarının belirlenmesi için kullanılabilir [52].

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Mikrodalga Fırın ile Karbon Nanotüp Üretimi

2.1.1. Kullanılan kimyasallar ve uygulanan ön işlemler

Deneylerde kullanılan grafit Morgan Karbon Grafit San. A. Ş.'den sağlanmıştır. Grafit kullanımdan önce 2 saat etüvde 100ºC'de kurutulmuştur.%99.9 saflıktaki etanol Sigma Aldrich'ten alınmış ve herhangi bir işlem uygulanmaksızın kullanılmıştır.

Çalışmada katalizör olarak kullanılan ferrosen Merck'ten alınmış ve kullanımdan önce 2 saat desikatörde bekletilmiştir.

Karbon fiber karbon fiber bant halinde Dost Kimya'dan alınmıştır. 200gr/m^2 ağırlığındaki banttan 1 cm uzunluğunda fiber demetleri kesilerek petri kabı içinde desikatörde saklanmıştır. Kesilen fiber demetleri Görsel 2.1'de gösterilmiştir.



Görsel 2.1. *Deneylerde kullanılmak üzere kesilen 1 cm uzunluğunda karbon fiber demetleri*

2.1.2. Yöntem

Grafit ve ferrosen belirlenen miktarlarda tartılarak test tüpünün içine koyulmuştur. Toz karışım homojenleşene kadar tüpün içinde karıştırılmıştır. Bir petri kabında tartılan karbon

fiber sonradan karıştırılan tozların üzerine eklenmiştir. Test tüpünün kapağı kapatılmadan önce herhangi bir vakumlama ya da hava tahliyesi işlemi uygulanmamıştır.

Test tüpü mikrodalga fırına yerleştirilerek fırın çalıştırılmış ve ilk ark oluşumundan itibaren 8 saniye süreyle mikrodalgaya maruz bırakılarak reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. C29 kodlu numunenin reaksiyondan sonraki fotoğrafı Görsel 2.2'de verilmiştir. Bütün deneyler için Arçelik MD 574 model ev tipi mikrodalga fırın kullanılmıştır. Fırının sağlayabildiği maksimum güç 1200 W olarak belirtilmiştir.



Görsel 2.2. *C29 kodlu numunenin mikrodalga fırından çıkarıldıktan sonraki hali*

Mikrodalga fırının gücü her zaman %100 tutulmuştur. Fırın üzerinde her hangi bir modifikasyon yapılmamıştır.

Tüpler fırından çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir ve sonrasında kapakları yavaşça açılarak gaz çıkışı olup olmadığı gözlemlenmiştir. Bundan sonra tüplerin içine boyunlarına kadar etanol eklenerek saflaştırma işlemlerine başlanmıştır.

Deneyler 1,6 cm çapında, 15 cm uzunluğunda ve 1 cm çapında, 10 cm uzunluğunda olmak üzere 2 farklı boyuttaki deney tüplerinde yapılmıştır.

2.1.3. Ön deneyler

Bu çalışma dahilinde kullanılan yöntem hakkında literatür çok zayıf olduğundan dolayı deneysel çalışmalardaki parametreler belirlenmeden önce yöntemin doğrulanması ve mevcut cihaz ve imkanlarla tekrarlanabilir hale getirilmesi için ön deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde kullanılan madde bileşimleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Bu deneylerde uzunluğu 8 mm, ağırlığı 2,5 mg karbon fiber demetleri kullanılmıştır.

Tablo 2.1. *100 mg grafit ve 8 mm uzunlukta, 2,5 mg ağırlığında karbon fiber kullanılarak yapılan ilk set deney bileşimleri*

Numune	Grafit (Kütlece %)	Ferrosen (Kütlece %)
A1	83,33	16,67
A2	71,43	28,57
A3	66,67	33,33
A4	80,00	20,00
A5	50,00	50,00
A6	20,00	80,00
A7	33,33	66,67
A8	28,57	71,43
A9	16.67	83,33
A10	12,50	87,50

İlk set deneylerde yapılan gözlemler doğrultusunda daha kontollü olarak ikinci set ön deneyler yapılarak deney parametreleri belirlenmiştir. İkinci set deneylerde kullanılan maddelerin test tüpüne yerleştirilme şekli, maddelerin karıştırılması ya da karıştırılmadan bırakılması, kullanılan fiber boyutları ve miktarları ile test tüpünün mikrodalga fırındaki yerleşimi incelenecek parametreler olarak belirlenmiştir. Bu parametreler çalışılarak tüpte ark oluşumunun ne kadar devamlı ve kuvvetli olduğu ve reaksiyon sonucunda ürünlerin tüpteki dağılımı gözlemlenmiştir. İkinci set ön deneylerde kullanılan madde oranları ise Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. *Farklı grafit miktarları, karbon fiber uzunluğu ve karbon fiber ağırlıklarında gerçekleştirilen ikinci set deney bileşimleri*

		100 mg Grafit			200 mg Grafit		
Karbon fiber uzunluğu	Karbon fiber ağırlığı	Numune	Grafit (Kütlece %)	Ferrosen (Kütlece %)	Numune	Grafit (Kütlece %)	Ferrosen (Kütlece %)
6 mm	2,5 mg	B1	71,4	28,6	B4	71,4	28,6
		B2	50	50	B5	50	50
		B3	28,6	71,4	B6	28,6	71,4
8 mm	2,5 mg	B7	71,4	28,6	B10	71,4	28,6
		B8	50	50	B11	50	50
		B9	28,6	71,4	B12	28,6	71,4
10 mm	3 mg	B13	71,4	28,6			
		B14	50	50			
		B15	28,6	71,4			
	6 mg	B16	71,4	28,6			
		B17	50	50			
		B18	28,6	71,4			
	8 mg	B19	71,4	28,6			
		B20	50	50			
	12 mg	B21	71,4	28,6			
		B22	50	50			
15 mm	12 mg	B23	71,4	28,6			
		B24	50	50			

2.1.4. Deney parametreleri

Yapılan ön deneylerde en uygun fiber uzunluğunun 1 cm ve fiber ağırlığının tüpün büyüklüğü ve madde miktarına göre 6,8 ve 12 mg olmasının en istikrarlı ark oluşumu ve ürün oluşumunu sağladığı görülerek parametrik çalışmalar bu değerlerle yapılmıştır. Reaksiyon süresi ilk ark oluşumundan itibaren 8 saniye olarak belirlenmiştir.

Karakterizasyon çalışmalarına gönderilmek üzere yapılan parametrik çalışmalarda kullanılan grafit miktarı baz alınmıştır. Kullanılan grafit miktarına göre deneyler gruplandırılarak her deneyde kullanılan kütlece madde bileşimleri Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. *Kullanılan grafit kütlesine göre deneylerdeki kütlece madde bileşimleri*

Kullanılan grafit kütlesi	Numune	Grafit (Kütlece %)	Ferrosen (Kütlece %)	Karbon Fiber (Kütlece %)	Tüp Tipi*
0	C1	0	89,29	10,71	k
	C2	0	89,29	10,71	b
10	C3	8,62	86,21	5,17	k
	C4	8,62	86,21	5,17	b
50	C5	47,17	47,17	5,66	k
	C6	32,05	64,10	3,85	k
75	C7	48,08	48,08	3,84	b
	C8	48,08	48,08	3,84	k
	C9	40,11	53,48	6,41	b
	C10	40,11	53,48	6,41	k
	C11	41,44	55,25	3,31	b
	C12	41,44	55,25	3,31	k
100	C13	64,10	32,05	3,85	b
	C14	64,10	32,05	3,85	k
	C15	61,73	30,86	7,41	b
	C16	65,36	32,68	1,96	k
	C17	76,34	19,08	4,58	b
	C18	72,99	18,25	8,76	b
	C19	76,34	19,08	4,58	k
	C20	72,99	18,25	8,76	k
150	C21	64,94	32,47	2,59	b
	C22	64,38	32,19	3,43	b
	C23	48,08	48,08	3,84	b
	C24	49,02	49,02	1,96	k
	C25	49,02	49,02	1,96	b
	C26	48,08	48,08	3,84	k
200	C27	64,10	32,05	3,85	b
	C28	65,36	32,68	1,96	k
	C29	64,10	32,05	3,85	b
	C30	65,36	32,68	1,96	k
	C31	48,54	48,54	2,92	b

	C32	48,54	48,54	2,92	k

Grafit, ferrosen ve karbon fiber bileşimleri ile ilgili deneyler yapıldıktan sonra karışıma benzen eklenerek karbon kaynağı olarak kullanılabileceği öngörülmüştür. Tablo 2.4 benzen eklenerek yapılan deneylerdeki kütlece madde bileşimlerini göstermektedir.

Tablo 2.4. *Benzen kullanılarak yapılan deneylerin kütlece bileşimleri*

Numune	Grafit (Kütlece %)	Ferrosen (Kütlece %)	Benzen (Kütlece %)	Karbon Fiber (Kütlece %)
X1	32,47	32,47	32,47	2,6
X2	13,66	27,32	54,64	4,37
X3	19,38	38,76	38,76	3,1
X4	31,65	31,65	31,65	5,06
X5	18,80	37,59	37,59	6,02
X6	24,04	24,04	48,08	3,85
X7	48,08	24,04	24,04	3,85
X8	42,92	32,19	21,46	3,43
X9	32,47	32,47	32,47	2,6
X10	38,76	38,76	19,38	3,1
X11	38,76	19,38	38,76	3,1
X12	38,17	19,08	38,17	4,58
X13	23,05	32,05	32,05	3,85

Tablo 2.5 ise zamana bağlı ferrosen tüketiminin değişip değişmediğini belirlemek için yapılan deneylerdeki parametreleri göstermektedir.

Tablo 2.5. *Ferrosen tüketiminin zamana bağlı değişimini belirlemek için yapılan deneyler*

Numune	Grafit (Kütlece %)	Ferrosen (Kütlece %)	Benzen (Kütlece %)	Karbon Fiber (Kütlece %)	Reaksiyon süresi (s)
K1	31,02	31,02	33,00	4,96	3
K2	30,54	30,54	34,03	4,89	6
K3	27,90	32,98	34,65	4,46	9
K4	28,59	32,70	34,13	4,57	12
K5	29,9	29,96	35,29	4,79	18

Toplam kütle miktarı ve bileşiminin ferrosen tüketimi üzerindeki etkisini incelemek üzere yapılan parametrik çalışmada ise Tablo 2.6'da gösterilen bileşimlerde deneyler yapılmıştır.

Tablo 2.6. *Parametrik UV –vis spektrofotometresi çalışmaları için yapılan deney bileşimleri*

Toplam Kütle (mg)	Numune Kodu	Grafit (Kütlece %)	Ferrosen (Kütlece %)
150	D1	50	50
200	D2	50	50
	D3	5	95
	D4	25	75
	D5	75	25
300	D6	5	95
	D7	25	75
	D8	50	50
	D9	75	25
400	D10	5	95
	D11	25	75
	D12	50	50
	D13	75	25

Grafit kütlesi ve toplam kütle sabit tutularak ferrosen ve karbon fiber oranlarındaki değişimin reaksiyon sonunda harcanan ferrosen miktarı üzerindeki etkisini incelemek için yapılan parametrik çalışmada kullanılan madde bileşimleri Tablo 2.7'de verilmiştir.

Tablo 2.7. *Ferrosen-karbon fiber oranının harcanan ferrosen oranı üzerindeki etkisini belirlemek için yapılan deneylerde kullanılan madde bileşimleri*

Numune Kodu	Grafit (mg)	Ferrosen (mg)	Karbon Fiber (mg)
E1	150	146	4
E2	150	142	8
E3	150	140	10
E4	150	138	12

2.2. Saflaştıma Çalışmaları

Bu çalışma kapsamında üretilen KNT'lerin saflaştırılması için fiziksel saflaştırma işlemlerinden 2 tanesi beraber kullanılmıştır. Bu işlemleri sonrasında kimyasal bir işlem izlemiştir.

İlk saflaştırma işlemi ultrasonik karıştırmadır. Mikrodalga fırından çıkarılıp soğutulan test tüpleri içine etanol eklendikten sonra 12 saat süre ile ultrasonik banyoda 40-50 ^{o}C sıcaklıkta bekletilmiştir. Benzen kullanılan numuneler, ultrasonik banyoya koyulmadan önce reaksiyon sonrası olası artık benzenin ortamdan ayrıldığına emin olmak için 80^{o}C'de etüvde 2 saat süre ile bekletilmiştir.

İkinci fiziksel saflaştırma işlemi olarak santrifüj kullanılmıştır. Numuneler 4000 devir/dakika hızda 15 dakika boyunca santrifüjde tutulmuştur. Sonrasında santrifüj tüplerinin üst kısmında kalan çözelti alınarak karakterizasyon çalışmaları için numune şişelerine koyularak saklanmıştır. Santrifüj tüpünün altında kalan kısım da sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere saklanmıştır.

SEM çalışmaları sonucunda sadece fiziksel saflaştırmanın yeterli olmadığı görülerek mikrodalga reaktörde numuneler asitle karıştırılmıştır. Bu işlem için Chieng-Ming ve arkadaşlarının kullandığı yöntemden faydalanılmıştır [56].

Deney tüplerindeki numune bir erlene aktarılarak etüvde 80^{o}C'de tamamen kuruyana kadar beklenmiştir. Kurumuş numunenin üzerine 100 ml 5M HNO_3 çözeltisi eklenmiş ve ultrasonik banyoda 10-15 dakika bekletilerek toz numunenin çözeltiye homojen olarak karışması sağlanmıştır.

Saflaştırma işlemi Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimerik ve Karbonlu Malzemeler Laboratuvarı'nda bulunan Milestone Flexiwave mikrodalga sentez platformunda gerçekleştirilmiştir. İçine manyetik balık koyulan erlen mikrodalga sentez platformunun sıvı sentez bölümüne koyularak karıştırma hızı yeterli bir seviyeye ayarlanmış ve üzerine eklenen cam uzatma parçasıyla mikrodalga boşluğu dışına yoğuşturucu bağlanmıştır.

Reaksiyon hacminin sıcaklık ölçümü kızılötesi ile cihaz tarafından yapılmıştır. Mikrodalga sentez platformunun iç havalandırmasının çalışma hızına göre 100ºC'de 200-300W arasında bir mikrodalga gücü harcanması gerekmiştir. Havalandırma hızı arttırıldığında bu sıcaklıkta asit çözeltisinin kaynadığı görülmüştür.

Numune önce 9ºC/dakika hızla 100ºC'ye çıkarılmış ve sonrasında 90 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir. İşlem sonunda soğutulan numune saf su ile seyreltilerek vakum ile filtrasyona tabi tutulmuştur. Filtrenin üzerinde kalan katılar saf su ile yıkandıktan sonra filtrenin üzerinden ultrasonik banyoda etanol içinde ayrılmıştır.

2.3. Karakterizasyon Çalışmaları

2.3.1. Tane boyutu ölçümü

Tane boyutu ölçümü için Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Malvern Mastersizer 3000 kullanılmıştır. Ölçüm için numuneler su içinde ultrasonik banyoda 15 dakika karıştırıldıktan sonra cihazın sıvı besleme ve karıştırma ünitesine koyulmuş ve analiz gerçekleştirilmiştir.

2.3.2. SEM analizi

Santrifüjden alınan çözeltiden bir damlalık yardımıyla numune tutucu üzerine 1-2 damla çözelti damlatılmış ve etüvde en az 30 dakika kurutulmuştur. Etüvden alınan numune tutucular 12 saniye altın-paladyum ile kaplanarak analizler için Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Mikroskop Laboratuvarları'nda bulunan Zeiss Supra 50 VP SEM haznesine yerleştirilmiştir. SEM çalışmalarında 10 kV gerilim ve 11 mm çalışma uzaklığı kullanılmıştır.

2.3.3. FTIR analizi

FTIR analizleri için Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü Aletli Analiz Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Scientific Nicolet™ iS™ 50 FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Toz halindeki numuneler KBr ile karıştırılarak 6 barda pelet haline getirilmiş ve ölçümler yapılmıştır. Spektrumlar 4000 cm^{-1}-500 cm^{-1} aralığında alınmış ve her spektrum için 16 tarama yapılmıştır.

2.3.4. UV analizi

UV analizinde reaksiyona girmeyen ferrosen miktarının bulunması amacıyla santrifujdan sonra tüplerin üstünde kalan çözeltiler kullanılmıştır. Santrifuj işleminden önce numuneler ultrasonik banyoda uzun süre beklemiş olduğundan dolayı tüplerin üst kısmında yoğuşan ferrosen kalıntıları çözeltiye tamamen geçmiş durumdadırlar. UV analizi için Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü Aletli Analiz Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu UV-2600 UV-Vis spektrofotometre (fotometrik doğruluk; 0,5 abs'de ±0,002; 1 abs'de 0,002 ve 2 abs'de 0,006)

kullanılmıştır. 3 g/L ferrosen içeren stok çözeltisi hazırlanmış ve cihazda 400 nm- 800 nm aralığında ferrosen için spektrum taraması yapılarak λ_{max} değeri belirlenmiştir. Fotometrik ölçümlerde dalgaboyu olarak bulunan λ_{max} değeri kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması amacıyla stok çözeltiden farklı derişimlerde örnekler hazırlanarak cihazda absorbans değerleri okutulmuştur. Reaksiyon sonrası tüpün üstüdne kalan çözeltideki ferrosen derişimi, ölçülen absorbans değerinin, kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünmesiyle hesaplanmıştır.

2.3.5. Raman analizi

Raman analizinde numunelerin içindeki grafit yapıları hakkında bilgi almak amacıyla lam üzerine etüvde kurutulmuş numuneler cihazın mikroskop kısmına yerleştirilmiştir. Çalışmalar Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde bulunan Witec Alpha300 R Raman görüntüleme cihazında yapılmıştır. Spektrumlar 532nm dalgaboyundaki lazerle 50 tarama kullanılarak alınmıştır. Taramalar 1000 cm^{-1} – 3000 cm^{-1} arasında ve -500 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} olmak üzere iki aralıkta ve hassasiyette yapılmıştır.

3. BULGULAR ve YORUM

KNT üretimi genel olarak metal bir katalizör, inert atmosfer ve bir karbon kaynağı gerektirir. Reaksiyon sıcaklıkları ve süreleri kullanılan yönteme göre farklı olmaktadır. Yine kullanılan yönteme göre ürünün özellikleri ve yan ürünler de değişmektedir. Bu çalışmada KNT üretimi için mikrodalga enerjisi yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemde enerji gereksinimi ve üretim süresi yanında üretim maliyetinin de düşük olması beklenmektedir. Reaksiyonu inert ortam yerine hava ortamında gerçekleştirerek basit bir KNT üretim yönteminin araştırılması amaçlanmıştır. Reaksiyon ürünleri SEM, Raman, ve FTIR spektroskopi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonda ferrosenin dönüşüm oranının hesaplanması için ise UV-vis spektrometresi kullanılmıştır. Kullanılan grafit ve ürünlerin tane boyutu ölçümleri yapılarak parçacık boyutu dağılımları bulunmuştur.

3.1. Grafit ve Ferrosen Kullanılarak KNT Sentezi

Bu aşamada ev tipi bir mikrodalga fırında KNT sentezi gerçekleştirmek için ön çalışmalar yapılmıştır. Fırına sokulan karışımda sadece grafit, ferrosen ve karbon fiber olmasına rağmen KNT eldesi için gerekli olan sıcaklıklara çıkılması deney ortamında ark oluşmasına bağlıdır. Ark oluşumunun tekrarlanabilir bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için şu hususlar incelenmiştir:

1- Ferrosen ile grafitin deney tüpüne koymadan önce karıştırılıp karıştırılmayacağı

2- Deney tüpünün boyutları

3- Kullanılacak karbon fiberin boyutları ve miktarı

4- Karbon fiberin tüp içindeki oryantasyonu

5- Fırının açık kalacağı süre (reaksiyon süresi)

Ferrosen ile grafitin deney tüpüne koyulmadan önce veya hemen koyulduktan sonra tüp içinde homojen karıştırılmasının gerekliliği çalışmalar sırasında görülmüştür.

Kullanılan deney tüplerinin boyutları arasındaki farkın oluşan ürünler üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır.

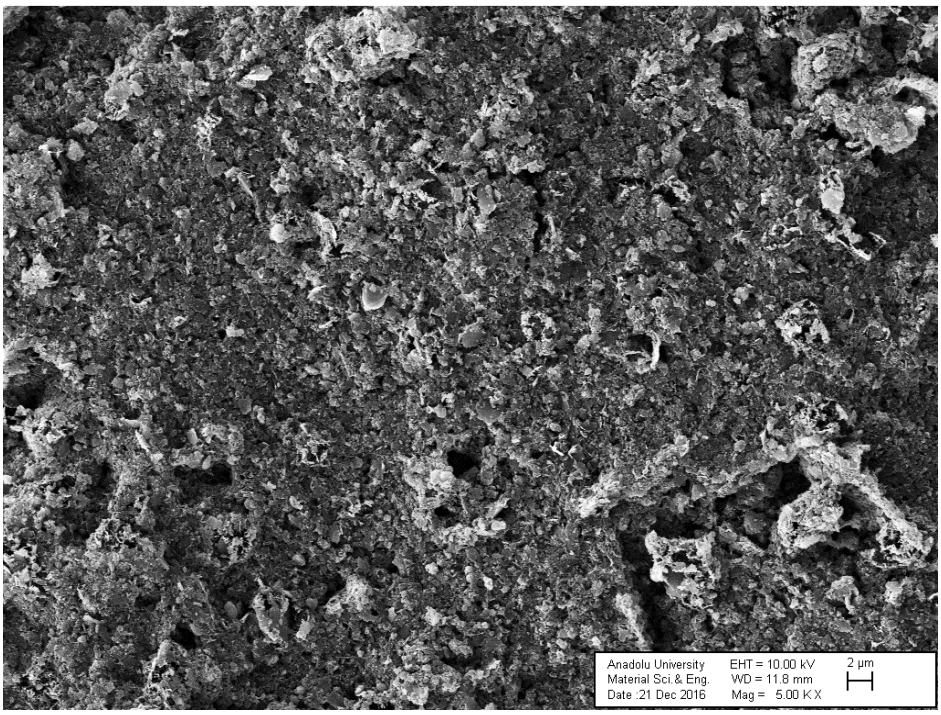
Ön deneylerde karbon fiber uzunluğunun 1 cm'den küçük olduğu durumlarda ark oluşumu istenilen yoğunlukta tekrarlanabilir olarak elde edilememiştir. Karbon fiber uzunluğunun 1 cm'den uzun olduğu durumda ise ferrosenin çoğunun tüp içinde kaldığı görülmüştür. Bu sebeple 1 cm'nin çalışmada kullanılan tüpler ve madde miktarları için optimum uzunluk olduğu sonucuna varılmıştır.

Karbon fiber tüp içine yerleştirilirken fiberlerin birbirine yapışık durumda olmamasının ark oluşumunun tekrarlanabilirliği açısından daha olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür.

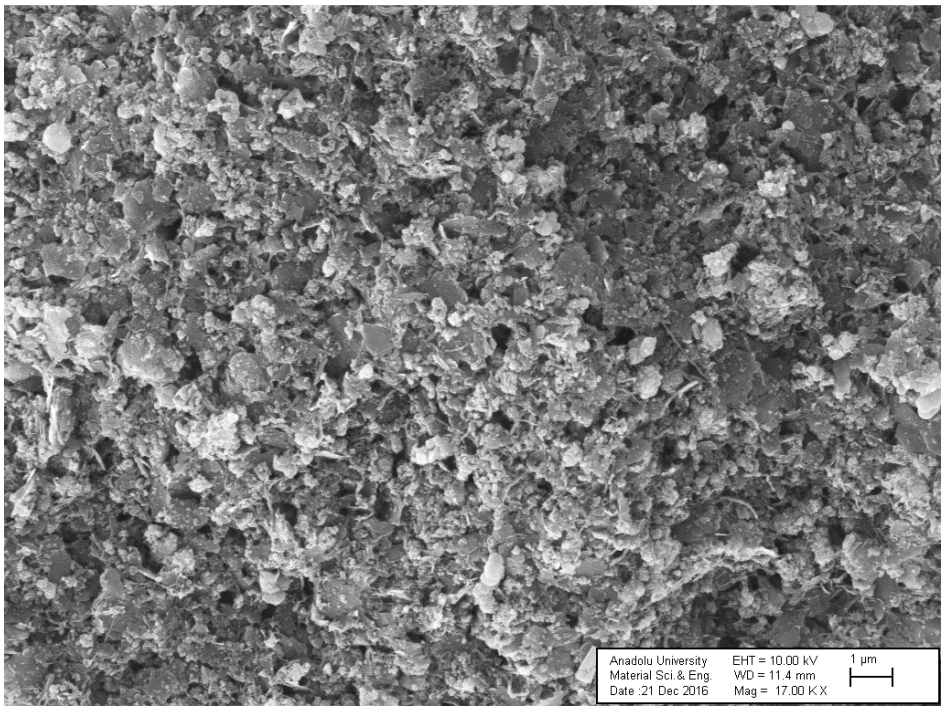
8 saniyeden uzun süreler için fırının açık kalma süresi ile tüplerde kalan ferrosen miktarı arasında anlamlı bir ilişki görülmemiştir.

3.2. SEM Çalışmaları

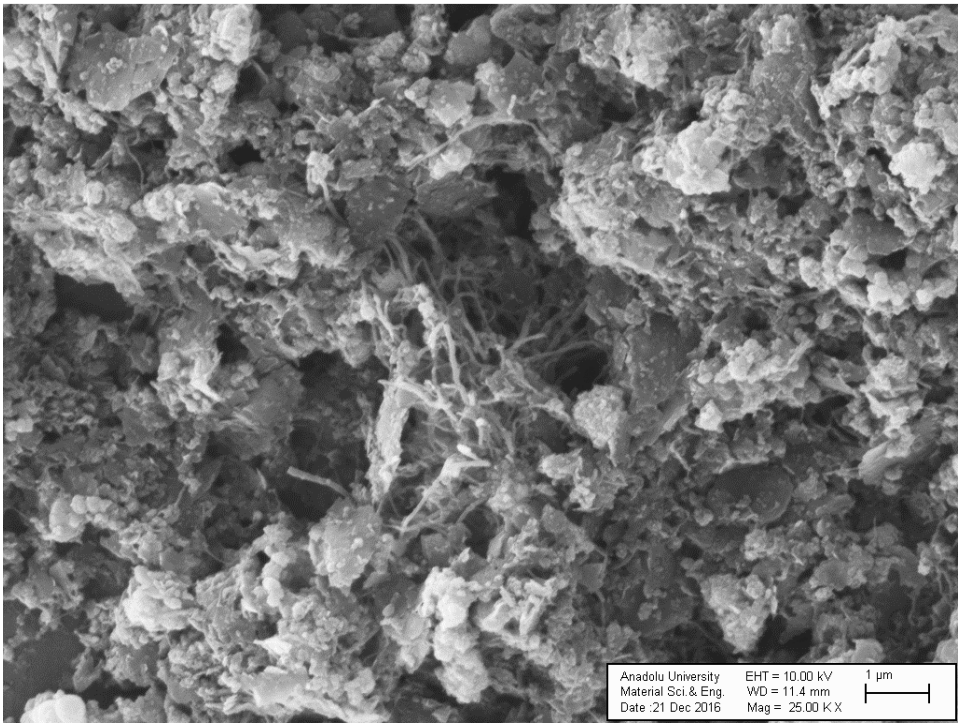
SEM çalışmaları kapsamında ilk önce santrifüj yapılan numunelerin üstünde kalan çözeltiler incelenmiştir. İncelenen numunelerde herhangi bir kimyasal saflaştırma işlemi yapılmadığından dolayı numunelerin içinde yüksek miktarda amorf karbon yapılar gözlemlenmiştir. Görsel 3.1'de çok ince taneli amorf karbon yapıları ve grafitten oluşan bir SEM görüntüsü görülmektedir. Görsel 3.2'de ise X6 kodlu numunede daha yüksek büyütmede benzer bir yapı içinde nano tüpler barındırdığı görülmektedir. Bu görüntüde katmanlar halindeki grafit parçacıkları da açıkça ayırt edilebilmektedir. X6 numunesinde görülen bu karışık yapı daha da büyütüldüğünde Görsel 3.3 ve Görsel 3.4'te daha net olarak gösterilen KNT yapıları görülmüştür. Bu yapılar benzer boyutlardaki amorf karbon ve grafitten ayrılmamaktadır.



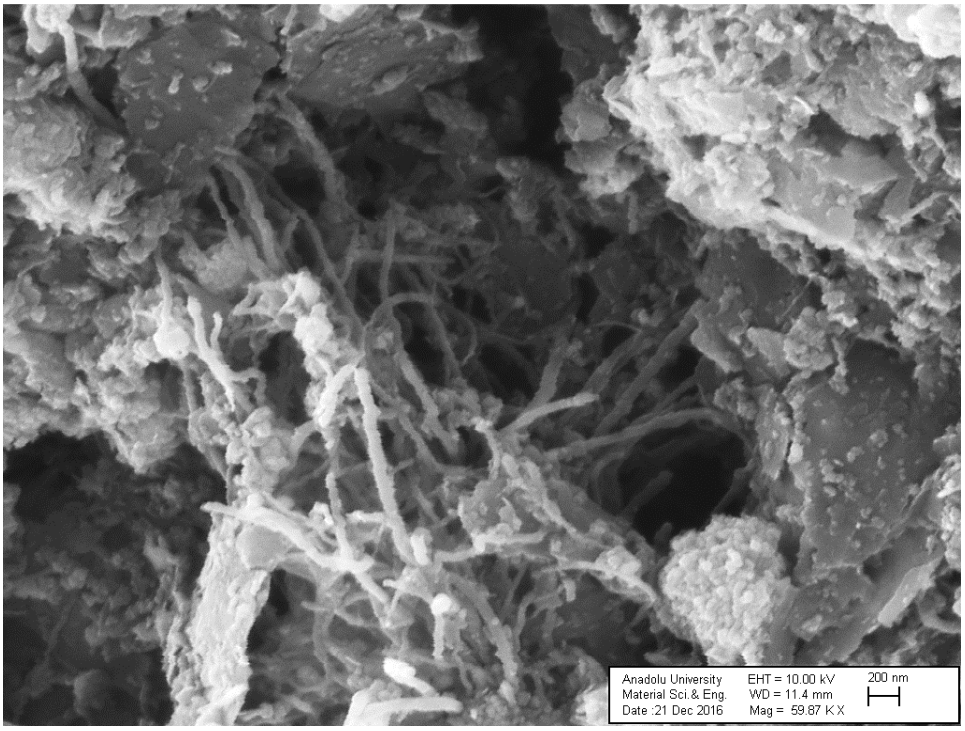
Görsel 3.1. *C22 kodlu numunenin 10 kV ve 5000 büyütmedeki SEM görüntüsü*



Görsel 3.2. *X6 kodlu numunenin 10 kV ve 17000 büyütmedeki SEM görüntüsü*

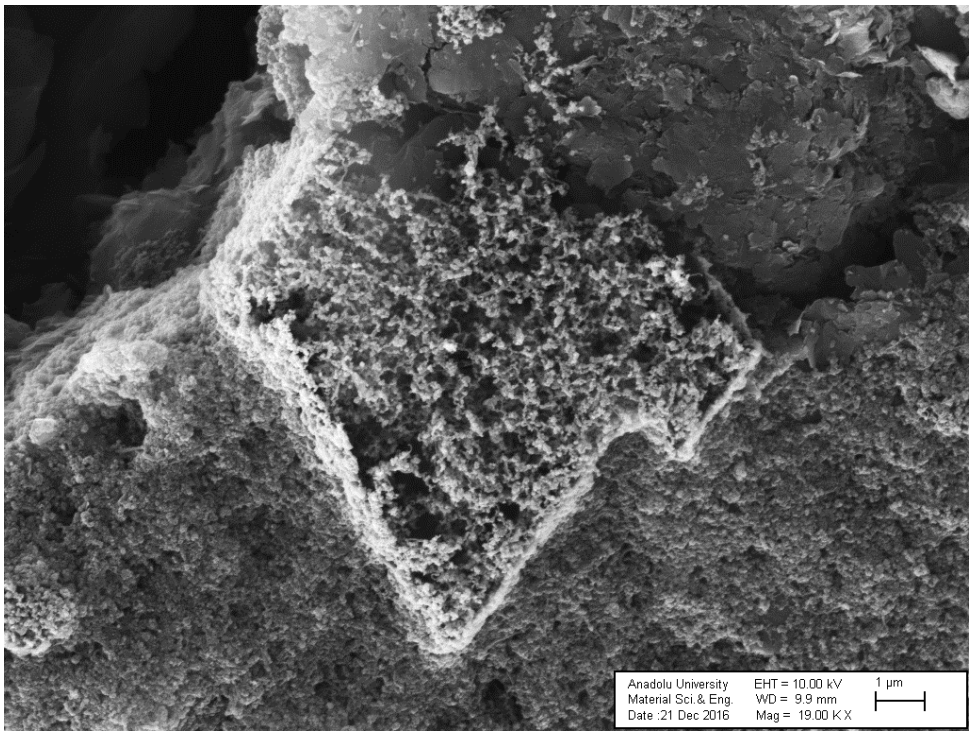


Görsel 3.3. *X6 kodlu numunenin 10 kV ve 25000 büyütmedeki SEM görüntüsü*



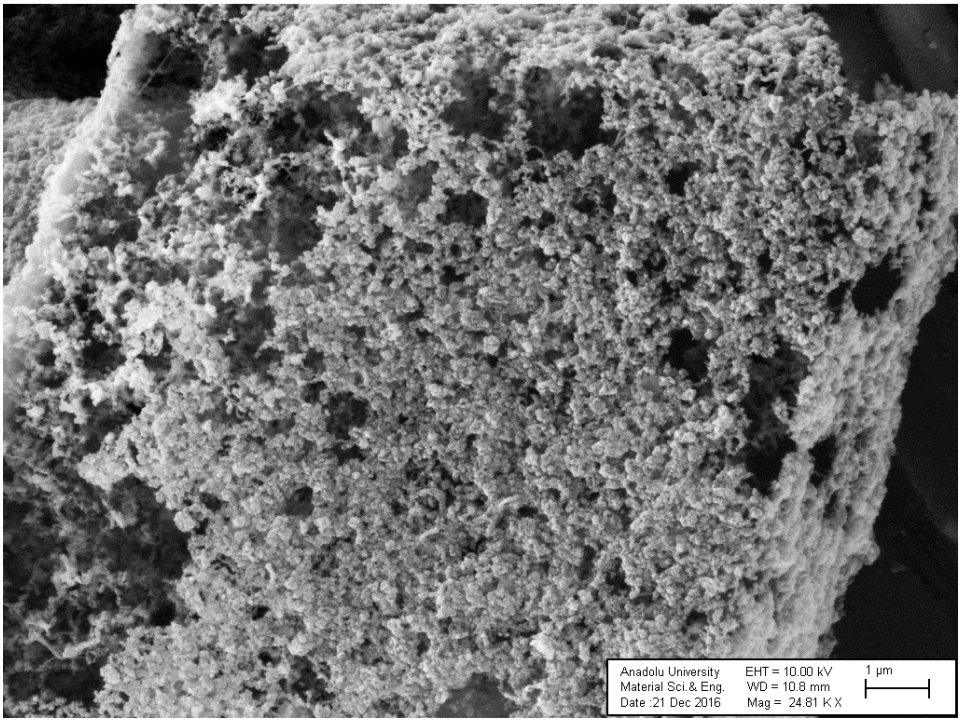
Görsel 3.4. *X6 kodlu numunenin 10 kV ve 60000 büyütmedeki SEM görüntüsü*

Santrifüj tüpünün üst kısmındaki çözeltilerde KNT yapılarına sıkça rastlanmamakla birlikte başka nano yapılar sıkça gözlemlenmiştir. C19 kodlu numunenin Görsel 3.5'te görülen SEM görüntüsünde büyük bir grafit tanesi üzerinde küresel nano parçacıklar dikkat çekmektedir.

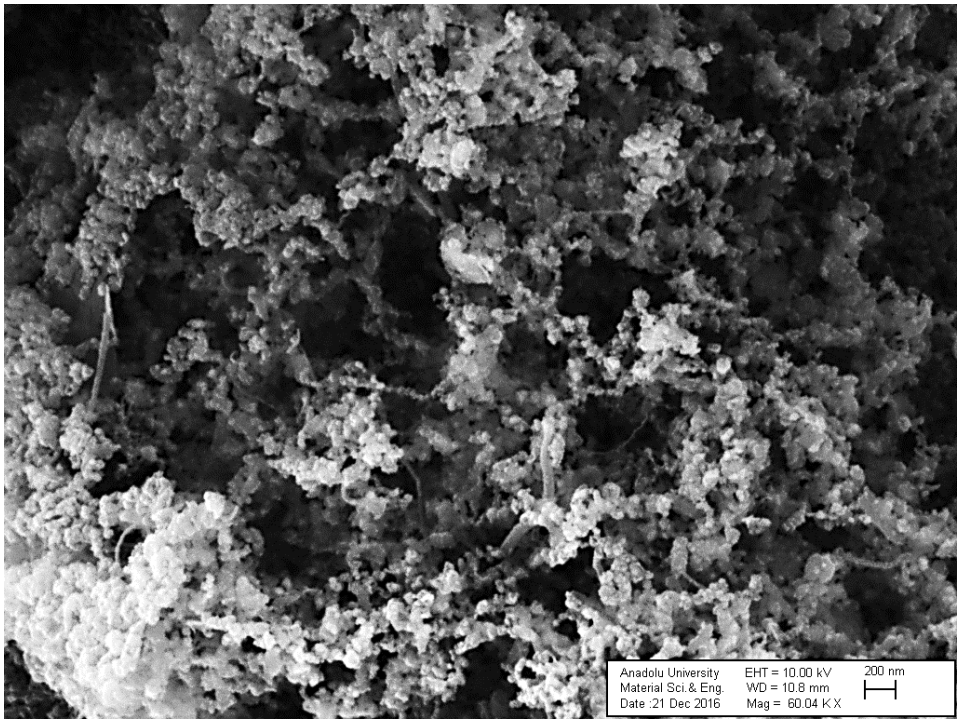


Görsel 3.5. *C19 kodlu numunenin 10 kV ve 19000büyütmedeki SEM görüntüsü*

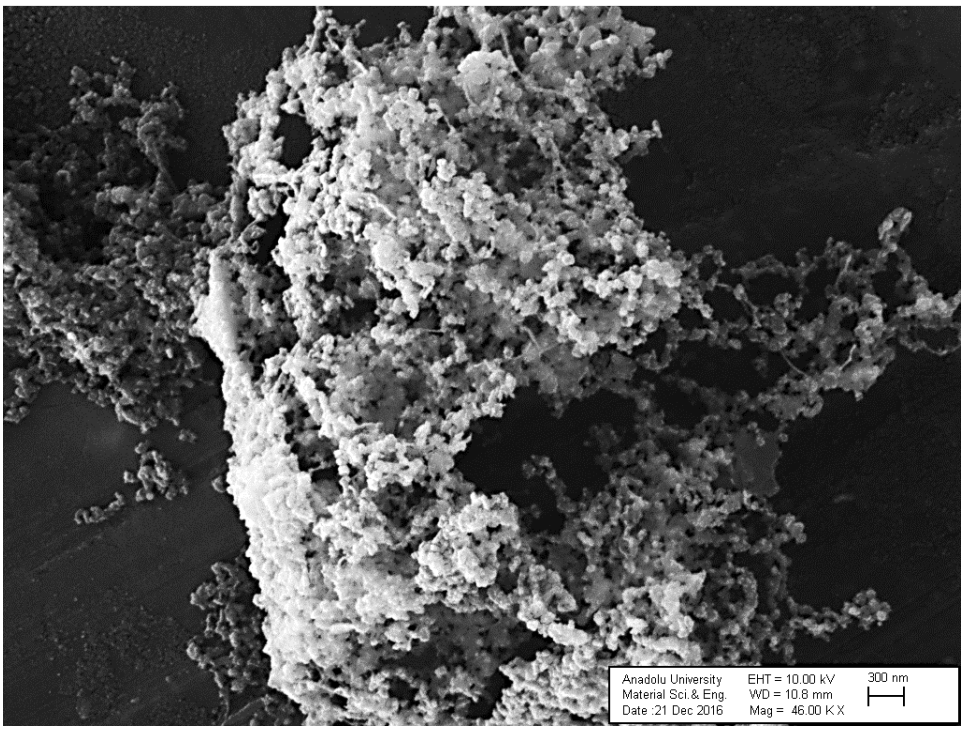
İncelenen tüm numunelerde benzer yapılar görülmüştür. Görsel 3.6'de C4 kodlu numunenin SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde 20 µm'den büyük bir kütlede aralarında KNT'ler barındıran nano küreler görülmektedir. Görsel 3.7'da bu bölge 60000 büyütmede tekrar resimlenmiştir. Bu parçacıklar SEM çalışmalarında diğer karbon yapılara göre daha çabuk şarjlanarak kendilerini düşük büyütmelerde bile belirgin kılmışlardır. Görsel 3.8, Görsel 3.9, Görsel 3.10 ve Görsel 3.11'de sırasıyla X6, C24, C8 ve X8 kodlu numunelerin karbon küresel yapıları gösteren SEM görüntüleri verilmiştir.



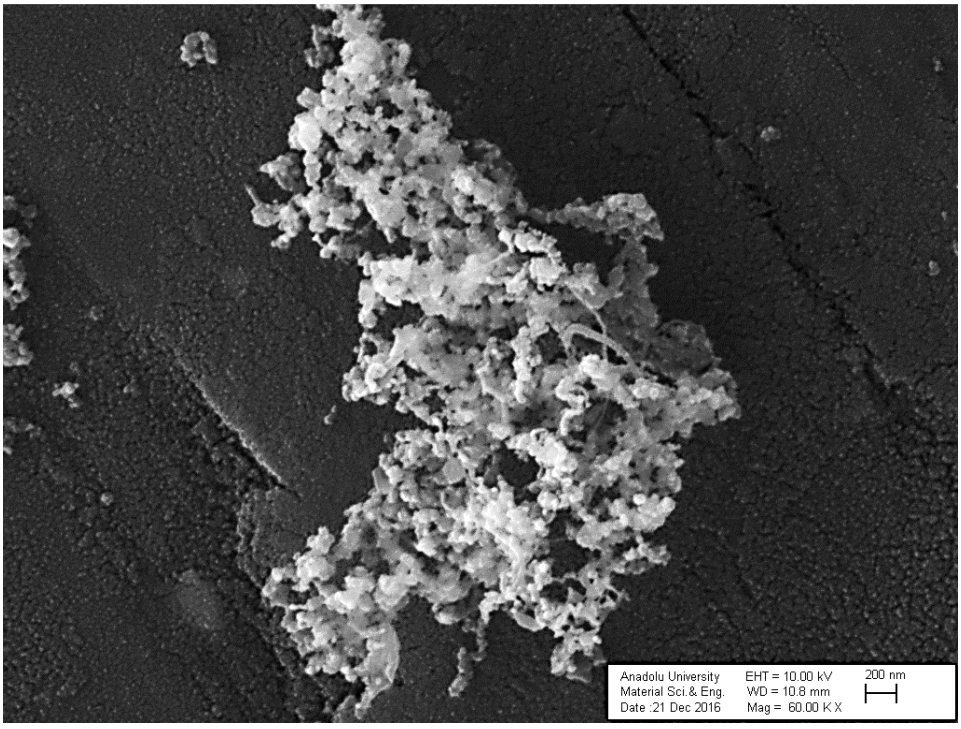
Görsel 3.6. *C4 kodlu numunenin 10kV ve 24000 büyütmedeki SEM görüntüsü*



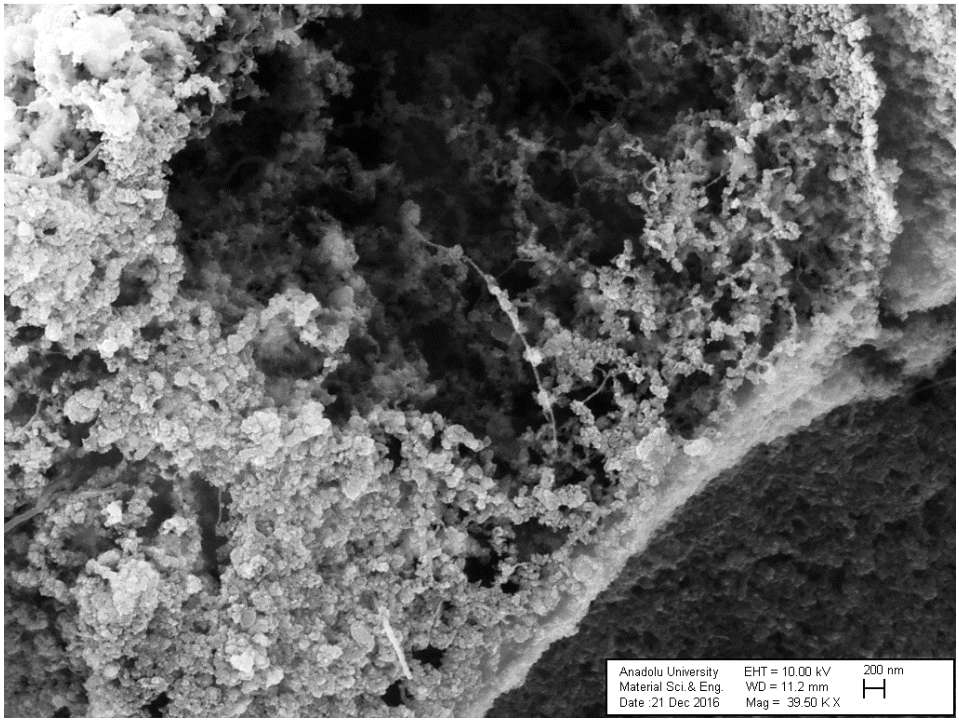
Görsel 3.7. *C4 kodlu numunenin 10 kV ve 60000 büyütmedeki SEM görüntüsü*



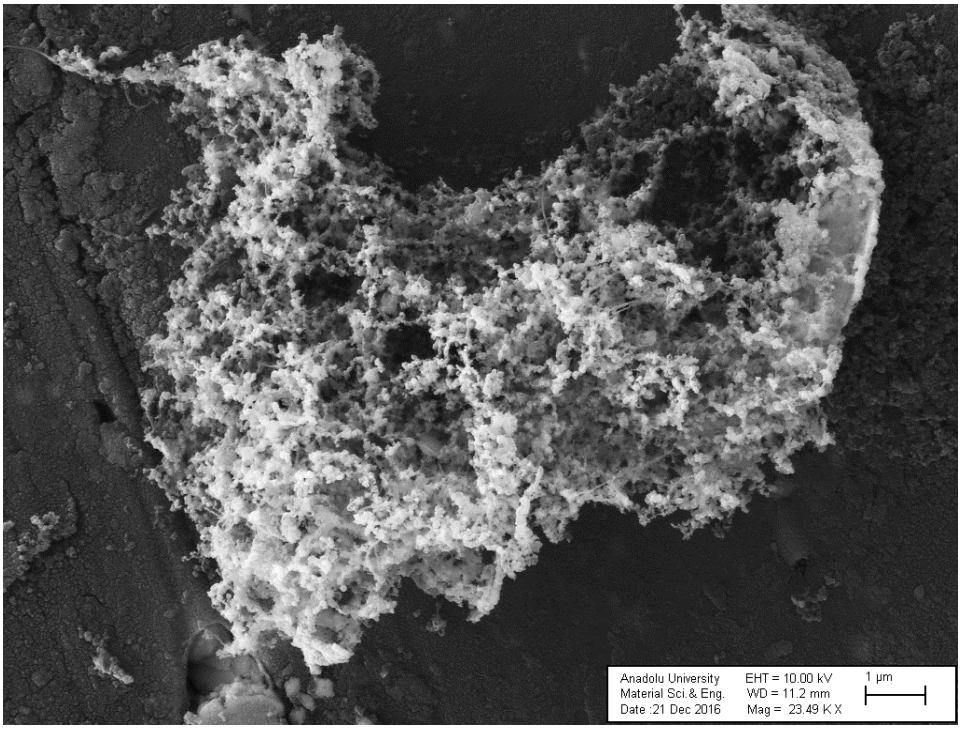
Görsel 3.8.*X6 kodlu numunenin 10 kV ve 46000 büyütmedeki SEM görüntüsü*



Görsel 3.9. *C24 kodlu numunenin 10 kV ve 60000 büyütmedeki SEM görüntüsü*

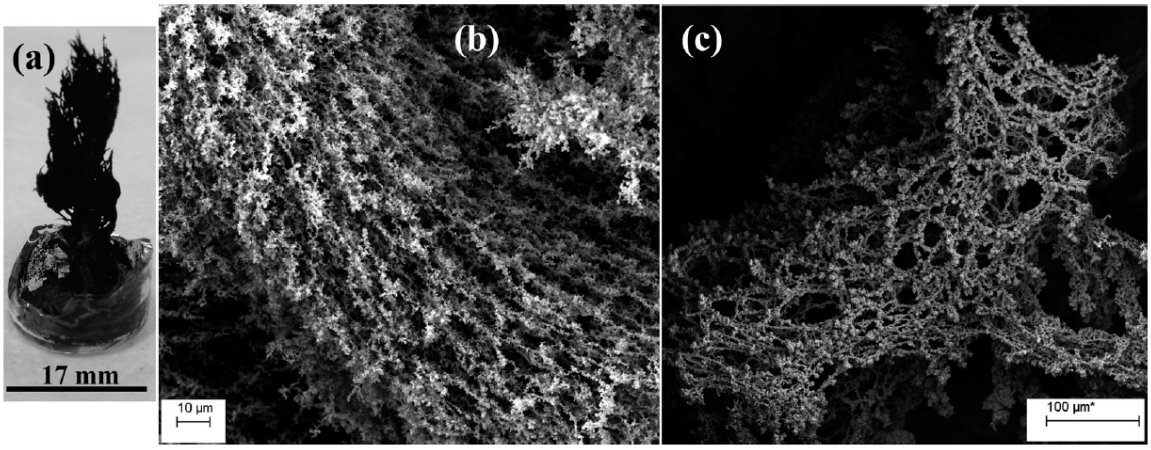


Görsel 3.10. *C8 kodlu numunenin 10 kV ve 39500 büyütmedeki SEM görüntüsü*



Görsel 3.11. *X8 kodlu numunenin 10 kV ve 23000 büyütmedeki SEM görüntüsü*

Literatür taraması sonucu benzer yapıların yine mikrodalga fırında yapılan bir çalışmada elde edildiği görülmüştür. Bajpai ve arkadaşları bu çalışmada mikrodalga fırında naftalin, grafit ve karbon fiber kullanarak soğanımsı karbon küreler (OLCS) elde etmişlerdir [57]. Görsel 3.12 bu çalışmadan alınan SEM görüntülerini ve dikey bir yapı halinde deney tüpü içinde kendiliğinden düzenlenen OLCS'leri göstermektedir.



Görsel 3.12. *a) dikey yapılar halinde kendiliğinden düzenlenen OLCS parçacıkları. b) ve c) OLCS parçacıklarının SEM görüntüleri*

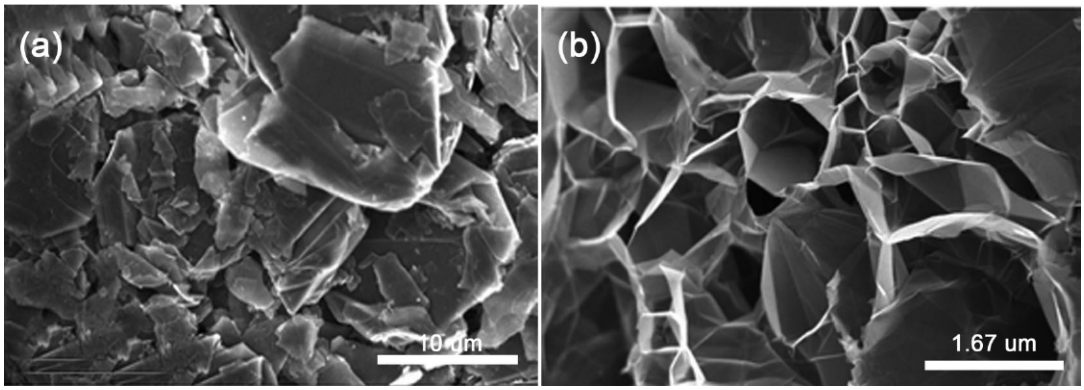
Kaynak: [57]

Görsel 3.12-a'da görülen yapı bu çalışmada benzen kullanılarak yapılan deneylerde de gözlemlenmiştir. Görsel 3.13'te ultrasonik banyodan alındıktan sonra 24 saat bekletilmiş X1 kodlu numunede oluşan dikey karbon yapı görülmektedir. Fakat, Bajpai ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki SEM görüntülerinin benzeri yapılar bu çalışmada içinde benzen olmayan numunelerde de görülmüştür.

SEM çalışmalarında gözlemlenen son yapı açındırılmış grafit yapılardır. Bu yapılar asitle arakatman oluşturulması ve ısıl şok ile açındırma sonucu elde edilen yapılara benzemektedir. Bu şekildeki bir yapı Görsel 3.14'te görülmektedir. Görsel 3.15 ve Görsel 3.16'da sırasıyla C8 ve C22 kodlu numunelerde gözlemlenen açındırılmış grafit yapılar görülmektedir.

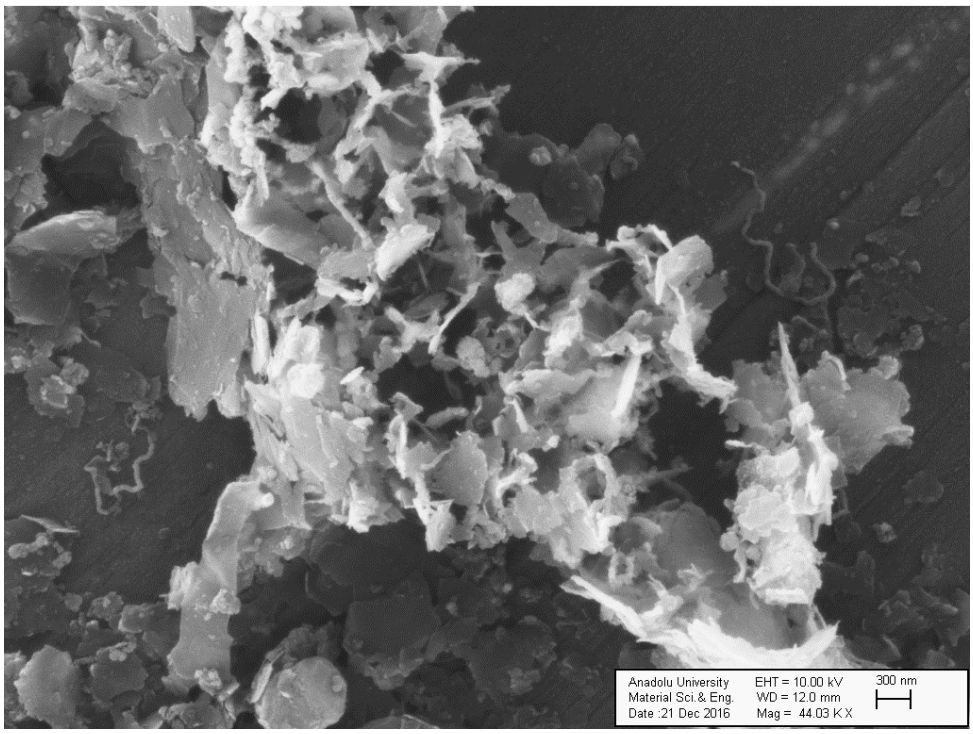


Görsel 3.13. *X1 kodlu numunenin ultrasonik karıştırmadan sonra 24 saat bekletilen numunenin görüntüsü*

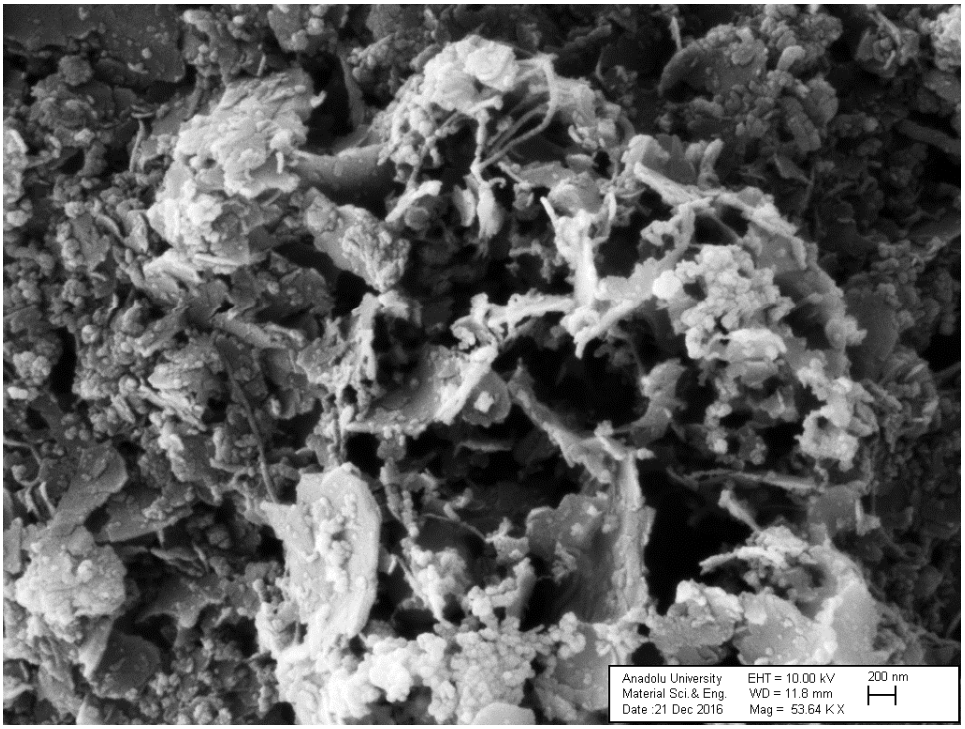


Görsel 3.14. *Doğal grafitin a) arakatman oluşturulması ve ısıl şok ile açındırmadan önce ve b) arakatman oluşturulması ve ısıl şok ile açındırmadan sonraki SEM görüntüleri*

Kaynak: *[58]*

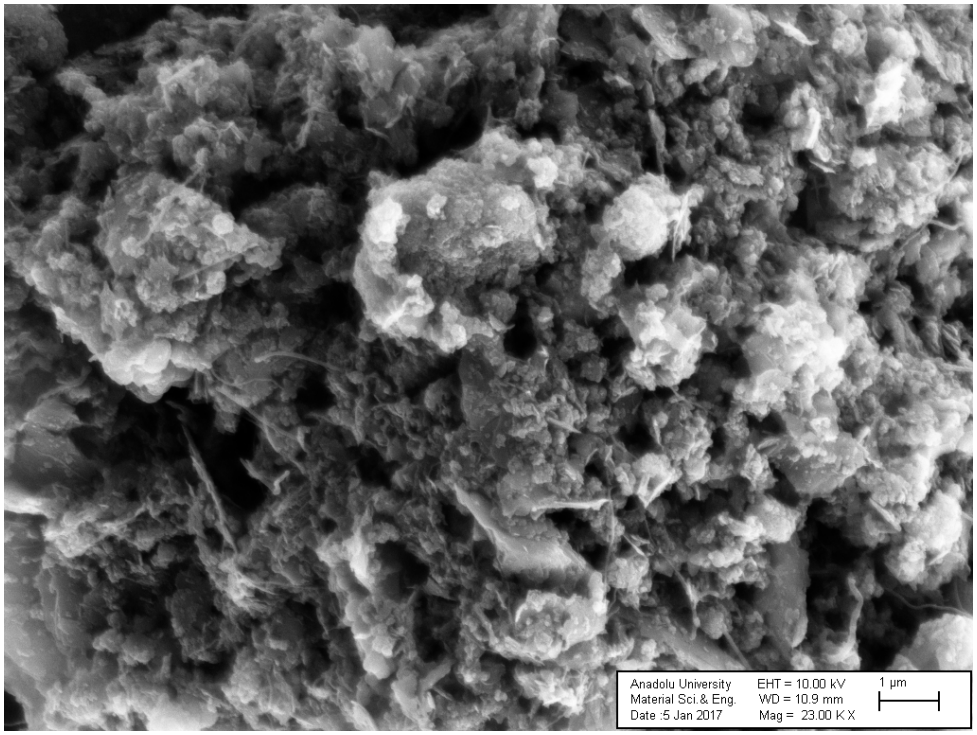


Görsel 3.15. *C8 kodlu numunenin 10 KV ve 44000 büyütmedeki SEM görüntüsü*

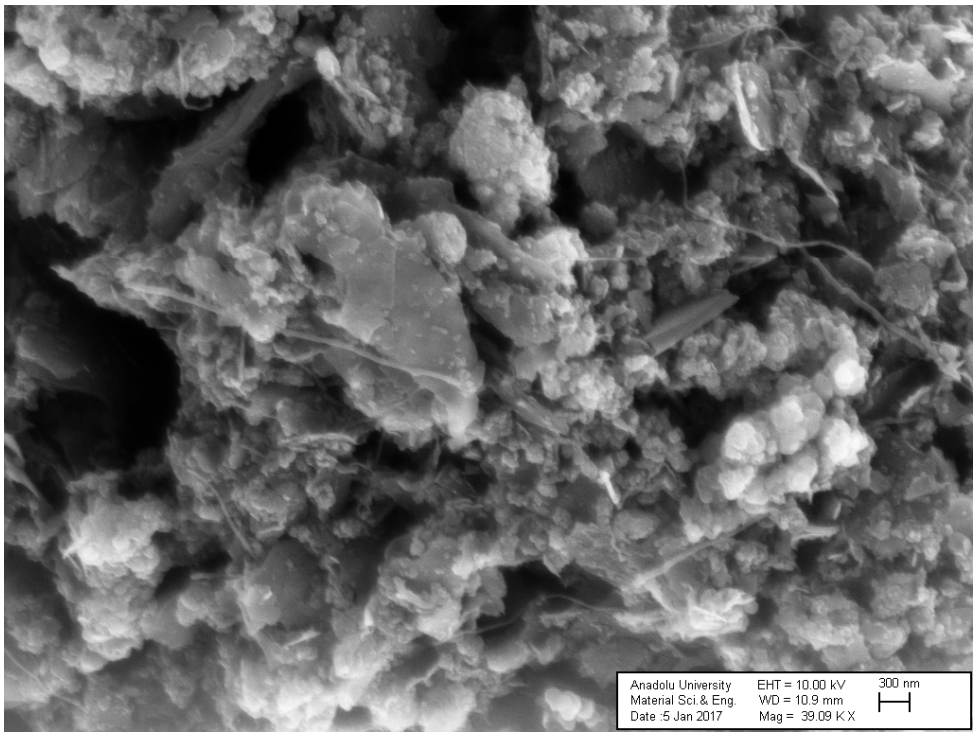


Görsel 3.16. *C22 kodlu numunenin 10 kV ve 53000büyütmedeki SEM görüntüsü*

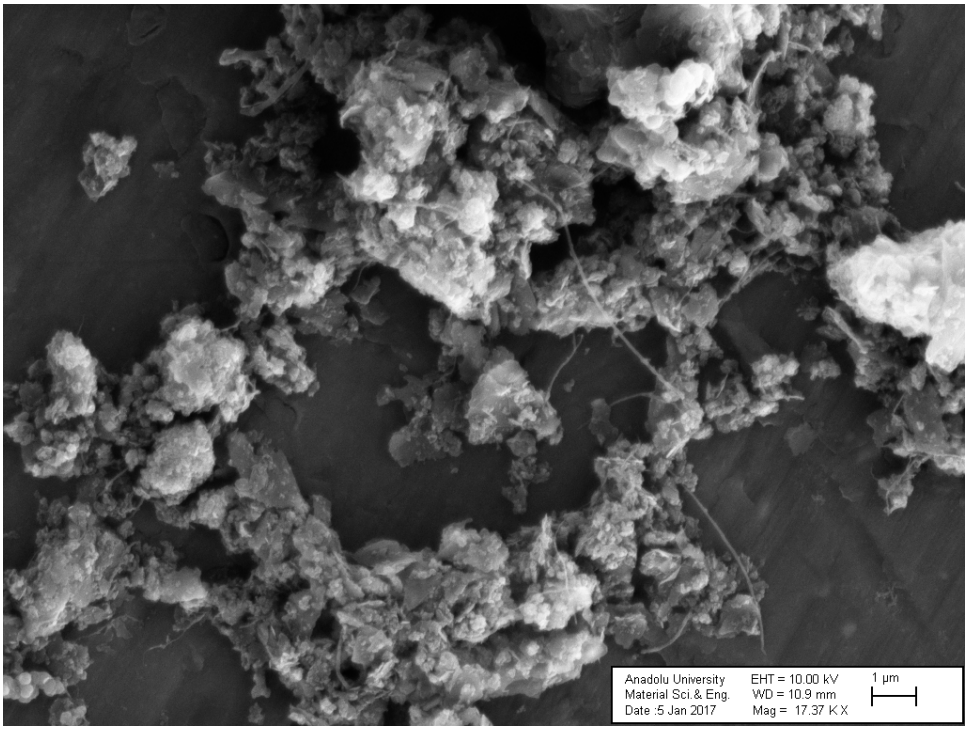
Santrifüj edilmiş numunenin üzerinde kalan çözeltinin incelenmesinden sonra tüpün altındaki çökeltiler incelenmiştir. Çökeltilerde çözeltiye göre KNT yapılarına daha sık rastlanmıştır. KNT'ler çözeltide olduğu gibi çeşitli büyüklükteki amorf ve grafitik karbon parçacıkları ile iç içe haldedir. Görsel 3.17, Görsel 3.18 ve Görsel 3.19'da X9 kodlu numunenin çeşitli yerlerinden alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Görsel 3.17 ve Görsel 3.18'de karbon yapılarının arasında KNT'ler seçilebilmektedir. Görsel 3.19'da ise KNT'ler daha açık olarak görülmektedir. Amorf karbonun iletkenliği grafit ve KNT'lere göre daha zayıf olduğundan dolayı görüntülerdeki daha açık renkli bölgeler elektronları emerek şarjlanan amorf karbondan oluşan yapıları göstermektedir.



Görsel 3.17. *X9 kodlu numunenin 10 kV ve 23000 büyütmedeki SEM görüntüsü*

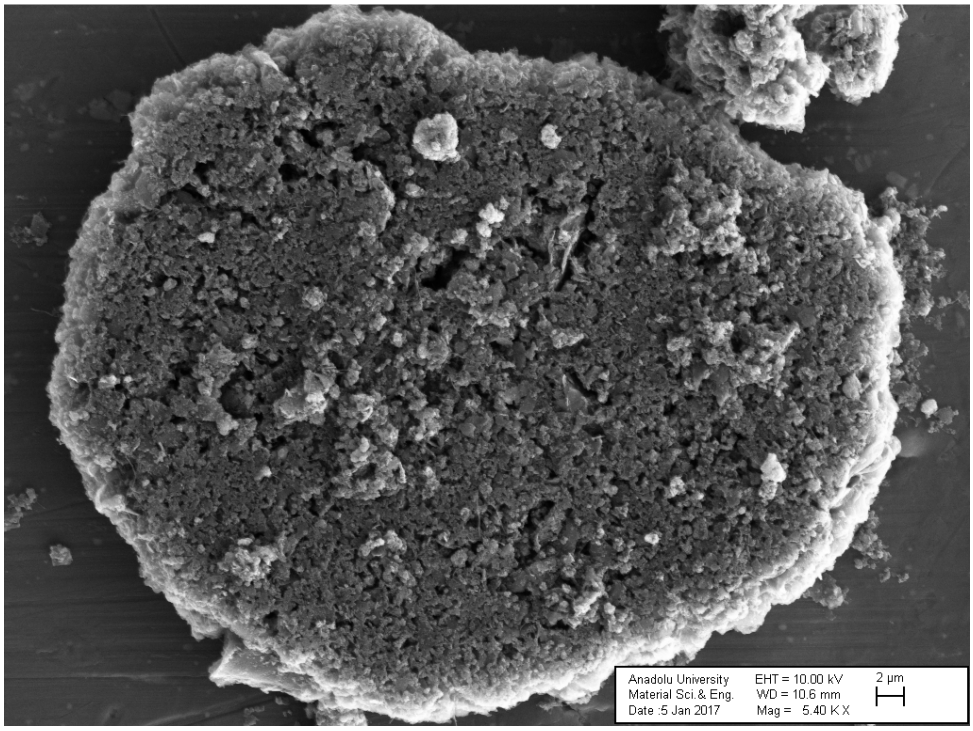


Görsel 3.18. *X9 kodlu numunenin 10 kV ve 39000 büyütmedeki SEM görüntüsü*

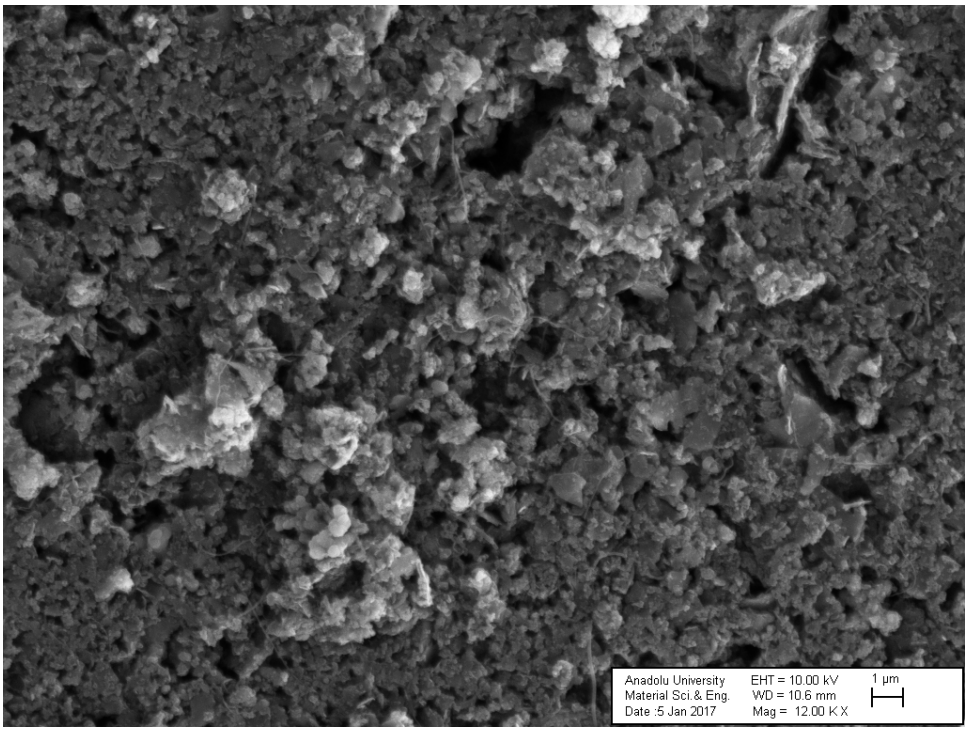


Görsel 3.19. *X9 kodlu numunenin 10 kV ve 17300 büyütmedeki SEM görüntüsü*

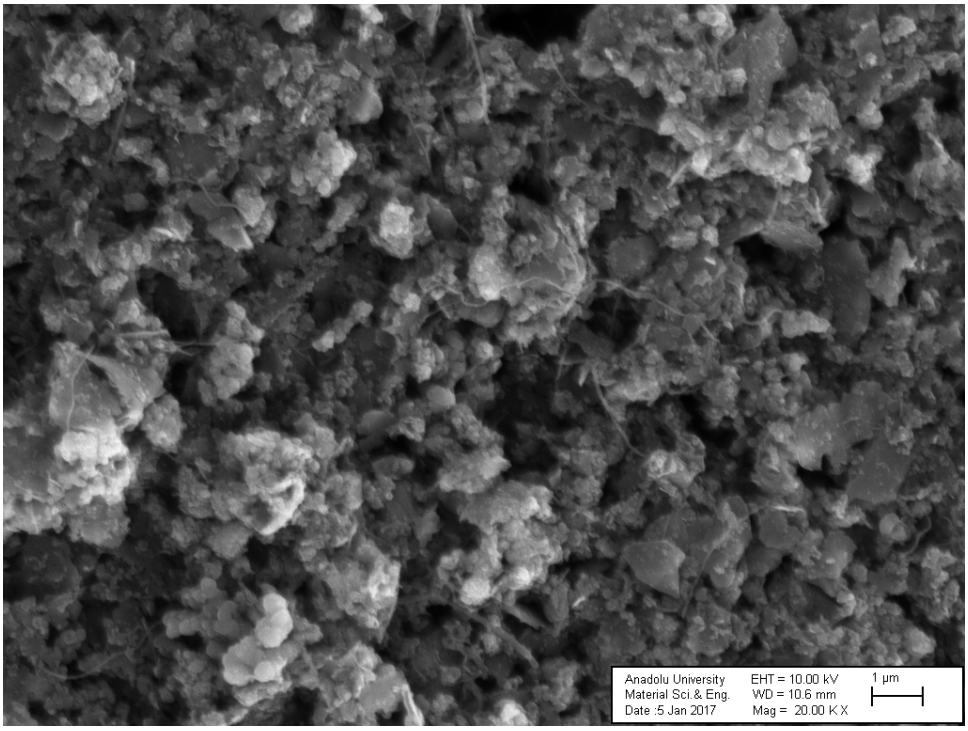
Görsel 3.20, Görsel 3.21 ve Görsel 3.22'te X6 numunesinden bir bölgenin farklı büyütmelerdeki görüntüleri verilmiştir. Görsel 3.20'de mikron altı büyüklükte grafit parçacıklarından oluşmuş bir kütle görülmektedir. Görsel 3.21 ve Görsel 3.22'de bu kütleden bir bölgenin 12000 ve 20000 büyütmedeki görüntüleri verilmiştir. Yüksek büyütmede bu kütlede grafit parçacıklarının arasındaki KNT'ler görülmektedir. Görsel 3.23 yine X6 kodlu numunede gözlemlenen KNT ve soğanımsı karbon kürelerden oluşan yapı görülmektedir.



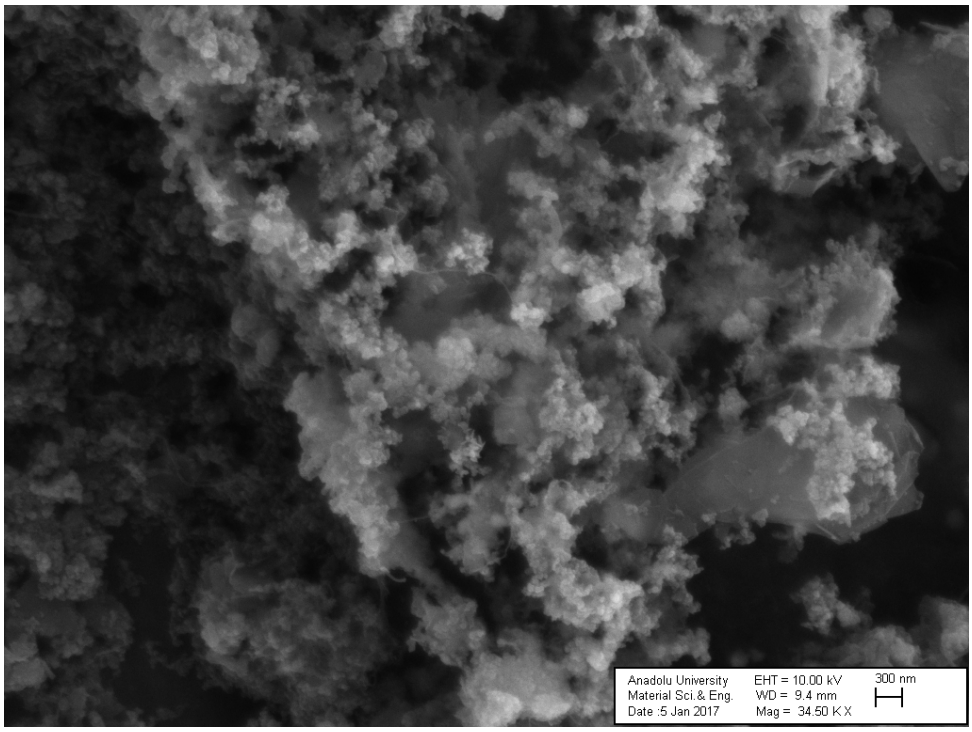
Görsel 3.20. *X6 kodlu numunenin10 kV ve 5400 büyütmedeki SEM görüntüsü*



Görsel 3.21. *X6 kodlu numunenin10 kV ve 12000 büyütmedeki SEM görüntüsü*

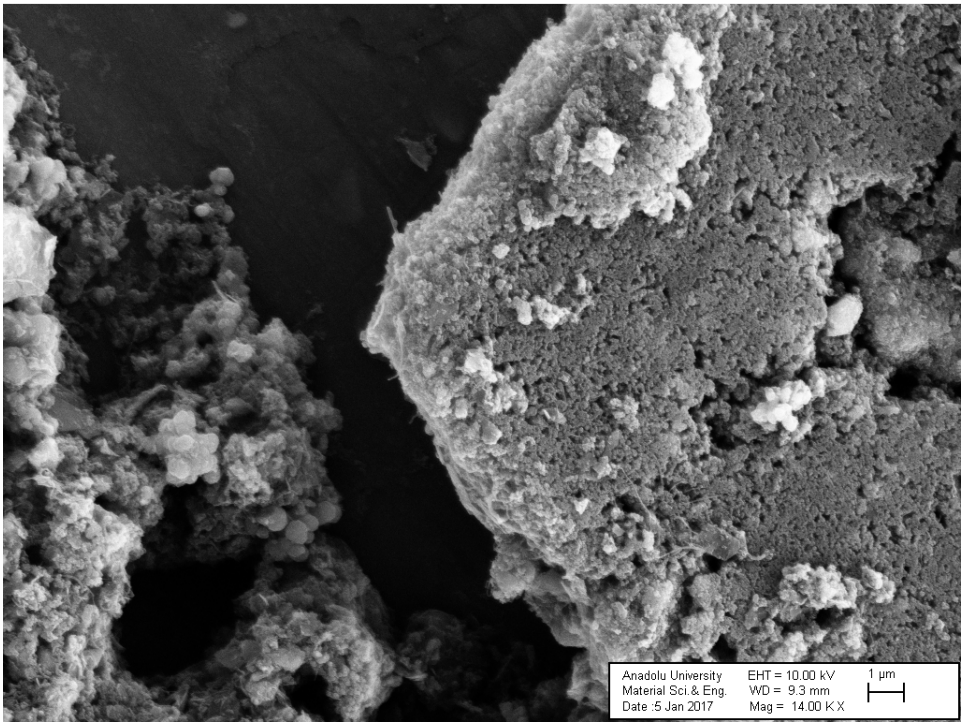


Görsel 3.22. *X6 kodlu numunenin10 kV ve 20000 büyütmedeki SEM görüntüsü*

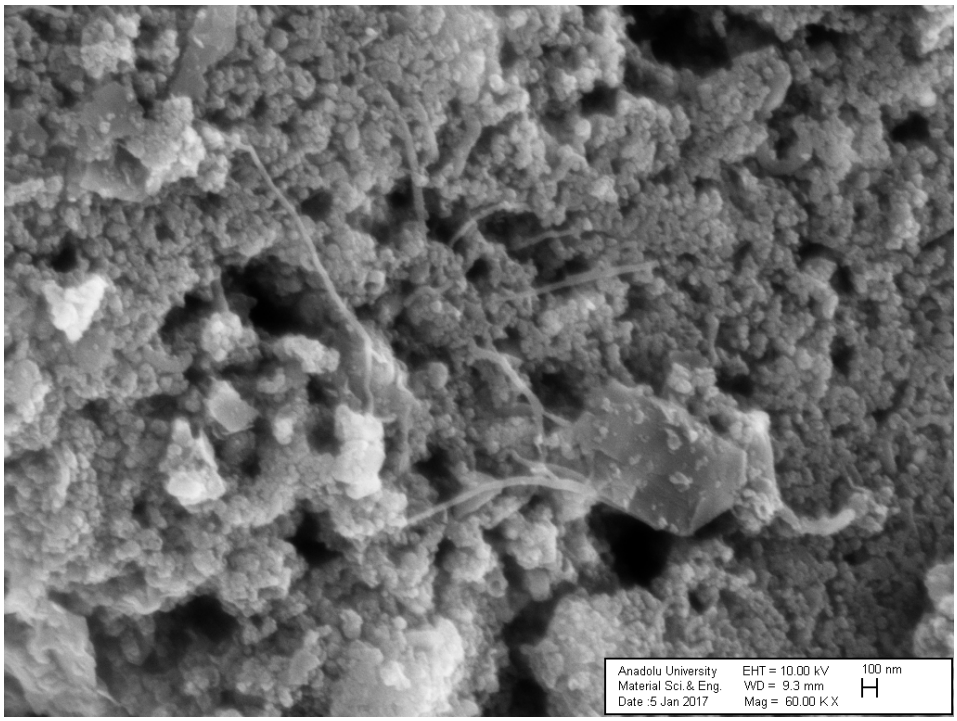


Görsel 3.23. *X6 kodlu numunenin10 kV ve 34500 büyütmedeki SEM görüntüsü*

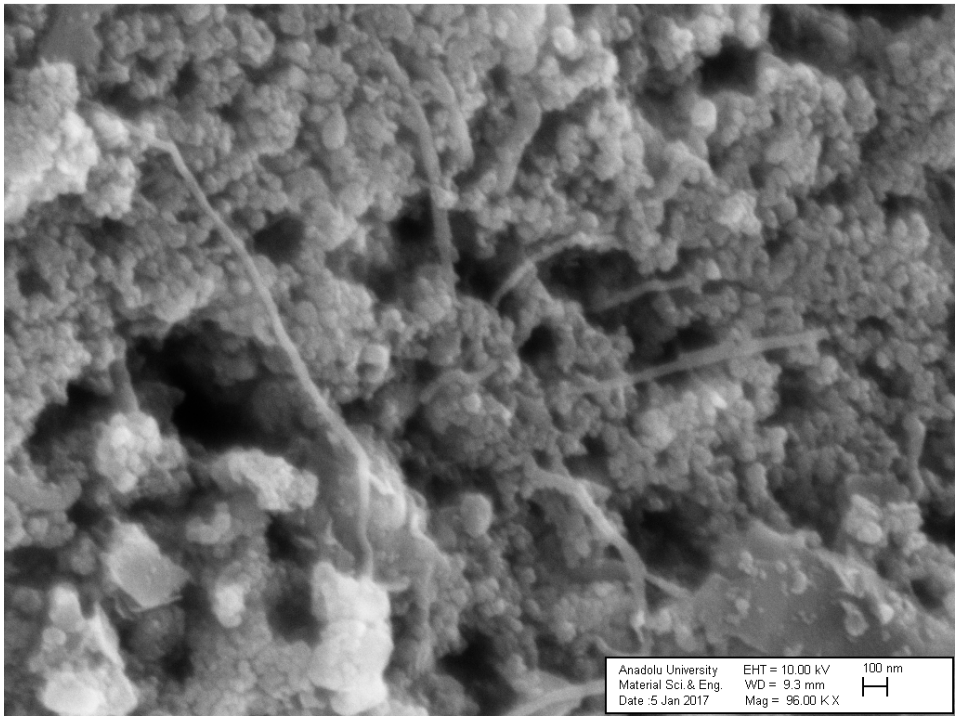
Görsel 3.24, Görsel 3.25 ve Görsel 3.26'da X12 kodlu numunenin 3 farklı büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerdeki yapı X6 kodlu numuneye çok benzemekte ve nano boyuttaki grafitik karbon parçacıkların arasında KNT'ler görülmektedir. Görsel 3.27'de aynı numunenin başka bir bölgesinde düşük büyütmelerde ayırt edilemeyecek bir KNT gösterilmiştir.



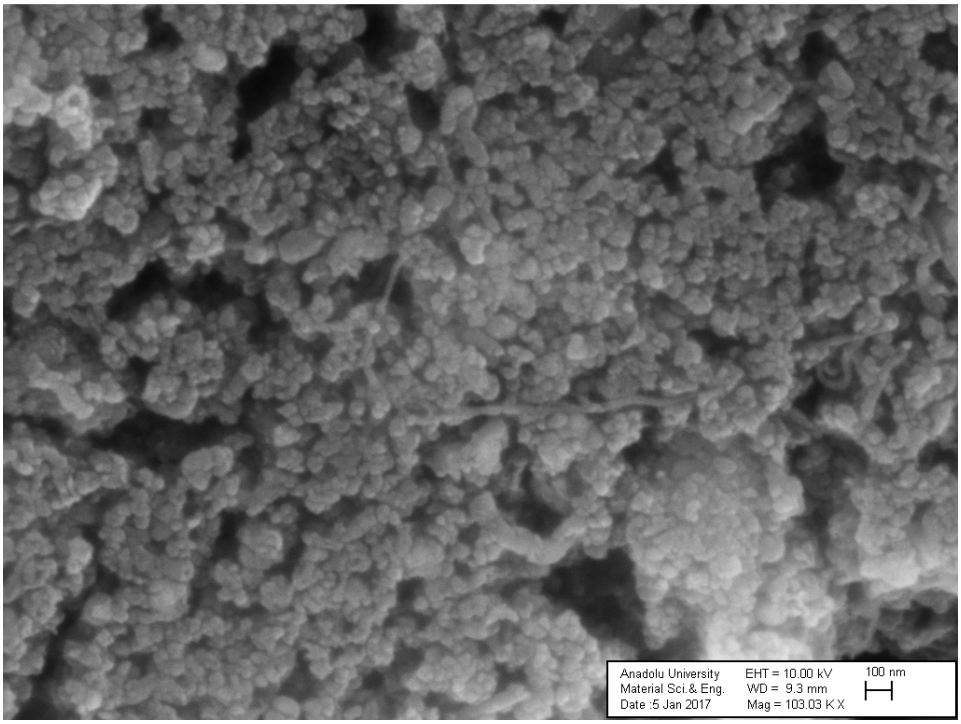
Görsel 3.24. *X12 kodlu numunenin 10 kV ve 14000 büyütmedeki SEM görüntüsü*



Görsel 3.25. *X12 kodlu numunenin 10 kV ve 60000 büyütmedeki SEM görüntüsü*

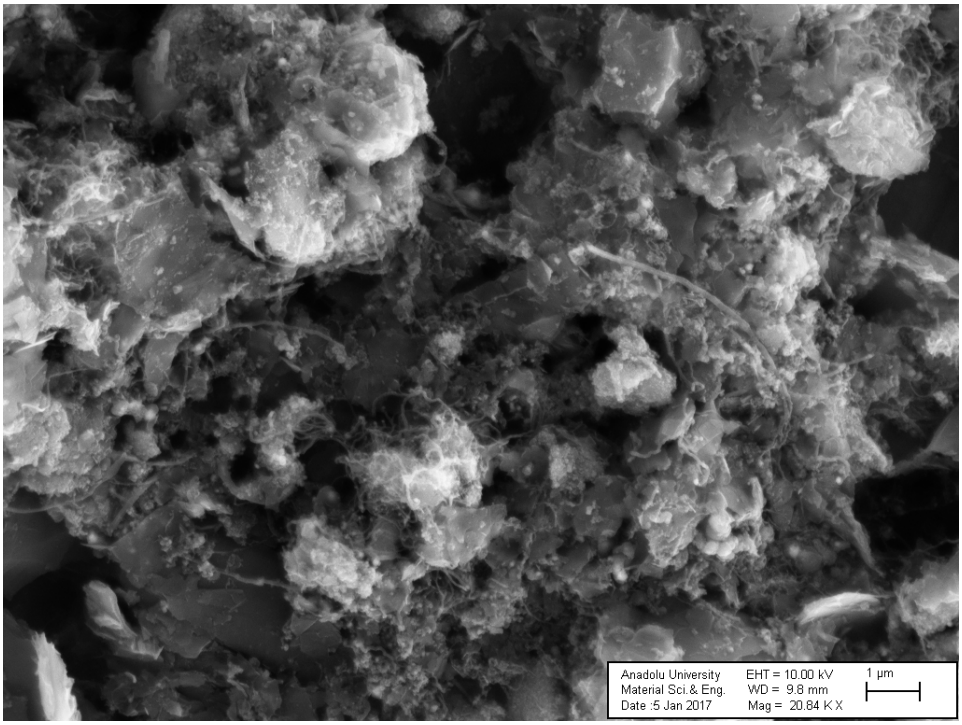


Görsel 3.26. *X12 kodlu numunenin 10 kV ve 96000 büyütmedeki SEM görüntüsü*

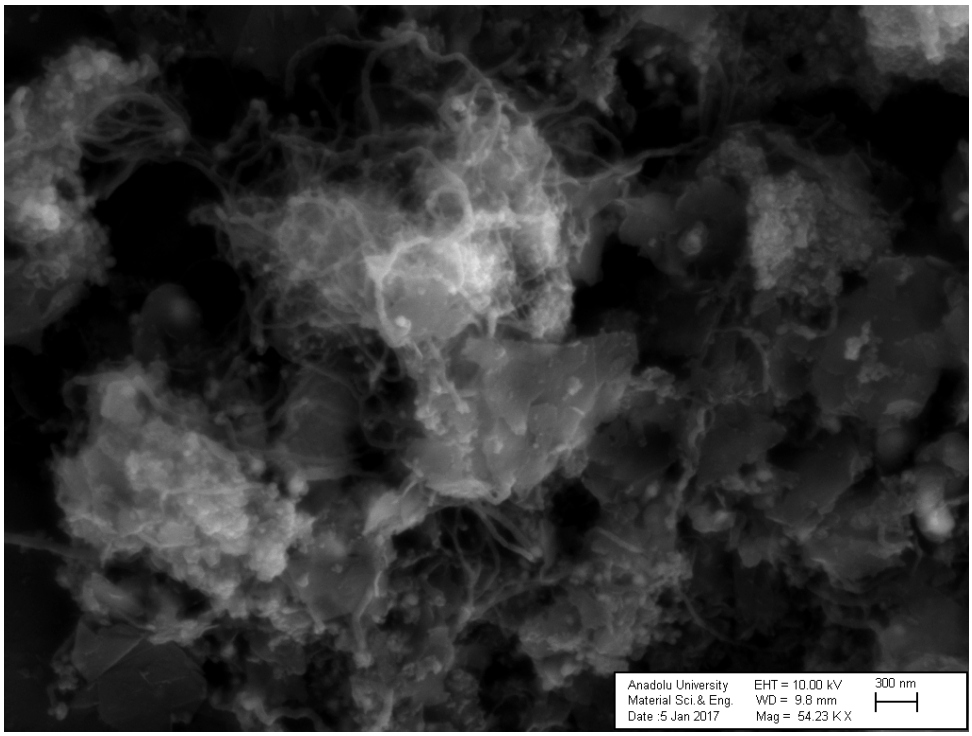


Görsel 3.27. *X12 kodlu numunenin 10 kV ve 14000 büyütmedeki SEM görüntüsü*

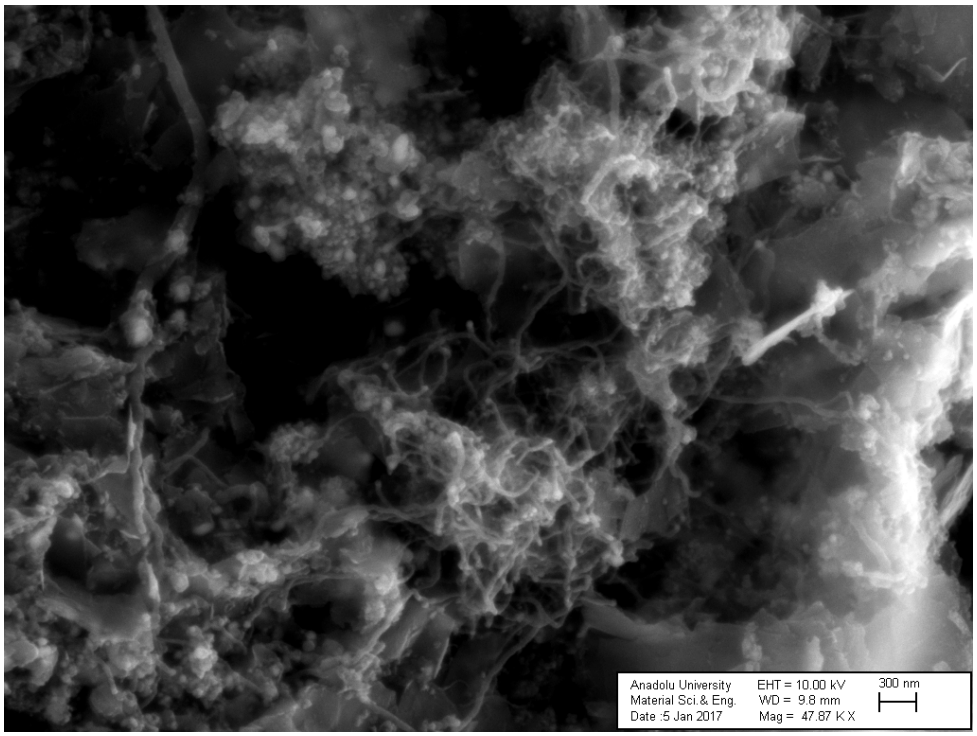
Görsel 3.28, Görsel 3.29 ve Görsel 3.30'da K4 kodlu numunenin çökeltisinden alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde birbirine dolanmış KNT yapıları görülmektedir. Bu numunede gözlemlenen karbon yapılar ya amorf karbon ya da büyük boyutlu grafit parçacıklarıdır.



Görsel 3.28. *K4 kodlu numunenin 10 kV ve 20900 büyütmedeki SEM görüntüsü*



Görsel 3.29. *K4 kodlu numunenin 10 kV ve 54230 büyütmedeki SEM görüntüsü*

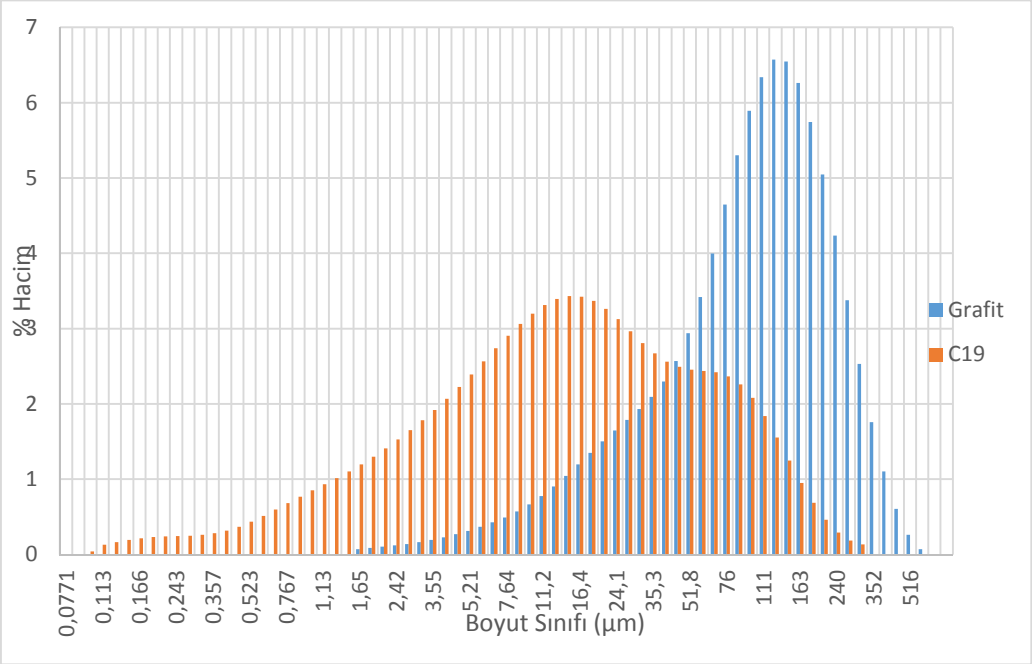


Görsel 3.30. *K4 kodlu numunenin 10 kV ve 47900 büyütmedeki SEM görüntüsü*

3.3. Tane Boyutu Analizleri

Deneylerde kullanılan grafitin tane boyutunu belirlemek için yapılan tane boyutu analizi sonucu grafitin parçacık boyutunun 126 µm etrafında dağıldığı görülmüştür. Grafit parçacıklarının %90'ı 270 µm'den küçüktür ve %50'si 113 µm'den küçüktür.

Grafitin yanı sıra C19 kodlu numune kimyasal saflaştırma işlemi yapılmaksızın tane boyutu analizine sokulmuş ve sonuçları grafit analizi ile beraber Şekil 3.1'de verilmiştir. C19 kodlu numunenin analizi sonucunda nano boyuttaki parçacıkların yanı sıra işleme giren grafitin tane boyutunun da küçüldüğü görülmektedir. Bu boyut küçülmesinde ultrasonik banyodaki saflaştırma işlemi de etkilidir.



Şekil 3.1. *Grafit ve C19 kodlu numunenin boyut sınıfı % hacim dağılım grafiği*

Kullanılan mikrodalga fırının çalışma frekansı, f, 2.45x10^9 Hz, $\mu_0, 4\pi x10^{-7}, \sigma$ ise $7{,}0x10^4$ alınarak Denklik 1.3'e göre grafit için teorik mikrodalga nüfuz derinliği bulunabilir.

$$d_p = 3{,}8432x10^{-5}m = 38{,}432\mu m$$

Tane boyutu 160 µm olan bir grafit parçacığı için hesaplanan nüfuz derinliği parçacık yarıçapının yaklaşık olarak yarısı kadardır. Parçacığın merkezine kadar mikrodalga enerjisinin %13,6'sı penetre edebilecektir. Kalanı emilecek ya da etrafa dağıtılacaktır.

3.4. UV Analizleri

Mikrodalga fırından çıkarılan test tüplerinin içinde değişken miktarlarda reaksiyona girmeyen ferrosen kaldığı görülerek ferrosenin ne kadarının kullanıldığının anlaşılması amacıyla UV-Vis spektrofotometri kullanılarak reaksiyon tüplerindeki artık ferrosen miktarları bulunmuştur. Bazı numuneler farklı işlemlerde ve değerlendirmelerde kullanıldığından dolayı bütün numunelerin UV analizi yapılamamıştır.

UV çalışmalarında spektrum taraması ve kalibrasyon için 3 g/L ferrosen içeren stok çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti kullanılarak cihazda 400 nm- 800 nm aralığında ferrosen için spektrum taraması yapılarak λ_{max} değeri 439 nm olarak belirlenmiştir.

Kalibrasyon doğrusunun hazırlanması amacıyla stok çözeltiden farklı derişimlerde örnekler hazırlanmıştır ve bu numuneler okutularak kalibrasyon doğrusu hazırlanmıştır. Kalibrasyon doğrusunun hazırlanması için kullanılan standart çözelti derişimleri ve okunan absorbans değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. *Kalibrasyon doğrusunun hazırlanması için kullanılan standart çözelti derişimleri ve okunan absorbans değerleri*

Numune	C (g/L)	Absorbans
1	2	0,965
2	1,5	0,711
3	1,25	0,604
4	1	0,481
5	0,75	0,37
6	0,5	0,25
7	0,25	0,12
8	0,15	0,084

Uv-vis analizi yapılan numunelerin kalibrasyon eğrisi kullanılarak tüpteki ferrosen derişimi hesaplanmış ve bu değerler tüplerdeki etanol hacmi ile çarpılarak tüpte kalan ferrosen miktarları mg cinsinden hesaplanmıştır. Tüpte kalan ferrosen miktarları ve deneylerde kullanılan ferrosen miktarları oranlanarak ferrosenin kullanım oranı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar Tablo 3.2'de özetlenmiştir. Karbon fiberin verime etkisini

incelemek amacıyla grafit ve toplam kütle miktarı sabit tutularak 5 deney yapılmış ve bunların sonuç ve hesaplamaları Tablo 3.3'te gösterilmiştir.

Tablo 3.2. *Parametrik UV-vis çalışmasındaki numuneler için bulunan ferrosen derişimleri ve hesaplanan ferrosen kullanmım oranları*

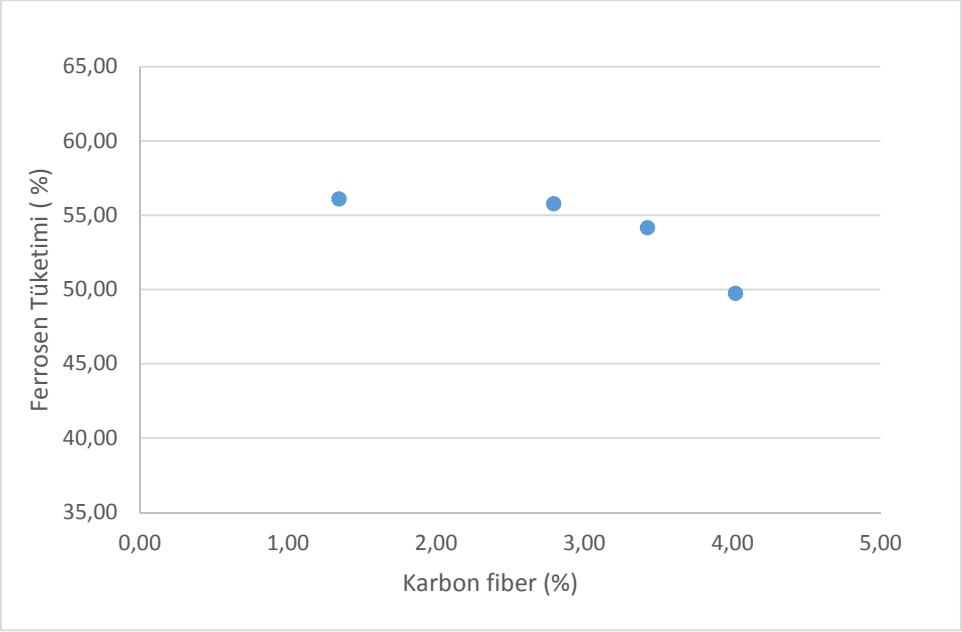
Numune	Ferrosen Derişimi (g/L)	Tüpte Kalan Ferrosen Miktrarı (mg)	İlk Ferrosen Miktarı (mg)	Ferrosen Tüketimi (%)
D1	0,996	39,84	75	46,88
D2	2,782	111,28	190	41,43
D3	1,932	77,28	150	48,48
D4	1,164	46,56	100	53,44
D5	0,576	23,04	50	53,92
D6	4,341	173,64	287	39,5
D7	3,381	135,24	225	39,89
D8	1,563	62,52	150	58,32
D9	0,966	38,64	75	48,48
D10	5,37	214,8	380	43,47
D11	2,109	84,36	300	71,88
D12	2,156	86,24	200	56,88
D13	1,143	45,72	100	54,28

Tablo 3.3. *Toplam kütle ve grafit kütleleri sabit tutularak yapılan deneylerdeki ferrosen derişimleri ve hesaplanan ferrosen kullanım oranları*

Numune	Ferrosen Derişimi (g/L)	Tüpte Kalan Ferrosen Miktarı (mg)	İlk Ferrosen Miktarı (mg)	Ferrosen Tüketimi (%)
E1	1,602	64,08	146	56,11
E2	1,570	62,8	142	55,77
E3	1,604	64,16	140	54,17
E4	1,734	69,36	138	49,74

Ferrosenin tüketimine ilişkin bir eğilim belirleyebilmek amacıyla deney ortamındaki karbon fiber miktarının ferrosen tüketimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tablo 3.3'teki veriler kullanılarak çizilen grafik Şekil 3.3'te verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde toplam

300 mg madde ve kütlece %50 grafit kullanıldığında karbon fiber oranı %3'ün üzerine çıktığında verimin düştüğü görülmektedir.

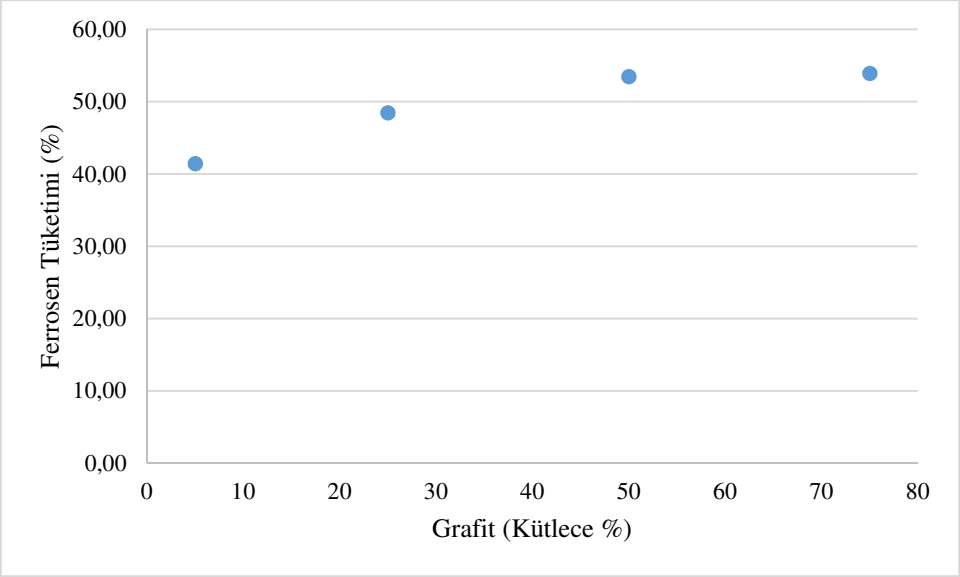


Şekil 3.2. *Grafit kütlesi ve toplam kütle sabit tutulduğunda kütlece karbon fiber yüzdesinin ferrosen tüketimi yüzdesine etkisi*

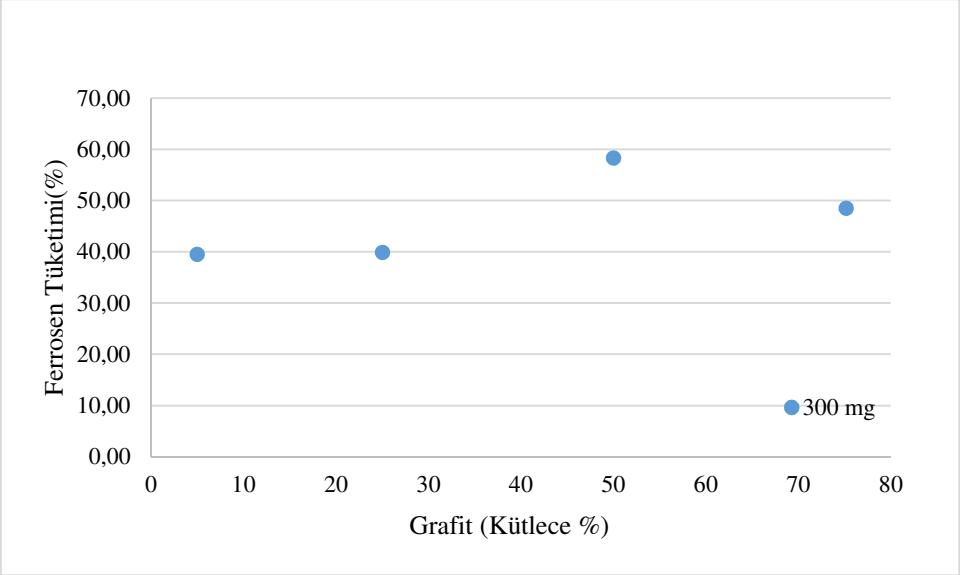
Toplam kütle miktarının ferrosen tüketim yüzdesi ile ilişkisi parametrik çalışma öncesinde yapılan deneyler sırasında gözlemlendiğinden dolayı farklı toplam kütle değerlerinde grafit yüzdesindeki değişimin ferrosen tüketimine etkisini incelemek amacıyla Tablo 3.2'deki veriler kullanılarak 200 mg, 300 mg ve 400 mg toplam kütle miktarları için kullanılan grafit kütlesine göre ferrosen tüketimi yüzdeleri sırasıyla Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmiştir.

200 mg toplam kütlede %75 grafit içeriği %53,92 ferrosen tüketim oranı ile en yüksek verimi sağlamıştır. Toplam kgütle miktarı 300 mg'a çıktığında ise en yüksek ferrosen tüketim yüzdesine %50 grafit oranında ulaşılmıştır. Bu değerde ferrosen tüketim oranı %58,32 olarak bulunmuştur. 400 mg toplam kütlede ise %25 grafit kullanımı % 71.88 ferrosen tüketim oranı ile en verimli bileşim olarak görülmektedir. Toplam reaksiyon kütlesi arttırıldığında verimin

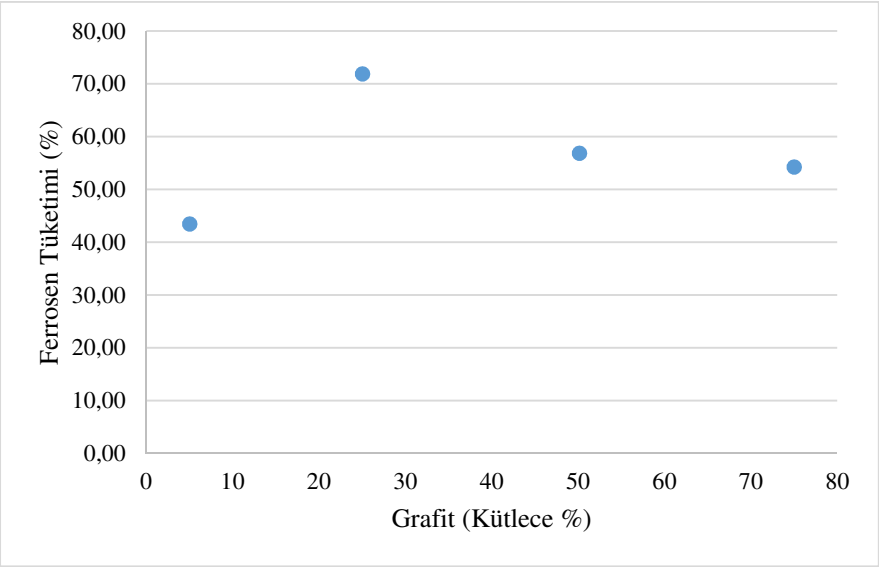
arttığı ve aynı zamanda bu yüksek verime daha düşük grafit kullanımı ile ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 3.3. *200 mg toplam kütle için kullanılan grafit miktarına göre ferrosen tüketim oranı grafiği*

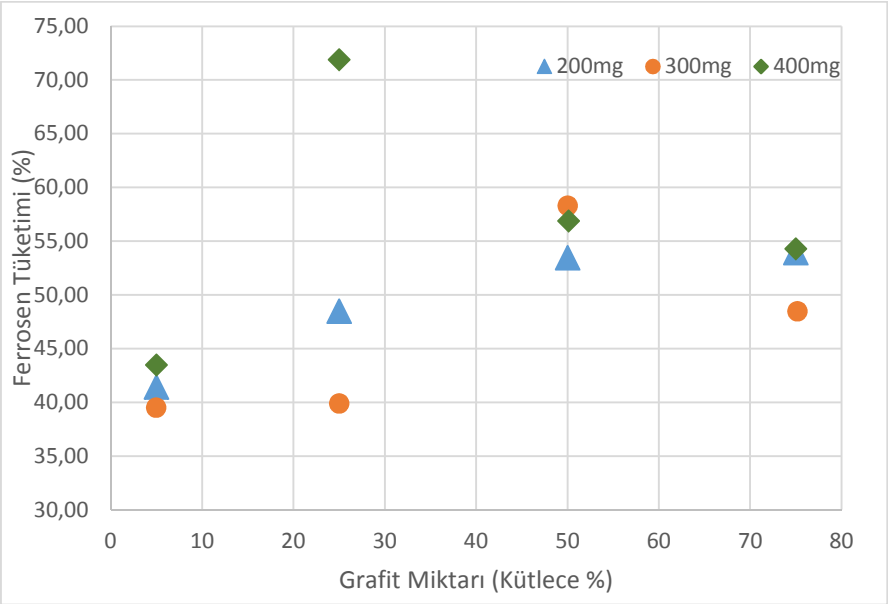


Şekil 3.4. *300 mg toplam kütle için kullanılan grafit miktarına göre ferrosen tüketim oranı grafiği*



Şekil 3.5. *300 mg toplam kütle için kullanılan grafit miktarına göre ferrosen tüketim oranı grafiği*

Tablo 3.2'deki verilerin hepsi toplam kütle oranına göre tek grafikte çizilerek Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Şekil 3.6 incelendiğinde 400 mg toplam kütle kullanımının tüm bileşimlerde en yüksek verimi sağladığı görülmektedir. Her veri setinin maksimum yaptığı bölge toplam kütle oranı arttıkça grafiğin soluna (daha düşük % grafit miktarına) doğru kaymaktadır.



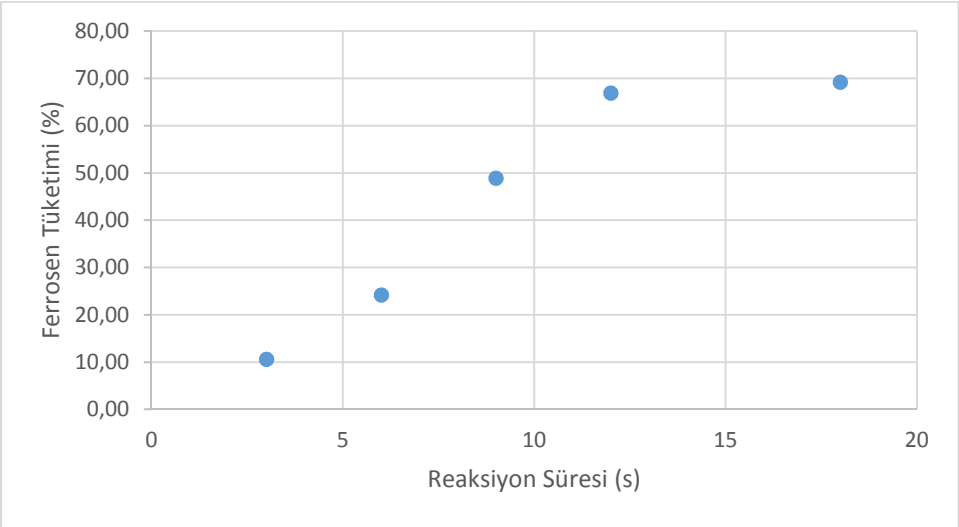
Şekil 3.6. *Kullanılan grafit miktarına göre ferrosen tüketim yüzdesi grafiği*

Reaksiyon süresinin ferrosen tüketimine etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerin sonucu Tablo 3.4'te verilmiştir. Bu tablodaki veriler kullanılarak çizilen grafik ise Şekil 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.4. *Reaksiyon süresinin ferrosen tüketimine etkisini incelemek için yapılan deneylerdeki ferrosen derişimleri ve hesaplanan ferrosen kullanım oranları*

Numune	Ferrosen Derişimi (g/L)	Tüpte Kalan Ferrosen Miktarı (mg)	İlk Ferrosen Miktarı (mg)	Ferrosen Tüketimi (%)
K1	1,12	44,72	50	10,56
K2	0,95	37,92	50	24,16
K3	0,76	30,20	59,1	48,90
K4	0,47	18,92	57,2	66,92
K5	0,39	15,40	50	69,20

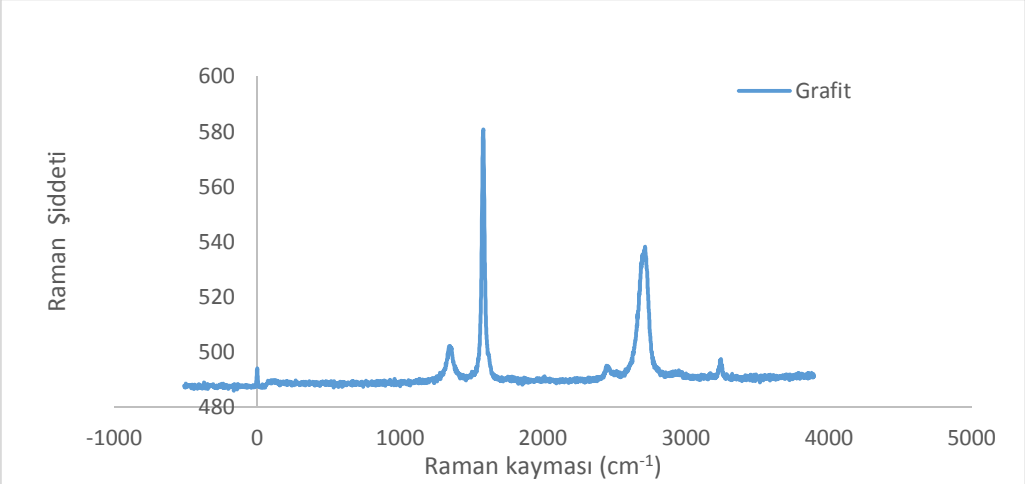
Şekil 3.7 incelendiğinde reaksiyonun ilk 12 saniyesi süresince ferrosen tüketim oranında doğrusal sayılabilecek bir ilişki görülmektedir. Yaklaşık 15 saniyeden sonra ise ferrosen tüketiminin değişmediği görülmektedir. Bunun sebebinin tüpün alt kısmındaki ferrosenin süblimleşerek gaz fazında tüpün üst kısımlarına çıkarak bu bölgede yoğuşması olduğu düşünülmektedir. Tüpün üst kısımlarına çıkan bu kütlenin reaksiyona sokulması imkansızdır. Bu deney seti sonucunda optimum reaksiyon süresi 15 saniye olarak görülmekle beraber bu sürelerde kullanılan tüplerin yanlarının sıcaklıkla kızarmaya başladığı gözlemlenmiş ve tüp içinde deney sonrasında kimyasal yolla temizlenemeyen kalıntılar oluştuğu görülmüştür. Bu sebeple deneylerde reaksiyon süresi 8 saniye olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.7. *Reaksiyon süresine göre ferrosen tüketim yüzdesi grafiği*

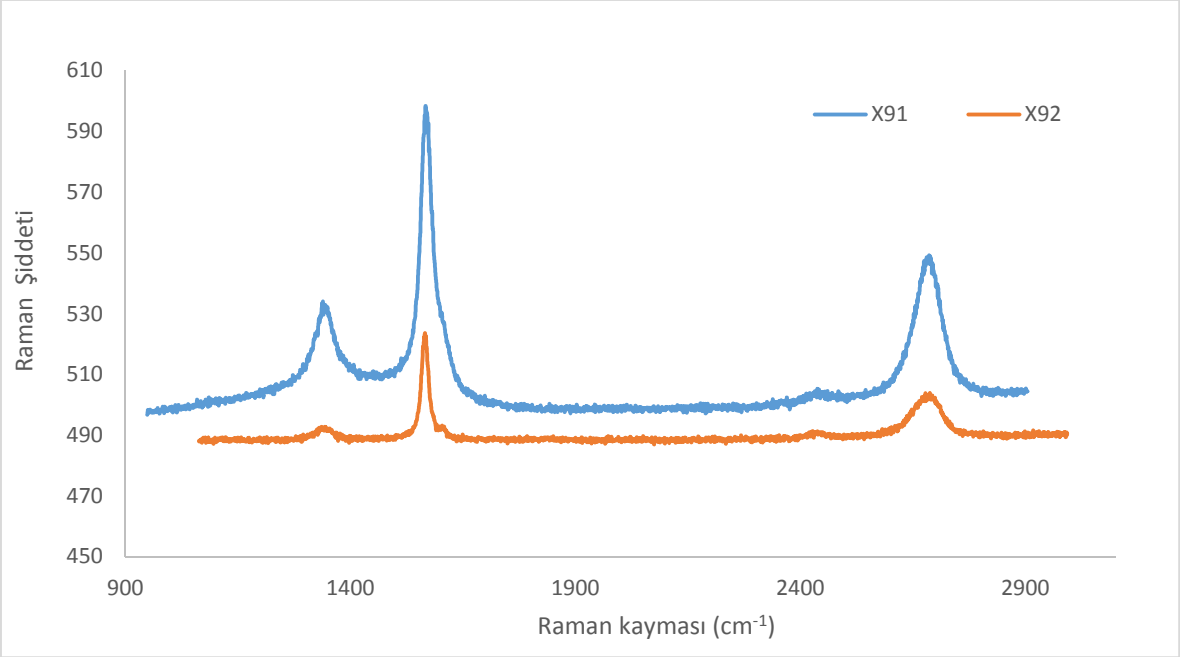
3.5. Raman Analizleri

Raman analizleri ile numunelerin içindeki KNT'lerin saflığı ve kusur yapıları incelenmiştir. Bunun için Raman spektrumunun RBM, D ve G bantlarının şiddetleri kıyaslanmıştır. Kıyaslamalar için ilk önce deneylerde kullanılan ve numunelerde kalıntı olarak bulunan grafitin Raman analizi yapılmıştır. Grafitin Raman spektrumu Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. *Deneylerde kullanılan grafitin Raman spektrumu*

Kimyasal saflaştırma işlemi uygulanmış X9 kodlu numuneden alınan 2 farklı Raman spektrumunda G bandının saf grafite göre genişlediği görülmektedir. Bu genişleme numunelerin yapısındaki KNT'lerden kaynaklanmaktadır. İki farklı noktadan alınan ölçümlerden birisinde D bandının şiddetinin grafite göre azaldığı görülürken diğerinde ise arttığı görülmektedir. Bu bulgu saflaştırılmış numunenin homojen yapıda olmadığını ve numunenin kalitesinin bölgeden bölgeye değiştiğini göstermektedir. D bandının şiddetinin artmasında reaksiyon sonucu oluşan grafitik ve amorf karbon yapıların da etkisi vardır. Saflaştırılmış numunenin Raman spektrumu Şekil 3.9'da ve ölçümlerin alındığı bölgeyi gösteren mikroskop görüntüsü Görsel 3.27'da verilmiştir.

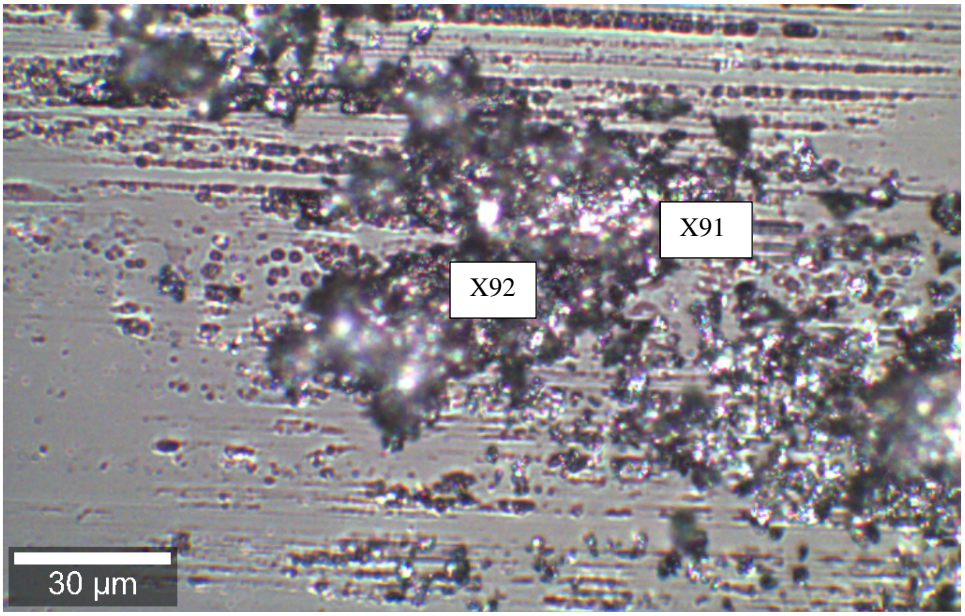


Şekil 3.9. *Saflaştırılmış X9 kodlu numunenin Raman spektrumları*

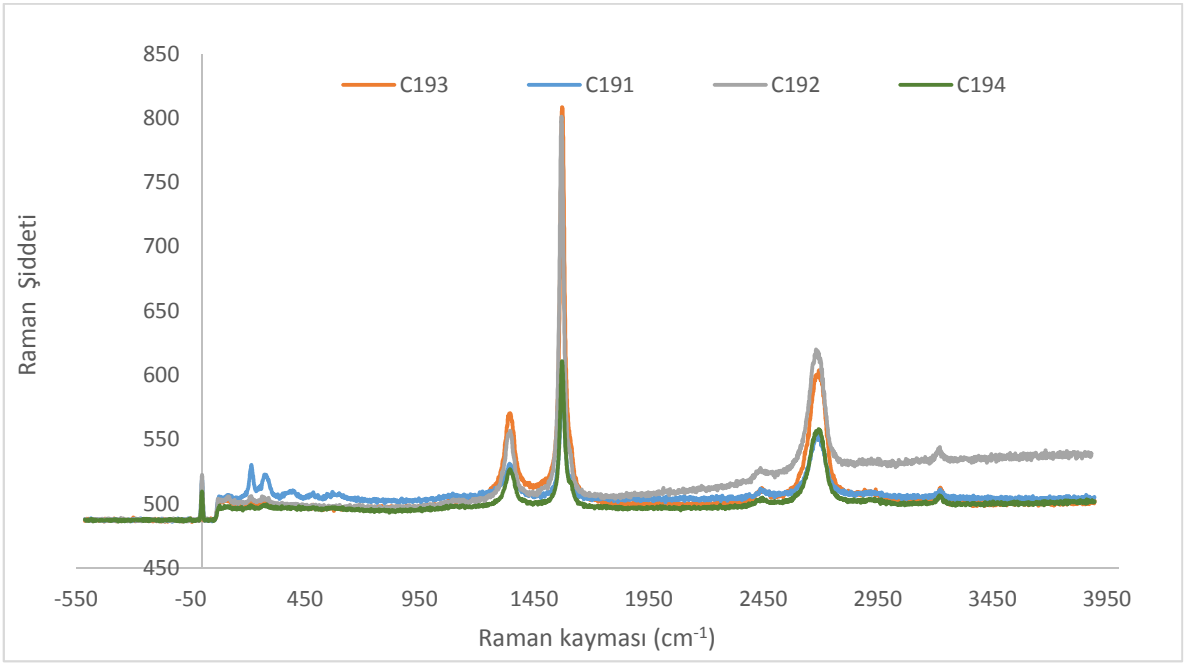
Saflaştırılmamış numuneler saflaştırmanın etkisini incelemek ve yapılarında KNT olup olmadığının incelenmesi amacıyla analiz edilmiştir. Grafitle KNT'lerin G ve D bantları benzerlik gösterdiğinden dolayı bu numunelerde taramalar RBM'yi de içine alacak şekilde daha düşük kayma değerlerinden başlatılmıştır.

Şekil 3.10 ve Görsel 3.28 sırasıyla C19 kodlu numunenin Raman spektrumu ve spektrumun alındığı bölgenin mikroskop görüntüsünü göstermektedir. Bu numunede kırmızı

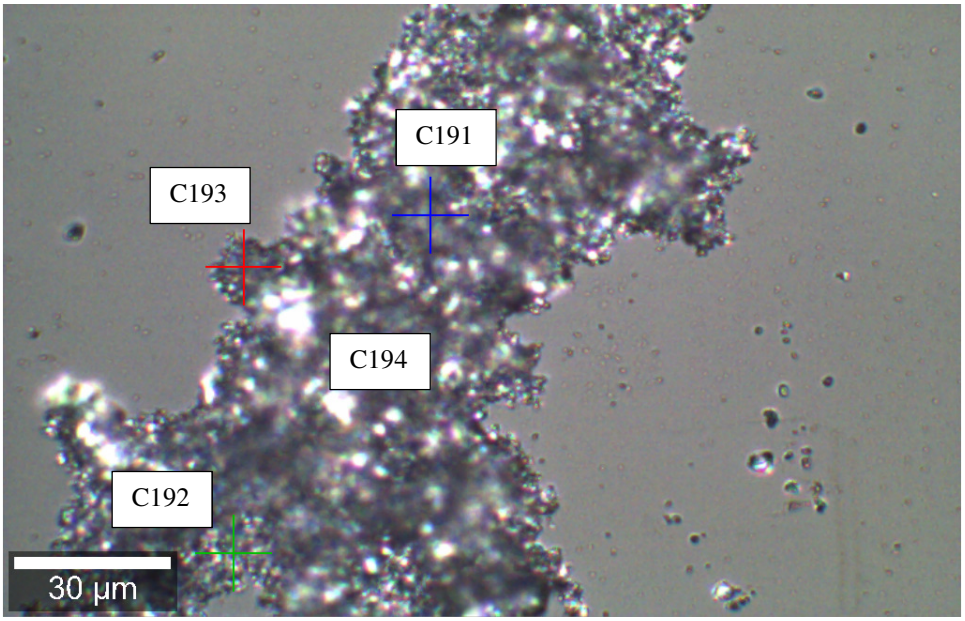
bölgedeki yapıda tek duvarlı KNT'ye rastlanmamıştır. Diğer bölgelerde ise RBM modlarından dolayı KNT bulunması olasıdır. Yeşil bölgede ise demirden kaynaklanan flouresans görülmektedir. Bu tipte bir spektrum saflaştırılmış numunenin hiç bir bölgesinde gözlemlenmemiştir.



Görsel 3.31. *Saf X9 numunesinin Raman ölçümlerinin alındığı bölgenin mikroskop görüntüsü*

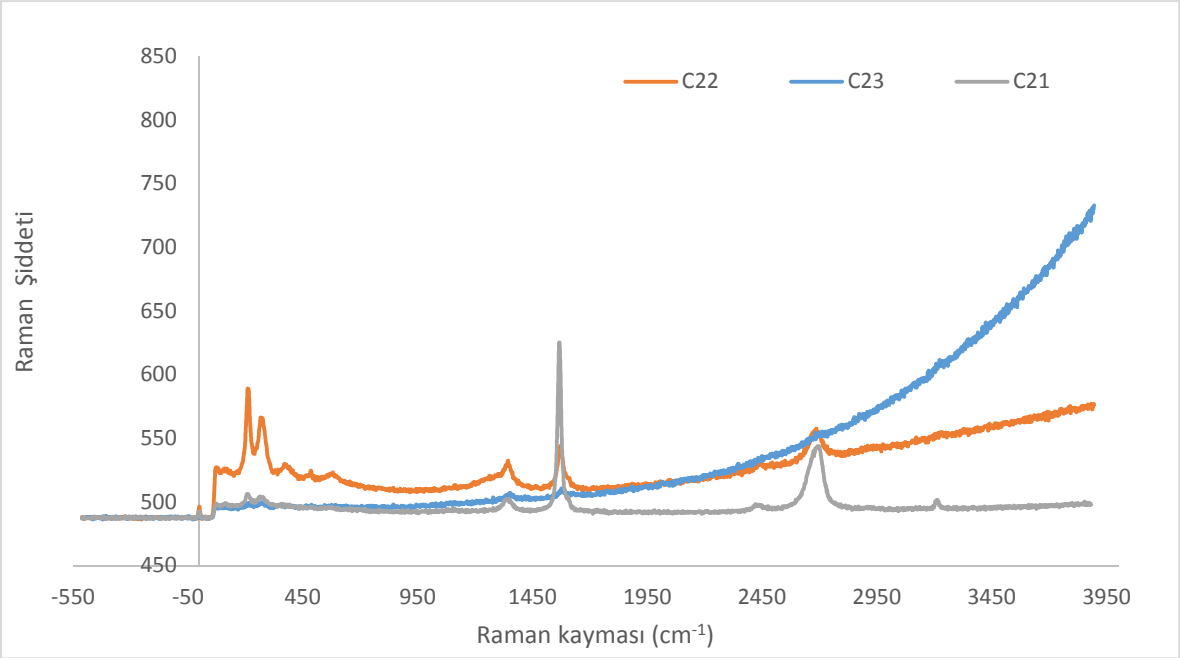


Şekil 3.10. *C19 kodlu numunenin Raman Spektrumları*



Görsel 3.32. *C19 kodlu numunenin Raman ölçümlerinin alındığı bölgenin mikroskop görüntüsü*

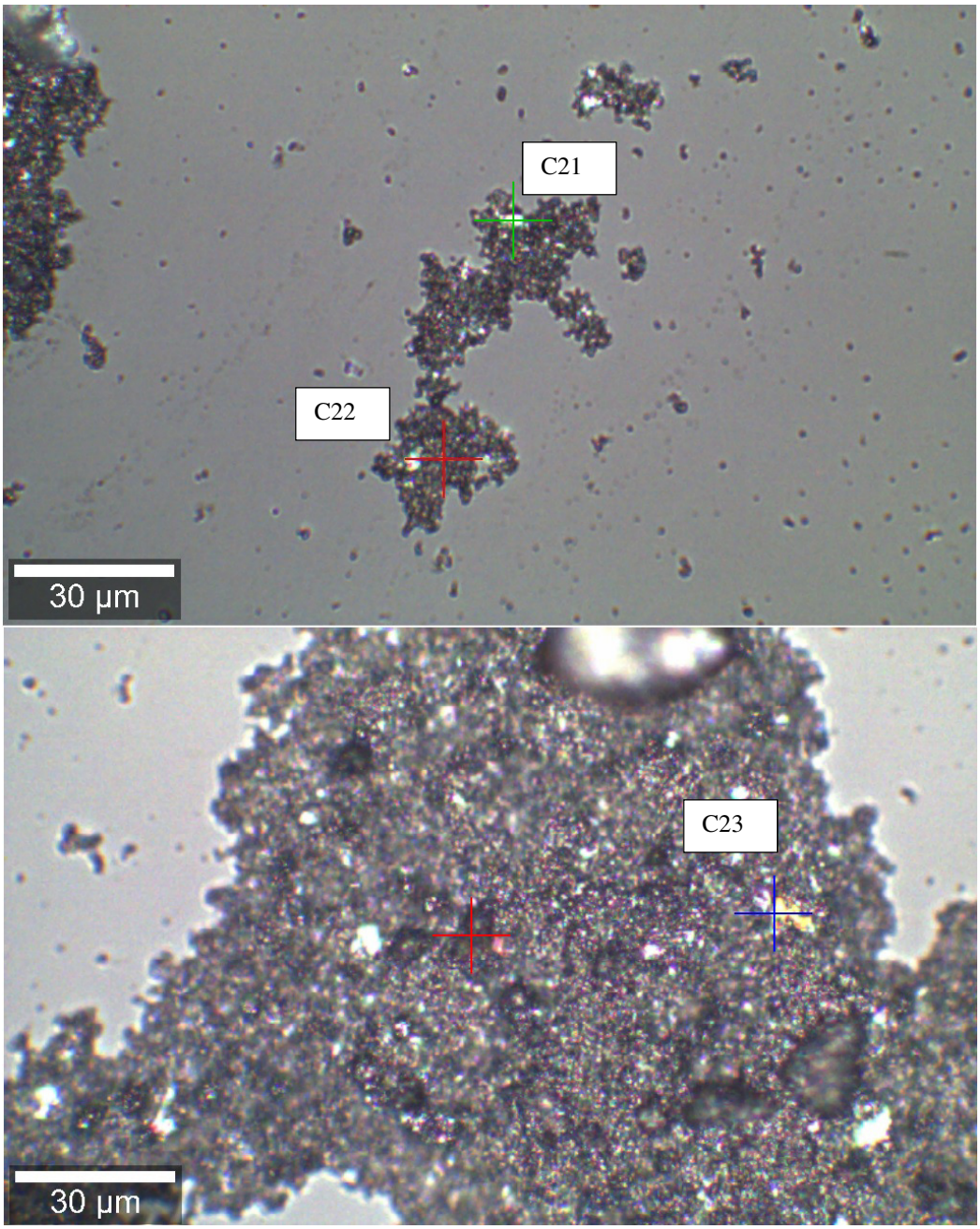
Şekil 3.11 C2 kodlu numunenin Raman spektrumlarını göstermektedir. Görsel 3.29'de görülen ölçüm noktalarında kırmızı bölgede çok kuvvetli bir RBM modu gözlemlenmiştir. Bu bölgenin etrafında bulunan demir atomlarından dolayı flouresans hem mavi hem de kırmızı bölgede görülürken mavi bölgede KNT bulunmamaktadır.



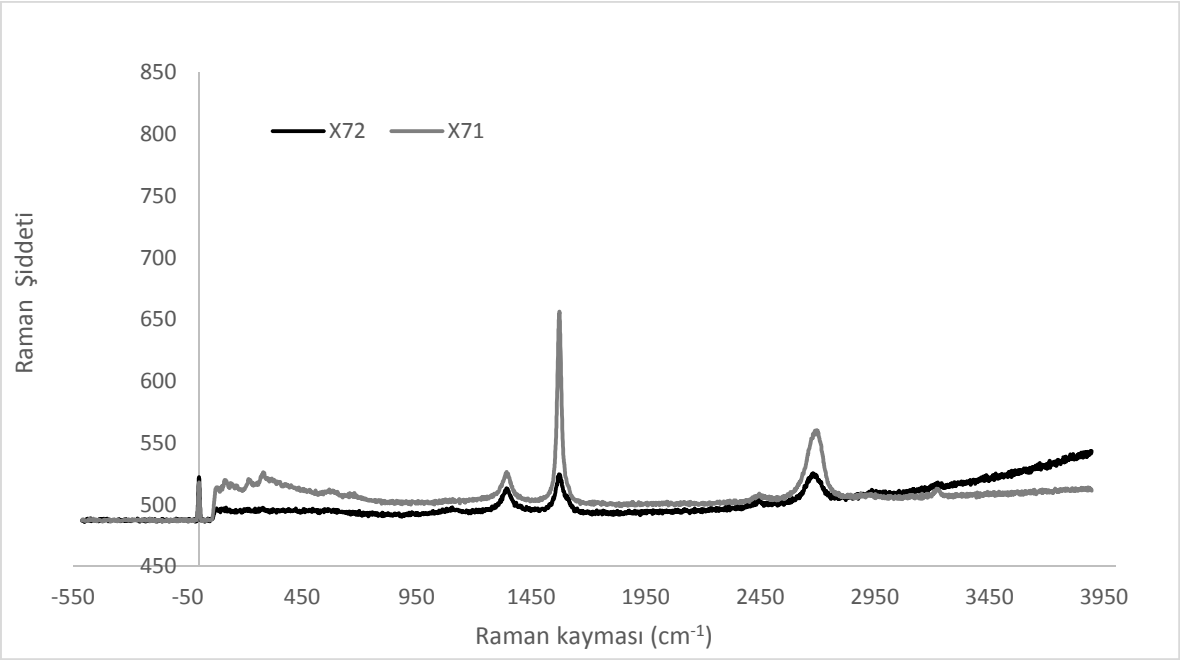
Şekil 3.11. *C2 kodlu numunenin Raman Spektrumları*

Şekil 3.12'de görülen X7 kodlu numunenin Raman spektrumlarında görülen parlak bölge aktif RBM modu ve yüksek G/D bant şiddeti oranıyla dikkat çekmektedir. C2 kodlu numunenin ölçümlerinin alındığı bölgenin mikroskop görüntüsü Görsel 3.30'da verilmiştir.

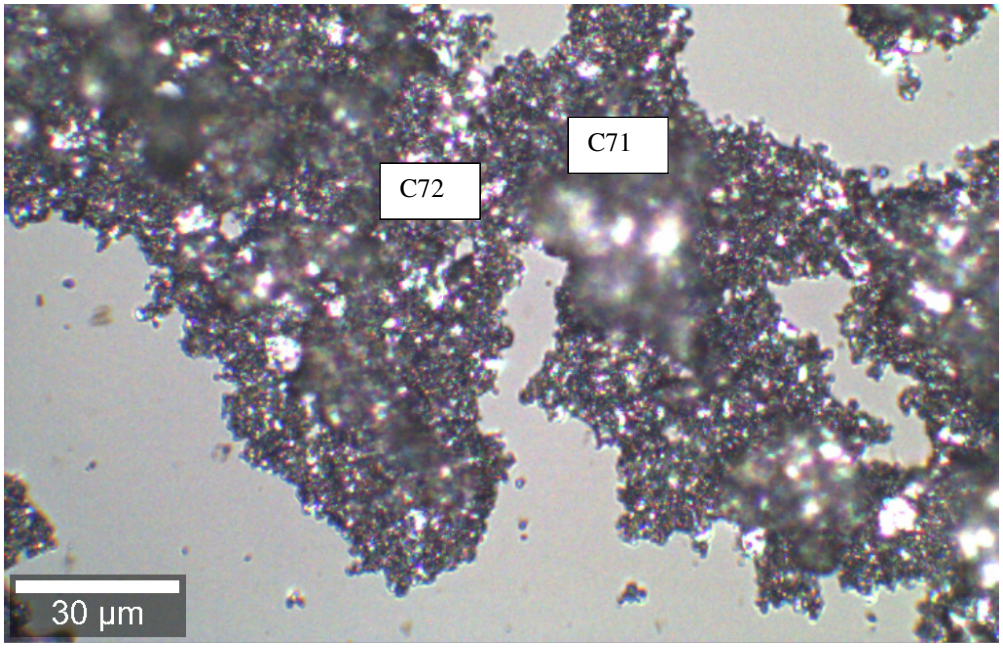
Raman çalışmaları sonucu kimyasal olarak saflaştırılmamış numunelerde özellikle demirin sadece fiziksel saflaştırma işlemleriyle numunenin içinden ayrılmadığı görülmektedir. Kimyasal olarak saflaştırılmış numunede ise demirin sebep olduğu flüoresans gözlemlenmemiştir.



Görsel 3.33. *C2 kodlu numunenin Raman ölçümlerinin alındığı bölgenin mikroskop görüntüleri*



Şekil 3.12. *X7 kodlu numunenin Raman Spektrumları*



Görsel 3.34. *X7 kodlu numunenin Raman ölçümlerinin alındığı bölgenin mikroskop görüntüsü*

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

Bu çalışmada ev tipi bir mikrodalga fırında KNT sentezi gerçekleştirilmiştir. KNT oluşumu SEM ve Raman analizleriyle desteklenmiştir. Yapılan SEM çalışmalarında KNT'lerin ve amorf karbon yapıların yanı sıra karbon nano küreler ve açındırılmış grafitik yapılara da rastlanmıştır. Elde edilen KNT'ler Raman çalışmalarında RBM bandında aktif spektrumlar vermiştir. Bu bulgu üretilen KNT'lerin bir kısmının duvar sayısının düşük olduğunu göstermektedir. SEM çalışmalarında ise daha yüksek çaplara sahip tüpler gözlemlendiğinden dolayı çalışmada elde edilen KNT'lerin homojen boyutta olmadığı düşünülmektedir.

Mikrodalga fırında grafit, ferrosen ve karbon fiberden oluşan bir bileşimle KNT sentezlenmiştir. Çalışma bu açıdan literatürdeki diğer çalışmalarla uyumludur. Ancak, literatürdeki benzer sentez yönteminde belirtilen fiziksel saflaştırma süreçlerinin yetersiz olduğu görülmüş ve mikrodalga sentez platformunda gerçekleştirilen 100 dakikalık bir kimyasal işlemin ortamdaki demir bazlı safsızlıkları gidermede başarılı sonuç verdiği görülmüştür.

KNT üretimi literatürde bu yöntemle ilk kez grafit, ferrosen ve karbon fiber karışımına benzen eklenerek gerçekleştirilmiştir. Literatürde naftalin, grafit ve karbon fiber kullanarak elde edildiği belirtilen OLCS'lere bu çalışma kapsamında benzen içeren ve içermeyen numunelerde rastlanmıştır.

Literatürdeki çalışmalarda ferrosen tüketimi ve KNT'ye dönüşümü TGA analizi yardımı ile hesaplanmıştır. Bu çalışmada ise literatürde ilk kez bu tip bir reaksiyonun verimi ferrosenin etanol içindeki çözünürlüğü kullanılarak UV-vis analizi ile hesaplanmış ve reaksiyona giren kütle bileşiminin verim üzerindeki etkisi parametrik olarak incelenmiştir.

Reaksiyon süresinin ferrosen dönüşümü üzerindeki etkisi incelenerek 15 saniyeden uzun reaksiyon süresinin dönüşüme bir etkisi olmadığı bulunmuştur.

Çalışmada kullanılan test tüpü boyutlarına göre 1 cm uzunluğundaki karbon fiberlerin ark oluşumunda en yüksek tekrarlanabilirliği sağladığı görülmüştür. Kullanılan test tüplerinin arasındaki hacim farkı ürünler üzerinde belirgin bir fark oluşturmamaktadır. Test

tüplerinin kapaklarının açık tutulmasının daha kuvvetli ark oluşturmasına rağmen ferrosenin süblimleşmesi sebebiyle daha düşük verim sağladığı görülmüştür.

Çalışma kapsamında ultrasonik karıştırma, filtrasyon ve santrifüj yöntemleriyle nano boyuttaki parçacıklar KNT'lerden etkin şekilde ayrılamamıştır.

4.2. Öneriler

Bu çalışmanın devamında bu çalışma kapsamında denenen benzen, grafit, ferrosen ve karbon fiber bileşiminin optimizasyon çalışmaları yapılacaktır. Grafitin ısıl ve elektriksel iletkenliğinden faydalanarak bileşimdeki benzen miktarının olabildiğince yüksek tutulması bu sürecin verimini arttıracaktır.

Deneyler sırasında test tüplerinin alt kısmında gerçekleşen ark oluşumunun tüpün üst kısımlarında birikimlere sebep olduğu gözlemlenmiştir. Bu birikimin tüpün üst kısımları ile alt kısımları arasındaki çok yüksek ısı gradyanından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüpün ark oluşan kısmı ile soğuk kalan üst kısmının farklı geometrik kombinasyonlarının süreç üzerinde farklı etkilere sebep olabileceği düşünülmektedir. Ark oluşumunun ortamdaki gaz yoğunluğu arttıkça zorlaşmasından dolayı gaz fazın oluşumu ile ortamdan uzaklaştırılma hızı arasında optimum bir noktanın bulunması gerekmektedir.

Deney tüplerinin birikim olan bu dış yüzeylerinin tüp içinde kalan kütleden ayrı olarak karakterize edilmesi bu konuda daha net bilgiler sağlayacaktır. Bunun dışında katalizörün süblimleşerek ortamdan uzaklaşabilmesi reaksiyon süresinin belirli bir noktadan sonra süreç üzerindeki etkisini bitirmektedir. Ferrosen yerine bir substrat üzerine yerleştirilen farklı katalizörler üzerinde KNT büyütme çalışmaları yapılabilir. Böyle bir yaklaşımla destek üzerindeki oluşumun makroskopik şekli denetlenebilirken karakterizasyon için de daha kolay numune elde edilecektir.

Son olarak, metal parçacıklarının yüzeyi karbona doyduğu zaman katalizör parçacığı aktivitesini kaybettiğinden dolayı farklı şartlarda farklı katalizörlerin denenmesi bu sürecin geliştirilmesi açısından önemli olabilir.

KAYNAKÇA

[1] Solomons, T. W. G. and Fryhle, C. B. (2011). *Organic Chemistry* (10 ed.). ABD: John Wiley & Sons, Inc.

[2] Odom, T. W., Huang, J.-L., Kim, P. and Lieber, C. M. (2000). Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B, 104*, 2794-2809.

[3] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Eklund, P. C. (1996). *Carbon Materials*. ABD: Academic Press.

[4] Bundy, F. P. (1989). Pressure-Temperature Phase Diagram of Elemental Carbon. *Physica A, 156*, 169-178.

[5] Nath, P. and Chopra, K. L. (1974). Thermal Conductivity of Copper Films. *Thin Solid Films, 20*, 53-62.

[6] Das, S., Warren, J., West, D., Schexnayder, S. M. (2016). Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis. Colorado, USA: Oak Ridge National Laboratory.

[7] Newcomb, B. A. (2016). Processing, structure, and properties of carbon fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 91*, 262-282.

[8] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E. (1985). C_{60} Buckminsterfullerene. *Nature, 318*, 162-163.

[9] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S. (2010). Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 35*(1), 52-71.

[10] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science, 306*, 666-669.

[11] Lee, H. C., Liu, W.-W., Chai, S.-P., Mohamed, A. R., Lai, C. W., Khe, C.-S., Voon, C. H., Hashim, U.,Hidayah, N. M. S. (2016). Synthesis of Single-layer Graphene: A Review of Recent Development. *Procedia Chemistry, 19*, 916-921.

[12] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., Seal, S. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science, 56*(8), 1178-1271.

[13] Zhang, R. and Chen, W. (2017). Recent advances in graphene-based nanomaterials for fabricating electrochemical hydrogen peroxide sensors. *Biosensors and Bioelectronics, 89*, 249-268.

[14] Radushkevich, L. and Lukyanovich, V. (1952). O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fisic Chim, 26*, 88-95.

[15] Iijima, S. (1991). Hellical microtubes of graphitic carbon. *Nature, 354*, 56-58.

[16] Iijima, S. and Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature, 363*, 603-605.

[17] Athalin, H. and Lefrant, S. (2005). A correlated method for quantifying mixed and dispersed carbon nanotubes: analysis of the Raman band intensities and evidence of wavenumber shift. *Journal of Raman Spectroscopy, 36*(5), 400-408.

[18] Hamada, N., Sawada, S.-i. and Oshiyama, A. (1992). New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical Review Letters, 68*(10), 1579-1581. doi: 10.1103/PhysRevLett.68.1579

[19] Shah, K. A. and Tali, B. A. (2016). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing, 41*, 67-82.

[20] Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S.-J., Lee, W. R. (2015). A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21*, 11-25.

[21] Gupta, V. K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T. A., Barakat, M. A. (2013). Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. *Advances in Colloid and Interface Science, 193-194*, 24-34.

[22] Reddy, D. H. K. and Lee, S.-M. (2013). Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science, 201-202*, 68-93.

[23] Agüí, L., Yáñez-Sedeño, P. and Pingarrón, J. M. (2008). Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry. *Analytica Chimica Acta, 622*(1-2), 11-47.

[24] Das, R., Ali, M. E., Hamid, S. B. A., Ramakrishna, S., Chowdhury, Z. Z. (2014). Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. *Desalination, 336*, 97-109.

[25] Stuerga, D. (2006). Microwave-Material Interactions and Dielectric Properties, Key Ingredients for Mastery of Chemical Microwave Processes. In A. Loupy (Ed.), *Microwaves in Organic Synthesis*. Almanya: Wiley-VCH.

[26] Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J. (2001). Microwave assisted organic synthesis-a review. *Tetrahedron, 57*, 9225-9283.

[27] Bogdal, D. and Prociak, A. (2007). *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology*: Blackwell Publishing.

[28] Pozar, D. M. (2012). *Microwave Engineering* (4 ed.). ABD: John Wiley & Sons, Inc.

[29] Meredith, R. (1998). *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*. İngiltere: The Institution of Electrical Engineers.

[30] Tessonnier, J.-P. and Su, D. S. (2011). Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review. *ChemSusChem, 4*(7), 824-847. doi: 10.1002/cssc.201100175

[31] Ebbessen, T. W. and Ajayan, P. M. (1992). Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature, 358*, 220-222.

[32] Chen, C.-K., Perry, W. L., Xu, H., Jiang, Y., Phillips, J. (2003). Plasma torch production of macroscopic carbon nanotube structures. *Carbon, 41*(13), 2555-2560.

[33] Yang, R. T. and Chen, J. P. (1989). Mechanism of Carbon Filament Growth on Metal Catalysts. *Journal of Catalysis, 115*, 52-64.

[34] Purohit, R., Purohit, K., Rana, S., Rana, R. S., Patel, V. (2014). Carbon Nanotubes and Their Growth Methods. *Procedia Materials Science, 6*, 716-728.

[35] Kuznetsov, V. L., Usol'tseva, A. N., Butenko, Y. V. (2003). Mechanism of Coking on Metal Catalyst Surfaces: I. Thermodynamic Analysis of Nucleation. *Kinetics and Catalysts, 44*(5), 726-734.

[36] MacKenzie, K. J., Dunens, O. M., Harris, A. T. (2010). An Updated Review of Synthesis Parameters and Growth Mechanisms for Carbon Nanotubes in Fluidized Beds. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 49*, 5323-5338.

[37] Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., Kizek, R. (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *Journal of Materials Chemistry, 21*(40), 15872.

[38] Arora, N. and Sharma, N. N. (2014). Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials, 50*, 135-150.

[39] Baddour, C. E. and Briens, C. (2005). Carbon Nanotube Synthesis: A Review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering, 3*, 1-19.

[40] Rümmeli, M. H., Ayala, P. and Pichler, T. (2010). Carbon nanotubes and related structures: Production and Formation. In D. M. Guldi & N. Martin (Eds.), *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization and Applications* (pp. 1-17). Almanya: Wiley VCH.

[41] Hsu, W. K., Terrones, M., Hare, J. P., Terrones, H., Kroto, K. W., Walton, D. R. M. (1996). Electrolytic formation of carbon nanostructures. *Chemical Physics Letters, 262*, 161-166.

[42] Méndez, U. O., Kharissova, O. V., Rodriguez, M. (2003). Synthesis and Morphology of Nanostructures Via Microwave Heating. *Rev. Adv. Mater. Sci., 5*, 398-402.

[43] Hong, E. H., Lee, K.-H., Oh, S. H., Park, C.-G. (2003). Synthesis of Carbon Nanotubes Using Microwave Radiation. *Adv. Funct. Mater, 13*(2), 961-966.

[44] Zhang, X., Manohar, S. K. (2006). Microwave synthesis of nanocarbons from conducting polymers. *Chemical Communications*(23), 2477.

[45] Liu, Z., Wang, J., Kushvaha, V., Poyraz, S., Tippur, H., Park, S., Moon, K., Yang, L., Johannes, B., Hang, C., Zhang, X. (2011). Poptube approach for ultrafast carbon nanotube growth. *Chemical Communications, 47*(35), 9912.

[46] Nie, H., Cui, M. anf Russell, T. P. (2013). A route to rapid carbon nanotube growth. *Chemical Communications, 49*(45), 5159.

[47] Ohta, K., Nishizawa, T., Nishiguchi, T., Shimizu, R., Hattori, Y., Inoue, S., Masakazu, K., Kazuhiko M., Kono, T. (2014). Synthesis of carbon nanotubes by microwave heating: Influence of diameter of catalytic Ni nanoparticles on diameter of CNTs. *Journal of Materials Chemistry A, 2*(8), 2773.

[48] Bajpai, R. and Wagner, H. D. (2015). Fast growth of carbon nanotubes using a microwave oven. *Carbon, 82*, 327-336.

[49] Hazarika, A., Deka, B. K., Kim, D., Park, Y.-B., Park, H. W. (2016). Microwave-induced hierarchical iron-carbon nanotubes nanostructures anchored on polypyrrole/graphene oxide-grafted woven Kevlar® fiber. *Composites Science and Technology, 129*, 137-145.

[50] Park, T.-J., Banerjee, S., Hemraj-Benny, T., Wong, S. S. (2006). Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes. *J. Mater. Chem., 16*(2), 141-154.

[51] Hou, P.-X., Liu, C., & Cheng, H.-M. (2008). Purification of carbon nanotubes. *Carbon, 46*(15), 2003-2025.

[52] Herrero-Latorre, C., Álvarez-Méndez, J., Barciela-García, J., García-Martín, S., Peña-Crecente, R. M. (2015). Characterization of carbon nanotubes and analytical methods for their determination in environmental and biological samples: A review. *Analytica Chimica Acta, 853*, 77-94.

[53] Belin, T. and Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B, 119*(2), 105-118.

[54] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports, 409*(2), 47-99.

[55] Bokobza, L. and Zhang, J. (2012). Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. *eXPRESS Polymer Letters, 6*(7), 601-608.

[56] Chen, C.-M., Chen, M., Peng, Y.-W., Yu, H.-W., Chen, C.-F. (2006). High efficiency microwave digestion purification of multi-walled carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. *Thin Solid Films, 498*(1-2), 202-205.

[57] Bajpai, R., Rapoport, L., Amsalem, K., Wagner, H. D. (2016). Rapid growth of onion-like carbon nanospheres in a microwave oven. *CrystEngComm, 18*(2), 230-239.

[58] Allen, M. J., Tung, V. C. and Karner, R. B. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev., 110*, 132-145.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Emre Uraz

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir, 1980

E-Posta : euraz@anadolu.edu.tr, uraz.emre@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2014, Araştırma Görevlisi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- 2012, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Lisans
- 2011, Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bülümü, Lisans