

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEKANO-TERMAL YÖNTEM İLE KARBON NANOTÜP
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ömer GÜLER

DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ – 2011

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEKANO-TERMAL YÖNTEM İLE KARBON NANOTÜP
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ömer GÜLER

DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ – 2011

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEKANO-TERMAL YÖNTEM İLE KARBON NANOTÜP
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ömer GÜLER

DOKTORA TEZİ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez, 29.06.2011 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Doç.Dr. Ertan EVİN

Üye: Prof.Dr. Mehmet TÜRKER

Üye: Prof.Dr. Ali KALKANLI

Üye: Prof.Dr. Mustafa AKSOY

Üye: Prof.Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Tübitak tarafından 107M249 nolu araştırma projesi olarak desteklenmiştir. Bu sebeple Yüce Devlete ve Tübitak' a, 2004 yılından beri hem yüksek lisansım hem de doktora öğrenciliğim sırasında her konuda hep desteğini gördüğüm değerli hocam sayın Doç.Dr. Ertan EVİN' e, tez çalışmaları sırasında sürekli desteklerini gördüğüm Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına, desteğini benden esirgemeyen değerli hocamız, bölüm başkanımız, sayın Prof.Dr. Mustafa AKSOY'a, tezimin deneysel çalışmaları sırasında destek ve yardımlarından dolayı eşim, meslektaşım Arş.Grv. Seval Hale GÜLER'e, çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı sayın Prof.Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU' na ve sayın Arş.Grv. Köksal YILDIZ' a, bu güne kadar maddi ve manevi her türlü desteği benden esirgemeyen babama, anneme, kardeşime ve ayrıca emeği geçen herkese sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜR.....	
İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	III
TABLolar LİSTESİ.....	VI
SİMGELER.....	VII
ÖZET.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. NANOTEKNOLOJİ.....	3
2.1. Nano Teknolojinin Gelişim Süreci.....	4
2.2. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları ve Etkileri.....	6
3. KARBONUN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ.....	8
3.1. Karbonun Allotropları.....	14
4. GRAFİT, ELMAS VE FULLEREN' İN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ.....	16
4.1. Grafit.....	16
4.2. Elmas.....	23
4.3. Fullerene.....	26
5. KARBON NANOTÜPLER.....	28
5.1. Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....	36
5.1.1. Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri	36
5.1.2. Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri.....	40
5.1.3. Karbon Nanotüpleri Termal Özellikleri.....	44
5.2. KNT' lerin Üretim Yöntemleri.....	45
5.2.1. Elektrik Ark Boşalımı ile Karbon Nanotüp Üretimi.....	45
5.2.2. Lazer Buharlaştırma yöntemi ile Karbon Nanotüp Üretimi.....	50
5.2.3. CVD Yöntemi KNT Üretimi.....	54
5.2.3.1. Termal Kimyasal Buhar Çöktürme (Metal Katalizör Üzerinde Hidrokarbon Gazlarının Çözünmesi).....	56
5.2.3.2. Plazma ile Geliştirilmiş Kimyasal Buhar Çöktürme.....	57
5.2.3.3. Hidrokarbonların Katalitik Pirolyzi.....	57
5.2.4. Mekano-Termal Yöntem ile Karbon Nanotüp Üretimi.....	58
6. MALZEME VE METOT.....	62
6.1. Genel.....	62
6.2. "Fritsch Pulverisette 0" ile yapılan deneyler.....	65
6.2.1. Islak Öğütme.....	65
6.2.2. Kuru Öğütme.....	66
6.3. "Fritsch Pulverisette P7" ile yapılan deneyler.....	66
6.3.1. Kayma Türünden Gerilmeler Uygulanarak Yapılan Öğütme İşlemi.....	66
6.3.1.1. 200 Devir' de yapılan deneyler.....	66
6.3.1.2. 400 Devir' de yapılan deneyler.....	67
6.3.2. Darbe Türünden Gerilmeler Uygulanarak Öğütme işlemi.....	67
6.3.2.1. 850 Devir' de yapılan deneyler.....	67
6.4. Katalizör Üretimi.....	68
6.5. Elde Edilen Katalizör ile Karbon Nanotüp Üretimi.....	68
6.6. Elde Edilen Nanotüplerin Saflaştırılması.....	69

7. SONUÇLAR.....	70
7.1. “Fritsch Pulverisette 0” ile yapılan deneylerin sonuçları.....	70
7.1.1. Islak Öğütme Deney Sonuçları.....	70
7.1.2. Kuru Öğütme Deney Sonuçları.....	71
7.2. “Fritsch Pulverisette P7” ile Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	79
7.2.1. Kayma Türünden Gerilmeler	
Uygulanarak Yapılan Öğütme Deney Sonuçları.....	80
7.2.1.1. 200 Devir’de Yapılan Deney Sonuçları.....	80
7.2.1.2. 400 Devir’ de Yapılan Deney Sonuçları.....	84
7.2.2. Darbe Türünden Gerilmeler Uygulanarak	
Yapılan Öğütme Deney Sonuçları.....	98
7.2.2.1. 850 Devir’ de yapılan deney sonuçları.....	99
7.3. Katalizör Üretimi.....	123
7.4. Elde edilen Katalizör ile Karbon Nanotüp Üretimi.....	125
7.5. Elde Edilen Karbon Nanotüplerin Saflaştırma Deney Sonuçları.....	134
8. GENEL SONUÇLAR.....	137
9. ÖNERİLER.....	140
10. KAYNAKLAR.....	141
ÖZGEÇMİŞ.....	145

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. sp^3 hibrit bağının şematik olarak gösterimi.....	10
Şekil 3.2. Karbon Orbitallerinin sp^3 Hibritleşmesi	10
Şekil 3.3. a) metanın yapısı, b) elmasın yapısı.....	11
Şekil 3.4. Sp^2 hibrit bağının şematik olarak gösterimi.....	12
Şekil 3.5. Karbon Orbitallerinin sp^2 Hibritleşmesi.....	12
Şekil 3.6. Sp hibrit bağının şematik olarak gösterimi.....	13
Şekil 3.7. Karbonun Faz Diyagramı.....	15
Şekil 4.1. a)Grafitin Kristal Yapısı, b) Grafitin hibritleşmiş sp^2 yapısının.....	17
Şekil 4.2. Grafitin buhar basıncı ve üçlü noktası.....	18
Şekil 4.3. Grafite Kristalinin çeşitli yönlerdeki termal titreşim genliği.....	19
Şekil 4.4. Grafitin Enerji Çukuru a) ab yönünde, b) c yönünde.....	21
Şekil 4.5. c eksenine ile yapılan açının fonksiyonu olarak Young modülündeki değişim.....	22
Şekil 4.6. Grafite kristalinin yüzeyleri.....	23
Şekil 4.7. Elmasın Kafes Yapısı.....	25
Şekil 4.8. C_{60} molekülünün a- sembolik yapısı, b- bağ yapısı.....	26
Şekil 4.9. C_{70} molekülünün sembolik yapısı.....	27
Şekil 5.1. A) grafit, B) grafen levha C) karbon nanotüp.....	28
Şekil 5.2. Grafite, Elmas, Nanotüp, Fulleren' in bağ yapılarının karşılaştırmalı gösterimi.....	30
Şekil 5.3. Tek duvarlı karbon nanotüpün yuvarlanmamış petek örgüsü.....	31
Şekil 5.4. a) $C_n = 5a_1 + 3a_2 \equiv (5, 3)$ nanotüpün şematik görüntüsü, b) Grafite tabakası üzerinde farklı (n,m) değerlerinin gösterilmesi.....	33
Şekil 5.5. Karbon nanotüpün türleri olan koltuk, zigzag ve chiral tiplerinin şematik görüntüsü.....	33
Şekil 5.6. Çok duvarlı karbon nanotüplerin şematik görüntüsü.....	35
Şekil 5.7. Çok duvarlı karbon nanotüpe ait HRTEM görüntüsü.....	35
Şekil 5.8. Metal, yarıiletken ve grafite ait enerji bant yapısı.....	37
Şekil 5.9. Bir grafene ait elektronik enerji dağılımı.....	38
Şekil 5.10. (a) (5,5) koltuk tipi nanotüpün bant yapısı (b) (9,0) zikzak türü nanotüpün bant yapısı. (c) (5,5) koltuk tipi nanotüpün Brillouin bölgesindeki K-noktalarının kesişmesi (d) (9,0) zikzak tüp için Brillouin bölgesindeki K-noktalarının kesişmesi (e) Daha büyük bir band aralığına sahip olan (8,0) zikzak türü tüpün bant yapısı.....	39
Şekil 5.11. Metalik ve yarıiletken karakterli nanotüplere ait Brillouin bölgesindeki Fermi noktaların kesilme şekilleri.....	40
Şekil 5.12. a), b) Burkulmuş ve Katlanmış Karbon nanotüpün bilgisayar simülasyonu, c) deneysel olarak bu deformasyonlara maruz kalan KNT' ün HRTEM görüntüsü.....	42
Şekil 5.13. Mekanik zorlamalar altında eğilmiş nanotüplerin HRTEM görüntüleri. a) 0,8nm ve b) 1,2 nm çapındaki TDKNT' ün ortasında meydana gelen bükülme, c), d) 8 nm çapında ÇDKNT' de meydana gelen tek ve iki bükülme.....	43
Şekil 5.14. Elektrik ark metoduyla karbon nanotüp üretiminde kullanılan bir reaktör örneği.....	47
Şekil 5.15. Lazer buharlaştırma cihazının şematik görünüşü.....	51
Şekil 5.16. PECVD yönteminde kullanılan sistemin şematik görüntüsü.....	57
Şekil 5.17. 1) katalizörün ana malzemesinin indirgenerek metal katalizörlerinin oluşturulması, 2)karbon esaslı gazın katalizör üzerinde ayrışması, 3) katalizörün yok edilerek nanotüpün elde edilmesi.....	58
Şekil 5.18. Mekano-Termal yöntem ile karbon nanotüp üretimini başarabilen Y.Chen ve arkadaşlarının deneyler sırasında kullandığı el yapımı değirmen.....	60
Şekil 6.1a,b,c: (a) "Fritsch Pulverisette P7" marka öğütme değirmenini, (b) Üzerinde değişiklik yapılan "Fritsch Pulverisette 0" cihazın standart hali, (c) ve uyarlanmış hali.....	63

Şekil 7.1: “Fritsch Pulverisette 0” cihaz ile 200 saat ıslak öğütülen tozların XRD analizleri..	70
Şekil 7.2: “Fritsch Pulverisette 0” cihaz ile 200 saat ıslak öğütülen tozların ve öğütme sonunda 1600 °C’ de ısıtılma sonrası elde edilen tozların XRD analizleri.....	71
Şekil 7.3a,b: 200 saat öğütme sonrası 1600 °C’ de 6 saat ısıtılma uygulanan tozların SEM görüntüsü.....	73
Şekil 7.4: Tek bilye ve 64/1 bilye/toz oranıyla yapılan kuru öğütme deneylerinden elde edilen XRD analizleri.....	74
Şekil 7.5: Islak öğütme ile kuru öğütme deneylerinden elde edilen XRD analizlerinin karşılaştırılması.....	76
Şekil 7.6: a) Parçacık boyutunun ve b) Kristal boyutunun zamana bağlı olarak değişimi.....	77
Şekil 7.7a,b: a) 20 ve b) 80 saat öğütme yapıldıktan sonra 1300 °C sıcaklıkta 30 dakika ısıtılma uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 7.8: 200 devirde 5, 10, 15, 20 ve 25 saat öğütme yapılan tozların XRD değişimi.....	80
Şekil 7.9a,b,c: 200 devirde 25 saat öğütme sonunda 1400 °C’ de 4 saat ısıtılma işlem görmüş numunenin farklı SEM görüntüleri.....	82
Şekil 7.10: öğütme işlemi sırasında grafit tabakalarının deformasyon diyagramı. a)tüm grafit tabakalarının aynı açı ile eğilmesi durumunda dış tabakanın maruz kaldığı büyük gerilme durumu, b) tabakaların bir birlerine göre uygun bir şekilde kayması.....	83
Şekil 7.11: a) 50, 100, 150, 200 ve 250 saat öğütme yapılan tozların XRD değişimi, b) öğütme işlemine tabi tutulmamış grafit ile 50 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş grafitin XRD değişimlerinin karşılaştırılması. c) öğütme zamanına bağlı olarak grafit tabakaları arasındaki mesafenin değişimi.....	85
Şekil 7.12: 250 saat öğütme sonrası 1200 °C’ de 4 saat ısıtılma uygulanmış numunenin FESEM görüntüsü.....	87
Şekil 7.13a,b,c: 200 saat öğütme sonrası 1600 °C’ de 4 saat ısıtılma uygulanmış numunenin FESEM görüntüleri, a) toz parçacığı, b,c) nano fiberler.....	89
Şekil 7.14a,b,c: 250 saat öğütme sonrası 1400 °C’ de 4 saat ısıtılma uygulanmış numunenin FESEM görüntüsü, a) toz parçacığı, b) nano fiber, c) nano fiberin daha yüksek büyütmedeki görüntüsü.....	92
Şekil 7.15a,b,c: 250 saat öğütme sonrası 1600 °C’ de 4 saat ısıtılma uygulanmış numunenin FESEM görüntüsü, a) toz, b) kalın silindirik karbon nano tüp, c) bambu tipinde karbon nano tüp.....	94
Şekil 7.16a,b: 250 saat öğütme sonrası a) 1400 °C’ de 4 saat ısıtılma uygulanmış, a)1600 °C’ de 4 saat ısıtılma uygulanmış numunenin HRTEM görüntüsü.....	95
Şekil 7.17: a) 250 saat öğütme sonrası 1600 °C’ de 4 saat ısıtılma uygulanmış numunenin FESEM görüntüsü, b) karbon nano çubukların büyümesinin şematik olarak gösterilmesi.....	97
Şekil 7.18: Öğütme işlemi sırasında grafit tozlarına uygulanan gerilme türüne göre tozun kristal yapısında meydana gelen değişimlerin şematik görüntüsü.....	98
Şekil 7.19: 200 devirde 25 saat, 850 devirde ¼ saat ve 400 devirde 25 saat öğütme yapılan tozların karşılaştırmalı XRD değişimi.....	99
Şekil 7.20: a) P7 ile 5 saat ıslak öğütme işlemine tabi tutulmuş grafit ile işlem görmemiş grafitin XRD analizi, b) P7 ile ıslak, P7 ile kuru, P0 ile ıslak öğütme işlemlerine tabi tutulmuş grafit numunelerin XRD analizi.....	101
Şekil 7.21: a) 1/4 , 2,3, 4, 5 ve 6 saat 850 devirde öğütülmüş grafit tozlarının XRD analizleri, b) ¼ saat 850 devirde öğütülmüş ve işlem görmemiş grafit tozlarının XRD analizleri.....	103
Şekil 7.22: 850 devirde öğütülmüş tozların a) parçacık ve b) kristal ölçüsü değişimi.....	106

Şekil 7.23: 3 saat öğütme yapılmış ve 1600 °C’ de 6 saat ısıtma işlemi görmüş tozların SEM görüntüsü.....	107
Şekil 7.24: 4 saat öğütme yapılmış ve 1600 °C’ de 6 saat ısıtma işlemi görmüş tozların SEM görüntüsü.....	108
Şekil 7.25a,b: 5 saat öğütme yapılmış ve 1600 °C’ de 6 saat ısıtma işlemi görmüş tozların SEM görüntüsü.....	109
Şekil 7.26: Karbon nano tüpün üzerinde geliştiği çekirdekten alınan EDS analizi.....	110
Şekil 7.27. a,b: 5 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunelerden elde edilen yapıların HRTEM görüntüsü, c) Karbon nano soğan (onion) tipi yapıların oluşum basamaklarının şematik olarak gösterimi.....	112
Şekil 7.28: 50, 100 ve 150 saat öğütme sonrası tozlardan alınan XRD analizleri.....	114
Şekil 7.29: 100 ve 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunelerin XRD analizi.....	115
Şekil 7.30: 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunelerin HRTEM görüntüsü.....	116
Şekil 7.31: 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunelerin HRTEM görüntüsü.....	116
Şekil 7.32 a,b: 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunelerden elde edilen nano tüp yapıların HRTEM görüntüsü, a) bambu tipinde, b) silindirik tipte.....	118
Şekil 7.33 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunelerden elde edilen a) nano soğan yapıların HRTEM görüntüsü, b) yeniden kristalleşmiş bir bölgeden alınan istiflenmiş tabakaları gösteren HRTEM görüntüsü.....	119
Şekil 7.34. 5 saat öğütme yapılmış toz ile 150 saat öğütme yapılmış tozun XRD analizlerinin karşılaştırılması.....	120
Şekil 7.35 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin yüzeyinden alınan SEM görüntüleri.....	122
Şekil 7.36. Öğütme işlemiyle üretilen nano boyutlu demirin XRD analizi.....	124
Şekil 7.37. Öğütme işlemiyle üretilen nano boyutlu demirden alınan TEM görüntüsü.....	125
Şekil 7.38a,b: 5 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numuneden alınan HRTEM görüntüsü.....	126
Şekil 7.39a,b: 5 saat öğütme sonrasında 1600 °C’ da 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numuneden alınan HRTEM görüntüleri.....	128
Şekil 7.40a,b: 5 saat öğütme sonrasında 1600 °C’ de 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numuneden alınan HRTEM görüntüsü(a) ve tüpün ucundaki siyah bölgeden alınan EDS analizi (b)	129
Şekil 7.41. 5 saat öğütme sonrasında 1600 °C’ de 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numuneden alınan SEM görüntüsü.....	130
Şekil 7.42. Katı halde karbon nano tüp oluşumunun şematik gösterimi.....	131
Şekil. 7.43.a.b. 5 saat öğütme sonrasında 1600 °C’ de 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numuneden alınan SEM görüntüsü.....	132
Şekil. 7.44. Karbon mikro kürelerin öğütme işlemi ile oluşumlarının şematik olarak gösterilmesi.....	133
Şekil. 7.45. Karbon mikro kürelerin öğütme işlemi bozulmuş yüzeylerinin şematik olarak gösterilmesi.....	134
Şekil 7.46. a,b, 5 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış ve saflaştırılmış numuneden alınan HRTEM görüntüsü.....	135
Şekil 7.47. 5 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış ve saflaştırılmış numuneden alınan HRTEM görüntüsü.....	136

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Karbon ve diğer element atomlarının elektron konfigürasyonları.....	9
Tablo 3.2. Karbon atomunun iyonlaşma potansiyeli.....	9
Tablo 3.3. C-C bağının bağ enerjisi ve uzunluğu.....	14
Tablo 4.1. Bazı refrakter malzemelerin yoğunlukları.....	16
Tablo 4.2. Grafit ve diğer bazı malzemelerin buharlaşma ısısı.....	18
Tablo 4.3. Bazı malzemelerin Termal iletkenlikleri.....	20
Tablo 5.1. Tek duvarlı nanotüpler için bazı çap değerleri.....	34
Tablo 5.2. Koltuk, Zigzag, Chiral Tek duvarlı nanotüplerin bazı özellikleri.....	34
Tablo 5.3. Karbon Nanotüplerin Genel Özellikleri	36
Tablo 5.4. Karbon Nanotüpün ve Bilinen Bazı Malzemelerle Mekanik Özellikleri.....	41
Tablo 5.5. 6 mm çapında anot çubuk kullanılarak ark metodu ile sentezlenen ÇDKNT için parametre değişimi.....	48
Tablo 5.6. Co:Ni = 3:1 oranında katalizör içeren karbon-metal hedefin lazer buharlaştırma yöntemiyle TDKNT sentezlenmesi.....	53
Tablo 6.1. Yapılan öğütme deneyleri ve uygulanan ısı işlem şartları.....	65
Tablo 7.1. Öğütme süresine bağlı olarak öğütülen tozlarda % kristal miktarı.....	104

SİMGELER

K: Termal İletkenlik

b: İletkenlik ile ilgili sabit

C_p : Kristalin birim hacmi başına spesifik ısısı

V : Isı taşıyan akustik dalgaların (fonon) hızı

L : Saçılan dalga için serbest yol

C_h : Chiral vektörü

θ : Chiral açısı

D_{hkl} : Düzlemler arası mesafe

λ : Dalga boyu

β_{FWHM} : Pik yüksekliğinin yarısının genişliği

θ₁ : Kırınım Açısı

P_s : Parçacık boyutu

I : Pik Şiddeti

θ₂ : Kristalleşme miktarı

t : zaman

n : Awrami üssü

k : oran sabiti

I_f : Kristalleşmenin en fazla miktarda ortaya çıktığı pikin şiddeti

I_o : Balangıç pik yüksekliği

I_t : Belirlenen zaman sonrasındaki pikin şiddeti

v : Bilyelerin çarpma hızı

R : Bilye çapı

H_v : Toz parçacığının sertliği

r : Toz parçacığının bilyelerin temas noktasına olan uzaklığı

ρ_B : Bilye yoğunluğu

ÖZET

Doktora Tezi

MEKANO-TERMAL YÖNTEM İLE KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ömer GÜLER

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

2011, Sayfa: 145

Danışman: Doç.Dr. Ertan EVİN

Bu çalışmada, mekano-termal yöntem kullanılarak karbon nanotüp üretimi iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adım, grafit tozlarının öğütülmesi işlemidir. Öğütme işlemi sayesinde grafit tozları ikinci adımda nanotüplere dönüşmektedirler. Öğütme işlemi iki farklı değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan değirmenlerin devri veya genliği, toza uyguladıkları gerilme türü, öğütme süresi gibi öğütme parametreleri değiştirilerek nanotüp oluşumunda öğütmenin etkisi tespit edilmiştir. Öğütülen tozlar XRD incelemelerine tabi tutulmuş, böylece öğütme süresince grafitte meydana gelen amorflaşma miktarı ve diğer değişimler tespit edilmiştir. Bu çalışmadaki ikinci adım ise, öğütülmüş tozların yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemidir. Bu amaçla, öğütülen tozlar 1200 °C ve 1600 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda tavlama işlemine tabi tutulmuşlardır ve böylece nanotüpe dönüşüm sağlanmıştır. Tavlama sonucu elde edilen numuneler üzerinde SEM, FE-SEM ve HR-TEM incelemeleri yapılmıştır. SEM, FE-SEM ve HR-TEM sonuçları ile yapıda nanotüp oluşup oluşmadığı ve nanotüplerin çapları, boyları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar mekano-termal yöntem ile karbon nanotüplerin üretilbildiğini kanıtlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Karbon Nanotüp, Yüksek Enerjili Öğütme, Mekano-Termal Yöntem, Grafitin Amorflaşması

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CARBON NANOTUBE BY MECHANO-THERMAL METHOD

Ömer GÜLER

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgy and Material Engineering

2011, Page: 145

Supervisor: Assoc.Prof. Ertan EVİN

In the present study, the production of the carbon nanotube was performed in two steps by mechano-thermal method. The first step was the milling process of graphite powders. In the second step, the graphite powders were transformed to the carbon nanotube. Milling process was performed by using two different mills. The milled powders were analyzed using X-ray diffraction and thus, the quantity of amorphization which is formed in graphite during milling and other changes were determined. The second step used in this study was annealing process at higher temperatures. With this aim, the milled powders were annealed at temperature varying from 1200 °C to 1600 °C. Thus, the transformation to nanotube was achieved. After the annealing process, the obtained samples were analyzed by SEM, FE-SEM and HR-TEM techniques. With results of SEM, FE-SEM and HR-TEM, it was determined whether the carbon nanotube was formed or not. Also, the length and diameter of carbon nanotubes were determined. The obtained results confirm that the production of the carbon nanotube can be performed by mechano-thermal method.

Keywords: Carbon Nanotube, High Energy Milling, Mechano-Thermal Method, Amorphization of Graphite

1. GİRİŞ

Yaşadığımız yüzyılda insanoğlu yüksek yaşam standartlarına ulaşmasına karşın, doğal kaynakları tüketme, çevresel sorunlar, küresel ısınma, artan enerji ihtiyacı, bu yüzyılda ortaya çıkan yeni hastalıklar gibi pek çok sorunla da mücadele etmek zorunda kalmıştır ve bu mücadelesi devam etmektedir. Varolan teknolojiler gün geçtikçe insanoğlunun ihtiyaçlarına ve sorunlarına cevap verememeye başlamıştır. Bu sebeple de yeni teknolojiler arama ihtiyacı doğmuştur. Şuan için bu sorunları ve ihtiyaçları karşılayacak teknolojilerden birinin de nanoteknoloji olduğu düşünülmektedir. Bu fikir ilkez 1959 yılında ünlü fizikçi Richard Feynman tarafından ortaya atılmıştır. Fakat nanoteknolojinin dönüm noktası 1991 yılında Iijima' ın karbon nanotüpü bulması olmuştur. O tarihten itibaren nanoteknoloji üzerindeki araştırmalar şaşırtıcı bir şekilde artmış ve bu konu gelişmiş devletler arasında bir yarış haline gelmiştir. İkinci dünya savaşı yıllarında en önemli malzeme çelik iken günümüzde bu malzemenin yerini karbon nanotüpler almıştır. Karbon nanotüpler şuan üzerinde ençok araştırmanın yapıldığı malzemedir. Alışılmışın çok dışında elektronik özellikler sergilemesi, daha önce hiçbir malzemede görülmeyen mekanik özelliklere sahip olması, termal iletkenliği bilinen en yüksek malzeme olması ve pek çok uygulamada kullanılmak için önemli bir potansiyele sahip olması karbon nanotüpleri günümüzün en özel ve en ilgi uyandıran malzemelerinden biri haline getirmiştir.

Karbon nanotüpler üzerine araştırma yapan bilim insanlarından bir kısmı karbon nanotüplerin özellikleri (elektrik, mekanik, ısı, kimyasal vb.) üzerine çalışırken, bir kısmı karbon nanotüplerin üretimleri (Cvd, Lazer, Ark vb.) üzerine, bir kısmı da karbon nanotüplerin uygulama alanları üzerine çalışmaktadır.

Bu çalışmada, karbon nanotüplerin üretimi için CVD gibi veya elektrik ark boşalımı gibi alışılmış yöntemlerin dışında bir yöntem olan mekano-termal yöntem tercih edilmiştir. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak karbonun grafit gibi katı bir formunun kullanılabilmesi ve ayrıca ark yönteminde olduğu gibi nanotüp oluşturmak için grafitin 3500 °C gibi bir sıcaklığa çıkarılmasına gereksinim duyulmaması, öğütme işleminin ardından grafitin 1300 °C gibi düşük sıcaklıklarda dahi nanotüplere dönüşebilmesi, bu yöntemde nanotüp oluşumunun katı halde gerçekleşmesi bu yöntemin tercih edilmesinin başlıca sebeplerindendir. Grafite mekano-termal yöntemlerin uygulanması konusunda pek çok çalışma yapılmasına karşın, bu yöntem ile karbon nanotüp üretimini çok az sayıda

araştırmacı başarmıştır. Üretmeyi başaran bu araştırmacılar öğütme işleminin 150 saat gibi uzun sürelerle çıktığını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada, Mekano-termal yöntem ile karbon nanotüplerin üretilebilirliği araştırılmış, en ideal üretim parametreleri tespit edilmiştir. Literatürden farklı olarak, öğütme süresinin 5 saate kadar düşürülebileceği ortaya konulmuştur. Ayrıca bu çalışmada sadece nanotüpün üretilebilirliği araştırılmamış, aynı zamanda nanotüpün elde edilebilmesi için grafit farklı cihazlar ile ve farklı türden öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu deneyler sonucunda ortaya çıkan yapılar detaylı bir şekilde irdelenmiştir.

Tezin ilerleyen bölümlerinde özet olarak şu konulara yer verilmiştir;

İkinci bölümde nanoteknolojinin anlamı ve önemi, tarihsel gelişimi, uygulama alanları ve etkisi hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

Üçüncü bölümde, karbon nanotüplerin yapı taşı olması, diğer elementlere kıyasla daha farklı özellikler sergilemesi bakımından karbon elementinin yapısı ve bağ özellikleri anlatılmıştır.

Dördüncü bölümde karbonun allotropları üzerine yoğunlaşmıştır. Bu doktora çalışmasında başlangıç malzemesi olarak grafit kullanılması sebebiyle ve karbon nanotüplerin grafit tabakalarının boru haline gelmiş şekli olarak düşünülmesinden dolayı grafitin yapısı ve özellikleri üzerinde durulmuştur. Bunun dışında elmas ve fullerenler hakkında da bilgi verilmiştir.

Beşinci bölümde karbon nanotüplerin yapısı hakkında bilgiler verilmiştir. Karbon nanotüplerin öne çıkan özellikleri olan, elektiriksel özellikler, mekanik özellikler, ısı özellikler hakkında bilgiler verilmiştir. Son olarak, karbon nanotüpün en çok tercih edilen ve en verimli üretim şekilleri anlatılmıştır.

Altıncı ve yedinci bölümde ise, yapılan deneyler hakkında bilgi verilmiş ve elde edilen sonuçlar irdelenmiştir.

2. NANOTEKNOLOJİ

Genel anlamıyla bakıldığında nanoteknoloji atomları ve molekülleri tek tek işleme ve yeniden düzenleme yoluyla kullanışlı malzeme, araç, sistem yaratma sanatı ve bilimidir [1,3].

Nano terimi Yunanca’ da çok küçük, bodur anlamına gelen nanos sözcüğünden türetilmiştir. Günümüzde ise nano teriminden meterenin milyarda biri anlamını çıkarılmaktadır ve bir nanometre yaklaşık olarak on hidrojen atomunun genişliğine eşittir. Örneğin bir karıncanın başının genişliği bir milyon nanometre, biyolojik hücrenin çapı bin nanometre, bir DNA molekülü yaklaşık iki buçuk nanometre ve DNA atomların çapları nanometrenin onda biri kadardır [1].

Nanoteknoloji, nano ölçekteki yapıların ve bileşenlerinin fiziksel, kimyasal, biyolojik malzeme ve sistemlerle ilgilenir. Nano ölçekte belli işlevi olabilecek yapıları kontrollü bir şekilde üretebilmek ve işlevlerini gerçekleştirecek nano ebatlarda aygıt yapabilmek ve bu aygıtları günlük hayatımızda kullanılabilir hale getirmek nanobilim ve nanoteknolojinin hedeflerindendir.

Nano ebattaki yapıların özelliklerini, makro ölçekteki yapıların özelliklerini inceleyen, ölçen yöntemlerle tam olarak belirlemek mümkün değildir. Nano ölçekteki yapıların farklılıkları sadece ebatlarının küçüklüğü ile ilgili değildir, ayrıca küçük ebatlarda farklı fiziksel özelliklerin ortaya çıkması ile de ilişkilidir. Ebatlar küçüldükçe kuantum özellikler daha belirgin hale gelmektedir. Bunun en önemli sonuçlarından birisi atomların geometrik düzeninin maddenin bazı fiziksel özelliklerini etkilemesidir. Karbondan yapılmış malzemeler bu konuya çok iyi örneklerdir. Daha ilginç olan karbon dışındaki malzemelerin de boyutu küçüldükçe benzer farklılıklar göstermeleridir [1,3]. Örnek olarak bizmut kristali ile bizmut nanotel verilebilir. Bizmut kristali makroskobik ebatla yarıiletken bir malzemedir, fakat nanotel halinde yarı iletken bir malzeme özelliği göstermemektedir. Aynı atomlardan oluştuğu halde farklı geometride birbirinden apayrı davranışa sahip iki farklı malzeme karşımıza çıkmaktadır, üstelik her iki yapıda da atomların birbirine bağlanma şekilleri aynıdır. Başka bir örnek olarak, Altın ele alınabilir; altın elementi makroskobik büyüklükte sarı renkli görülürken nano ebatlarda kırmızı renkte görülmektedir. Yani maddenin boyutu ile sadece elektronik özellikleri değil, optik özellikleri de değişmektedir. Buradan şu sonuç çıkarılabilir; malzemelerin nano ölçekteki

yapılarını kontrol etmeyi başarmakla birçok özellikleri ve dolayısı ile işlevleri kontrol edilebilmektedir.

Nanoteknolojinin önümüzdeki 10-15 yıl içerisinde yeni bir teknoloji devrimi ortaya çıkaracağına inanılmaktadır. Teknolojide ilerlemiş ülkeler nanoteknolojiye odaklanarak, bu devrimin içinde yer almalarını sağlayacak programlar üzerinde ciddi çalışmalar yapmaktadırlar. Bütün bu çabaların altında teknoloji yarışında geri kalma endişesi yatmaktadır. Nano malzemelerin olağan üstü özellikleri hemen hemen her alanda; savunma sanayi, tekstil, otomotiv sanayi, yeni tedavi yöntemleri ve ilaç sanayinde devrim yaratacaktır. Sürtünmesiz yüzeyler sayesinde taşıtlarda motor yağı değiştirme sorunu ortadan kalkabilecek, kir tutmayan kumaşlar belkide çamaşır makinelerini ortadan kaldıracaktır. Binalardaki betonarme kolonların kesitleri küçülüp elastik özellikler kazanacaklar ve bu sayede depremler binalara az hasar verecektir. Bunun gibi pek çok alanda nano teknoloji hayatımızı kolaylaştıracaktır.

Nanobilim ve nanoteknoloji araştırmaları için gelişmiş ülkelerde kamu sektörü 2005 yılında toplam 6 milyar ABD doları yatırım yapmışlardır. Çin nano teknoloji alanında bir milyon araştırmacı ve uzman yetiştirmek üzere yeni bir program başlatmıştır. Birçok ülke bu devrimin dışında kalmamak için araştırma merkezleri açarak, bu konuya katma değeri oldukça yüksek olduğundan dolayı büyük miktarlarda kaynak ayırmaktadırlar. 2015 yılında ABD’de nano teknoloji ürünlerinin satışının 1–3 trilyon dolar civarında gerçekleşeceği tahmin edilmektedir.

2.1. Nano Teknolojinin Gelişim Süreci

Ünlü fizikçi Richard Feynman 1959 yılının sonunda “There is plenty of room at bottom” (aşağıda daha çok yer var) başlıklı bir seminer vermiştir. Bugün nano teknoloji biliminde ünlü olan ve nanobilim ve nanoteknolojinin başlangıcı kabul edilen bu konuşmasında Feynman, eğer atom ve molekül büyüklüklerinde imalat yapılabilirse birçok yeni keşiflerin olabileceğini söylemiş, Feynman bu konuşmasında ayrıca böyle bir şeyin gerçekleşebilmesi için ilk başta nano ölçekte özel ölçme ve üretim yöntemlerinin gerçekleştirilmesi gerektiğini belirtmiştir. Feynman 1959 yılında yaptığı konuşmasında özetle şunları öngörmüştür [1];

- 24 ciltlik Brittanica Ansiklopedisini bir toplu iğne başına yazılabilmesi

- Küçük ölçekte bilgi
- Daha iyi elektron mikroskobu
- Bilgisayarları minyatürleştirme
- Sürtünme sorunları
- Yüzlerce minik el
- Atomları yeniden organize etme

Feynman'ın öngördüğü düşünceler 1980 yılına kadar gerçekleşmemiştir. 1980'li yılların başında nano yapıların bazı fiziksel özelliklerini ölçmek ve nano ölçekte malzeme üretmek maksadı ile kullanılabilecek bazı yöntemler ve aygıtlar geliştirilmiştir [1], böylece Feynman'ın bahsettiği ilk adım atılmıştır. Sözü geçen tarihlerde keşfedilen aygıtlardan; taramalı tünellemeli mikroskoplar, atomik kuvvet mikroskopları, yakın alan mikroskopları en önemlileridir. Daha sonra meydana gelen en önemli gelişmelerden bir tanesi 1985 yılında karbon nanotopların ve hemen ardından 1991'de karbon nanotüplerin keşfidir. Çok yakın tarihli önemli bir gelişme ise 2001'de nanolazerin gerçekleştirilmesidir. Bu gelişmelerle beraber bilgisayarların gelişmesi de bu konuda kuramsal çalışmaların, özellikle bilgisayar simülasyon çalışmalarının yaygınlaşmasını sağlamıştır. Deneylerin mümkün olmadığı durumlarda bilgisayar simülasyonları çok değerli ön bilgiler sağlamıştır.

Nanobilim ve nanoteknolojinin kronolojik gelişimi şöyle özetlenebilir [1,3];

1959: Richard Feynman meşhur konuşmasını yaptı

1974: Aviram ve Seiden ilk moleküler elektronik aygıt için patent aldı,

1981: G.K. Binnig ve H. Rohrer atomları tek tek görüntüleyebilmek için STM'i icat ettiler,

1985: R. Curl Jr., H. Kroto, R. Smalley C₆₀'ı keşfettiler,

1987: İletkenliğin kuantum özelliği ilk defa gözlemlendi,

1988: W.De Grado ve ekibi ilk defa suni protein yaptılar,

1989: IBM (Zürich'de) 35 adet Xe atomundan IBM yazısı yazıldı,

1991: Iijima çok duvarlı karbon nanotüpleri keşfetti,

1993: Iijima ve Bethune tek duvarlı karbon nanotüpleri keşfettiler,

1993: Rice Üniversitesinde ilk nanoteknoloji laboratuvarı kuruldu,
1997: N. Seeman ilk defa DNA molekülü kullanarak nanomekanik aygıt yaptı,
1997: İlk defa nanotüp kullanarak elektrik akımı ölçüldü,
1998: C. Dekker ve ekibi TUBEFET yaptı,
1999: M.Reed ve J.M. Tour ilk defa tek organik molekül ile elektronik anahtar yaptı,
2000: ABD’de ilk defa nanoteknoloji araştırmaları için 422 milyon dolar kaynak ayırdı,
2001: İlk defa nanotüplerden transistör ve mantık devreleri yapıldı,
2001: ZnO nanotel lazeri yapıldı,
2002: Süperörgü nanoteller yapıldı,
2005: İlk dört tekerlekli nano araba modeli hareket ettirildi,

2.2. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları ve Etkileri

Nanoteknoloji gelecekte yapılması düşünülen malzeme ve aygıt üretim yöntemlerinin değiştirilmesini; nano ölçekte işlevi olan malzeme ve aygıtların makroskobik boyutlardaki malzeme içine yerleştirilmesini ve bunların çok miktarda hatasız üretilmesi için yeni yöntemlerin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır. Nano ölçekteki malzemelerin daha hafif ve daha sağlam olması, daha az malzeme kullanımını gerektirmesi, üretim sahasındaki daha az enerji gereksinimini sağlayacak olması, artık malzeme olmaması gibi avantajlar nano imalatla önemli hususlardır.

Nano ölçekte elektronik devre elemanlarının üretilmesiyle bilgisayar tasarımında yeni gelişmeler beklenmektedir. Henüz söz konusu elemanların üretimi, birbirleriyle uyumlu çalışacak şekilde birleştirilme işlemleri tam olarak bilinmemektedir. Nano ölçekte bilgi depolama elemanları ayrı bir önem kazanmaktadır. Nano ölçekteki elektronik devre elemanları daha az enerji ile işlevlerini yerine getirebildiklerinden nanoteknoloji ürünü bilgisayarların günümüz teknolojisi ile üretilen bilgisayarlara kıyasla boyut olarak daha küçük, hız ve kapasite olarak daha büyük, harcadıkları enerji bakımından çok daha ekonomik olacakları düşünülmektedir [1].

Uzay yolculukları için gerekli olan yakıt hem ağırlık bakımından hem de hacim bakımından büyük olduklarından günümüz teknolojileri ile sınırlı miktarda mekiklere

yüklenebilmektedir. Nanoteknoloji ürünü malzemeler ve aygıtların kullanılması ile bu sahadaki zorluklara çözüm getireceği düşünülmektedir. Nanoyapılı malzemeler daha hafif, daha sağlam, sıcaklığa karşı daha dayanıklı olmaları nedeniyle roket ve uzay istasyonlarının yapımında önemli olacaktır. Muhtemel uygulamalar, az enerji gerektiren, radyasyona karşı dayanıklı, yüksek verimli bilgisayarların yapımında; mikro ölçekteki uzay araçlarında kullanılabilecek nano ölçekte aletler, nano yapılı algılayıcılar ve nano elektronik ile desteklenen uçuş sistemleri yapımı; ısıya dayanıklı nano yapılı kaplama malzemeleri olabileceği düşünülmektedir.

Nanoteknolojinin enerjinin verimli kullanılmasında, depolanmasında ve üretilmesinde önemli etkileri vardır. Çevre sorunlarının gözlenmesi ve giderilmesinde kullanılabilir, çeşitli kaynaklardan gelen atıklar önlenabilir, daha az atık yapan üretim sistemleri geliştirilebilir. Gelecekte yaşamsal bir ihtiyaç haline gelecek olan temiz su elde edilmesinde nano filitreler kullanılabilir. Kataliz işlemlerinde katalizör malzemelerinin nano ölçekte olmasından dolayı nanoteknolojinin kimya endüstrisinde önemli bir yeri bulunmaktadır. Petrol endüstrisinde kullanılan gözenekli yapıdaki malzemeler nanoteknoloji ürünü olarak karşımıza çıkmaktadır. Otomobil endüstrisinde kullanılan nanoteknoloji ürünü malzemelerden yapılmış daha hafif otomobiller daha az yakıt harcayacağı için çevreyi daha az kirletecek, ayrıca daha ekonomik olacaktır. Nanoteknolojinin uygulama alanlarından önemli sayılabilecek başka bir konu da temiz enerji kaynağı olarak kabul edilen hidrojen enerjisi ile ilgilidir. Hidrojen gazının depolanması konusu günümüzde ciddi bir problemdir. Nanoteknolojinin gelişmesi ile ve özellikle nanotüpleri kütleli şekillerde üretilmesi ile bu sorun çözülebilecektir.

3. KARBONUN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Karbon kelimesi Latince’ de kömür anlamına gelen “charcoal” kelimesinden türetilmiştir. Modern dünyada karbon kömürden çok daha fazlasını ifade etmektedir. Yüksek mukavemetli fiberler, en iyi yağlayıcılardan biri (grafit), en mukavemetli kristal ve en sert malzeme (elmas), en iyi gaz tutuculardan biri olan aktive edilmiş karbon malzemelerin hepsi karbondan yapılmıştır. Hala karbon hakkında pek çok şey bilinmemektedir. Karbon üzerine yapılan çalışmalar büyük bir hızla devam etmektedir ve hala fullerene gibi, hegzagonal yapılı elmas, karbon nanotüpler gibi pek çok yapı bu yapıların özellikleri keşfedilmektedir [2]. Karbonun başlıca kullanım yerleri aşağıda özetlenmiştir;

- Yağlayıcı ve kurşun kalemelerde grafit kullanılır.
- Her otomobil lastiğinin temel takviyesi olarak karbon karası
- Gaz saflaştırmak ve katalitik destek için aktive karbon
- Uçak frenlerinde ve uzay mekiği bileşenlerinde karbon-karbon kompozitleri
- Kompozit malzemeler için yüksek mukavemetli karbon fiber
- Metal üretimi için ark ocaklarında kullanılan çok büyük grafit elektrotlar
- Fotokopi makineleri için tonerle
- Elektrik makinelerinde grafit kontaktör ve fırça
- Uzay mekikleri için elmas optik pencere
- Kesme takımları için çok kristalli elmas kaplamalar
- Ultra hızlı yarıiletkenler için düşük basınçta üretilen elmas ısı düşürücüler

Karbon atomlarından oluşan malzemeler karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanma geometrisine göre çok farklı kimyasal ve fiziksel özellikler gösterir. Karbon atomunun böyle bir özelliğe sahip olmasının sebebi 6 tane elektrona sahip olmasından dolayıdır. Karbon atomu periyodik tabloda IV. Grup elementlerinin ilk elemanıdır. Karbon atomunun elektronlarından ilk ikisinin bağlanmaya hiç etkisinin olmaması, ayrıca ilk iki elektron ile geri kalan elektronların enerjileri arasındaki farkında büyük olması karbonun farklı yapılar oluşturabilmesini sağlamaktadır [5]. Tablo 3.1’ de karbon ve diğer element atomlarının elektron konfigürasyonları verilmiştir. Tablo 3.2’ de ise karbon atomunun iyonlaşma enerjisi verilmiştir.

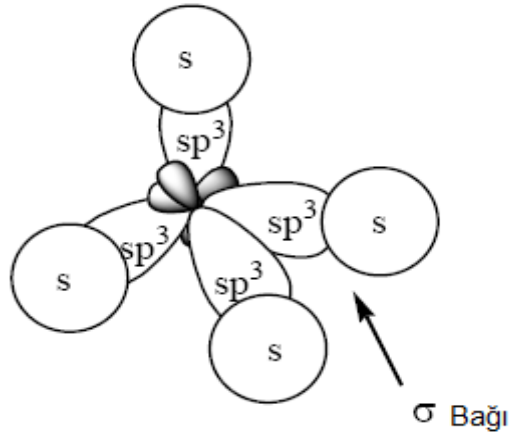
Tablo 3.1. Karbon ve diğer element atomlarının elektron konfigrasyonları [5]

Element		TABAKA						1.İyonlaşma enerjisi (Ev)
		K	L	M				
Sembol	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	
H	1	1						13,60
He	2	2						24,59
Li	3	2	1					5,39
Be	4	2	2					9,32
B	5	2	2	1				8,30
C	6	2	2	2				11,26
N	7	2	2	3				14,53
O	8	2	2	4				13,62
F	9	2	2	5				17,42
Ne	10	2	2	6				21,56
Na	11	2	2	6	1			5,14

Tablo 3.2. Karbon atomunun iyonlaşma potansiyeli [5]

Numara	Tabaka	Orbital	Potansiyel (V)
1.	L	2p	11,260
2.	L	2p	24,383
3.	L	2s	47,887
4.	L	2s	64,492
5.	K	1s	392,077
6.	K	1s	489,981

6 elektronlu karbonun elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Bu elektron dizilimine bakıldığında karbonun sadece iki bağ yaptığı düşünülebilir. Halbuki karbon CH_4 gazında hidrojenle 4 bağ yapmıştır. Çelişki gibi gözüken bu durum hibritleşme (melezleşme) denilen olay ile açıklanabilir. Bir atomun son periyodundaki dolu ve yarı dolu orbitallerin kaynaşarak özdeş yeni orbitaller oluşturması olayına hibritleşme denir. Yeni oluşan orbitallere hibrit orbitalleri denir. Karbon atomunda sp , sp^2 , sp^3 hibritleşmeleri görülmektedir. sp^3 hibritleşmesinde karbon atomu, ikişer elektron bulunan 2s ve 2p orbitalleri yerine 4 tane $2sp^3$ orbitali meydana getirir ve valans hali 2 elektrondan 4 elektrona çıkmış olur (Şekil 3.1-3.2).



Şekil 3.1. sp^3 hibrit bağının şematik olarak gösterimi [4]

K tabakası Elektronları	L tabakası Elektronları			
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑↓	↑↓	↓	↓	

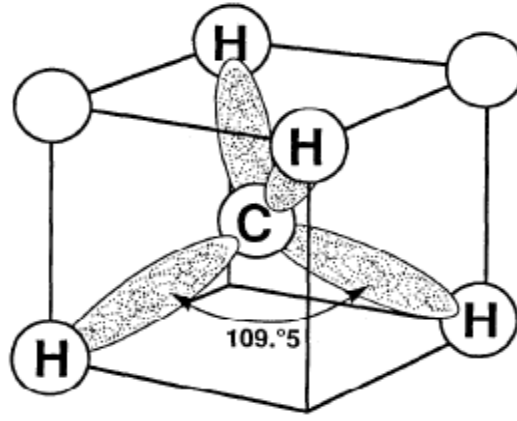
sp^3 Hibritleşmesi



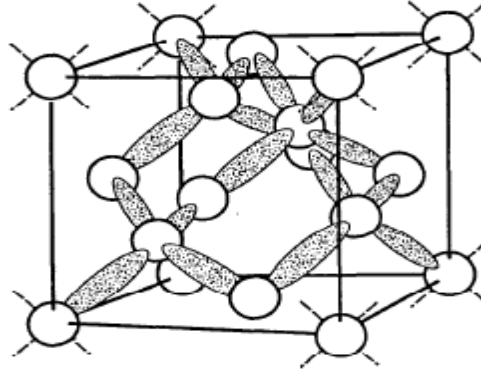
K tabakası Elektronları	L tabakası Elektronları			
1s	2sp ³	2sp ³	2sp ³	2sp ³
↑↓	↓	↓	↓	↓

Şekil 3.2. Karbon Orbitallerinin sp^3 Hibritleşmesi [2].

sp^3 hibrit bağına örnek olarak elmas ve metanın yapısı verilebilir. Şekil 3.3' te metan ve elmasın kristal yapısı verilmiştir.



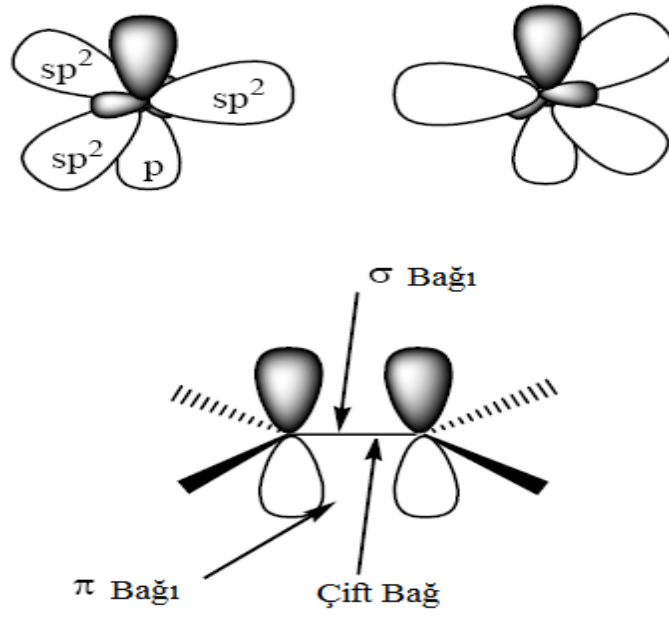
a)



b)

Şekil 3.3. a) metanın yapısı, b) elmasın yapısı [2]

sp^2 hibritleşmesini anlayabilmek için etilen (C_2H_4) molekülü incelenebilir. Spektroskopik incelemeler etilen molekülün altı atomu aynı düzlem içinde olduğunu göstermektedir. Her karbon atomu iki hidrojene ve diğer karbon atomuna bağlanmıştır. Bağ açıları yaklaşık olarak 120° dir. Böyle bir değişiklik sp^3 hibritleşmesine örnek olarak verilen metaninkinden farklı olarak etilende iki hidrojene karşılık bir karbon atomunun bulunmasından ileri gelmektedir; çünkü çevre atomları ile etkileşim farklıdır. Bu durumda 2s yörüngesi ile iki 2p görüngelerinin hibritleşerek 3 hibrid yörüngesi (sp^2 yörüngeleri) meydana getirdiği ve karbonun bir p yörüngesinin ise hibritleşmeye katılmadığı düşünülür (Şekil 3.4-3.5).



Şekil 3.4. sp^2 hibrit bağının şematik olarak gösterimi [4]

K tabakası Elektronları	L tabakası Elektronları			
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑↓	↑↓	↓	↓	

sp^2 Hibritleşmesi

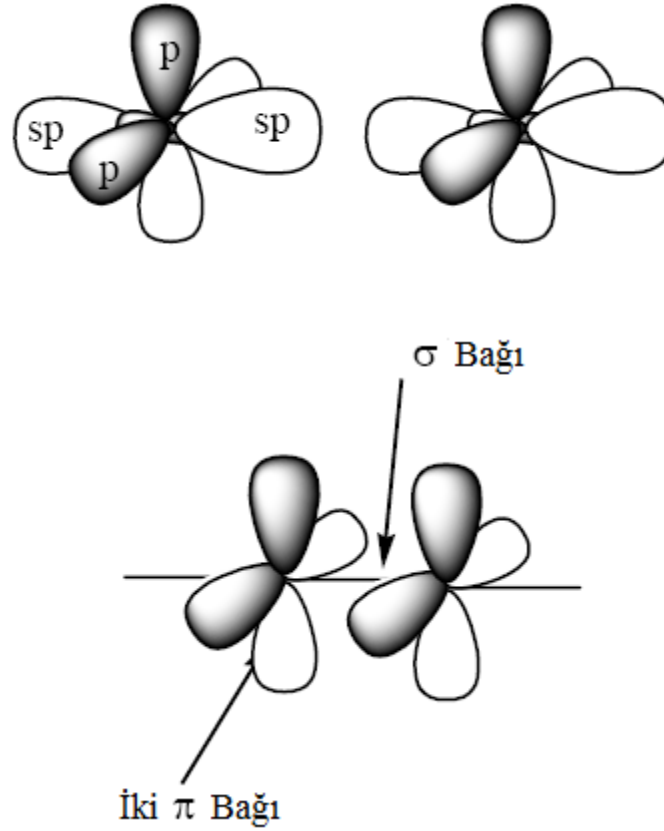


K tabakası Elektronları	L tabakası Elektronları			
1s	2sp ²	2 sp ²	2 sp ²	2 p
↑↓	↓	↓	↓	Hibritleşmemiş p orbitali

Şekil 3.5. Karbon Orbitallerinin sp^2 Hibritleşmesi [2].

sp^2 hibritleşmesine verilebilecek bir diğer örnek yapı ise grafitir.

Sp hibritleşmesi için ise, asetilen (C_2H_2) molekülü örnek olarak verilebilir. Bu molekül doğrusal bir moleküldür. Metan ve etilenden farklı olarak her karbon bir hidrojen ve diğer karbona bağlıdır. Bu molekülde karbon atomlarının $2p$ yörüngesinden biri ile $2s$ yörüngesi sp hibrit yörüngesi denilen biri birinin aynı iki yörünge meydana getirirler. $2p$ yörüngesindeki diğer iki orbital hibritleşmeye katılmaz. Hibritleşmeye p_x yörüngesinin katıldığını, p_y ve p_z yörüngelerinin katılmadığı düşünülürse. p_y ve p_z yörüngeleri biri birine dik iki tane π yörüngesi yapacaklardır. O halde asetilen atomunun iki tane karbon atomu arasında iki tane π ve bir tane σ olmak üzere bir üçlü bağ vardır (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. Sp hibrit bağının şematik olarak gösterimi [4]

Hibritleşme çevre atomların sayısı ve cinsinden başka birde uzaydaki dağılımına bağlıdır. Mesela elmas ile grafitin her ikisinin de merkezindeki karbon atomunun etrafında dört tane karbon atomu bulunduğu halde elmasta sp^3 hibritleri, grafitte sp^2 hibritleri vardır. Elmas ve grafitin özellikleri arasındaki büyük fark hibritleşmenin farklı olmasından kaynaklanır [16].

Tablo 3.3’ te ise karbon-karbon bağının ve karbon ile bazı elementler arasındaki bağ enerjisi ve bağ uzunluğu verilmiştir.

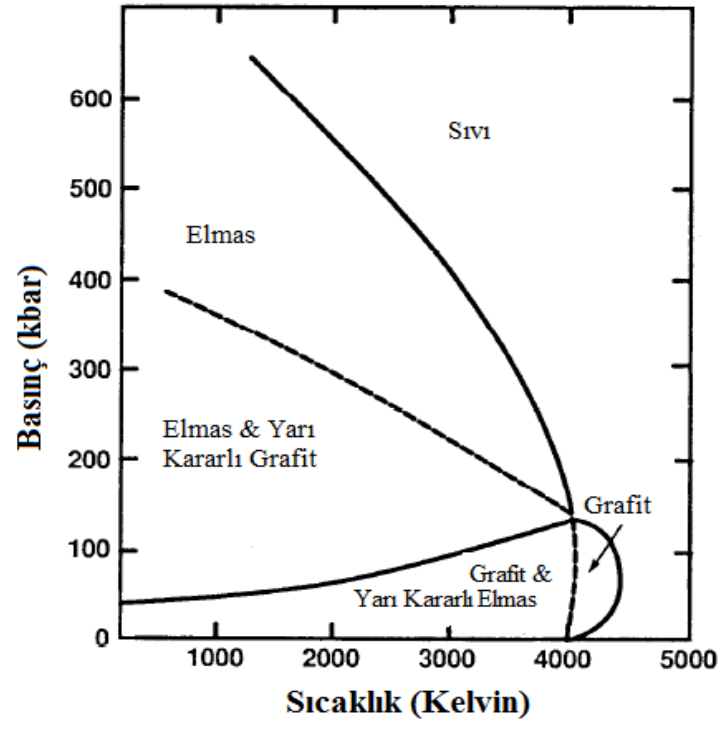
Tablo 3.3. C-C bağının bağ enerjisi ve uzunluğu [2].

Bağ	Hibrit Tipi	Yaklaşık bağ enerjisi (kJ/mol)	Bağ uzunluğu (nm)
C-C	sp ³	370	0,154
C=C	sp ²	680	0,13
C≡C	sp	890	0,12
C-H	sp ³	435	0,109
C-Cl	sp ³	340	0,18
C-N	sp ³	305	0,15
C-O	sp ³	360	0,14

3.1. Karbonun Allotropları

Elmas ve grafit karbonun en bilinen allotroplarıdır. Elmasta her karbon atomu, dört başka karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu katı bir yapı oluşturur; grafitte ise karbon atomları, üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Bu levhalar birbirlerinin üzerinden kolayca kayabilirler; grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliği de bundan kaynaklanmaktadır. Grafitin kağıt üzerinde iz bırakmasının nedeni de, bu ince atom levhalarının grafitten ayrılarak kağıdın üzerinde birikmesidir. Şekil 3.7.’ de karbonun faz diyagramı görülmektedir. Diyagramda elmasın kararlı olduğu alanda, karbon 1000 kbar bir basınçta ve 4800 ⁰K sıcaklığında buharlaşmaktadır. Grafitten yüksek basınç altında elmasa dönüşüm yaklaşık olarak 3000 ⁰K sıcaklığında ve 125 kbar basınçta meydana gelmektedir.

Elmas ve grafit dışında karbonun ayrıca altıgen elmas gibi doğal, camsı karbon, fullerenler kümelenmiş elmas nanoçubukları, karbon nanoköpüğü, doğrusal asetilenik karbon (LAC), karbon nanotüpler gibi yapay allotropları da vardır. Karbonun belirgin, kendilerine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna amorf karbon denir. Kömür bu biçimdedir.



Şekil 3.7. Karbonun Faz Diyagramı [2].

4. GRAFİT, ELMAS VE FULLEREN' İN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

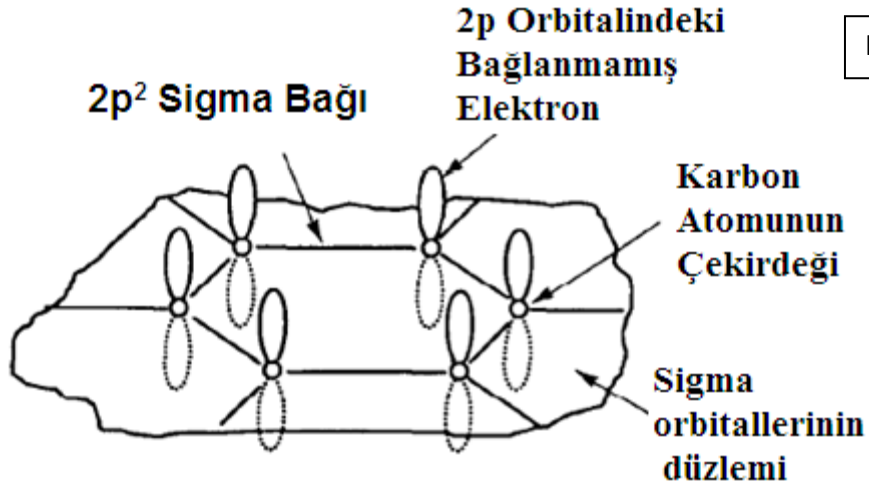
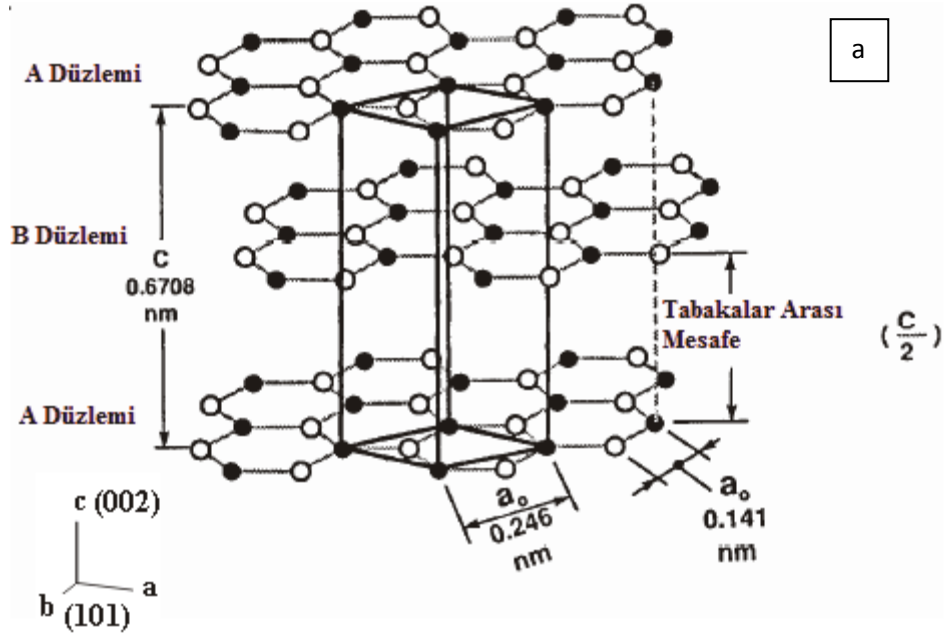
4.1.Grafit

Grafitin bileşimi saf karbon olup kristal yapısı hegzagonaldır. İlk çağlardan beri bilinen bu malzemeye, Alman minerolog A.G. Werner tarafından 1789 yılında, eski Yunanca' da yazmak anlamına gelen “Graphein” kelimesinden türetilmiş grafit adı verilmiştir. Şekil 4.1.a' da da görüldüğü gibi grafit paralel istiflenmiş tabakalardan oluşmaktadır. Her bir tabaka içinde karbon atomları üç karbon atomu ile bağ kurar, böylece hegzagonal bir yapı meydana getirir. Bu bağ kovalent bir bağdır (sigma), bağ uzunluğu kısadır (1,141 nm) ve mukavemetli bir bağdır (524 kJ/mol). Sigma bağı yapmamış dördüncü elektron kendi düzlemine dik olan düzlemdeki bağlanmamış elektron ile zayıf bir bağ kurar. Bu bağ yapısal polarizasyondan oluşan ikincil bir bağ olup, Van der Waals bağından daha zayıf bir bağdır. Enerjisi 7 kJ/mol olan bu bağa Pi bağı denir. Hezagonal düzlemler arasındaki mesafe nispeten büyüktür (0,335nm). Koyu çelik grisi-siyah renge sahip olan grafit, dokunulduğunda ele yağsı bir kayganlık hissi verir. Şekil 4.1.b' de ise grafitin hibritleşmiş sp^2 yapısının şematik görüntüsü verilmiştir.

Isıya karşı dayanıklı olan grafit, bol oksijenli ortamda 620-670 $^{\circ}C$ ' de yanmaktadır. Normal atmosferde 3500 $^{\circ}C$ ' de erimekte 4500 $^{\circ}C$ ' de ise buharlaşmaktadır. Grafitin yoğunluğu ise 2,26 g/cm³'dür. Bu özellikler göz önüne alındığında refrakter malzeme olarak grafit belki de en iyi refrakter malzemedir. Refrakter malzeme olarak kullanılan tungsten karbürün ergime sıcaklığı 3200 $^{\circ}C$ civarındadır. Bununla birlikte tantalum karbürün ergime sıcaklığı 3880 $^{\circ}C$ civarındadır fakat yoğunluğu 13,9 g/cm³' dür. Aynı şekilde hafniyum karbürün ergime sıcaklığı 3900 $^{\circ}C$ civarındadır, yoğunluğu ise 12,2 g/cm³' dür [6]. Bazı refrakter malzemelerin yoğunlukları Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1. Bazı refrakter malzemelerin yoğunlukları [2].

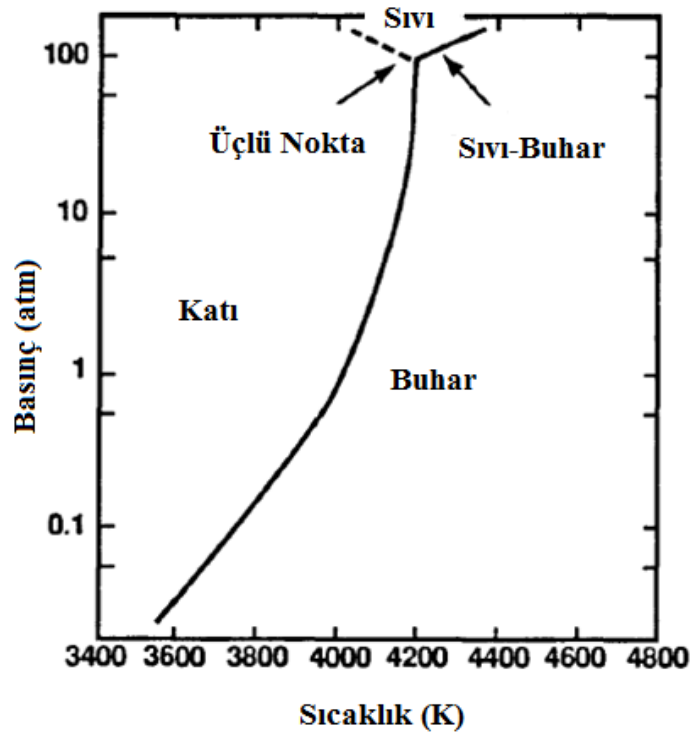
<u>Malzeme</u>	<u>Yoğunluk (g/cm³)</u>
Grafit	2,26
Molibden	10,22
Tantalum	16,6
Tungsten	19,3
Titanyum diborür	4,50
Hafniyum karbür	12,20
Tantalum karbür	13,9
Bor Nitrür	2,25
Aluminyum oksit	3,97
Zirkonyum oksit	5,89



Şekil 4.1. a) Grafitin Kristal Yapısı, b) Grafitin hibritleşmiş sp^2 yapısının [2].

Grafit gibi kristal bir malzemenin ergime noktası, verilen bir basınçta sıvı ile katının denge halinde olduğu sıcaklıktır. “Normal” ergime noktası bir atmosfer basınçta meydana gelmektedir. Grafit bir atmosfer basınçta normal bir ergime noktasına sahip değildir. Çünkü sıcaklık yaklaşık 4000 K’e ulaştığında grafit erimez süblimleşir. Grafitte ergimeyi gözleyebilmek için 100 atm basınca ve 4200 K sıcaklığa ihtiyaç vardır. Grafitte üçlü

noktanın (üç fazın yani katı, sıvı, gazın dengede olduğu sıcaklık) 100 atm basınçta ve 4200 K sıcaklıkta elde edildiği düşünülmektedir. Şekil 4.2’ de grafitin gaz-basınç eğrisi gösterilmiştir. Üçlü noktanın üzerindeki sıcaklıklarda ve 100 atm’den daha yüksek basınçlarda karbonun katı sıvı karışımında olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden tüm elementler arasında en refrakter element grafitir, ikinci olarak ergime noktası 3680 K olan tungusten gelir. HfC ve TaC’ ün ergime sıcaklıkları daha yüksektir (sırasıyla 4220 ve 4270 K) ve en refrakter malzemelerdir.



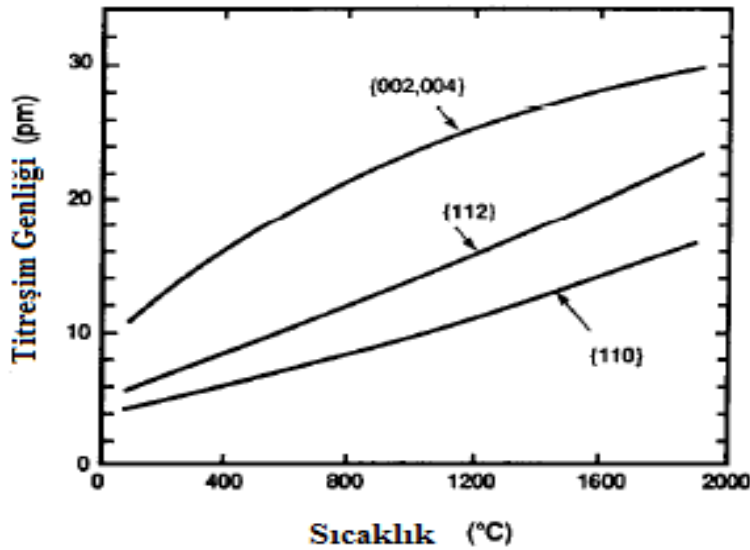
Şekil 4.2. Grafitin buhar basıncı ve üçlü noktası [2].

Grafitin buharlaşma ısısı Tablo 4.2’de gösterildiği gibi pek çok metalinkinden daha yüksektir. Grafiti buharlaştırmak için gerekli olan enerjinin çok fazla olmasından ötürü roketlerin nozzle gibi yapıların dizaynında avantaj sağlar.

Tablo 4.2. Grafit ve diğer bazı malzemelerin buharlaşma ısısı [6].

<u>Malzeme</u>	<u>Buharlaşma Isısı (kJ/mol)</u>
Grafit	355,8-598,2
Molibden	598,0
Bakır	300,3
Demir	349,6
Nikel	370,4
Tungusten	824,0
Gümüş	250,5

Grafitin termal iletkenliği kristal anizotropisine göre değişmektedir. Grafit kristalinin ab yönündeki termal iletkenliği c yönündeki iletkenliğinden 200 kez daha büyüktür. c yönünde termal iletkenlik 2 W/mK (25  C' de) iken ab yönünde 390 W/mK (25  C' de)' dir. Bu değerin bu kadar farklı olmasının sebebi, c yönünde kafes titreşim genliğinin ab yönündeki kafes titreşim genliğinden çok daha düşük olmasından dolayıdır. Grafit kristalinin termal titreşim genliğinin çeşitli yönler için değişimi şekil 4.3' de gösterilmiştir. ab yönündeki bu iletim değeri göz önüne alındığında grafitin iyi bir termal iletken olduğu düşünülebilir. Çünkü iletken kabul edilen bakırın bile termal iletkenliği 385 W/mK (25  C' de)' dir. Hatta üretilen bazı özel grafit fiberlerin termal iletkenlikleri 1180 W/mK (25  C' de)' e kadar çıkabilmektedir. c yönündeki termal iletkenlik göz önüne alındığında ise grafit iyi bir izalatör olarak düşünülebilir. Bazı malzemelerin termal iletkenlikleri Tablo 4.3' de verilmiştir.



şekil 4.3. Grafit Kristalinin çeşitli yönlerdeki termal titreşim genliği [2].

Termal genleşme ve termal iletkenlik özelikleri grafitin anizotropik kristal özelliklerin ciddi şekilde etkilenir. Termal iletkenlik (K), iletim ile ısı tranferinin zamana oranıdır. Grafitte iletim latis titreşimi ile gerçekleşir ve bu Debye bağıntısı ile verilir.

$$K = bC_p vL \quad (4.1)$$

b = sabit

C_p = Kristalin birim hacmi başına spesifik ısı

v = Isı taşıyan akustik dalgaların (fonon) hızı

L = saçılan dalga için serbest yol

Çok kristalli bir malzemede, dalgalar (fonon, termal enerji kuantumu) kristal sınırlarından, tane sınırlarından ve diğer fononlar tarafından saçılır. Bunun az miktarı ana düzlemdeki mükemmel veya mükemmele yakın bir grafit kristalinde meydana gelir. Sonuç olarak L faktörü yüksektir ve termal iletkenlik ab yönünde yüksektir. Fakat ana düzleme dik yönde yani c yönünde iletkenlik yaklaşık olarak 200 kat daha düşüktür. Çünkü latis titreşim genliği ab yönündekinden önemli derecede daha düşüktür.

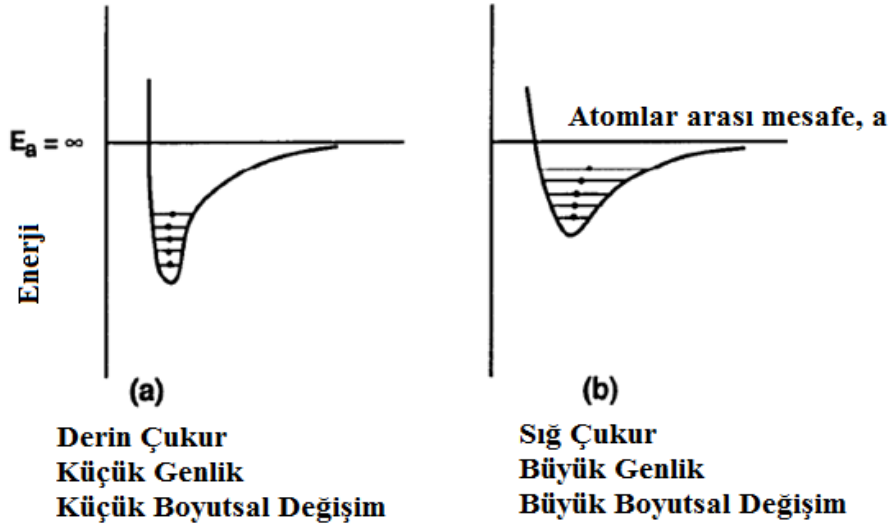
Tablo 4.3. Bazı malzemelerin Termal iletkenlikleri [2]

<u>Malzeme</u>	<u>Termal İletkenlik</u> <u>W/mK (25°C' de)</u>
Grafit	
ab yönü	390
c yönü	2
Elmas	2100
Gümüş	420
Bakır	385
Berilyum Oksit	260
Alüminyum Nitrit	200
Alümina	25

Grafitin karbon atomları arasındaki atomik boşluk sıcaklığın bir fonksiyonudur. 0 K' de bu atomlar en düşük enerji durumundadır. Artan sıcaklık sonucu artan enerji atomların titreşmesine ve farklı bölgelere hareket etmesine sebep olur. Atomlar arası atomik boşluğun artması termal genişlemedir. Bu, Şekil 4.4' te grafik olarak gösterilmiştir. Atomlar arası boşluk ve enerji arasındaki grafiksel ilişki bir çukur biçimine sahiptir. Bu biçim atomik bağın mukavemeti ile değişir. Grafit gibi ab yönünde güçlü bağlarla bağlanmış katılarda çukur derindir, titreşim genliği düşüktür ve atomların dışarıya doğru olan hareketleri süresince atomik bağlar aşırı şekilde gerilmez, sonuç olarak boyutsal

değişim küçüktür. Grafitte c yönündeki gibi atomik bağ zayıfladığında enerji çukuru düzleşir, titreşim genliği ve boyutsal değişim büyüktür.

Grafit kristalindeki termal genleşme anizotropiktir, ab yönünde zayıf, c yönünde daha yüksektir. Sıcaklık artışı ile lineer değildir, c yönünde kademeli şekilde artar. 0 °C' de termal genleşme katsayısı ortalama $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ' dir ve 400 °C' de $28 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ' a ulaşır. ab yönünde termal genleşme 0 °C' de bir minimum değerde ve 400 °C' e kadar negatif değerdedir. Bu negatif genleşmenin sebebi, c yönünde meydana gelen büyük genleşme ile bağlantılı olan iç gerilmeler Poisson Etkisinden dolayıdır. Eğer ab yönündeki tek atomik düzlemin genleşmesini ölçmek mümkün olsaydı genleşmenin pozitif çıkacağı görülürdü. Termal genleşmedeki yöne bağlı büyük farklılık iç gerilmeler ve düzlemler arasında tabakalaşma gibi yapısal hatalara sebep olur.

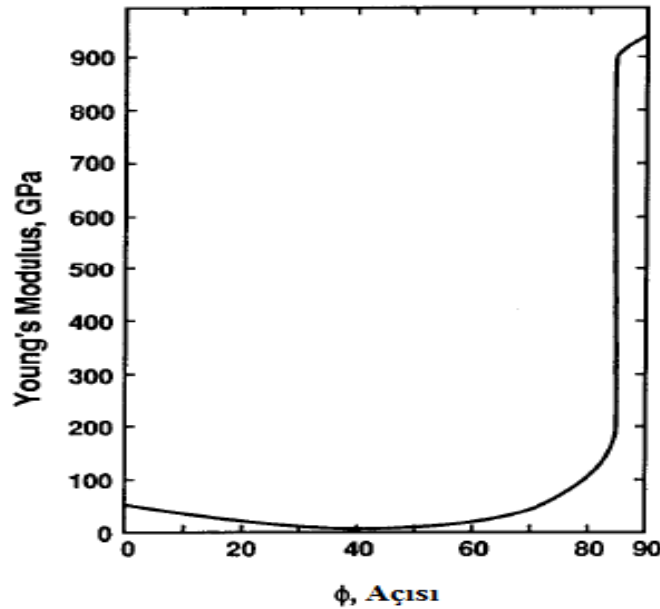


Şekil 4.4. Grafitin Enerji Çukuru a) ab yönünde, b) c yönünde [2].

Metaller gibi elektrik iletkenliği olan malzemelerde atomun çekirdeği ile dış elektronu arasındaki etkileşim zayıftır. Dış elektronlar kolaylıkla hareket edebilir. Elektrik akışı elektronların akış esasına dayandığından metaller elektriği iyi iletirler. Elektriksel olarak grafit yarı metal gibi düşünülebilir. Grafit bazal düzlemde bir iletken bazal düzleme normal yönde ise yalıtkandır. Grafitte, dolu valans bandı ile boş iletim bandı üst üste gelir. Yapıya bağlanmamış olan dördüncü valans elektronu ise bazal düzlemler arasındaki kısmen dolu iletim bandını oluşturur. Sonuç olarak, bazal düzlemlere paralel yönde (ab yönünde) elektrik direnci düşüktür ve malzeme nispeten elektriği iyi iletir. c yönünde düzlemler arası mesafe nispeten büyüktür ve bir düzlemden diğer düzleme elektronları hareket ettirebilmek

için bir mekanizma yoktur. Sonuç olarak bu yöndeki elektrik direnci yüksektir ve malzeme yalıtkan olarak düşünülebilir. Aynı şartlarda c yönündeki direnç ab yönündeki dirençten 10000 kat daha fazla olabilir. Genelde c yönündeki elektrik direnci $2,5-5 \times 10^{-6}$ ohm.m' dir, ab yönünde ise 3000×10^{-6} ohm.m' dir. ab yönünde grafit kristalinin elektrik direnci metallerde olduğu gibi sıcaklık artışı ile artar. Bu artışın sebebi serbest yolda meydana gelen azalmadır. c yönündeki elektrik direnci sıcaklık artışı ile az bir miktar azalır. Artan termal aktivasyondan dolayı elektronlar muhtemelen bir düzlemden diğer düzleme sıçrayabilmektedir.

Grafit kristalinin ab yönündeki mukavemeti çok yüksek iken c yönünde çok düşüktür. Mesela elastikiyet modülü ab yönünde 1060 GPa civarında iken, c yönünde 36,5 GPa' dır. Şekil 4.5' de c eksenine ile yapılan açılara bağlı olarak Young modülünün değişimi verilmiştir.

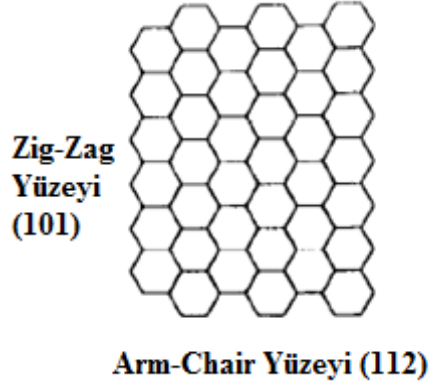


Şekil 4.5. c eksenine ile yapılan açının fonksiyonu olarak Young modülündeki değişim [6].

Saf grafit kimyasal olarak en inert malzemelerden biridir. Pek çok alkalilere, asitlere ve korozyon gazlarına karşı mukavemetlidir. Fakat, safsızlıklar hem doğal hemde yapay grafitte belli oranlarda daima bulunurlar. Bu safsızlıkların bulunması, kimyasal reaktivitede artış ile sonuçlanan önemli bir katalitik etkiye sahiptir.

Grafit kristalinin anizotropisi kimyasal davranışına yansır. Buhar veya gazlar ile reaksiyon tercihen “aktif bölgelerde” meydana gelir. Aktif bölgeden kasıt; kristalin bazal düzleminin uç kısmıdır. Şekil 4.6' de gösterildiği gibi bu bölgeler, {101} zigzag yüzeyi veya {112} armchair yüzeyi ve dislokasyonlar, boşluklar gibi hatalı bölgelerdir. Bazal

düzlem yüzeyleri ile reaksiyon çok yavaştır. Bunun sebebi; grafit kristali farklı kristalografik düzlemlerde yüzey enerjisinde büyük farklılıklar sergiler. Bu enerji miktarı prizmatik yüzeylerde 5 J/m^2 iken bazal düzlemlerde sadece $0,11 \text{ J/m}^2$ kadardır. Bu farklılıklar reaksiyon hızındaki farklılıkların sebebinin açıklar. Bazal yüzeylerde yavaş, kenar (veya prizmatik) yüzeylerde hızlıdır. Sonuç olarak; büyük kristali ve az hatalı grafit malzemeler en iyi kimyasal mukavemete sahiptir.



Şekil 4.6. Grafit kristalinin yüzeyleri [6].

Reaktivite genel olarak sıcaklık artışı ile artar. Yüksek sıcaklıklarda grafit çok daha reaktif hale gelir. Mesela; $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ' in üzerinde su, oksijen ve bazı oksitler ile hemen reaksiyona girerek oksitlenir.

Grafitin mükemmel kimyasal dayanıcının tek istisnası VI kolon elementlerine (oksijen, Sülfür, Selenyum, tellür) karşı olan zayıf direncidir. Özellikle de oksijen ve oksijen bileşiklerine karşı zayıftır. Oksitlenme $350\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de başlar. Bu düşük oksitlenme sıcaklığı diğer refrakter malzemelerin davranışına zıttır. Mesela, pek çok karbür oksitleyici bir ortamda yüzeylerinde koruyucu bir oksit tabakası oluştururlar. Fakat grafitin oksitlenmesi ile oluşan oksitler (CO , CO_2) gaz fazındadır ve yüzeyde koruyucu bir etkisi yoktur. Yukarıda belirtildiği gibi reaksiyon hızı bazı bölgelerde daha hızlıdır. Oksitlenme ise zigzag yüzeyde, armchair yüzeydekinden daha yüksektir. Oksitlenme kristal boyutu (aktif bölgelerin miktarının azalması), artan grafitleşme derecesi ile engellenebilir.

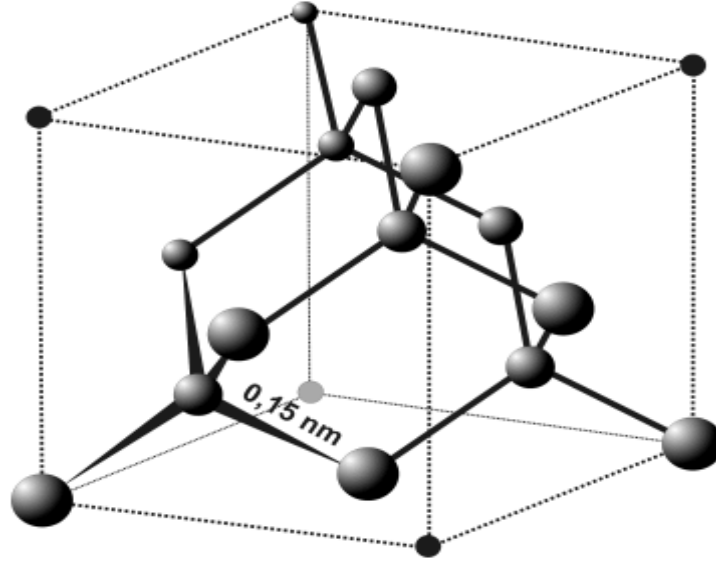
4.2. Elmas

Elmas, tüm katı malzemeler içerisinde en yüksek termal iletkenliğe sahip malzeme olup termal iletkenliği bakırın yaklaşık beş katıdır. Tabiattaki en sert malzemedir. Hem grafit hem de elmas karbon atomlarından oluşmasına karşın elmasın tabiattaki en sert

malzeme olması, grafitin ise mükemmel bir yağlayıcı malzeme olması bu malzemelerin kristal yapılarından kaynaklanmaktadır. Elmasın kristal yapısı Şekil 4.7’ de verilmiştir. Elmas yüzey merkezli kübik yapının özel bir şekli olan ve karbon atomlarının tetrahedral olarak bağlandığı özel bir yapıya sahiptir. Elmasın yoğunluğu $3,52 \text{ g/cm}^3$ civarındadır. Ergime sıcaklığı grafit gibi $3500 \text{ }^\circ\text{C}$ civarındadır. Hidrojenli ortamda $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ e kadar çok yüksek vakum altında ise $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ e kadar kararlıdır [2].

Elmas içerisinde elektron karbon atomları arasında sıkıca bağlı şekilde bulunmaktadır. Bu elektronlar ultraviyole bölgede ışığı absorbe ederler fakat görünür veya infrared bölgede absorbe etmezler. Bu yüzden elmas insan gözüne parlak görünür. Ayrıca yüksek bir kırılma indeksine sahip olduğundan tek kristalli büyük elmas değerli bir taştır. Elmasın termal iletkenliği alışılmışın aksine çok yüksektir. Elmas grafitin aksine elektrik iletkenliği çok düşük olan bir malzemedir. Saf elmasın direnci 10^{18} ohm.m ’ den daha yüksektir. Elmasın band açıklığının $5,48 \text{ eV}$ olması ve kuvvetli bir bağa sahip olması bu malzemeyi iyi bir yalıtkan yapmaktadır.

Elmas oda sıcaklığında en iyi ısı iletimine sahip olan malzemedir ve bu ısı iletim değeri bakırın 5 katı kadardır (2000 W/mK). Bu iletim, grafit kristalinin ab yönündeki iletimine benzerdir. Elmastaki termal iletim latis titreşimleri ile gerçekleşir. Metallerde elektronların hareketi ile ısı iletimi sağlanırken elmastaki iletim mekanizması fonon akışı ile karakterize edilebilir. Elmastaki latis titreşimi karbon atomlarının termal enerji gibi bir enerji kaynağı ile uyarılmaları sonucu oluşur. Kuantum mekaniğine göre sisteme verilen enerjinin bir kısmı titreşim hareketi olarak harcanır. Karbon atomları küçüktür, kütleleri azdır ve birbirlerine sıkıca bağlıdırlar. Sonuç olarak bu atomları titreştirmek için gerekli olan kuantum enerji miktarı büyüktür ve bu, yaklaşık 40.10^{12} Hz ’ lik bir maksimum frekansta titreşim oluşacağı anlamına gelir. Sonuç olarak düşük sıcaklıklarda az miktar atomik titreşim mevcuttur ve bu titreşimler de termal dalgaların geçişini engellemez. Böylece termal iletkenlik çok yüksek olur.



Şekil 4.7. Elmasın Kafes Yapısı [2].

Bununla birlikte elmas içindeki fononların akışı tam anlamıyla serbest değildir. Pek çok engel fononların sıçramasına mani olur ve bu yüzden iletkenlik azalır. Bu engeller şöyle sıralanabilir;

- Kübik yapı içinde bulunan hegzagonal yapılı elmas kalıntıları.
- Kristal sınırları, latis hataları, boş bölgeler.
- Safsızlıklardan dolayı noktasal hatalar.

Elmasın termal iletkenliği yaklaşık 100 K’ de maksimum noktaya erişir ve daha sonra sıcaklık artışı ile azalır. 40 K’ in altındaki sıcaklıklarda bakır gibi pek çok malzemenin termal iletkenliği elmasın termal iletkenliğinden daha yüksektir.

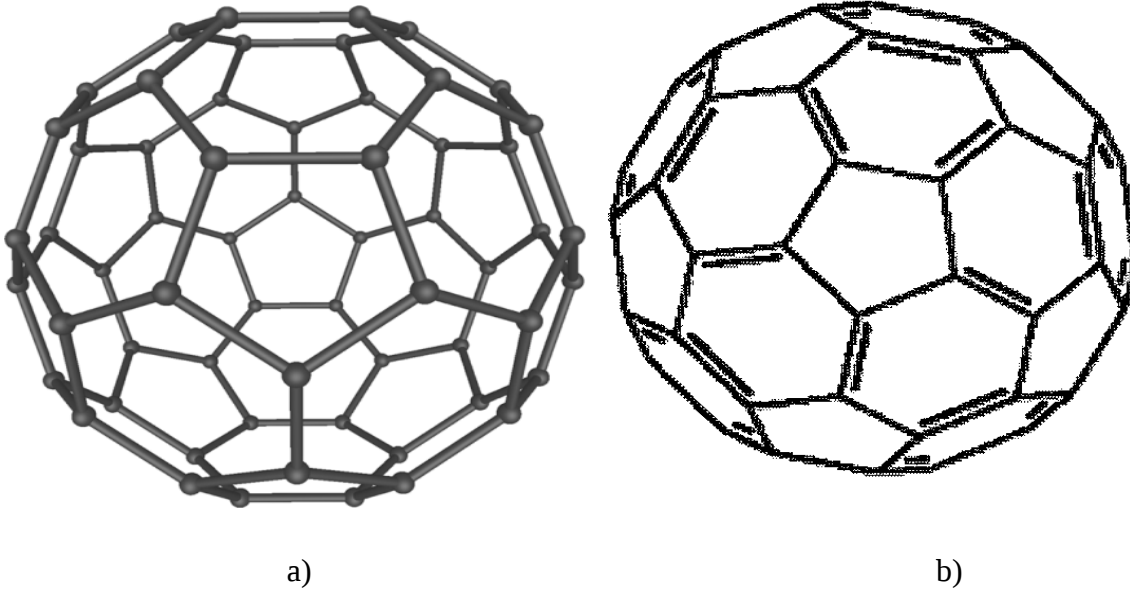
ab yönündeki grafit gibi elmasta kuvvetli bir bağa sahiptir ve termal genişmesi düşüktür. Oda sıcaklığında elmasın termal genişleme katsayısı 0,8 ppm °C’ dir. Aynı sıcaklıkta bakırınki ise 17 ppm °C’ dir. Grafitin aksine, elmas sıcaklık artışı ile orantılı olarak artan izotropik bir termal genişlemeye sahiptir.

Elmasın young modülü 1200 GPa civarındadır. Bu değer alümina gibi çok sert bir seramiğin young modülünden dört kat daha fazladır. Mesela elmasın basma mukavemeti 16 GPa’ a kadar ulaşırken alüminanın ki 2,75 GPa civarındadır. Elmasın sertliği knopp cisinden 10000 kg/mm² civarında iken çok sert bir malzeme olarak bilinen kübik BN ancak 5000 kg/mm² civarında sertliğe sahiptir [2].

4.3. Fullerene

Fullerenler, karbon atomlarından oluşan kapalı kafes yapısındaki moleküllerdir. Fulleren kafesinde her bir atomun üç yakın komşusu vardır. Karbon sayısı n olmak üzere $3n/2$ tane bağ, 12 si beşgen ve kalanı altıgen olmak üzere toplam $n/2 + 2$ tane beşgen ve altıgen molekül yüzeyini oluşturmaktadır. Sadece 12 beşgenden oluşan C_{20} fullerenerin en küçük üyesidir. Fulleren moleküllerinde karbon atomları birbirlerine güçlü σ ve π bağları ile, kristal içerisindeki fullerene molekülleri ise zayıf Van der Waals bağları ile bağlıdır [7].

Şuan üzerinde en çok durulan fullerene molekülleri C_{60} ve C_{70} molekülleridir. Şekil 4.8' de C_{60} molekülünün yapısı verilmiştir. Fullerenler arasında en karalı yapıya sahip olanı C_{60} ' dır. Molekül 12 beşgen ve 20 altıgenden oluşur. Her bir beşgenin etrafı altıgenler ile ve her bir altıgenin etrafı 3 beşgen ve 3 altıgen ile sarılmıştır. Her bir karbon atomu biri çift olmak üzere 3 bağa sahiptir. Çift bağların uzunluğu $1,39 \text{ Å}$, tek bağların uzunluğu ise $1,43 \text{ Å}$ dır. C_{60} molekülü 30 tane çift 60 tane tek bağ olmak üzere 90 bağa sahiptir [7].

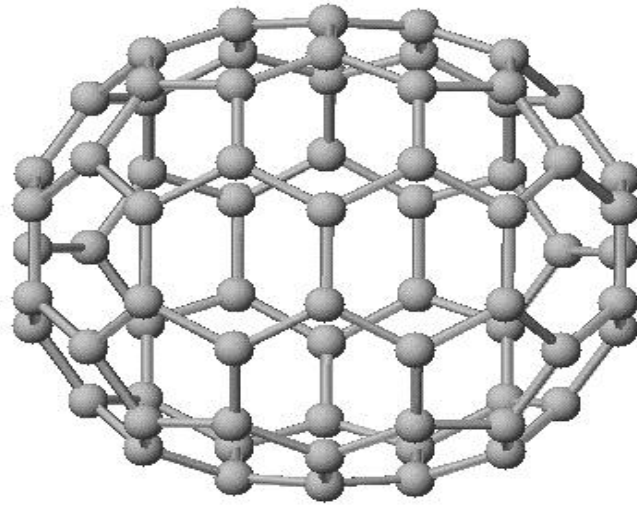


Şekil 4.8. C_{60} molekülünün a- sembolik yapısı, b- bağ yapısı [6,7].

Hidrostatik basınç altında C_{60} molekülü yüksek sıkıştırılabilirliğe sahiptir. Bu yönüyle grafitin altıgenlerine dik doğrultudaki sıkıştırılabilirliğine benzemektedir. C_{60} molekülü üzerinde yapılan direnç ölçümleri C_{60} molekülünün yalıtkan olduğunu göstermektedir. C_{60} molekülü alkali metallerle katkılıdırıldığında iletken hale geçmektedirler. İletim bandının yarısı doluncaya kadar katkılendirma miktarını arttırmak iletimi artırmaktadır. Daha fazla

katkılanma yapıldığında iletkenlik azalmakta ve iletim bandı tamamen dolduğunda C_{60} kristali tekrar yalıtkan duruma geçmektedir.

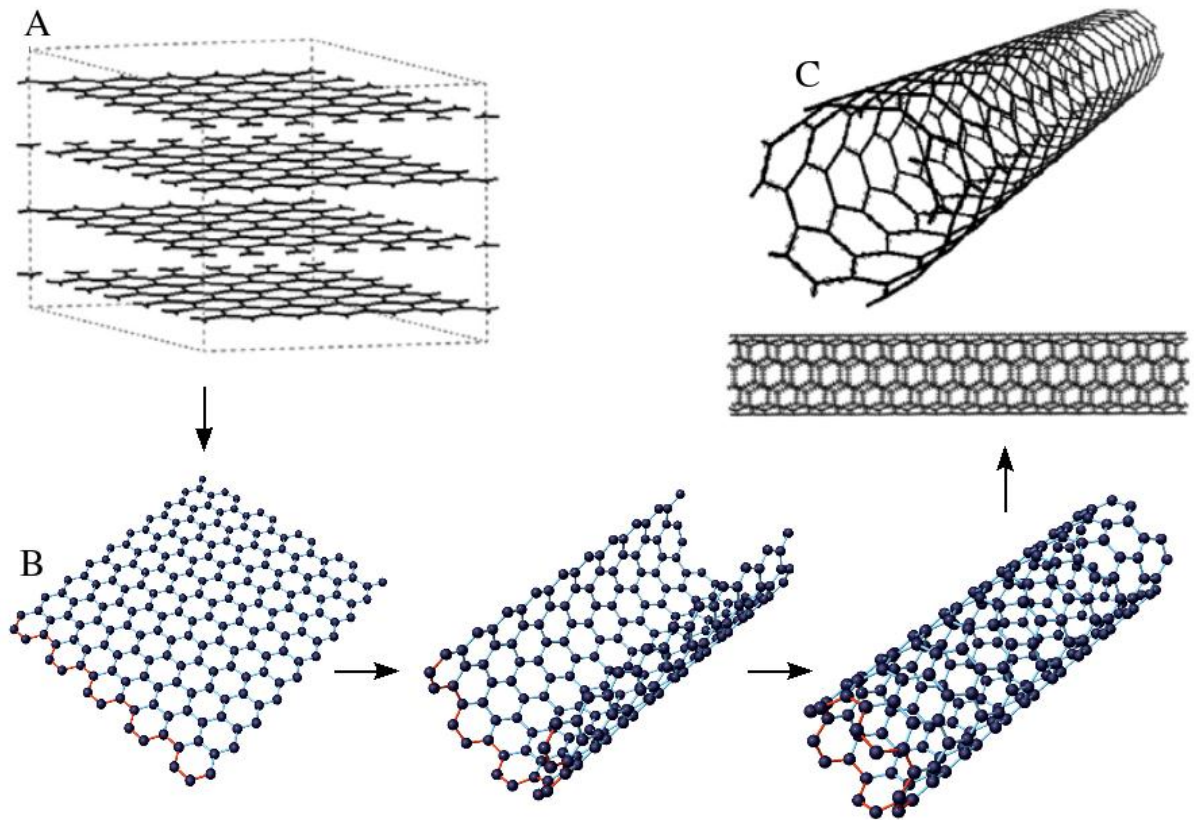
C_{70} molekülü C_{60} molekülünden sonra en kararlı yapıdaki ikinci fullerendir. Molekül 70 karbon atomunun, 12 beşgen ve 25 altıgen yapıda bir araya gelmesinden oluşmaktadır. C_{70} molekülünün yapısı şekil 4.9’ da görülmektedir. Karbon atomları C_{60} ’ inkiye benzer şekilde tek ve çift bağlarla bir birine bağlanmaktadır. Çift bağların uzunluğu $1,41. \text{Å}$, tek bağların uzunluğu ise $1,48 \text{ Å}$ ’ dur. İletim bandındaki elektron yoğunluğu arttırılan C_{70} saf kristalinde yaklaşık 7 K ’ de süperiletkenlik gözlenmiştir.



Şekil 4.9. C_{70} molekülünün sembolik yapısı [11].

5. KARBON NANOTÜPLER

Karbon nanotüp (KNT) ilk kez 1991 yılında NEC laboratuvarlarında Iijima tarafından tesadüfen keşfedilmiştir [8,9,11,12]. Karbon nanotüp, üzerinde en çok araştırma yapılan malzemelerden biridir ve bu keşfin üzerinden on sekiz yıl geçmesine rağmen bu konu üzerine yapılan araştırmalar artarak devam etmektedir. KNT, en basit manada, nanometre çaplı, mikrometre boylu borusal yapılardır. Diğer bir ifade ile KNT' ler, yapısal açıdan bakıldığında tek yada daha çok grafen (grafitin tek bir katmanı) levhadan yapılı içi boş bir silindir şeklide düşünülebilir (Şekil 5.1). Nanotüplerin boyları çaplarından 1000 kat daha büyük olduğundan dolayı bu malzemeler tek boyutlu olarak kabul edilir. KNT' lerin çapları 0,4 nm ile 100 nm arasında değişebilmektedir [9]. Boylarının ise birkaç cm' ye kadar olduğu rapor edilmiştir [9]. Karbon nanotüpler duvar sayılarına göre tek duvarlı karbon nanotüpler ve çok duvarlı karbon nano tüpler şeklinde ikiye ayrılırlar.



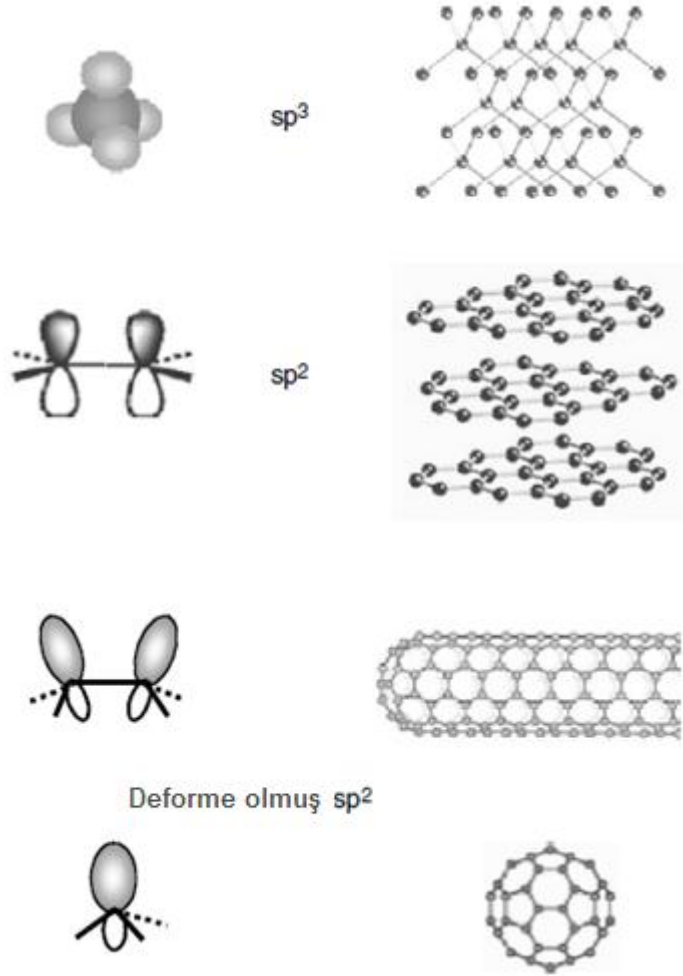
Şekil 5.1. A) grafit, B) grafen levha C) karbon nanotüp [9]

Elmasta her karbon atomunun 4 tane valans elektronu hibritleşmiş sp^3 orbitali yapar ve bu sp^3 elektronları 4 tane σ bağı ile farklı dört karbon atomuna bağlanır. Bu bağ tetrahedral yöndedir. Bu üç boyutlu biri birine bağlanmış yapı elması bilinen en sert malzeme yapmaktadır. Çünkü elmastaki elektronlar σ kovalent bağlarından oluşur ve delokalize π bağı yoktur. Bu yüzden elmas elektriksel olarak yalıtkandır. Grafitte, dış tabakasındaki üç elektron düzlemsel sp^2 hibrit orbitali yapar ve buda 3 tane σ bağının oluşmasına sebep olur. Düzlemin dışında ise bir tane π bağı oluşur. 3 tane σ bağı düzlemsel bir hegzagonal yapıya sebep olur. Van der Waals bağları ise biri birinden 0,34 nm uzaklıkta bulunan hegzagonal ağa sahip biri birine paralel tabakaları bir arada tutar. sp^2 orbitalinden meydana gelen σ bağı 0,14 nm uzunluğundadır ve 420 kcal/mol' lük bir enerjiye sahiptir. sp^3 orbitalinden meydana gelen σ bağı ise 0,15 nm uzunluğundadır ve 360 kcal/mol' lük bir enerjiye sahiptir. Bundan dolayı düzlem içerisinde grafit elmastan daha mukavemetlidir. Ayrıca, düzlemin dışındaki π elektronları veya orbitali grafit düzleminin dışında bağlanmamış durumda olduğundan grafit elektriksel olarak daha iletkenidir. Işık ile serbest π elektronlarının etkileşiminden dolayı grafit koyu renkli görünür. Grafit tabakaları arasındaki Van der Waals bağlarının etkileşimi grafiti yumuşak ve ideal bir yağlayıcı yapar. Çünkü tabakalar biri birleri üzerinde rahatça kayarlar.

Nanotüplerdeki bağ esasen sp^2 bağıdır. Fakat dairesel eğrilik quantum confinement (kuantum boyut etkisi)'a sebep olmaktadır. Karbon nanotüpte $C=C$ bağ açıları düzlemselliğini kaybetmiştir. Dairesel eğrilik sebebiyle σ - π yeniden hibritleşmesi meydana gelmiştir. Bu durum karbon atomlarının hibritleşmesinin artık sadece sp^2 hibriti olmadığını ve belli oranda sp^3 hibritinde mevcut olduğunu göstermektedir. Bu hibritleşmede σ bağı, düzlemin biraz daha dışında olmasına karşın π bağı tüpün dış kısmında daha delokalize halde bulunmaktadır (Şekil 5.2). Tüpün eğrilik yarı çapının azalması ile sp^3 hibritinin oranında artma meydana gelmektedir. Bu etki C_{60} fullerene molekülü için de benzerlik göstermektedir. Eğrilik yarıçapı 0,35 nm olan C_{60} fullerene molekülündeki sp^3 hibritinin oranı % 30' dur. Bu durum, bir taraftan tek duvarlı karbon nanotüpün yüzeyini grafene göre kimyasal ve biyolojik olarak daha aktif yaparken, diğer taraftan tek duvarlı karbon nanotüpe çok yönlü ve eşsiz elektronik özellikler kazandırmaktadır [12]. Aynı zamanda, tüpü grafitten daha mukavemetli hale getirmektedir.

Fullerenler (C_{60}) 20 tane altıgen ve 12 tane beşgenden oluşur ve her ne kadar yüksek eğrilikten dolayı sp^3 karakteri ile karışık olmasına karşın bağ aslında sp^2 bağıdır. Fullerendeki bu özel bağ yapısı, metal-yalıtkan geçişi, alışılmamış manyetik özellikler,

zengin elektronik ve optik bağ yapıları gibi farklı özellikler sağlamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı fullerenler geniş şekilde elektronikte, optik, manyetik, kimyasal, biyolojik alanlarda kullanılmaktadırlar.



Şekil 5.2. Grafit, elmas, nanotüp, fulleren' in bağ yapılarının karşılaştırmalı gösterimi [12].

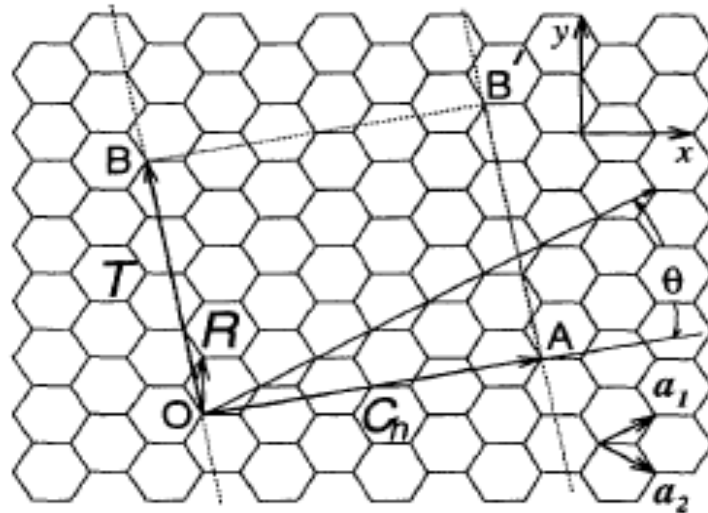
Yukarıda anlatıldığı gibi bir nanotüp uç ve yan duvarlar olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Nanotüpte tüpün uç kısmı beşgen ve altıgen şeklinde dizilmiş karbon atomlarından oluşmaktadır. Sadece beşgen ve altıgenlerden oluşmuş küreyi elde etmek için 12 beşgene ihtiyaç vardır. Bu durum Euler teoreminden ortaya çıkmaktadır [8]. Bir beşgen ve bu beşgeni saran 5 tane altıgenin kombinasyonu bir hacim oluşturmak için ihtiyaç duyulan yüzey eğriliğini meydana getirmetedir. Bir diğer kural ise ayrılan beşgen kuralıdır. Bu kural şöyledir; minimum yerel eğrilik ve yüzey gerilimi elde etmek için fullereninin üzerindeki beşgenler arasındaki mesafe maksimum değere çıkarılır ve bu daha kararlı bir yapıyı meydana getirir. Bunun yapılabildiği en küçük stabil yapı C_{60} molekülüdür. Diğer

bir özellik ise tüm fullerenler karbon atomlarının çift sayısından oluşur. Çünkü var olan bir yapıya bir altıgen eklemek için iki karbon atomu eklemek gerekir.

Bir tek duvarlı karbon nanotüpün oluştuğu diğer kısım ise silindir şeklinde olan yan duvarlarıdır. Belli bir büyüklüğe sahip grafit levhası belli yönlerde sarıldığı zaman silindir üretilir. Silindir simetrisinin bir sonucu olarak kapalı bir silindir oluşturmak için yönleri dikkatli şekilde ayarlayarak levhanın katlanması gerekmektedir [13]. Grafende iki atom seçilir ve atomlardan biri orjin olarak görev yapar. Tabaka, iki atom üst üste gelinceye kadar döndürülür. Birinci atomdan diğer atoma doğru olan vektör chiral vektörü olarak adlandırılır ve uzunluğu nanotüpün çevresine eşittir. Nanotüpün eksen yönü chiral vektörüne diktir [9].

Farklı chiral vektörlü tek duvarlı nanotüpler mekanik, optik ve elektrik iletkenliği gibi farklı özelliklere sahiptir [9].

Karbon nanotüpleri tanımlamada Hamada ve arkadaşları tarafından [10] geliştirilen ve grafen kristal yapı örgüsünü esas alan bir yöntem kullanılmaktadır (Şekil 5.3). Nanotüpleri tümüyle tarif edebilen bu yöntemde her bir KNT' e Chiral vektör (C_h) denen bir vektör atanır. Şekil 5.3' de TDKNT' ün yuvarlanmamış petek örgüsü görülmektedir. OB nanotüp ekseninin yönünü ve OA nanotüpün üzerinde kıvrılacağı ekvatorial yönü belirler. O, A, B, B' kristalografik olarak özdeştir ve grafen silindire yuvarlandığında O ile A ve B ile B' üst üste çakışır. OA chiral vektör (C_h) dır.



Şekil 5.3. Tek duvarlı karbon nanotüpün yuvarlanmamış petek örgüsü [13].

$$C_h = na_1 + ma_2 \cong (n, m) \quad (5.2)$$

Şekildeki θ chiral açısı şöyle hesaplanabilir [15]

$$OA = C_h = na_1 + ma_2$$

ile

$$a_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}x + \frac{a}{2}y \quad \text{ve} \quad a_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}x - \frac{a}{2}y \quad (a=2.46\text{\AA}) \quad (5.3)$$

ve

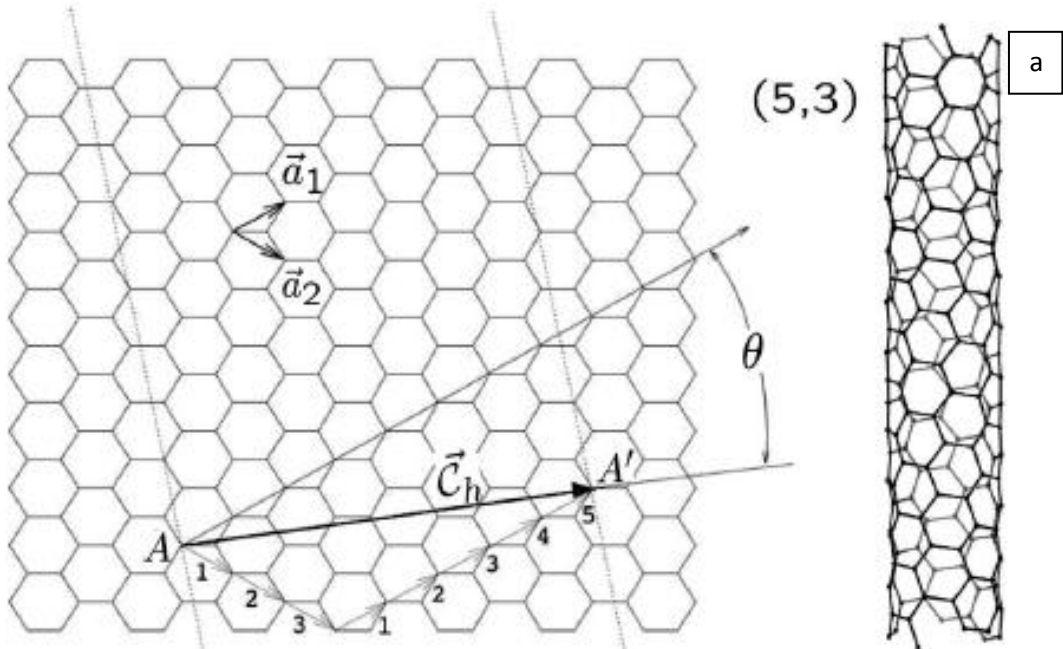
$$\cos \theta = \frac{2n+2m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \quad (5.4)$$

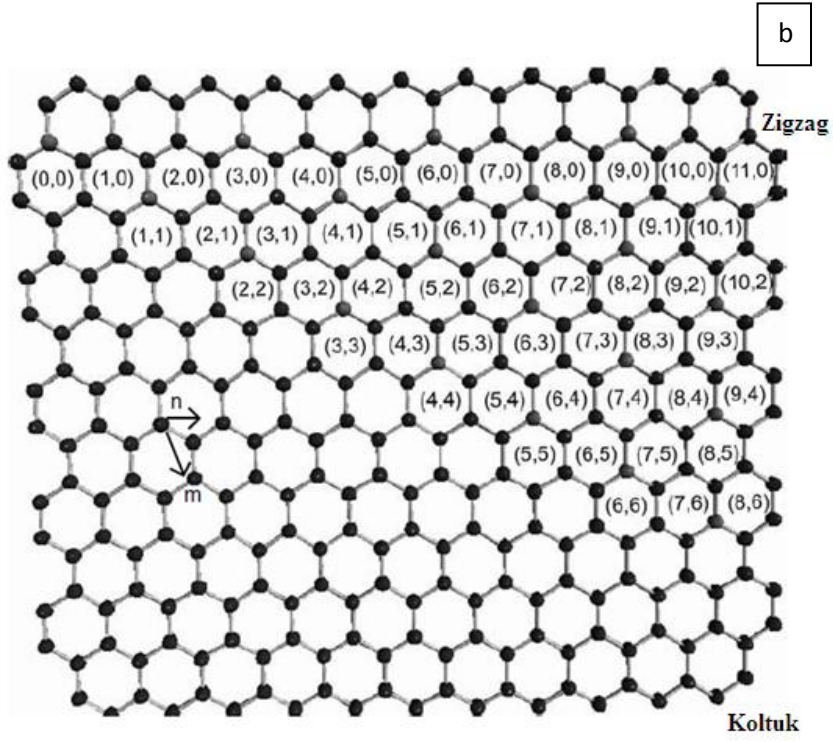
$$D = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a_{CC}\sqrt{3(n^2+m^2+nm)}}{\pi} \quad (5.5)$$

$$1.41A \leq \dot{a}_{C=C} \leq 1.44 A$$

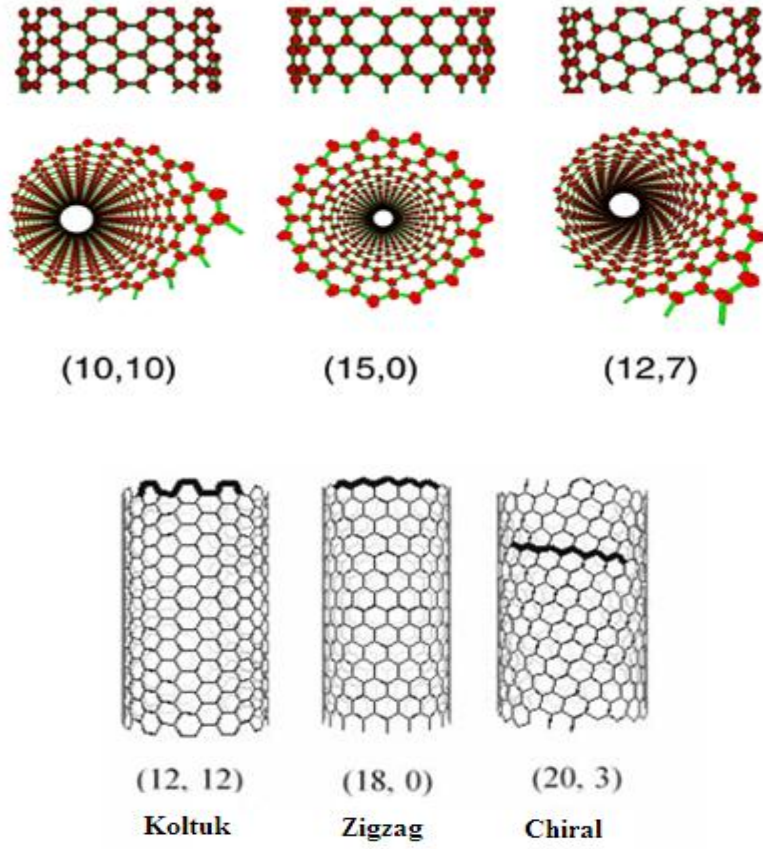
Nanotüpün çapı denklem 5.6' daki şekilde de yazılabilir.

$$D = 0,0078 (n^2 + n.m + m^2)^{1/2} \quad (5.6)$$





Şekil 5.4. a) $C_n = 5a_1 + 3a_2 \equiv (5, 3)$ nanotüpün şematik görüntüsü, b) Grafit tabakası üzerinde farklı (n,m) değerlerinin gösterilmesi [13,15].



Şekil 5.5. Karbon nanotüpün türleri olan koltuk, zigzag ve chiral tiplerinin şematik görüntüsü [8].

Tablo 5.1’ de tek duvarlı karbon nanotüplerin bazı tipik çapları verilmiştir. Şekil 5.5’ te ise çeşitli karbon nanotüpler için birim hücreler verilmiştir.

Tablo 5.1. Tek duvarlı nanotüpler için bazı çap değerleri

n	m	Çap
5 nm	5 nm	0,67 nm
10 nm	0 nm	0,78 nm
10 nm	10 nm	1,35 nm
20 nm	20 nm	2,70 nm
40 nm	40 nm	5,40 nm

Tek duvarlı karbon nanotüp, kendini oluşturan grafen silindirin tüp eksenine göre yönelimine bağlı olarak 3 farklı türde olabilir; Chiral, Koltuk (Armchair), Zigzag nanotüpler. $n=m$ durumunda koltuk türü KNT’ ler elde edilir ve $C_h = (n,n)$ ’ dir. $m = 0$ olduğunda $C_h = (n,0)$ ile verilen zigzag türü KNT’ ler tanımlanır. Diğer tüm (n,m) tipi chiral vektöre sahip olan KNT’ ler Chiral tipi KNT’ ler olarak adlandırılırlar. Bu üç tip KNT’ lerin görüntüleri Şekil 5.5’ de verilmiştir.

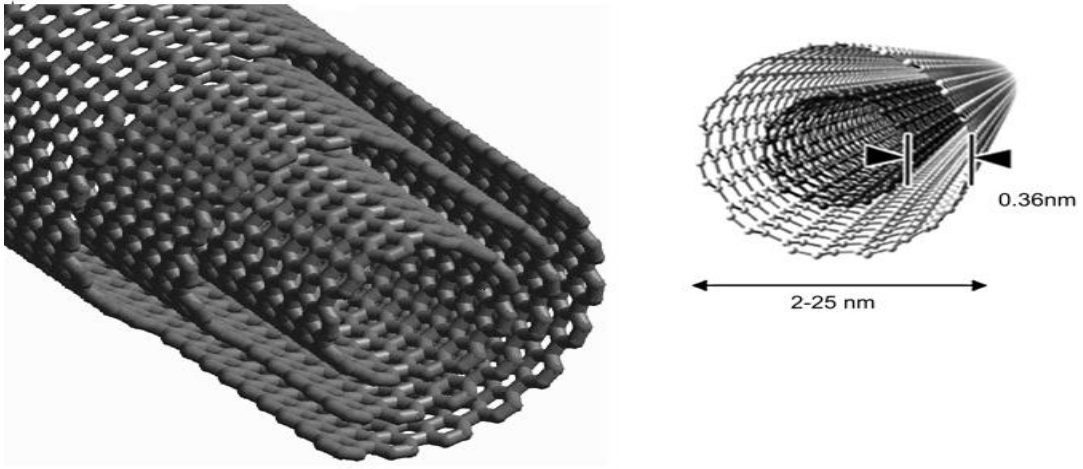
Armchair, Zigzag nanotüplerin ayna görüntüleri asılları ile özdeş iken chiral nanotüpler sarmal bir simetri göstermekte ve ayna görüntüleri kendileri ile çakışmamaktadır. Bu üç tip tek duvarlı nanotüpler ile ilgili bazı bilgiler Tablo 5.2’ de verilmektedir.

Tablo 5.2. Koltuk, zigzag, chiral Tek duvarlı nanotüplerin bazı özellikleri

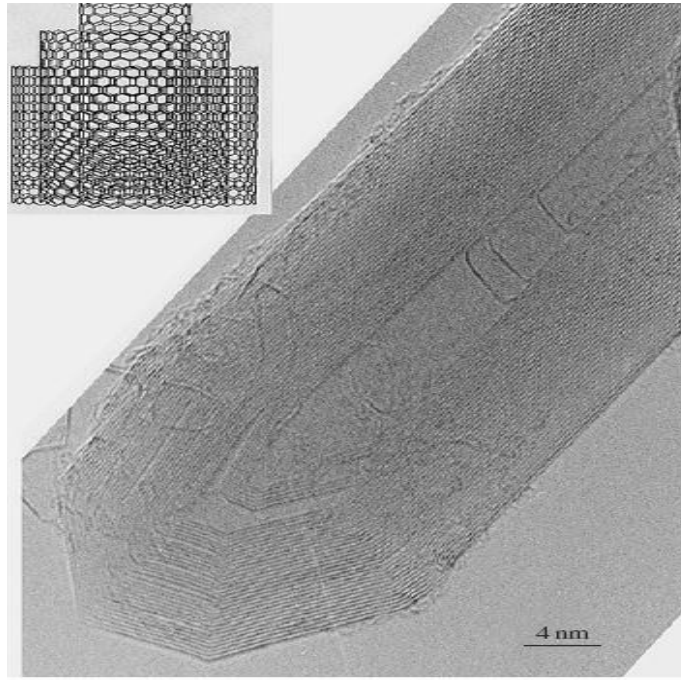
TDNT Türü	Chiral Vektörünün Açısı	(n,m)
Koltuk	$\theta = 30^0$	$n = m$
Zigzag	$\theta = 0^0$	$m = 0$
Chiral	$0 < \theta < 30^0$	$n \neq m$ ve $m \neq 0$

Çok duvarlı karbon nanotüpler farklı çaplara sahip ortak merkezli tek duvarlı karbon nanotüplerin toplamı olarak düşünülebilir [14]. Başka bir deyişle, çok duvarlı karbon nanotüpler ikiden fazla grafen çepere sahip nanotüplerdir. Bu yapıların çapları ve uzunlukları tek duvarlı karbon nanotüplerinkinden çok farklıdır ve buna bağlı olarak özellikleri arasında da büyük farklılıklar vardır [9]. Çok duvarlı karbon nanotüplerin iç çapları 0,4 nm’ e inebilmekle beraber ortalama çapları 5 nm civarındadır [9]. Dış çapları

ise 15 nm civarındadır. Teorik hesaplamalar çok duvarlı karbon nanotüplerde duvarlar arasındaki mesafenin 0,339 nm olacağını göstermektedir [8]. XRD ve TEM analizlerinde ise grafen duvarlarının biri birine olan uzaklıkları 0,34-0,39 nm aralığında ölçülmüştür. Ayrıca yapılan hesaplamalar çok duvarlı karbon nanotüplerde komşu duvarlar arası etkileşimin az olduğunu ve dolayısı ile duvarların biri birinden bağımsız dönme ve ötelenme hareketi yapabileceğine işaret etmektedir [9]. Şekil 5.6' da çok duvarlı karbon nanotüplere ait şekiller verilmiştir. Şekil 5.7' de ise çok duvarlı karbon nanotüplere ait TEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.6. Çok duvarlı karbon nanotüplerin şematik görüntüsü [15].



Şekil 5.7. Çok duvarlı karbon nanotüpüne ait HRTEM görüntüsü [15].

5.1.Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Alışıl gelmiş malzemelere nazaran çok farklı özellikler gösteren nanotüplerin bu özellikleri bu bölümde başlıca özellikleri detaylı şekilde ele alınacaktır. Tablo 5.3 karbon nano tüplerin genel özelliklerini karşılaştırmalı olarak vermektedir.

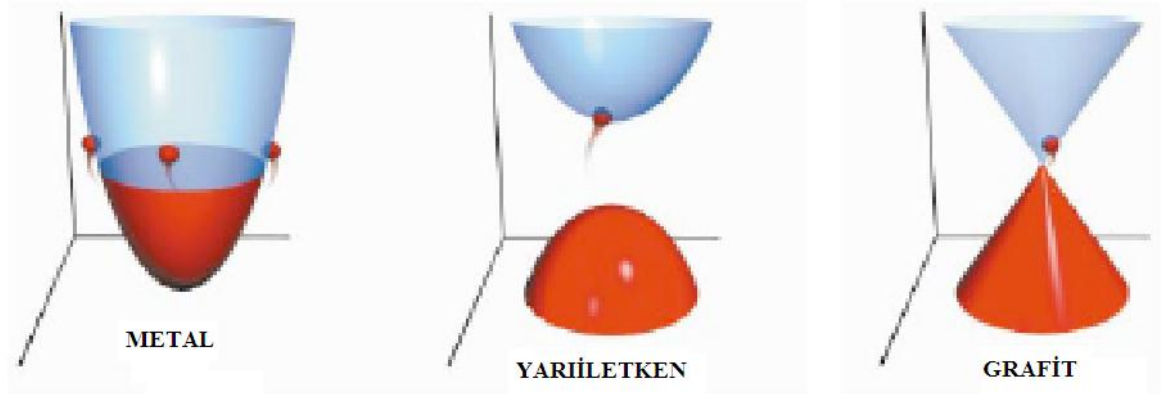
Tablo 5.3. Karbon Nanotüplerin Genel Özellikleri [8,11,12,13,14,22].

Özellik	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp	Başka Malzemeler
Ebadı	0,6-1,8 nm çapında	Elektron demeti ile 5-50 nm civarında çizgiler oluşturulabilir.
Yoğunluk	1,33-1,40 g/cm ³	Al: 2,7 g/cm ³
Gerilme Mukavemeti	45 GPa	En Dayanıklı Çelik 2 MPa'da kopar
Esneklik	Düğüm Yapabilecek kadar esnek	Metaller ve karbon fiberler kırılır.
Akım Taşıma Kapasitesi	1 GA/cm ²	Bakır tel 1 megaamper/cm ² 'de yanar
Alan Yayma	1 mikrometre uzaklıktan fosfor atomlarını 1-3 volt civarında uyandırabilir.	Molibden uç 50-100 V/μm
Isı İletimi	Oda sıcaklığında 6000 W/mK	Saf elmas 2000 W/mK
Sıcaklığa Bağlı Dayanıklılık	Havada 750 °C'e kadar Vakumda 2800 °C'e kadar	Mikroçiplerdeki metal teller 600-1000 °C'de erir
Maliyet	500 Dolar/g	Altın: 40 Dolar/g

5.1.1. Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri

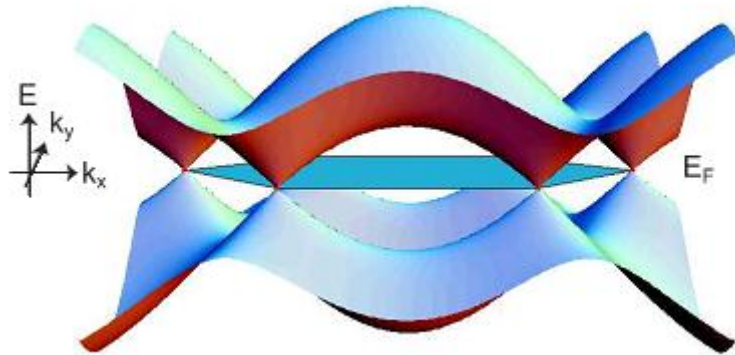
Grafitte sp² hibritleşmesi olduğu için fazla olan elektronlar tabakalar arasında zayıf Van der Waals bağları yapmaktadırlar. Grafitte elektrik iletimi bu elektronlar sayesinde

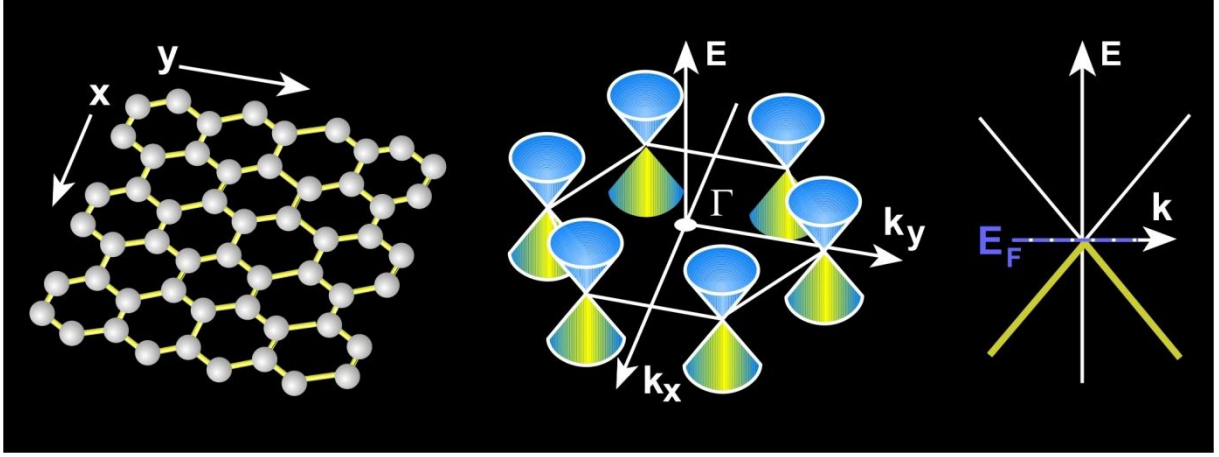
gerçekleştirilir ve bu elektronlar sayesinde grafitin, iletkenliği iyi olan bir yarımetal özellik sergilemesine sebep olur [14]. Çünkü grafit, yüksek hareketliliğe sahip ve cm^3 hacim başına 10^{18} taşıyıcı içermektedir. Şekil 5.8’ de bir metale, yarı iletkene ve grafitte ait enerji bant yapısı görülmektedir. Şekilden de görüldü gibi metallerde elektrik iletiminin kolayca gerçekleşmesinin sebebi pek çok elektronun bitişik durumda bulunan iletim bandına kolayca geçebilmelerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.8. Metal, yarıiletken ve grafitte ait enerji bant yapısı [13].

Yarı iletkenlerde ise elektronun iletim bandına geçebilmesi için elektrik alanı gibi bir enerjiye ihtiyaç vardır. Grafitte ise sadece birkaç elektron dar bir yola sahip iletim bandına geçebilir. Bu valans bandı ve iletim bandı arasındaki temas şekil 5.9’ da verilen grafenin elektronik enerji dağılımından da görüldüğü gibi altı noktada meydana gelir. Bu da grafiti yarı metal yapar.

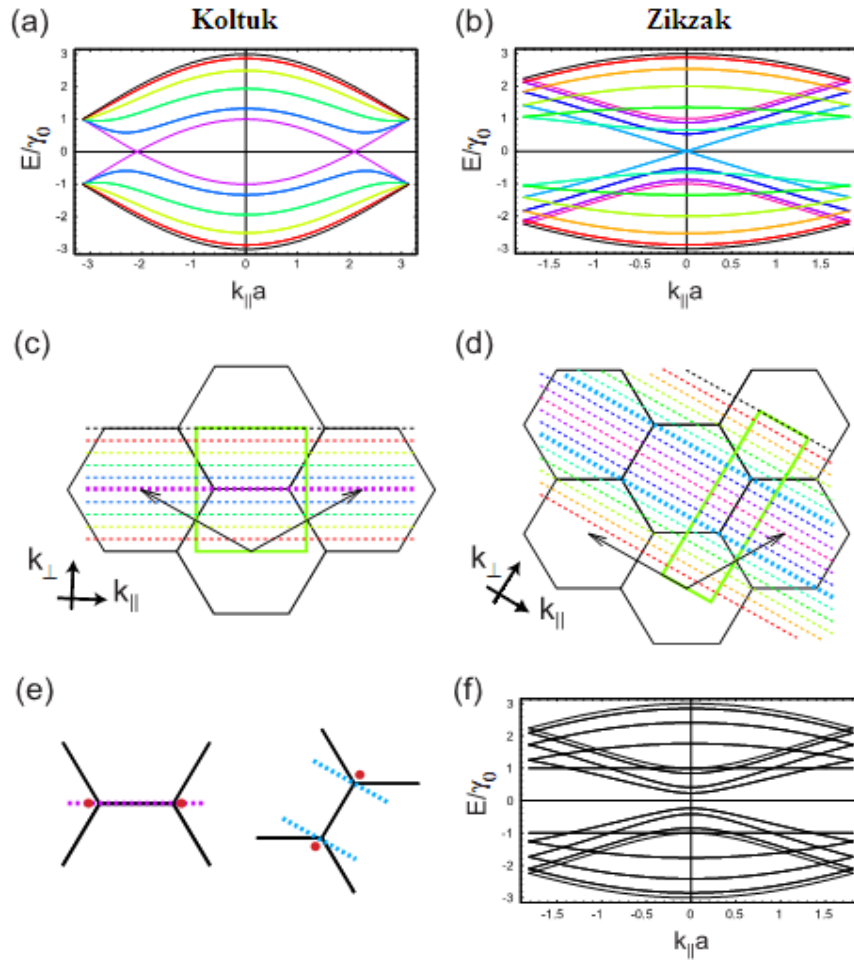




Şekil 5.9. Bir grafene ait elektronik enerji dağılımı [21].

TDKNT'lerin elektriksel özellikleri tüpün geometrisine ve çapına göre değişim göstermektedir. TDKNT kendini oluşturan grafen silindirin tüp eksenine göre yönelimine bağlı olarak 3 farklı türde olabileceği ve bunların chiral, koltuk ve zikzak olarak isimlendirildiği daha önceki bölümlerde belirtilmiştir. Bu farklı geometrik şekillerde olan nanotüpler elektrik iletkenliği açısından incelendiğinde; koltuk tipi nanotüplerin tamamının metalik karakter sergileyen nanotüpler olduğu söylenebilir. Geri kalan geometrideki tüpler için; genel olarak (n,m) bir karbon nanotüp $n - m = 3k$; (k tamsayı ve 0' dan farklı olmak üzere) ise nanotüp metalik karakter sergilemektedir yada başka bir deyişle bu tüpler yarıiletken karakterlidir fakat dar bir bant aralığına sahip olduklarından elektrik iletkenlikleri yüksektir. Bu kurala uymayan chiral ve zikzak türü nanotüplerin tamamı yarı iletken karakter sergileyen nanotüplerdir. Fakat bu tüplerin bant aralığı kurala uyan tüplere göre çok geniştir. Koltuk tipi nanotüpler simetrilerinden dolayı iletkenlikleri tüpün çapından bağımsızdır. Tüp çapı R arttığı zaman bant aralığı çok geniş olan (yarıiletken nanotüpler) tüpün bant aralığı $1/R$ kadar azalır. Bant aralığı nispeten daha dar olan ($3k$ kuralına uyan nanotüpler) tüpün bant aralığı ise $1/R^2$ kadar azalır [52].

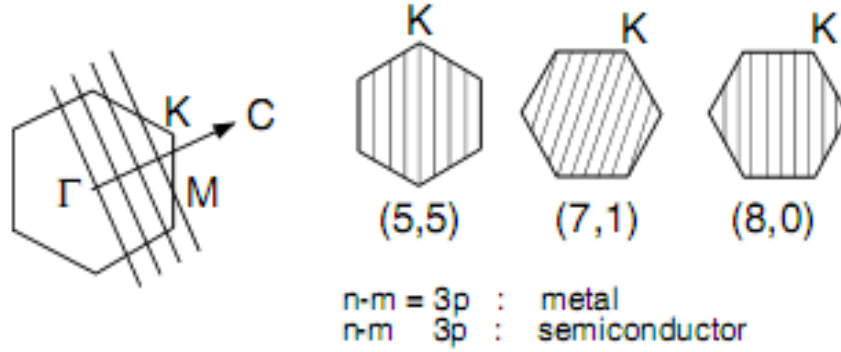
Şekil 5.10' da koltuk tipi TDKNT ve zikzak tipi TDKNT için bant yapıları verilmiştir. Koltuk tipi nanotüpte Fermi seviyede kesişen iki bant mevcuttur (Şekil 5.10. a). Kesişen bu iki bant tüpün metalik karakter göstermesine sebep olur. Çünkü kesişen bantlar iletim ve valans bantlarıdır. Şekil 5.10.c' de ki altıgenin köşeleri grafende olduğu gibi valans ve iletim bantlarının temas halinde olduğu K-noktasıdır. Şekilde kesikli koyu eflatun çizgi tüpü metalik karakterli yapan iki K-noktasından geçer. Şekil 5.10.b' de ise $(9,0)$ zikzak türü TDKNT'ün bant yapısı verilmiştir.



Şekil 5.10. (a) (5,5) koltuk tipi nanotüpün bant yapısı (b) (9,0) zikzak türü nanotüpün bant yapısı. (c) (5,5) koltuk tipi nanotüpün Brillouin bölgesindeki K-noktalarının kesişmesi (d) (9,0) zikzak tüp için Brillouin bölgesindeki K-noktalarının kesişmesi (e) Daha büyük bir band aralığına sahip olan (8,0) zikzak türü tüpün bant yapısı

Fermi seviyede kesişme vardır ve bu zikzak tipi nanotüpü metal karakterli yapmaktadır. Şekil 5.10.d’ de görüldüğü gibi Fermi seviyede temas halinde olan bantları K noktası kesmektedir (mavi kesikli çizgiler), fakat bu iki bant arasında belli bir mesafe vardır. Koltuk tipi TDKNT’ lerin metalik olmasının sebebi K-noktalarının değişimi bir çizgi boyunca olur. Şekil 5.10.e’ de kırmızı noktalar ile K-noktaları belirtilmiştir. Şekil 5.10.e’ nin sol tarafı koltuk tipi TDKNT’ e ait bir çizgi boyunca değişmiş K-noktalarını göstermektedir. Metalik tür zikzak nanotüpte bu değişim koltuk tipindeki gibi olmamaktadır. K-noktasının değişimi bir çizgi boyunca değildir. Bu sebeple metalik tür zikzak nanotüp küçük bir band aralığına sahip yarıiletken bir nanotüpe dönüşmektedir. Bu durum şekil 5.10.e’ in sağ tarafında görülmektedir. $3k$ kuralına uyan metalik karakterli chiral ve zikzak tipi tüplerin bant aralıkları dardır ve bant aralığı meV seviyesindedir. $3k$

kuralına uymayan chiral ve zikzak tipi nanotüpler yarı iletken karakter sergileyen nanotüplerdir. Bunların bant aralıkları daha geniştir ve bu tüplerin bant aralıkları 1 eV seviyesindedir. Bu tüpler K-noktasını kesmezler. Şekil 5.11’ de hem metalik hemde yarıiletken karakterli nanotüplere ait Brilioun bölgesindeki Fermi noktalarının kesilme şekilleri gösterilmiştir.



Şekil 5.11. Metalik ve yarıiletken karakterli nanotüplere ait Brilioun bölgesindeki Fermi noktalarının kesilme şekilleri [13].

5.1.2. Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri

Araştırmacılar pek çok malzemenin nano boyutlu tüp şeklindeki morfolojisi üzerine binlerce çalışma yapmışlardır, fakat karbon nanotüpün sergilediği eşsiz özellikler diğer malzemelerde görülememiştir [24]. Karbon nanotüp yuvarlanmış grafen levhasının sahip olduğu üçlü bağ sayesinde (atomik orbitallerdeki sp^2 hibritleşmesi) eşsiz özellikler gösterirler. Grafendeki C-C bağı doğada gözlemlenmiş en kuvvetli bağıdır [8]. Ayrıca bu bağ yapısı sayesinde elmastan (sp^3 hibritleşmesi gösterir) daha mukavemetlidir. Çünkü C-C bağı arasındaki uzunluk birbirinden farklıdır (grafende 0,142 nm, elmasta 0,154 nm) [15]. Bu sebeplerden ötürü karbon nanotüp, tüp eksen yönündeki mukavemeti göz önüne alındığında en mukavemetli fiber olarak kabul edilmektedir. Gerek yapılan deneysel çalışmalar gerekse teorik hesaplamalar KNT’ ün bilinen en yüksek Young modülüne ve çekme gerilmesine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca TDKNT, yüzeyine uygulanan dik yöndeki kuvvetler karşısında gayet esnek bir davranış sergilemektedir. Tablo 5.4 tek ve çok duvarlı karbon nanotüpün ve diğer mühendislik malzemelerinin mukavemet özelliklerini vermektedir.

Tablo 5.4. Karbon Nanotüpün ve Bilinen Bazı Malzemelerle Mekanik Özellikleri [8,9]

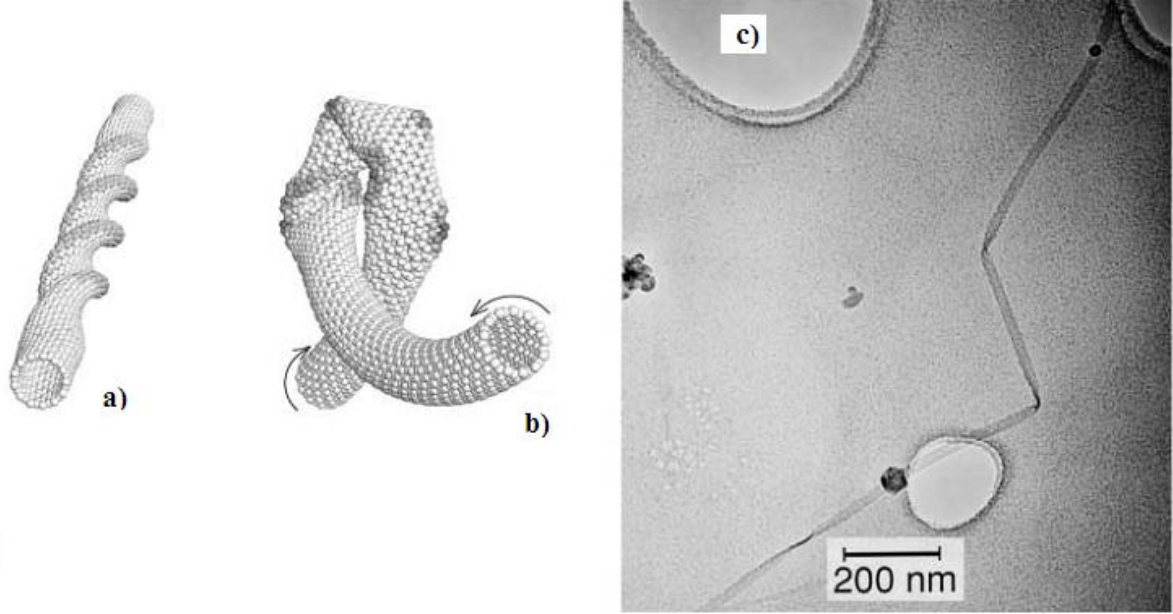
	Young Modülü (TPa)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Yoğunluk (g/cm ³)
ÇDKNT	~ 1,8	~ 150	2,6
TDKNT	1-5	75	1,3
TDKNT Yığını	0,563	~150	1,3
Koltuk Tipi KNT	0,94 ^K	126,2 ^K	1,3
Zikzak Tipi KNT	0,94 ^K	94,5 ^K	1,3
Chiral Tipi KNT	0,92	-	1,3
Grafit (düzlem için)	0,350	2,5	2,6
Paslanmaz Çelik	0,208	0,4	7,8
Kevlar	0,15	3,5	1,44
Kevlar ^K	0,25	29,6	1,44

^K Kuramsal Veri

Grafen tabakasının yuvarlanarak TDKNT' ü oluşturması ile tüpün eğriliğine bağlı olan gerilme enerjisinin artışı tüpün toplam enerjisinde artış meydana getirmektedir. Bu sebepten ötürü, gerilme enerjisi nanotüpün çapının azalması ile orantılı olarak artış göstermektedir. Buna göre, daha küçük çaplı bir nanotüpün daha büyük çapa sahip bir nanotüpten daha kararlı olabileceği söylenebilir. Başka bir deyişle; bir grafen tabakası bir tüp oluşturma için yuvarlandığında dönme gerilmesi C-C bağlarının bir miktar düzlem dışına distorsiyonuna sebep olur. Tüpün çapında meydana gelen azalma ile σ bağının yeniden hibritleşmesinde artış meydana gelmektedir. Grafen tabakasının tüpü oluşturmak için yuvarlanması ile hegzagonal simetri kırılır ve C-C bağının yuvarlanması rijitliğinde azalma meydana gelmesine sebep olmaktadır. Bir bağın döndürülmesi, bu bağın gerilmesine kıyasla çok daha kolay bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu durum, çaptaki artış ile nanotüpün eksenel rijitliğinin azalması anlamına da gelmektedir. Bu sebepten dolayı, koltuk tipi bir nanotüpün zikzak tipi bir nanotüpe göre daha düşük bir rijitliğe sahip olacağı düşünülmektedir. Çünkü koltuk tipi bir nanotüpün C-C bağlarının tamamı eğilmiştir. Bağ uzunluğu tüpün yarıçapının azalması ile artar ve en büyük artış dikey yönlerdeki bağlarda meydana gelir. Pek çok hesaplama Young modülünün tüpün çapı ile azaldığını

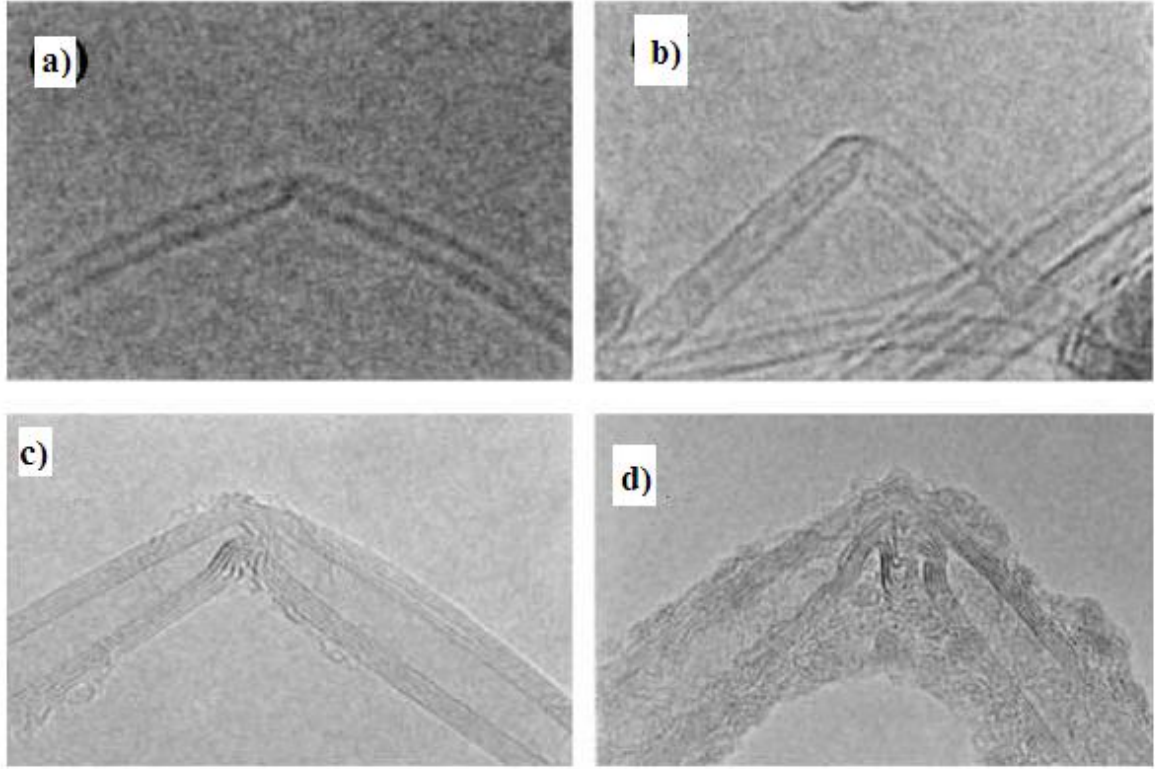
göstermektedir. Tüpün çapı 1-2 nm civarında olduğunda tüpün young modülü en yüksek seviyeye çıkar.

Şekil 5.12’ de burulmuş bir nanotüpün bilgisayar simülasyonu ve HR-TEM altında alınan görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.12. a), b) Burkulmuş ve Katlanmış Karbon nanotüpün bilgisayar simülasyonu, c) deneysel olarak bu deformasyonlara maruz kalan KNT’ ün HRTEM görüntüsü

Şekil 5.13’ te ise mekanik zorlamalar altında bükülmüş nanotüplerin HRTEM görüntüleri verilmektedir. Karbon nanotüpün bu seviyede esnek olması, düzlem dışına uygulanan gerilme ile sp^2 bağının yeniden hibritleşme kabiliyeti ile açıklanabilmektedir. Sonuç olarak; C-C bağının mukavemeti grafen düzlemine dik olan deformasyonlarda görülmemektedir. Nanotüpün grafitik tabakaları çekme gerilmelerine karşı mukavemetlidir fakat eğme veya burma gibi gerilmelerde kolayca şekil değiştirebilir. Bu tip gerilmeler uygulandığında karbon nanotüpler karbon fiberlerin aksine kırılma olmaksızın şekil değiştirebilmektedirler ve gerilmeler kaldırıldığında tekrar eski hallerine dönebilmektedirler.



Şekil 5.13. Mekanik zorlamalar altında eğilmiş nanotüplerin HRTEM görüntüleri. A) 0,8nm ve b) 1,2 nm çapındaki TDKNT' ün ortasında meydana gelen bükülme, c), d) 8 nm çapında ÇDKNT' de meydana gelen tek ve iki bükülme

ÇDKNT aynı eksene sahip faklı çaplarda TDKNT' den meydana geldiği için, ÇDKNT' ün young modülü bir TDKNT' ün en yüksek değeridir. Çünkü aynı eksene sahip olan tüpler arasındaki bağlanma kuvvetleri veya Van der Waals kuvvetleri bu duruma ek bir katkıda bulunmaktadır. Bu sebeplerden ötürü, ÇDKNT' ün Young modülü hem deneysel sonuçlarda hem de teorik hesaplamalarda 1,3 – 1,8 TPa aralığında bulunmuştur. Öte yandan TDKNT yığınının young modülünün ÇDKNT' lerden daha yüksek olacağı düşünülse de, yapılan çalışmalar sonucu yığını oluşturan tüpler arasındaki zayıf kohezyon kuvvetlerinden ötürü tek bir TDKNT' e göre young modülünde ciddi bir azalma görülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu, TDKNT yığınının çapı 3 nm' den 20 nm' e çıkarsa young modülünde 1 TPa' dan 100 GPa' a bir azalma görülmektedir.

Tablo 5.4' te özet olarak verilmiş mekanik özellikler incelendiğinde karbon nanotüplerin bildiğimiz tüm malzemelerden daha mukavemetli olduğu görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi nanotüplerin mekanik özellikleri gündelik hayatta en çok kullandığımız ve dayanıklılığı ile bilinen çeliklerden çok daha yüksektir. Hatta kurşun geçirmez malzeme imalatında kullanılan kevlar liflerin mekanik özellikleri bile karbon

nanotüp ile kıyaslanmayacak kadar küçüktür. Bu üstünlüklerine karşın unutulmaması gereken bir durum daha vardır. Şöyle ki, karbon nanotüpler bir makro moleküldür. Dolayısı ile makro molekülden oluşacak bir kütle halindeki malzemede Tablo 5.4.' te verilen mekanik özellikler belli oranda düşecektir. Bu duruma örnek olması açısından kevlar incelenebilir. Kevlar polimer zincirinin teorik çekme mukavemeti 29,6 GPa iken kütle malzeme halinde üretilen kevlar liflerinin çekme mukavemeti 3,5 GPa' dır [9]. Sonuç olarak, karbon nanotüpler için anlatılan tüm mekanik özelliklerin moleküler seviyede tanımlanmış olduğu unutulmamalıdır.

5.1.3. Karbon Nanotüpleri Termal Özellikleri:

Grafit kristalinin düzlem içerisindeki termal iletkenliği çok yüksektir. Bu değer oda sıcaklığında 3080-5150 W/mK arasında değişmektedir. Fakat, c yönünde grafitin termal iletkenliği zayıf Van der Waals bağlarından dolayı çok düşüktür. Grafitin oda sıcaklığındaki termal iletkenliği yaklaşık 400 W/mK' dir. Grafitin termal iletkenliği genel olarak, sıcaklığın azalması ile önemli derecede artar. Bu durum, latis titreşimi yada fononlarla yakından ilgilidir. Düşük sıcaklıkta grafitin düzlem içerisindeki termal iletkenliğinin akustik fonon saçılmaları ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Düşük sıcaklıklarda bir grafenin termal iletkenliğinin sıcaklığa bağımlılığı sıcaklığın karesi ile değişir. Daha yüksek sıcaklıklarda (140 °K' in üzerinde) saçılma prosesi önem kazanır.

Yapılan teorik çalışmalar TDKNT' ün termal iletkenliğinin çok yüksek olduğunu göstermiştir. Oda sıcaklığında TDKNT' ün termal iletkenlik değerinin 6600 W/mK olduğu tahmin edilmektedir. Bu değer grafitin ve elmasın termal iletkenlik değerlerinin çok üzerinde bir değerdir. Şuan bilinen malzemeler içerisinde termal iletkenliği en yüksek olan malzeme elmadır. Elmasın oda sıcaklığındaki iletkenliği 2000 W/mK' dir. TDKNT' ün termal iletkenliğinin çok yüksek olmasının sebebinin; bir boyutlu nano yapıda fonon ortalama serbest yolunun büyük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Teorik olarak, TDKNT' deki fonon ortalama yolunun birkaç mikrometreye ulaştığı sanılmaktadır.

5.2. KARBON NANOTÜPLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

5.2.1. Elektrik Ark Boşalımı ile Karbon Nanotüp Üretimi

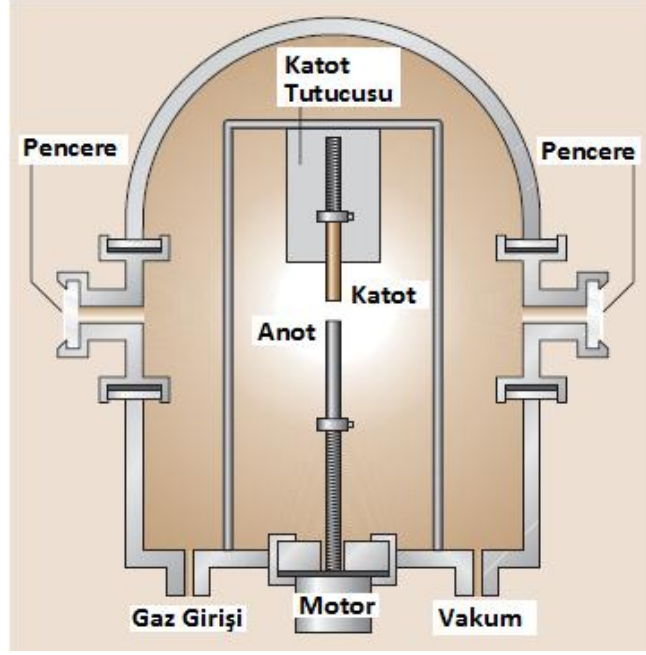
Karbon elektrotlar arasındaki elektrik arkı uzunca bir süre standart ısıma ve ışık kaynağı olarak çalışılmış bir konudur. Son zamanlarda bu metodun fulleren ve nanotüpler gibi moleküler haldeki karbon nano yapıların üretiminde kullanımı araştırmacıların elektrik ark metodu ile üretim konusunda ilgilerinin artmasına sebep olmuştur. Bu teknik ilk olarak Krätshmer ve arkadaşları tarafından makroskobik miktarlarda fullerene üretmek için kullanılmıştır [12]. Iijima başka karbon malzemeler üzerinde araştırmalar yaparken kusursuz çok duvarlı karbon nanotüplerin serbest bir katalizörde oluştuğunu keşfetmiştir. Saf karbon kullanılarak elektrik ark boşalımı yöntemi ile çok duvarlı karbon nanotüp üretimi % 30-50 verimliliktedir. Bununla birlikte akademik açıdan pek çok araştırmacı bu yöntem ile tek duvarlı karbon nanotüp üretimi üzerine çalışmaktadır. Bunun temel sebebi ark boşalma yöntemi ile üretilen ÇDKNT' lerin saflaştırma işlemlerinin uzun ve zor işlemler olmasıdır.

Bu tekniğin temel prensibi, inert gaz (argon, helyum) atmosferi altındaki katalizör (Fe, Ni, Co, Y, B vs.) içeren karbonun buharlaştırılması esasına dayanmaktadır. Bir DC elektrik ark boşalımında, inert gaz atmosferi içinde bulunan grafit elektrotlar arasındaki açıklıkta meydana gelen kısa temas sayesinde ark ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, elektronlar katottan çıkar ve bir elektron bulutu meydana getirir bu esnada voltaj hala sıfırdır. Elektrotlar birbirlerinden ayrıldıklarında aralarındaki boş alan elektronlar ve gaz ile dolmaktadır. Elektronlar anoda doğru hızlanırlar ve elektronların yolu üzerinde bulunan gaz moleküllerinde çarpışmalardan ötürü iyonlaşma meydana gelir. Pozitif yük taşıyıcıları negatif kutba doğru hareket etmektedir. Yeteri kadar yük taşıyıcısı iletim kanalına dolduğunda ark meydana gelmektedir. Elektrotların ayrılması sırasında voltaj kaynağı tam voltaj vermelidir. Gelen elektronlar kinetik enerjilerini anoda verir ve bu anodun süblimleşmesine sebep olurlar. Anot tükenirken, katoda doğru sürekli bir malzeme taşınımı söz konusudur. Nanotüpün büyümesi için temel faktörlerden biri kararlı bir ark plazması elde etmektir.

Buharlaştırma olayı, içerisinde katalizör bulunan ve grafitten imal edilmiş anoda arkten enerji transferi sonucu meydana gelmektedir. Anotta meydana gelen erozyon hızı öncelikle arkın gücüne bağlıdır. Yüksek bir anot erozyon hızı elde edilmesi yüksek karbon nanotüp üretimine sebep olacağı anlamına gelmemektedir [12]. Elektrotlar birkaç mm ile

birbirilerinden ayrılmış su soğutmalı grafit çubuklardır. 15-35 volt olan ayırma voltajına 50-120 A arasında akım uygulanmaktadır. Yaklaşık olarak 23,5 ayırma voltajında uygulanan 80 A'lık ark elektrik akımında anodun çapı 8 mm'dir ve He basıncı ise 300 Torr'dur. Katotdaki çökeltme hızı ise dakikada 2-3 mm kadardır.

Elektrik ark metoduyla karbon nanotüp üretiminde kullanılan bir reaktör örneği Şekil 5.14'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi reaktör silindiri yaklaşık 30 cm çapında ve 1 m yüksekliğindedir. Oluşan arktaki plazma bölgesini incelemek için reaktöre karşılıklı safir rengi iki tane pencere yerleştirilmiştir. Reaktörde iki tane vana bulunmaktadır. Vanalardan biri, kabın ilk boşaltımını gerçekleştirirken diğeri istenilen çalışma basıncına kadar kabı inert gaz ile doldurmak yerleştirilmiştir. Bu teknikte tek duvarlı karbon nanotüpler (uygun katalizörün kullanılması halinde) katodun çevresinde oluşmuş halkalar şeklinde, katot üzerinde ağ şeklinde, reaktörün duvarlarına ve alt kısmına çökelmiş kurum şeklinde reaktörün farklı bölgelerine çökelmektedir [15]. Öte yandan çok duvarlı karbon nanotüpler, katalizör kullanılsa da kullanılsa da katoda yapışmış sert bir çökelti içerisinde oluşmaktadırlar. Katot üzerinde oluşan çökelti ve kurum şeklinde oluşan yapılar sistematik bir şekilde oluşurken, halkalar ve ağların oluşumu sistematik değildir, bu oluşum deneysel şartlara bağlıdır [15]. Katottaki bu çökeltinin çapı anot çubuğunun çapına eşittir. Bu çökelti iki kısımdan oluşur; iç kısımda siyah kırılğan çekirdek bölgesi bulunurken dış kısım ise sert kabuk bulunmaktadır. TEM incelemeleri, optimum şartlara yakın şartlar altında elde edilen bu çökeltinin çekirdek kısmının üç farklı yapıda bileşenden oluştuğunu ortaya koymuştur. Bu yapılar; 1) yaklaşık % 35 oranında ÇDKNT, 2) % 45 oranında çok duvarlı polihedral partiküller ve 3) % 25 oranında farklı türden grafitik yapılardır. Grafitik partiküller esasen üst üste istiflenmiş grafen tabakalarından oluşan bükülmüş şeritler şeklinde bulunmaktadır. Bu bileşenlerin boyutları ve miktarları TEM incelemeleri sonucunda ortaya çıkarılmıştır ve ark parametrelerine doğrudan bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. Sert olan dış kabuk ise grafitik kristal yapı içermektedir. Ark parametrelerine göre ortaya çıkan ürünlerdeki değişim Tablo 5.5'de özetlenmiştir.



Şekil 5.14. Elektrik ark metoduyla karbon nanotüp üretiminde kullanılan bir reaktör örneği [15].

Düşük helyum basıncı kullanılarak üretilen malzemedeki çekirdek bölgesi az miktarda tüp içermektedir ve bu sebepten numune 1' in ana bileşeni eğilmiş grafitir. Tablo 5.5' deki ilk üç numuneden açıkça görülmektedir ki; ark akımındaki azalma ve He basıncındaki artma ile grafitik partiküllerde azalma ve tüp miktarında artma meydana gelmektedir. Bu durum, atmosfer basıncından daha yüksek He basınçlarında yapılan deneyler ile doğrulanmıştır. Bu sebepten ötürü numune 6' daki esas bileşen çok duvarlı polihedral partiküller ve nanotüplerdir. Yüksek He basıncında üretilen çok duvarlı polihedral partiküller ve nanotüplerin çaplarındaki değişim düşük basınçta üretilenlerinkine nazaran çok daha geniş aralıktadır.

Tablo 5.5. 6 mm çapında anot çubuk kullanılarak ark metodu ile sentezlenen ÇDKNT için parametre değişimi

N	He (Torr)	I (A)	Besleme Hızı (mm/min)	Açıklık (mm)	Açıklık boyunca Voltaj (V)	ökelti çapı (mm)	ökelti Büyüme Hızı (mg/min)	ÇDKNT Miktarı (%)	ÇDKNT apı (nm)	ok Duvarlı Polihedral Partikül Miktarı (%)	ok Duvarlı Polihedral Partikül apı (nm)	Grafitik Partikül Miktarı (%)
1	100	80	4	3,9	18	7,8	115	5	8-20	25	-	70
2	200	65	4	2,2	19	6,5	170	10	8-22	40	20-85	50
3	700	55	4	0,5	20,8	7,4	260	20	8-23	45	20-90	35
4	500	65	8	0,4	21,3	8,0	350	20	5-29	30	19-93	50
5	500	65	2,5	3,5	22,3	7,6	90	30	5-46	60	9-93	10
6	1500	65	1,4	4,2	31,1	5,5	20	35	4-60	40	8-120	25
7	2000	65	1,4	3,3	32,1	5,5	22	30	4-60	40	8-120	30
8	500	160	0,65	0,8	22,4	11,6	160	30	5-50	45	10-90	25
9	500	132	1	1,7	22,2	10,9	195	30	5-50	40	15-80	30

Çok duvarlı karbon nanotüpler sadece katot çökeltisinin içerisinde büyürler reaktörün başka hiçbir bölgesinde büyümazler. Elde edilen nanotüplerin miktarı reaktördeki He gazının basıncına bağılıdır ve en önemli parametredir. En yüksek miktarda nanotüp He basıncının 500 Torr olduğı deney şartlarına elde edilmiştir. Bu değeri 100 Torr' un altına düştüğünde nanotüpün hemen hemen hiç oluşmadığı gözlemlenmiştir. Fakat bu durumun aksine 100 Torr basıncın altında en kaliteli fullerenler elde edilmiştir. Ark boşalımı yöntemi ile nanotüp üretimindeki diğeri önemli parametre ise elektrik akımıdır. Eğer akım yoğunluğu çok yüksek ise sert tabaka miktarı artmaktadır ve nanotüp miktarı azalmaktadır. Oluşan arkın stabilliğini muhafaza etmek ve elektrodu soğutmak nanotüpün üretim miktarını etkin bir şekilde arttırdığı gözlemlenmiştir.

Ark prosesi ile katalizör kullanımına gerek kalmaksızın ÇDKNT üretiminin mümkün olduğu önceki kısımda belirtilmiştir. Fakat; TDKNT üretimi için katalizöre ihtiyaç vardır. Ark prosesi ile TDKNT, bir kompozit anot içerisinde bulunan grafit ve metalin ön buharlaştırılmasından yararlanılarak üretilir. Bu kompozit anot, grafit çubuğun eksenini boyunca delinerek içerisine metal ve grafit toz karışımının yerleştirilmesi ile elde edilebilmektedir. Çeşitli saf elementler veya element karışımları grafit çubuğı doldurmak için kullanılmaktadır. Bunlar; Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Cu, Pd, Y, Pt, Ag, Ti, B, Si, Fe/Co, Fe/Ni, Fe/Co/Ni, Co/Ni, Pt/Co, Co/Cu, Ni/Y, Ni/B, Ni/Cu, Ni/Ti, vb. Fakat; TDKNT üretimi için en fazla Ni/Y ve Co/Ni türü katalizörler kullanılmaktadır.

Ark prosesi sırasında katotun yüzeyinde silindirik çökelti büyümektedir. Çökeltinin ağırlığı proses sırasında tükenen anodun ağırlığının bir buçuk katı kadardır. Bu çökelti sert bir gri kabuktan ve çekirdek kısımdan oluşmaktadır. Çekirdek bölgesinde çok az miktarda sutunsal yapılar oluşmasına karşın çoğunlukla ÇDKNT, çok duvarlı polihedral partiküller ve grafitik partiküller bulunduğı hususu bir önceki bölümde açıklanmıştır. Anot içerisinde yaklaşık olarak % 2 Co/Ni katalizörün bulunduğı sistemlerde çekirdek diamanyetiktir ve hiç metal bileşeni içermez. Ark sırasında oluşan yüksek sıcaklık yüzeyde metal buharının çökmesini engeller ve tüm metal aralık dışına gider. Fakat, farklı katalizörleri içeren sistemlerde özellikle anodu katalizör metal ile dolu olan sistemlerde çökelti, içerisi metal dolu ÇDKNT ve çok duvarlı polihedral partiküllerden oluşabilmektedir. TDKNT, reaktörün farklı bölgelerine çökelmiş şekilde bulunur. Bu bölgeler; katot çevresinde oluşan collaret (yaka) şeklinde adlandırılan süngerimsi kemer yapı, katot üzerinde bulunan örümcek ağı şeklindeki çökelti ve reaktörün hem altında hemde duvarlarında çökelmiş olan kurum şeklindeki yapıdır. Collaret yapı tüm ürünün % 20' si kadar, kurum şeklindeki yapı

% 70 ve ağ şeklindeki yapı % 10 kadardır. Collaret ve ağ şeklindeki yapı sistematik olarak oluşmaz ve oluşması deney şartlarına bağlıdır. Fakat, katot yüzeyinde bulunan ve ÇDKNT' ü içeren sert çökelti ve kurum şeklindeki yapı sistematik olarak oluşur.

Ark ile KNT üretiminde sadece KNT üretilmez, karbonun tüp olmayan nanopartikülleri, amorf fiberler, poli aromatik karbon yapılar, tek duvarlı nanokapsüller, amorf karbon, çok duvarlı kabuklar gibi pek çok yapı da üretilir. Ayrıca ark işlemi sonunda ürün olarak ortaya çıkan collaret, kurum şeklindeki yapılar, ağ tipi yapılar ve katot çökeltisi içerisinde farklı oranlarda katalizör kalıntıları bulunabilir. Genel olarak, 450 torr He basıncı, 80 A' lik ark akımı ve 1 mm' lik elektrotlar arasındaki açıklık şartlarında Ni/Y katalizörün kullanılması özellikle TDKNT üretimi için tercih edilen şartlardır. Bu şartlar kullanılarak üretilen yüksek verimlilikteki TDKNT' lerin büyük bir kısmı (% 50-70) collaret adı verilen ürün içerisinde bulunur. Ark işlemi sonunda elde edilen diğer ürünlerden olan ağ şeklindeki yapının içerisinde % 50'den daha az olan TDKNT' ler kurum şeklinde oluşan yapı içerisinde ise en az miktarda bulunmaktadır. Bu üretilen TDKNT' lerin çapları yaklaşık 1,4 nm civarındadır.

5.2.2. Lazer Buharlaştırma yöntemi ile Karbon Nanotüp Üretimi

Lazer buharlaştırma yöntemi ark metoduna benzeyen bir yöntemdir. Çünkü her iki yöntemde inert bir gaz kullanarak atmosfer basıncının altındaki basınçlarda grafitin süblimleştirilmesi esasına dayanmaktadır.

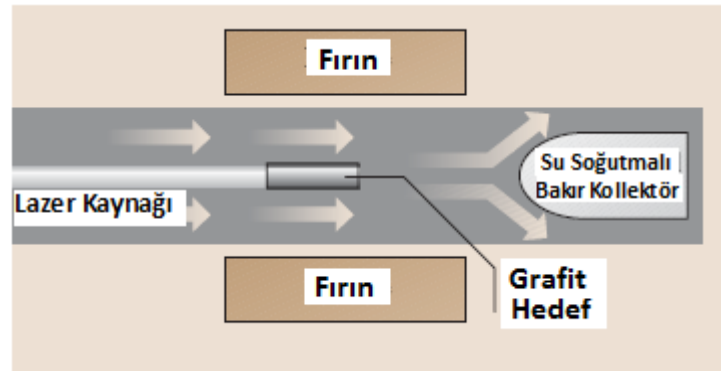
Bu yöntem ile kısa bir zaman içerisinde çok küçük bir hacimde büyük miktarlarda enerji yoğunlaştırılabilmektedir. Bu enerji girişi kullanılan cihazın karakteristiğine bağlıdır. Lazer kaynağı ile malzeme arasındaki etkileşim süresince ard arda sayısız olgu meydana gelmektedir. Bu süreçlerin her biri lazer kaynağının karakteristiği, güç yoğunluğu, hedefin doğası, işlemin yapıldığı ortam gibi farklı parametrelere çok duyarlıdır [15]. Mesela, katı bir hedef, uygulanan güce bağlı olarak sadece ısınabilmekte, eriyebilmekte veya buharlaşabilmektedir.

Bu teknik fullerene benzeri yapıları başarılı şekilde üreten ilk teknik iken, tek duvarlı karbon nanotüplerin üretimi ancak fullerene üretiminden on yıl sonra gerçekleştirilebilmiştir [9].

Karbon nanotüp üretimi için son zamanlarda kullanılan iki tür lazer cihazı vardır. Bir türünde lazer ışını kesintili çalışırken (pulsed laser) diğer türünde lazer ışını kesintisiz

(continious laser) olarak sistemde çalışmaktadır. Kesintisiz çalışan lazer sistemindeki etki nispeten daha azdır. Kesintili lazer ışının ışın yoğunluğu 100 kW/cm^2 iken kesintisiz ışın gönderen lazerinki 12 W/cm^2 dir. Bir kesintili ışın gönderen lazer (10 ns , 300 kJ), 10^{17} civarında karbon atomunu buharlaştırır. Lazer ışınının darbesi süresince hedefin yüzey sıcaklığı 6000 K e kadar çıkar. Lazer tarafından sağlanan bu enerji ısı enerjisine dönüşmektedir ve hedefin iç bölgelerine doğru transfer olmaktadır.

Bir lazer buharlaştırma cihazının şematik görünüşü Şekil 5.15' de verilmiştir. Katalizör içeren bir grafit pelet, 1200°C sıcaklıktaki fırında bulunan, içerisinden inert gaz geçirilen kuartz tüpün ortasına yerleştirilmiştir. Pelet üzerine odaklanan lazer kaynağının enerjisi grafiti buharlaştırmaya olanak sağlar ve ışın yüzeye düzenli şekilde bombardıman yaparak grafiti süblimleştirmektedir. İnert gazın akışı ile sürüklenen karbon atomları, su soğutmalı konik bakır kolektörde, kuartz tüpün duvarlarında ve peletin arka kısımları gibi çeşitli bölgelerde kurum şeklinde çökelmektedir.



Şekil 5.15. Lazer buharlaştırma cihazının şematik görünüşü [15]

Üretimin etkinliğini arttırmak için bu cihazda bazı değişiklikler yapılmıştır. Mesela, ilk çarpmayı takip eden ve peletten daha etkili ve eksiksiz saçılmayı sağlamak için farklı bir frekansta ikinci bir kesintili lazer kaynağı sisteme yerleştirilmiştir. Bu ikinci kaynağın rolü, ilk kaynağın çarpması ile saçılan kaba topakların buharlaşmasını sağlamaktır ve dolayısı ile bu buharlaşan karbon atomlarının, karbon nanotüpün üzerinde büyüdüğü aktif karbon maddesinin üzerinde çökmesini sağlamaktır. Cihazda yapılan diğer değişiklikler Rinzler ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [15]. Bu araştırmacılar cihazda bulunan kuartz tüpün içerisine eş eksenli ve daha küçük çaplı ikinci bir kuartz tüp yerleştirmişlerdir. İkinci tüp buharlaşma bölgesini azaltarak buharlaşmış karbon miktarını arttırmada önemli bir rol

oynamıştır. Ayrıca aynı araştırmacılar, lazer kaynağının tüm yüzeyi üniform şekilde taraması için grafit peletin dönen bir sistem üzerine yerleştirmişlerdir.

Grafit hedefte katalizör olmaması durumunda, ürün olarak toplanan kurum çok duvarlı karbon nanotüplerden oluşur. Bu tüplerin boyları 300 nm' e kadar çıkabilmektedir [15]. Bu tüplerin yapısı ve kalitesi fırın sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. En iyi kalitedeki tüpler fırın sıcaklığı 1200 °C' e ayarlandığında elde edilmiştir. Daha düşük fırın sıcaklıklarında ise nanotüpün yapı kalitesinde düşme görülmüştür ve nanotüpte pek çok hata oluşmaya başlamıştır [15]. Katalizör görevi gören çok küçük miktarlardaki (% 1-3) geçiş metalleri (Ni, Co) grafit pelet içersine katılırsa, elde edilen üründe açık bir değişim meydana geldiği tespit edilmiştir ve çok duvarlı karbon nanotüp yerine tek duvarlı karbon nanotüp olduğu görülmüştür. Oluşan tek duvarlı karbon nanotüp, kullanılan metal katalizörün tipine bağlıdır ve fırın sıcaklığı ile tüp miktarının arttığı görülmüştür. Tek duvarlı karbon nanotüplerin çapları gayet üniformdur ve 5-20 nm arasında değişir [15]. Uzunlukları ise 10 mikrometreden birkaç yüz mikrometreye kadar değişebilmektedir. Tek duvarlı karbon nanotüplerin uç kısımları yarım küre ile kapatılmış şekildedir ve uç kısımdaki kapak katalizör metal partikülü ile ilişkili değildir. Bu teknikle üretilen tek duvarlı karbon nanotüplerin diğer bir özelliği diğer teknik ile üretilen tüplere göre daha temiz olmaları ve amorf karbon miktarının daha az bulunmasıdır. Bu teknik tek duvarlı karbon nanotüpün ticari olarak üretiminde kullanılan üç teknikten bir tanesidir. Tablo 5.6.' da lazer buharlaştırma yöntemiyle karbon nanotüp üretimi sırasında, üretim parametreleriyle ortaya çıkan ürün arasındaki değişimler verilmiştir.

Tablo 5.6. Co:Ni = 3:1 oranında katalizör içeren karbon-metal hedefin lazer buharlaştırma yöntemiyle TDKNT sentezlenmesi

N	Fırın sıcaklığı (°C)	Argon Basıncı (kPa)	Çarpma Enerjisi (mJ)	Çarpma Uzunluğu (ns)	Çarpma Tekrarı Hz	Lazer ışınının çapı (mm)	Çarpma akısı (J/cm ²)	Çarpma Şiddeti (MW/cm ²)	Lazer Dalgaboyu (nm)	Hedefteki Toplam metal (at %)	Üretim hızı (mg/h)	Üründeki TDKNT miktarı (ağ %)
1	1200	66	300	10	10	6,5	0,9	100	532	1,2	10	50
2 ^a	1200	66	250	10	10	5	1,3	130	532	1,2	n/s	70
			300	10	10	7	0,8	80	1064			
3 ^a	1200	66	490	10	30	6	1,7	170	532	2	120	65
			550	10	30	6,5	1,7	170	1064			
4 ^a	1100	66	930	10	30	7,1	2,4	240	1064	2	500	45
			930	10	30	7,1	2,4	240	1064			
5 ^a	1050	66	100	7	20	3	1,4	200	532	5,2	n/s	65
			100	7	20	3	1,4	200	1064	1,2 ^b		
6	1150	105	300	20	20	2	9,5	470	1064	1,2	200	60
7	1150	65	290	20	15	4,5	1,8	90	1079	1,2	100	40
8	1200	92	115	6,5	10	1,5	2	310	532	9	25	55
9	1200	92	115	6,5	0,5	1,5	2	310	532	9	1	55
10	1200	92	115	6,5	0,008	1,5	2	310	532	9	0,02	55
11	1000	66	140	8	0,016	1,6	7	870	532	9	n/s	60
12	900	66	140	8	0,016	1,6	7	870	532	2	n/s	15
13	400	80	n/s	8	n/s	n/s	3	380	532	5 ^c	n/s	5
14	1200	80	300	6,5	10	3,5	3,1	470	532	1,2	100	50
15	25	66	1,0	575	24000	1	0,12	0,2	1064	1,2 ^d	n/s	30
16	25	66	2,3	300	10000	1	0,27	0,9	1064	1,2 ^d	n/s	15
17	25	66	3,2	250	6000	1	0,37	1,5	1064	1,2 ^d	n/s	4
18	3500	66 ^e	-	-	-	8	-	0,003	Ark	2 ^f	5000	20

a 40 ile 50 ns aralıklı çift kesintili**b** Fe/Ni katalizör**c** % 95 C₆₀ hedef**d** poröz hedef**e** Helyum gazı**f** Co:Ni = 3:1

5.2.3. CVD Yöntemi KNT Üretimi:

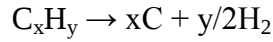
CVD metodu ile ilk olarak 1993 yılında Endo ve arkadaşları tarafından hatalar içeren çok duvarlı karbon nanotüp üretilmiştir. 1996 yılında ise Rice Üniversitesinde Smalley araştırma grubundan araştırmacılar CO esaslı CVD yöntemi ile tek duvarlı karbon nanotüp üretmişlerdir. Elektronikte kullanmak için SiO_2 altlık üzerine tek duvarlı karbon nanotüplerin dizilerek gram mertebesinde bir kütlede üretilmesi bu metotla başarılmıştır [21].

CVD metodu ile karbon nanotüp (tek veya çok duvarlı) üretimi küçük metal partiküller veya kümeler üzerinde bir karbon kaynağının katalizörlü ayrışmasını içermektedir. Bu teknik, eğer katı bir altlık ile gerçekleştiriliyorsa heterojen proses veya her şey gaz fazında meydana geliyorsa o durumda da homojen proses diye adlandırılır. Bu reaksiyonlarda geçiş metalleri (Fe, Ni, Co,) kullanılır. Bu metotta ark veya lazer metotları ile karşılaştırıldığında nispeten daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Bu metot ile karbon nanotüpün oluşumu 600 ile 1000 °C arası sıcaklıklarda meydana gelir. Fakat uzun reaksiyon sürelerinde (birkaç dakikadan birkaç saate kadar) gerçekleştirilmektedir [21]. Gerek homojen gerekse heterojen proses kullanılan katalizörün yapısına ve doğasına hem de işlem koşullarına çok bağlıdır. Ark ile üretilen nanotüplerin boyları birkaç mikro metre iken bu metot ile üretilen karbon nanotüplerin boyları birkaç yüz mikro metreye kadar çıkabilmektedir. Deney koşullarına bağlı olarak nanotüpler bu metotta daha yoğun bir düzende büyümektedirler. Bu metotla üretilen çok duvarlı karbon nanotüpler ark ile üretilenlere göre çok daha fazla yapısal kusur içermektedir. Çünkü bu metotta işlem sıcaklığı çok düşüktür ve bu sıcaklıkta yapısal düzenlenme gerçekleşmemektedir. Bu hatalar sentezleme işleminden sonra inert gaz atmosferinde veya vakum altında yapılacak olan bir ısıtım işlemi ile yok edilebilmektedir. CVD metodu ile üretilen tek duvarlı nanotüpler genelde bir topak halinde bulunurlar ve bu yöntem ile üretilen nanotüplerin çapları ark veya lazer ile üretilen nanotüplere (100 nm civarı) göre daha küçüktür (birkaç 10 nm). Bu metot, karbon nanotüplerin kütleli üretimi için düşük fiyatlı ve yüksek miktarlarda üretime uygun olan bir prosesdir [21].

CVD ile üretilen ilk karbon nanotüplerin spagettiye benzer bir şekilleri vardı ve yapılarında kusurlar bulunmaktaydı. Fakat o dönemlerde bu tekniğin teknolojik gereksinimlere cevap verme potansiyelinin olduğunun farkına varılmıştır. 1998 yılından bu yana önemli ve hızlı gelişmeler karbon nanotüpün yüksek kontrollü bir teknoloji ile

üretiminde CVD yöntemi önemli bir noktaya getirmiştir. Bugün, bu metotla yüksek kaliteli çok duvarlı karbon nanotüpler ve bir kütle içerisinde veya bir altlık üzerinde tek duvarlı karbon nanotüpler üretilabilmektedir. Bu yöntemin temel avantajı, katalizör partikülün yapıdan uzaklaştırılması dışında, daha fazla bir saflaştırma işlemine gerek kalmadan üretilen nanotüp kullanılabilirlerdir. CVD metodunda, karbon nanotüp metal katalizör partikülleri ile kaplı bir altlık üzerinde organik bir gazın çözünmesi ile büyüme gerçekleşmektedir.

Bu proses temel olarak basit bir prosesdir. Genel manada CVD prosesi, işlem sıcaklığına ısıtılan bir fırın içerisinde bulunan küçük metal partikülleri (Fe, Ni, Co) üzerinden CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 gibi bir hidrokarbon ile H_2 veya Ar gibi bir inert gazın beraber geçirilmesine dayanmaktadır. Gazın geçişi ile beraber inert bir altlık üzerine çökme meydana gelir. Çökme sırasında oluşan reaksiyon aşağıda verilmiştir. Bu reaksiyon kimyasal olarak katalizör üzerinden yürüyen termal bozunma reaksiyonu olarak adlandırılır [15].



Her ne kadar tek ve çok duvarlı karbon nanotüplerin tamamen farklı olsa da katalitik proseslerinin pek çok parametresi (işlem boyunca sıcaklık, gazın kompozisyonu ve akış hızı, ve elbette katalizörün tipi ve boyutu) benzerdir ve oluşan nanotüpün tipinde önemli rol oynamaktadır. Belli bir sıcaklıkta hem karbon içeren gazın hem de katalizörün doğasına bağlı olarak katalitik çözünme metal partikülün yüzeyinde meydana gelecektir, ardından karbon konsantrasyonu eriyebilirlik sınırına erişinceye kadar yüzey veya hacim difüzyonu ile yeni üretilmiş karbonun katı transferi meydana gelir ve çökme başlar. Karbon nanotüpün CVD metodu ile oluşumu nanometre boyutunda olan çok küçük mertebedeki metal partiküllerinin üzerinde meydana gelir. Katalizör görevi yapan bu metal partikülleri nanotüp oluşumundan önceki adımda geçiş metallerinin oksitlerinin veya tuzlarının H_2 gazı ile indirgenmesi sonucu hazırlanır. Katalizörün hazırlanmasında iki temel yol vardır. Birincisi; arzu edilen geçiş metali katalizörünün tuzunun bir çözelti ile bir altlığa emdirilmesidir. İkinci ise; kimyasal olarak inert ve termal olarak stabil bir oksit içerisinde seçilen katalizör metalinin oksitinin bir katı çözeltisinin hazırlanması. Katalizör daha sonra metal partiküllerini oluşturmak için indirgenir. Karbon kaynağının katalitik olarak metal partikülünün üzerinde çözünmesi karbon nanotüplerin büyümesine sebep olur. Daha sonra ise nanotüpler katalizörden ayrıştırılabilir.

5.2.3.1. Termal Kimyasal Buhar Çöktürme (Metal Katalizör Üzerinde Hidrokarbon Gazlarının Çözünmesi) :

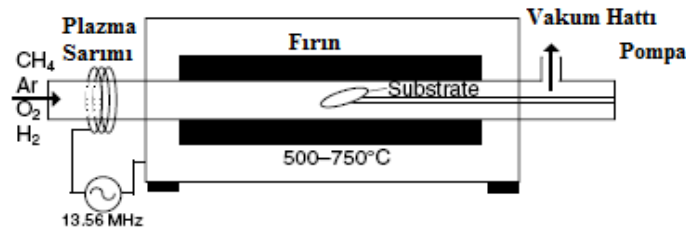
Bir termal CVD reaktörü ucuz ve kolay şekilde üretilebilir ve bir fırın içine yerleştirilmiş kuvars bir tüpten oluşur [21]. Altlık malzemesi Si, mika, silika kuvars ve alümina olabilir. Reaksiyon sonucu elde edilen çökelmiş ürün ve yapı farklı parametrelerin değiştirilmesi ile kontrol edilebilir. Bu parametreler, metal katalizörün türü, hidrokarbon kaynağı, gaz akışı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon zamanıdır. Uygun şartlar seçilerek karbon nanotüpün hem fiziksel (boyu, şekli, çapı) hem de kimyasal (hatalar) özellikler ayarlanabilir. Termal CVD metodu en fazla çok duvarlı karbon nanotüpleri büyütmek için kullanılır. Bu yöntemde karbon kaynağı olarak asetilen (C_2H_2) ve etilen (C_2H_4) kullanılır. Katalizör olarak ise Fe, Ni veya Co' ın nanopartikülleri kullanılır. Büyüme sıcaklığı 500 – 900 °C arasındadır. Bu sıcaklıklarda karbon atomları nano boyutlu metal partiküllerinin (metal partikülleri doyana kadar) içinde çözünür [21]. Karbon nanotüpü oluşturmak için karbon atomları daha sonra çökeler. Oluşan nanotüpün çapı metal katalizörün boyutuna bağlıdır. Katalizör olarak diğer elementler (Cu, Cr, Mn) kullanıldığı zaman karbon nanotüp çok az miktarlarda oluşur. Tablo 5.6' da CVD yöntemiyle üretilen karbon nanotüplerin üretim parametrelerine göre nasıl değiştiği verilmiştir. Zeolit veya silika üzerine yerleştirilmiş Fe veya Co katalizör üzerine C_2H_2 ' in çökmesi ile büyük miktarlarda çok duvarlı karbon nanotüp üretilebilmektedir. Tek bir metal katalizör yerine zeolit veya alümina ile desteklenmiş Co/Mo, Co/V ve Co/Fe karışımları çok duvarlı karbon nanotüp üretiminde C_2H_2 ' i çöktürmek için kullanılan katalizör türleridir. Yüksek kalitede çok duvarlı karbon nanotüplerin oluşumu için Co gereklidir. Demir ise aktif şekilde tüpün kalınlığından sorumludur. Eşit miktarlarda Co ve V karışımı diğer kompozisyonlara göre en ince ve en yüksek miktarda tüplerin oluşmasına sebep olur [21].

Karbon nanotüpün büyümesinde karbon kaynağının seçimi de etkilidir. C_2H_2 gibi doymamış hidro karbonlar doymuş gazlara nazaran daha hızlı oranda çökeler ve daha fazla miktarda nanotüp oluşmasına sebep olurlar. Doymuş karbon gazlar doymamış gazla ile karşılaştırıldığında, daha az duvarlı büyük ölçüde grafitleşmiş filament üretmeye meyillidirler [21]. Bundan dolayı, C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 gibi doymamış ve yüksek miktarda karbon içeren hidro karbonlar çok duvarlı karbon nanotüplerin büyütülmesinde kullanılırken CO ve CH_4 gibi hidrokarbonlar tek duvarlı karbon nanotüplerin büyütülmesinde kullanılırlar. Mo/ Al_2O_3 katalizörü üzerinde CO karbon kaynağı

kullanılarak 1200 °C’ de CVD metodu ile ilk kez sentezlenen tek duvarlı karbon nanotüp çok düşük orandaydı. Bu üretimde görüldü ki; Mo partiküller tek duvarlı karbon nanotüplerin uçlarına yerleşmiştir. Daha sonra Fe/Al₂O₃ nano partikülleri üzerine CH₄’ ın çöktürülmesinden tek ve çok duvarlı karbon nanotüplerin karışımı büyümüştür.

5.2.3.2. Plazma ile Geliştirilmiş Kimyasal Buhar Çöktürme:

Plazma ile geliştirilmiş buhar çöktürme yöntemi (PECVD) karbon nanotüplerin dikey büyümesinde istenilen yönde yerleştirilmesinde gelecek vaad eden bir nanotüp büyütme tekniğidir [21]. Dikey yönde gelişme bazı uygulamalar için büyük öneme sahiptir. Düz panel ekranlarda kullanılması halen düşünülen alan yayıcılar da çok kullanılmaktadır. Seçilen plazma işleminde konvensiyonel üretim, ön maddenin yüksek enerjili elektronlar ile ayrışmasına dayanır ve sonuçta altlık sıcaklığı termal CVD’ dekinden oldukça az olabilir. Karbon nanotüpler, sıcak filament PECVD, mikrodalga PECVD gibi çeşitli plazma tekniklerinden çöktürülebilirler. Bu metotlardan açıkça görülebilir ki, PECVD yöntemi dikey olarak dizilmiş karbon nanotüplerin yüksek verimlilikte ve kontrol edilebilir şartlarda üretilebildiği bir yöntemdir. Bir PECVD yönteminde kullanılan bir cihazın şematik görüntüsü Şekil 5.16’ da verilmiştir. Bu yöntem ile tek duvarlı karbon nanotüp üretimi için altlık 550 – 850 °C arasındaki bir sıcaklığa ısıtılır ve 500 mT basınçta CH₄/ H₂ gaz karışımı kullanılır. 900 W’ lık bir plazma gücü uygulanır.

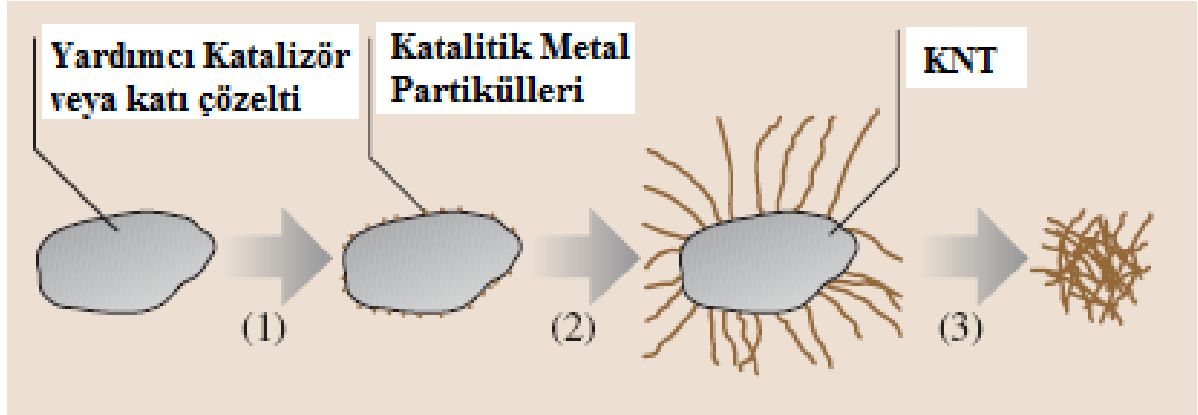


Şekil 5.16. PECVD yönteminde kullanılan sistemin şematik görüntüsü [21]

5.2.3.3. Hidrokarbonların Katalitik Pirolizi:

Bu metot, genel olarak CVD ile karbon nanotüplerin büyük bulk malzeme olarak üretiminde kullanılır. Bu tekniği kullanmanın temel avantajı; altlıktan alınan ürünün yani karbon nanotübün saflaştırılmasına gerek duyulmamasıdır [21]. En basit metot, CVD düzeneğinin içerisine direk olarak katalizör nanopartiküllerini enjekte etmektir. Organo metalik bileşikler (demir penta karbonil, demir (II) ftalosiyanın) katalizörün ana maddesi

olarak kullanılır. Bu ana madde ısıtma sırasında genelde süblimleşir ve bileşik ısı veya hidrojenle indirgenerek in-situ olarak nano parçacıklı katalizörü oluşturur (Şekil 5.17). Nanotüpün büyümesi ve organo metalik malzemenin süblimleşmesi için farklı sıcaklıklara ihtiyaç olduğundan dolayı çift kademeli fırınlar kullanılır.



Şekil 5.17. 1) katalizörün ana malzemesinin indirgenerek metal katalizörlerinin oluşturulması, 2) karbon esaslı gazın katalizör üzerinde ayrışması, 3) katalizörün yok edilerek nanotüpün elde edilmesi

5.2.4. Mekano-Termal Yöntem İle Karbon Nanotüp Üretimi

Grafitin öğütülmesi konusu uzun yıllar boyunca pek çok araştırmacı tarafından çalışılmış bir konudur. Grafitin öğütülmesi üzerine yapılan bu çalışmalardan bir kısmı nanotüp elde etmek amacıyla yapılmış çalışmalar olmasına karşın, bir kısım çalışmalarda ise öğütme işleminin grafit üzerine olan etkileri incelenmiş ve öğütme işlemi sonunda ortaya çıkan yapılar irdelenmiştir.

X.H. Chen ve arkadaşları grafiti 250 saat öğütmüşlerdir. Planeter tipi değirmende yaptıkları öğütme işlemi sonunda yüksek oranda eğilmiş grafit tabakalarına, karbon nano soğan yapılara, nano kemer türü yapılara rastlamışlardır [37].

1999 yılında J.Y. Huang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise grafit tozu planeter bir değirmende öğütülmüş ve öğütme sonunda yapılan HR-TEM incelemeleri sonucu yapıda yüksek oranda eğilmiş grafit tabakalarına rastlanmıştır [38].

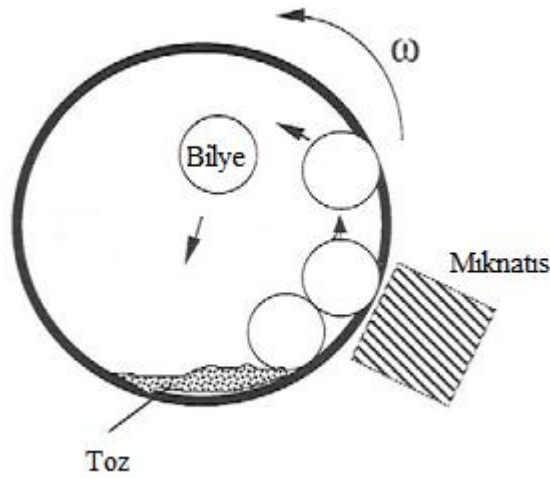
J.L. Li ve arkadaşları grafit tozunu planeter tipi bir değirmen kullanarak 15 saat sonunda amorflaştırılmış, daha sonra yaptıkları incelemelerde 10-50 nm arasında değişen karbon tüplere rastladıklarını öne sürmüşlerdir. Fakat bu çalışmada verilen SEM resimleri

incelendiğinde yapıda 150 nm' in üzerinde t p şeklinde yapılar olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmada bu t p şeklindeki yapıların miktarı gayet az iken, yapıya eğilmiş grafit tabaka yığınlarının hakim olduğunu rapor etmişlerdir. Bu araştırmacılar yapıda kısmen mikro kürelere ve soğan tipi yapılara da rastlamışlardır [48-52-53].

Yukarıda anlatılan çalışmaların tamamında grafit tozu sadece  g tme işlemine tabi tutulmuştur.  g tme işleminin ardından herhangi bir tavlama işlemi yapılmamıştır. D.V. Surov ve arkadaşları grafiti mekanik olarak amorf hale getirip ardından düşük sıcaklıklarda tavlama işlemine tabi tutarak yeniden kristalleşmesini incelemişlerdir. Amorf hale getirdikleri grafiti 1400  C'de ısıtılma işleme tabi tutmuşlar ve yapıda amorf karbon ile beraber karbon nano soğan tipi yapıların mevcut olduğunu görmüşlerdir [49].

Grafitin  g t lmesi konusu son on beş yıldır çok çalışılan bir konu olmasına rağmen mekano-termal yöntem ile karbon nanotüp üretimini sadece Y. Chen ve arkadaşları başarabilmişlerdir [23,24,28].

Bu araştırmacılar deneyleri sırasında iki farklı değirmen kullanmışlardır. Deneyler sırasında kullanılan değirmenlerden biri; Fritsch Pulverisette P0, diğeri ise el yapımı bir deney düzeneğidir. Bu el yapımı olan değirmen dikey olarak hareket etmektedir. Bu değirmenin maksimum toz kapasitesi 1 kg'dır ve bu değirmende yapılan deneyler sırasında 25,4 mm' lik bilyeler kullanılmıştır. Bu deney düzeneği  ekil 5.18' de verilmiştir. Bu değirmende, bir mıknatıs vasıtasıyla kabın tepe noktasına çıkarılan bilyeler, buradan serbest düşme hareketi yaparak tozları  g tmektedirler.



Şekil 5.18. Mekano-Termal yöntem ile karbon nanotüp üretimini başarabilen Y.Chen ve arkadaşlarının deneyler sırasında kullandığı el yapımı değirmen

Y. Chen ve arkadaşları, öğütme işleminin tavlama işlemi süresince nanotüplerin büyümesi için öncü bir görev yaptığını ve bu öncü görev sonunda elde edilen yapının nanotüplerin büyümesi için çekirdek yapılarını ve serbest karbon atomlarını içermek zorunda olduğunu belirtmektedirler [23].

Grafit tozları bu araştırmacıların çalışmalarında 200 saat süreyle öğütülmüştür. Öğütme işlemi sonunda yapıda amorf karbon ve nano poroz yapıların olduğu rapor edilmektedir. Öğütme işleminin ardından elde edilen tozlar 1400 °C 'de 3 saat argon

atmosferi altında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu deneyler sonunda yapıda 20 nm' in altında çok duvarlı karbon nanotüplere rastlanmıştır. Araştırmacılar bu çalışmalarında, çok duvarlı karbon nanotüpün oluşabilmesi için öğütme süresinin 150 saatten daha fazla olması gerektiğini belirtmektedirler. Öğütme işlemi sonunda yapılacak ısıtılma işlemi ise 1000-1500 °C arasında olması gerektiğini belirtmektedirler. Ayrıca, Y. Chen ve arkadaşları deneyin başlangıcında grafit tozuna katalizör olarak % 1 (at) saf demir ilave etmişlerdir. Öğütme işlemi sırasında kap ve bilyelerden toza karışan metal parçacıklarının nanotüp oluşumunda pozitif etki yaptıkları da bu araştırmacılar tarafından belirtilmektedir [27,28,29].

Aynı araştırmacılar grafitin 165 saat öğütülmesi ve 1300 °C' de 4 saat tavlama işlemi sonucunda yapıda bamboo tipi nanotüplere rastlamışlardır [23,24].

2009 yılında Manafi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada planeter tipi bir değirmende grafit tozunu 150 saat öğütmüşler ve ardından elde ettikleri tozları 1350 °C' de 2-4 saat tavlama işlemine tabi tutmuşlardır. Manafi ve arkadaşları bu çalışmada 30-70 nm arasında çok duvarlı karbon nanotüp oluştuğunu öne sürmelerine ve çalışmada verilen Raman Spektrası analizleri yapıda nanotüp olduğunu desteklemesine karşın, bu çalışmada nanotüplere ait TEM ve SEM görüntülerinden tüp çaplarının 100 nm' in üzerinde olduğu görülmektedir [54].

6. MALZEME VE METOT

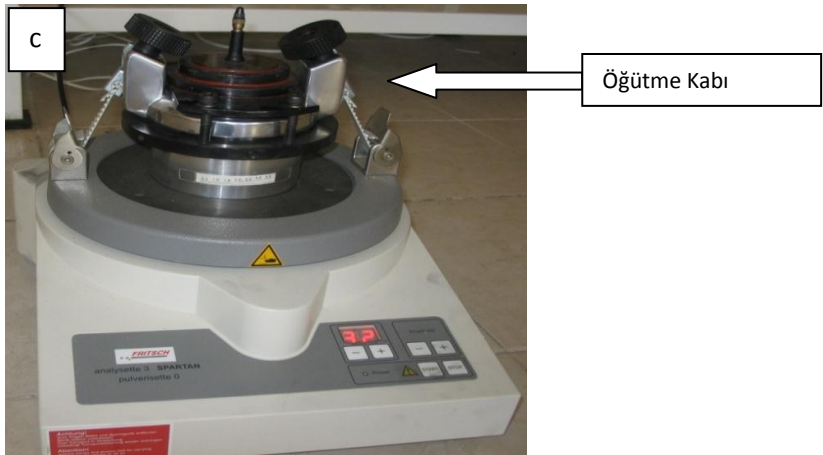
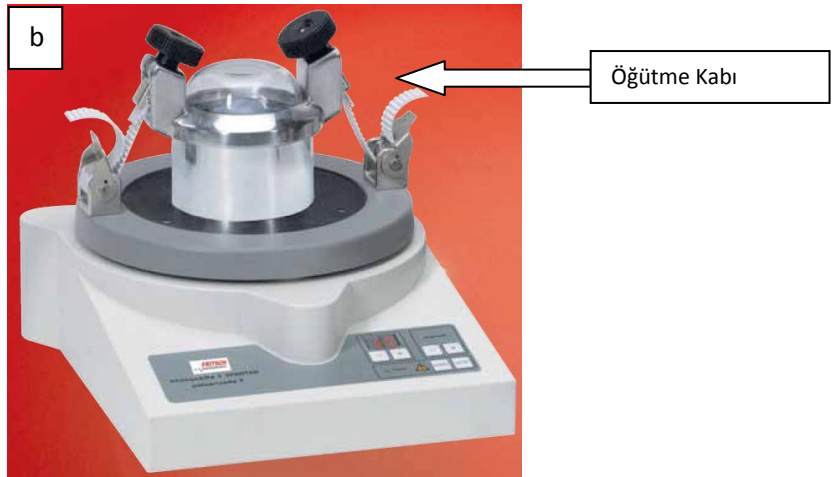
6.1. Genel

Mekano-termal yöntem ile karbon nanotüp üretimi iki temel adımdan oluşmaktadır. İlk adım, grafit tozunun çeşitli süreler öğütülmesi adımıdır. İkinci adım ise öğütülmüş grafit tozunun uygun sıcaklıkta tavlanması adımıdır. Grafit yaklaşık olarak 3500 °C' e kadar karalı bir malzemedir ve nanotüpe dönüşümün sağlanabilmesi için bu sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Öğütme işlemi grafit içindeki karbon bağlarını kırarak malzemenin amorf hale gelmesini sağlar. Böylece nanotüpe dönüşüm sıcaklığı 1300-1600 °C gibi düşük sıcaklıklara indirilmiş olur.

Öğütme işlemi sırasında bilye darbelerinin etkisi ile toza verilen enerjiden ötürü bağlarda kırılmalar meydana gelmekte ve tozların oksijene olan ilgileri önemli ölçüde artmaktadır. Grafit tozlarının öğütme işlemi sırasında, öğütme işlemi sonunda ve ısıtma işlem esnasında oksijenle temas etmemesi gerekmektedir. Bu sebeple, öğütme işlemine tabi tutulmuş tozlardan numune alınması, elde edilen tozlara ısıtma işlem uygulanması gibi pek çok işlem koruyucu gaz içeren bir ortamda gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde kullanılan grafit tozu Merc KGAA'dan temin edilmiş olup, saflığı % 99,5 ve başlangıç parçacık boyutu 50 µm' dir. Deneylerde katalizör olarak kullanılan demir tozu ise % 99,9 saflıkta yine olup Merck firmasından temin edilmiştir ve başlangıç parçacık boyutu 30 µm' dir. Deneyler sırasında oksitlenmeyi engellemek için inert gaz kullanılmış ve kullanılan inert gaz, % 99,996 saflıkta argondur.

Bu çalışmada öğütme deneyleri iki farklı değirmen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlardan biri, planeter tipi değirmen olan “Fritsch Pulverisette P7” dir. Bu değirmenler haznelerinin gezegen gibi hareket etmesinden dolayı “planeter” adını alır. Bu değirmende dönen bir tabla üzerine hazneler yerleştirilmiştir. Tabla kendi eksenini etrafında dönerken, hazneler ise dönüş yönünün aksi yönünde dönerler. Böylece, iki farklı yönlü merkezkaç kuvvetinin etkisi altında kalan bilyeler, bir birlerine ve haznenin duvarlarına çarparlar. Böylece arada kalan toza uygulanan darbe gerilmeleri ile öğütme işlemi gerçekleşmiş olur. Cihaz yüksek enerjili bir değirmen olup, cihazın üretici firması tarafından verilen teknik verileri incelendiğinde bu cihazla elde edilebilecek nihai parçacık boyutunun 0,1 µm' in altında olduğu görülmektedir. Deneyler sırasında kullanılan “Fritsch Pulverisette P7” marka öğütme değirmeninin görüntüsü Şekil 6.1.a' da verilmiştir.



Şekil 6.1a,b,c, (a) “Fritsch Pulverisette P7” marka öğütme değirmenini, (b) Üzerinde değişiklik yapılan “Fritsch Pulverisette 0” cihazın standart hali, (c) ve uyarlanmış hali

Bu doktora çalışması sırasında kullanılan Fritsch Pulverisette P7 marka öğütme değirmeninin kapları sertleştirilmiş çelikten imal edilmiştir. Bu cihazda öğütme sırasında kullanılan bilyelerin malzemesi ise 100 Cr 4' dür.

Öğütme deneylerinin gerçekleştirildiği bir başka değirmen türü ise “Fritsch Pulverisette 0” dır. Bu değirmende öğütme kabı bir tablanın üzerine yerleştirilir ve bu tabla kabı titreştirerek bilyenin hareket etmesini sağlar. Titreşen bilye tozlara darbe gerilmeleri uygular. Böylece öğütme işlemi gerçekleştirilmiş olur. Bu değirmende titreşim frekansı 50 Hz’ dir. Titreşen bilyenin genliği ise 0,5-3 mm arasında ayarlanabilmektedir.

Bu cihaz Pulverisette P7 ile karşılaştırıldığında nispeten daha düşük enerjili olup, cihazın üretici firması tarafından verilen teknik verileri incelendiğinde bu cihazla elde edilebilecek nihai parçacık boyutunun 10 µm olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde çalışmalar sırasında kullanılan “Fritsch Pulverisette P0” marka öğütme değirmeninin kapları sertleştirilmiş çelikten imal edilmiştir. Laboratuvarımızda bulunan standart haliyle “Fritsch Pulverisette 0” model cihazla atmosfer korumalı ortamda öğütme yapılamadığından dolayı, cihazın öğütme kabı üzerinde değişiklik yapılarak, atmosfer kontrollü hale getirilmiştir. Bu cihazın standart hali Şekil 6.1.b’ de verilmiş olup, üzerinde yapılan değişiklik sonrası görüntüsü Şekil 6.1.c’de verilmiştir. Yapılan bu değişiklik sayesinde istenen herhangi bir atmosfer altında öğütme yapılabilir.

Öğütme işlemlerinin devamında, elde edilen tozlara ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi deneyleri 1800 °C’ e kadar çıkabilen tüp fırında gerçekleştirilmiştir.

Öğütme işleminin ve ısıtma işlemi deneylerinin ardından elde edilen tozlar üzerinde Rigaku ve Bruker marka XRD cihazlarıyla XRD incelemeleri yapılmıştır. Her iki cihazda da CuKα (1,5406 Å) ışınları kullanılmıştır.

Çalışmalar sırasında elde edilen numuneler HR-TEM (High-resolution transmission electron microscopy), FE-SEM (Field Emission scanning electron microscope) ve SEM (scanning electron microscope)’ de incelenmişlerdir. SEM incelemeleri İnönü Üniversitesinde Carl Zeiss Evo 40 ve Fırat Üniversitesinde Jeol Jsm 7001F marka cihazlarda gerçekleştirilmiştir. FE-SEM incelemeleri ise UNAM’ da FEI Quanta marka cihazda yapılmıştır. HR-TEM incelemeleri ise UNAM’ da FEI Tecnai G2 F30 ve Fırat Üniversitesinde JEOL JEM 2100F marka cihazlarda yapılmıştır.

Yapılan deneyler Tablo 6.1’ de özetlenmiştir ve devamında detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

Tablo 6.1. Yapılan öğütme deneyleri ve uygulanan ısıtma işlem şartları

	Fritsch Pulverisette 0 ile Yapılan Deneyler		Fritsch Pulverisette P7 Yapılan Deneyler		
	Islak Öğütme	Kuru Öğütme	Kayma Gerilmeleri Altında Öğütme		Darbe Gerilmeleri Altında Öğütme
Bilye/Toz Oranı	64/1	64/1	8/1	8/1	32/1
Çalışma Devri/Genliği	1 mm	1 mm	200 devir	400 devir	850 devir
Bilye Çapı	50 mm	50 mm	19 mm	19 mm	8 mm
Bilye Miktarı	Tek bilye	Tek bilye	Tek bilye	Tek bilye	Çok bilye
Öğütme Süresi	200 h	10-20-40-80 h	5-10-15-20-25 h	50-100-150-200-250 h	1-2-3-4-5-6-50-100-150 h
Isıtma işlemin uygulandığı öğütme süresi	200 h	80 h	25 h	200-250 h	5-150 h
Isıtma İşlem Sıcaklığı	1600 °C	1300 °C	1400 °C	1200 °C 1400 °C 1600 °C	1400 -1600 °C
Isıtma İşlem Süresi	6 h	0,5 h	4 h	4 h	4-6 h
Not: Fritsch Pulverisette P7’ de ıslak öğütmenin etkisini görebilmek için 850 devir’ de 8mm çapında bilye ile 32/1 bilye/toz oranında 5 h öğütme işlemi yapılmıştır. Bu numunelere ısıtma işlem uygulanmamıştır					

6.2. “Fritsch Pulverisette 0” ile yapılan deneyler

6.2.1. Islak Öğütme

Nano amorf karbon tozlarının üretimi amacıyla grafit tozları 200 saat süreyle (her 8 saat’te 2 saat soğumaya bırakılarak) öğütme işlemine tabi tutulmuş ve bu sürelerde bilye/toz oranı 64/1 olarak seçilmiştir. Kullanılan bilye sayısı 1 adet olup çapı 50 mm’ dir. Öğütme için “Fritsch Pulverisette 0” cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz titreşim esasıyla çalışmakta ve titreşim genliği ayarlanabilmektedir. Deneyde bu genlik 1mm olarak seçilmiştir. Grafit tozunun üzerine 20 ml etanol eklenerek öğütme işlemi yapılmıştır. Öğütme işlemi öncesinde öğütme kabında bulunan oksijeni gidermek için kap atmosferi yüksek saflıktaki argon gazı ile birkaç defa temizlenmiş ve son olarak 400 kPa basınçta argon atmosferinde deney yapılmıştır. Öğütme sonrası tozlar CuK α (1,5406 Å) ışınması altında XRD incelemelerine tabi tutulmuştur. Daha sonra bu işlemde elde edilen tozlar koruyucu bir ortam içine alınarak 1600 °C sıcaklıkta 0,1L/min debide akan yüksek

saflıktaki argon gazı altında 6 saat süreyle izotermal ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu deneyden elde edilen tozlar üzerinde SEM incelemeleri yapılmıştır.

6.2.2. Kuru Öğütme

Islak öğütme deneyinden farklı olarak yine “Fritsch Pulverisette 0” cihaz ile kuru öğütme şartları da incelenmiştir. Bu sebeple 50 mm çapında sertleştirilmiş çelik tek bilye ile 10, 20, 40 ve 80 saat öğütme deneyleri yapılmıştır. 64/1 bilye/toz oranı seçilmiş ve 400 kPa basınç altında yüksek saflıktaki argon ortamında deneyler gerçekleştirilmiştir. Hedeflenen her bir öğütme süresine ulaşıldığında öğütme kabı koruyucu gaz içeren bir ortama alınmış ve kaptan bir miktar numune XRD incelemeleri için ayrılmıştır. Öğütme kabı koruyucu ortamdan çıkartılmış ve yeniden 400 kPa basınçta argon ile doldurulduktan sonra deneylere devam edilerek şartlar sabit tutulmuştur. 20 ve 80 saat öğütme işlemi uygulanmış tozlara 1300 °C sıcaklıkta 30 dakika ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Bu deneyden elde edilen tozlar üzerinde de SEM incelemeleri yapılmıştır.

6.3. “Fritsch Pulverisette P7” ile yapılan deneyler

Titreşim esasıyla çalışan “Fritsch Pulverisette 0” ile yapılan deneylerden sonra Planeter tip bilyeli değirmen ailesinden olan “Fritsch Pulverisette P7” ile deneylere devam edilmiştir. Öncelikle 200 ve 400 devirde tek bilye kullanılarak tozlar düşük enerjili kayma türünde gerilmeler altında öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra 850 devirde grafit tozu çok bilye kullanılarak darbe türü gerilmeler altında öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

6.3.1. Kayma Türü Gerilmeler Uygulanarak Yapılan Öğütme İşlemi

6.3.1.1. 200 Devirde yapılan deneyler

Bu deneyde grafit tozları 19 mm çapındaki bilye kullanılarak 8/1 bilye/toz oranında, 200 devirde farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Öğütme işlemleri sırasında öğütme kapları fazla ısındığından dolayı 15 dakika öğütme, 30 dakika soğuma için bekleme şeklinde deneyler tamamlanmıştır. Hazırlanan başlangıç grafit tozuna atomca %2 oranında Fe tozu katalizör olarak katılmıştır. Öğütme süreleri olarak 5, 10, 15, 20 ve 25 saat seçilmiştir. Öğütme işlemlerinden elde edilen tozlara 1400 °C’ de 4 saat ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Numuneler koruyucu ortam içerisinde argon atmosferi altında hazırlanmış, ısıtılma işlemleri ise 0,1L/min debideki akışkan argon altında yapılmıştır. Öğütme sonrası tozlar CuK_α (1,5406 Å) ışınması altında XRD incelemelerine tabi tutulmuştur. Isıtılma işlemi

sonrasında toz numuneler üzerinde Carl Zeiss Evo 40 markalı cihazla SEM incelemeleri yapılmıştır.

6.3.1.2. 400 Devirde yapılan deneyler

Planeter tipteki “Fritsch Pulverisette P7” cihazı kullanılarak grafit tozu, 19 mm çapında tek bilye kullanılarak (Bilye/toz oranı 8/1) 50 saatten başlayarak 250 saate kadar öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi 15 dakika öğütme ve 30 dakika soğuma için bekleme şeklinde yapılmıştır. Hazırlanan başlangıç grafit tozuna atomca %2 oranında Fe tozu katalizör olarak katılmıştır. Öğütme deneyleri öncesinde kaplar ve bilyeler alkolle temizlenmiştir. Çalışma devri olarak 400 devir/min seçilmiştir. Bu deneyden elde edilen tozlardan 200 ve 250 saat öğütme yapılmış tozlara 1200, 1400 ve 1600 °C’ de 4 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Numuneler koruyucu ortam içerisinde argon atmosferi altında hazırlanmış, ısıtım işlemleri ise 0,1L/min debideki akışkan argon yatak altında yapılmıştır. Öğütme sonrası tozlar CuK_α (1,5406 Å) ışınları altında XRD incelemelerine tabi tutulmuştur. Isıtım işlemi sonrasında toz numuneler üzerinde Fei Nova Nanosem 600 markalı cihazla FE-SEM incelemeleri yapılmıştır. Ayrıca FEI Tecnai G2 F30 markalı cihazla 200 kV gerilim altında HR-TEM incelemeleri yapılmıştır.

6.3.2. Darbe Türü Gerilmeler Uygulanarak Öğütme işlemi

6.3.2.1. 850 Devirde yapılan deneyler

850 devirdeki ilk deneyde, grafit tozları 8 mm çapındaki bilyeler kullanılarak 32/1 bilye/toz oranında farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Öğütme işlemleri sırasında öğütme kapları fazla ısındığından dolayı 15 dakika öğütme, 30 dakika soğuma için bekleme şeklinde deneyler tamamlanmıştır. Hazırlanan başlangıç grafit tozuna, atomca %2 oranında Fe tozu katalizör olarak katılmıştır. Deneylerin bütün aşamaları koruyucu ortam içerisinde gerçekleştirilmiştir. Öğütme süresi olarak 1/4, 2, 3, 4, 5 ve 6 saat seçilmiştir. Öğütme işlemlerinden elde edilen tozlara argon atmosferinde 1400 ve 1600 °C’ de 4 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Bu işlemlerden elde edilen tozlar üzerinde XRD ve HR-TEM incelemeleri yapılmıştır.

İlk deneyde 4 saatten sonra grafitte amorflaşma olduğu görülmüştür. Sürenin daha fazla artırılması ile elde edilen tozların ısıtım işlemi verecekleri cevabı görebilmek için ayrı bir deney daha yapılmıştır. Grafit tozu ve 8 mm çapında bilyelerle 32/1 bilye/toz oranı kullanılarak öğütme işlemi yapılmıştır. Tozlar 50 saatten başlayarak 100 ve 150 saate

kadar öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi 15 dakika öğütme ve 30 dakika soğuma için bekleme şeklinde yapılmıştır. Hazırlanan başlangıç grafit tozuna, atomca %2 oranında Fe tozu katalizör olarak katılmıştır. Çalışma devri olarak 850 devir/min seçilmiştir. Bu deneyden elde edilen tozlardan 150 saat öğütme yapılmış tozlara 1400 °C’ de 4 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Numuneler koruyucu ortam içerisinde argon atmosferi altında hazırlanmış, ısıtma işlemleri ise 0,1 L/min debideki akışkan argon yatak altında yapılmıştır. Öğütme sonrası tozlar CuK_α (1,5406 Å) ışınları altında XRD incelemelerine tabi tutulmuştur. Isıtma işlemi sonrasında toz numuneleri üzerinde Jeol JEM 2100F markalı cihazla 200 kV gerilim altında HR-TEM incelemeleri yapılmıştır. HR-TEM İncelemeleri öncesinde epandur içerisindeki 1mg numune toz üzerine %99 saflıkta etanol eklenmiş ve karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon 300 mesh’lik karbon kaplı bakır elek (Holey Carbon Grid) üzerine damlatıldıktan sonra bu elekler vakum altında 24 saat kurumaya bırakılmıştır.

6.4. Katalizör Üretimi

“Fritsch Pulverisette P7” cihaz ile yapılan deneyler sonucunda uygun öğütme ve ısıtma işlem şartları tespit edilmiş ve bu şartlar altında elde edilen karbon nano tüplerin çaplarının 50-200nm aralığında olduğu görülmüştür. Üretilen karbon nano tüplerin çaplarını düşürebilmek amacıyla kullanılan katalizörün boyutunun kontrol altında tutulması gerektiğine karar verilmiş ve bu amaçla ana üretim deneylerinden farklı olarak nano boyutta katalizör üretilmiştir. Bu sebeple nano boyutlu demir katalizör üretilerek deneyler bu üretilen katalizör ile tekrar gerçekleştirilmiştir. Katalizör üretimi için, % 99,9 saflıkta ve 30 µm boyutundaki demir tozları Fritsch Pulverisette 7 cihazda 3 saat öğütülmüştür. Nano boyuta inen ve aktif hale gelen demir tozunun amorf karbona katılır katılmaz demir karbüre dönüşümünün engellenmesi için 200 °C 30 dakika tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen toz üzerinde Jeol JEM 2100F markalı cihazla 200 kV gerilim altında HR-TEM incelemeleri yapılmıştır ve sonrası tozlar CuK_α (1,5406 Å) ışınları altında XRD incelemelerine tabi tutulmuştur.

6.5. Elde Edilen Katalizör ile Karbon Nanotüp Üretimi

Karbon nano tüplerin üretimi için 1,5 g grafit tozu ve 8 mm çapında bilyeler kullanılmış ve deney Planeter tipteki “Fritsch Pulverisette P7” cihazla gerçekleştirilmiştir. Grafit tozu 850 devirde 5 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş ve öğütme işleminin son 30

dakikasında elde edilen nano demir tozu öğütme kaplarına katılarak öğütme işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen tozlara 1400 °C ve 1600 °C’ de 4 saat % 99,996 saflıktaki argon altında ısıtıl işlem uygulanmıştır. Isıtıl işlem sonrasında toz numuneler üzerinde Jeol JEM 2100F model cihazla 200 kV gerilim altında HR-TEM incelemeleri yapılmıştır. HR-TEM incelemeleri öncesinde epandur içerisindeki 1mg numune toz üzerine %99 saflıkta etanol eklenmiş ve karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon 300 mesh’lik karbon kaplı bakır elek (Holey Carbon Grid) üzerine damlatıldıktan sonra vakum altında 24 saat kurutulan bu elekler üzerinde HR-TEM incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

6.6. Elde Edilen Nanotüplerin Saflaştırılması

Öğütme ve ısıtıl işlemin ardından elde edilen tozlarda, nanotüpler, amorf karbon, katalizörden kaynaklanan metal tozları ve bilye- öğütme kabından aşınma sonucu koparak yapıya karışan metal tozları bulunmaktadır. Nanotüp dışındaki yapıların elde edilen tozdan uzaklaştırılması için pek çok yöntem uygulanabilmektedir. Saflaştırma işlemi iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adımda, yapıda bulunan demir kalıntılarının yok edilmesi için tozlar ultrasonik banyoda 5 molar nitrik asit içerisinde 8 saat bekletilmiş ve ardından saf su ile yıkanmıştır. Bu uygulama ile yapı içerisinde bulunan demir kalıntılar giderilmiştir. Bu işlemde elde edilen tozlar etüv içerisinde 60 °C’ de bir gece bekletilerek kurutulmuştur. Bu işlemde sonra yapıda amorf karbon olduğu tespit edilmiştir ve amorf karbonu gidermek amacıyla ise yakma işlemi uygulanmıştır. Bir önceki işlemde elde edilen 100 mg toz, bir alümina kayık üzerine yayılarak tüp fırın içerisine yerleştirilmiştir. Fırın 400 °C’ ye ayarlanarak toz numune üzerinden 2 saat boyunca hava geçirilmiştir. Bu esnada havanın debisi 1 L/min olacak şekilde ayarlanmıştır. Deney sonunda elde edilen ürün tartılmış ve başlangıca göre % 80 oranında ağırlık kaybı olduğu tespit edilmiştir. HR-TEM incelemeleri öncesinde epandur içerisindeki 1mg numune toz üzerine %99 saflıkta etanol eklenmiş ve karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon 300 mesh’lik karbon kaplı bakır elek (Holey Carbon Grid) üzerine damlatıldıktan sonra bu gridler vakum altında 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen numuneler üzerinde Jeol JEM 2100F markalı cihazla 200 kV gerilim altında HR-TEM incelemeleri yapılmıştır.

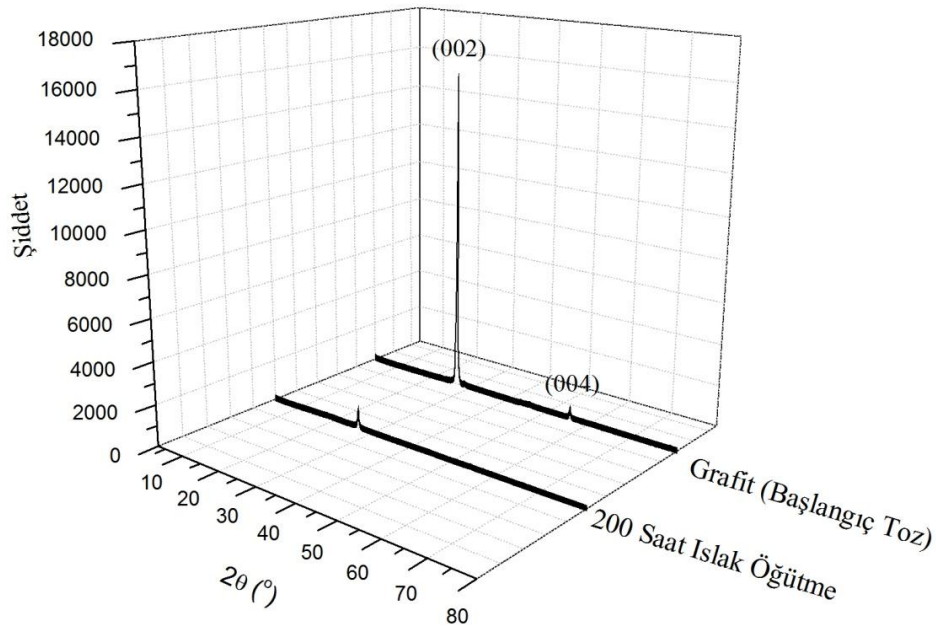
7. SONUÇLAR

Öğütme işlemi süresince karbon nanotüp oluşmamasına karşın öğütme işleminin ardından yapılan tavlama işlemi sırasında nanotüplerin oluşumu için öğütme işlemi temel bir adımdır. Öğütme işlemi olmaksızın nanotüp oluşturmak için grafitin 3500 °C' in üzerine ısıtılması gerekmektedir. Öğütme işlemi sayesinde serbest karbon ve çekirdek yapılar içeren bir yapı oluşmaktadır. Uygulanan ısı işlem ile serbest haldeki karbon yeniden grafitleşmektedir ve bu grafitleşme sırasında karbon nanotüp oluşmaktadır. Amorf karbonun grafitleşmesi sonucu sadece nanotüpler oluşmamaktadır. Nanotüplerin yanında karbon nano soğan (onion), nano grafit tabakaları, karbon fiber yapılar, karbon nano çubuklar gibi farklı yapılarda oluşmaktadır.

7.1. “Fritsch Pulverisette 0” ile yapılan deneylerin sonuçları

7.1.1. Islak Öğütme Deney Sonuçları

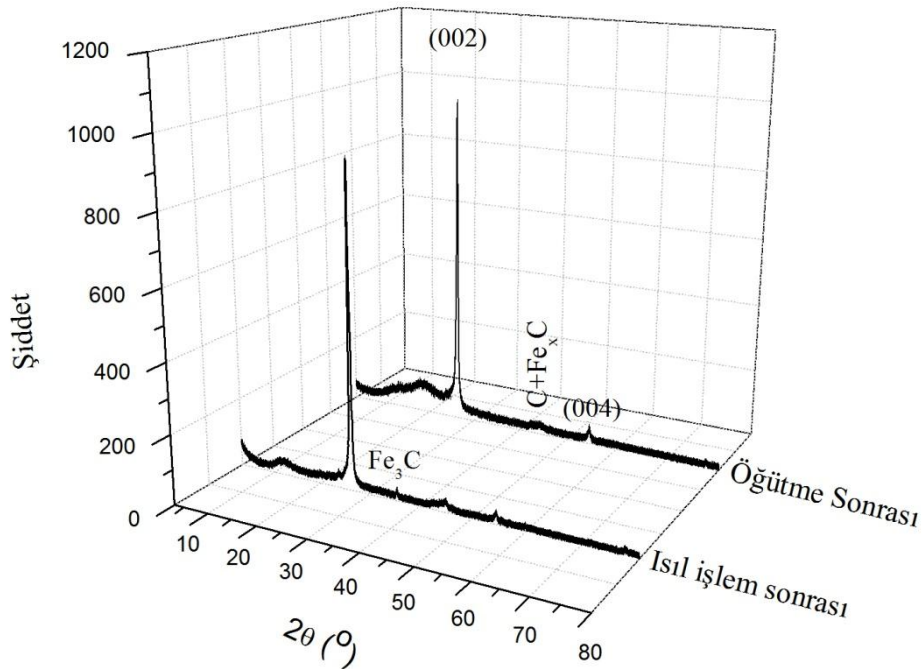
XRD analizi sonucu, başlangıç tozu olarak kullanılan grafitin şiddeti en yüksek pikinin yaklaşık 26° deki (002) piki olduğu görülmüştür ve bu pik grafitin karakteristik pikidir. Bununla beraber yaklaşık 54° de yansıma yapan ve şiddeti nispeten düşük olan (004) piki de başlangıç tozunda görülmektedir.



Şekil 7.1. “Fritsch Pulverisette 0” cihaz ile 200 saat ıslak öğütülen tozların XRD analizleri.

Yapılan XRD çalışmaları sonucunda 200 saat ıslak öğütme sonunda tozların grafit yapıda oldukları tespit edilmiştir. Grafitin (002) pikinin şekli bu öğütme süresi sonunda değişmemiştir. Fakat bu pikin işlem görmemiş grafit pikine göre şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 7.1). Ayrıca (004) piki de büyük ölçüde kaybolmuştur.

Ayrıca öğütme işleminden sonra tozlara 1600 °C’ de ısıtma işlemi uygulanmasından sonra elde edilen numunelerden alınan XRD pikleri incelendiğinde (Şekil 7.2) öğütme sonunda elde edilen pik ile arasında belirgin bir farkın olmadığı görülmektedir. Isıtma işlemin ardından yapıda Fe_3C çekirdeklendirilmiştir. Öğütme işlemi sonunda yaklaşık 44°’ de oluşmuş zayıf pik karbon ve Fe_xC pikidir. Bu pik ısıtma işleminden sonra da değişmeden kalmıştır. Öğütme işleminin ıslak yapılmasından dolayı öğütme sırasında tozlara yeterince iç enerji kazandırılmamış ve yapı amorf hale getirilememiştir. Isıtma işlemi 1600 °C’ de yapılmasına karşın etkili bir şekilde tozlarda yeniden grafitleşme sağlanamamıştır. Isıtma işlemin sonunda pik şiddetinde artış görülmemesinin sebebinin başlangıç tozlarının öğütme sonrasında hala grafit yapıda oldukları ve bu sebeple ısıtma işleminden sonra herhangi bir değişime uğramadıkları düşünülmektedir.



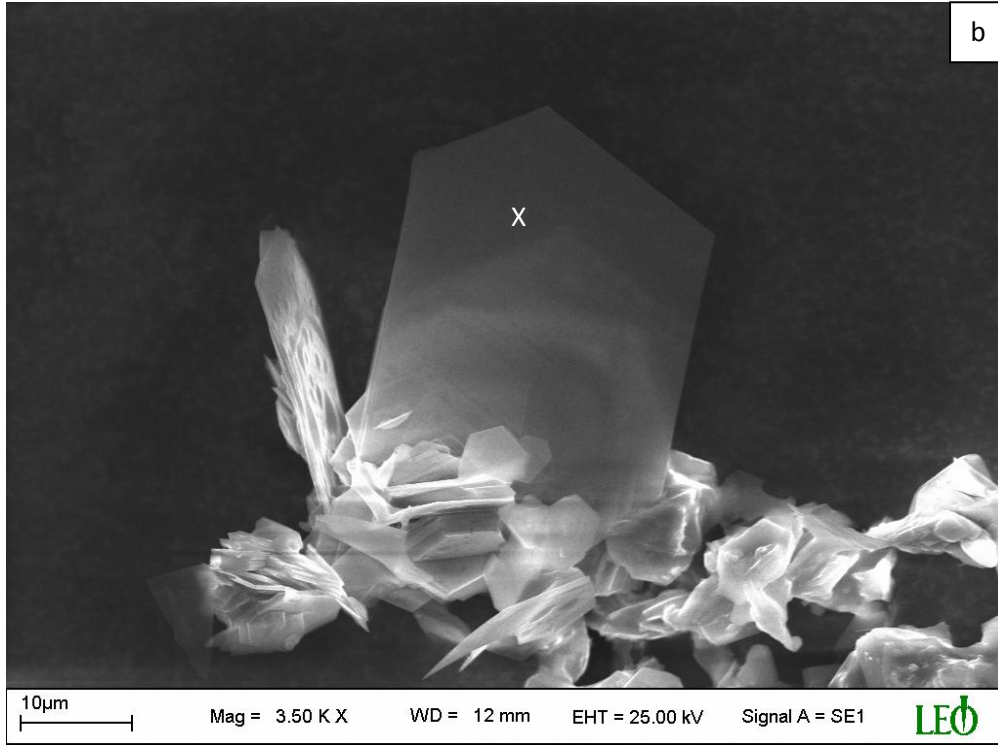
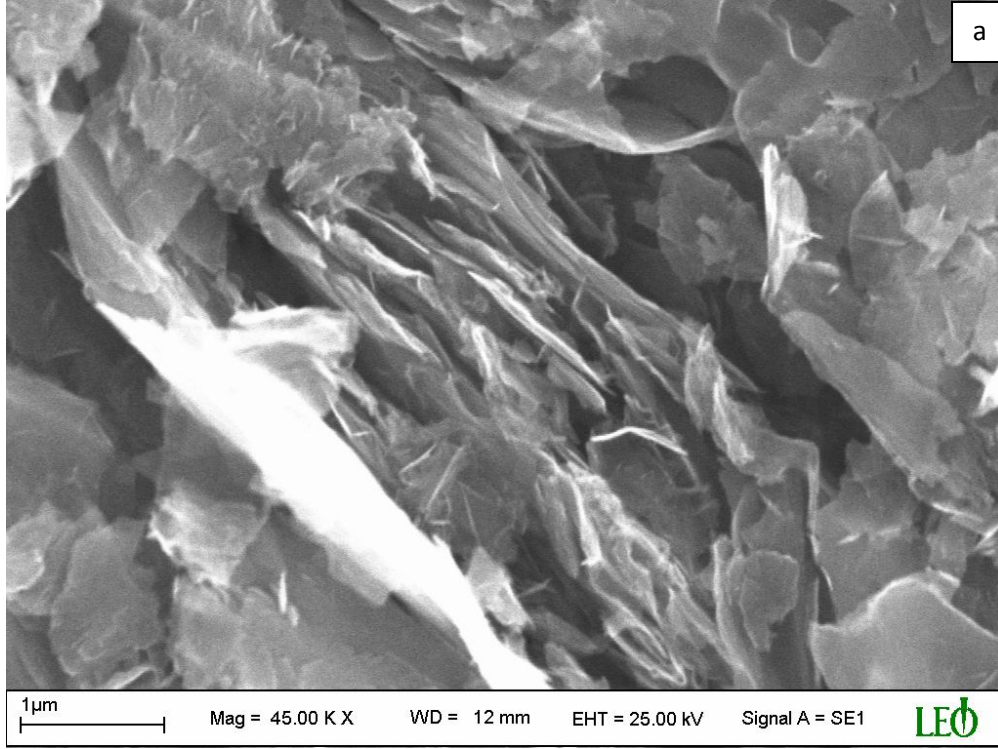
Şekil 7.2. “Fritsch Pulverisette 0” cihaz ile 200 saat ıslak öğütülen tozların ve öğütme sonunda 1600 °C’ de ısıtma işlemi sonrası elde edilen tozların XRD analizleri.

Bu sonuçtan, ıslak öğütmede bilye-kap çarpışmaları esnasında arada kalan tozlara uygulanan deformasyon enerjisinin; kap-toz-bilye arasındaki sürtünme katsayısının kuru öğütmeye oranla düşük olmasından dolayı, seviyesinin düştüğünü söylemek mümkündür. Benzer bir sonuç Chen, Y., tarafından da rapor edilmiştir [23]. Islak öğütme sırasında tozlara uygulanan deformasyon enerjisinin yetersiz olması tozların amorflaşmasını sağlayamamıştır. XRD incelemeleri sonucu tozların bünyesinde bir miktar demir gözlenmiştir. Bu durum ise öğütmenin doğasından kaynaklanmakta, öğütmede kullanılan çelik bilye ve çelik öğütme kabında darbeler yüzünden meydana gelen sürtünme ve yüzey yorulması nedeniyle, yüzeyden kopan parçacıklar kirlenmelere sebep olmaktadır. Yeterli süredeki öğütme işlemleri sonrasında tozlar hem nano boyuta inmekte hemde amorf hale gelmektedir. Nanotüplerin oluşumunda nano amorf tozların karbon kaynağı olarak kullanıldığı ve bu kaynaktan elde edilen atomların nanotüpleri oluşturduğu düşünülmektedir. Bu sebeple tozların patikül boyutu önemli olup öğütülen tozlardaki grafit levhaları arasındaki mesafenin değişimi ve parçacık boyutunun ölçülmesi amacıyla sırasıyla Bragg yasası ve Debye-Scherrer formülü kullanılmıştır. Bu formüller;

$$D_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (7.1)$$

$$P_s = \frac{0,9 \lambda}{\beta_{FWHM} \cos(\theta)} \quad (7.2)$$

Şeklinde tanımlanır. İfadelerde; D_{hkl} düzlemler arası mesafe (kristal boyutu), P_s parçacık boyutu, λ dalga boyu, β_{FWHM} pikin yarı yüksekliğinin genişliği (full width at half-maximum), θ ise kırınım açısıdır. Yapılan hesaplama sonucu 200 saat öğütme sonunda $D_{hkl} = 3,375 \text{ Å}$ olarak bulunmuştur. Saf grafitin ise $D_{hkl} = 3,340 \text{ Å}$ ’dır. Bu durum saf grafit tozlarına nazaran ıslak öğütme yapılmış tozlarda grafit tabakaları arasındaki mesafenin bir miktar arttığını göstermektedir. Ancak bu durum 200 saat öğütme işlemine tabi tutulmasına karşın amorflaşmanın yeterli seviyeye ulaşmadığını ancak başlangıç aşamasında olduğunu göstermektedir. Öğütme sonrası ısıtma işlemi uygulanan toz numune üzerinde SEM incelemeleri yapılmış ve elde edilen görüntüler Şekil 7.3.a,b’ de verilmiştir.



Şekil 7.3a,b. 200 saat öğütme sonrası 1600 °C’ de 6 saat ısıtma uygulanan tozların SEM görüntüsü.

Şekil 7.3.a’ da verilen SEM görüntüsünden yüksek sıcaklıkta ısıtma sonrasında tozlarda genel olarak bir değişim olmadığı görülmektedir. Tozlar grafit levhalarından (grafen’lerden) oluşmaktadır ve bazı grafenlerde eğilme gözlenmektedir. Bu durumun

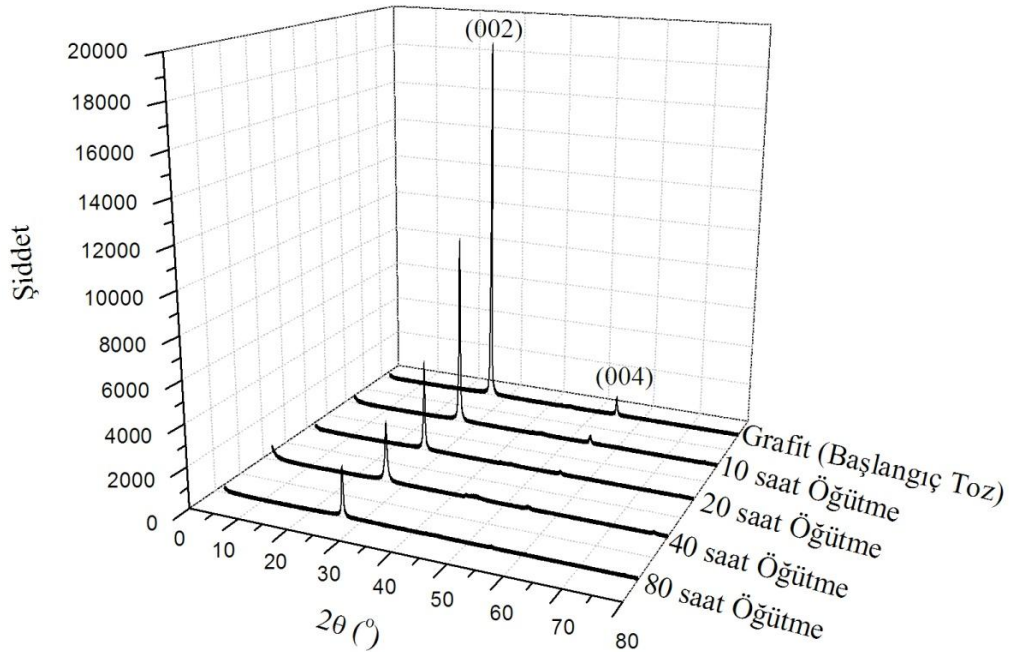
öğütme işlemi vasıtasıyla grafenlerde meydana getirilen kusurlardan oluştuğu düşünülmektedir. Yüksek enerjili öğütme sayesinde yapıda meydana gelen yüksek yoğunluklardaki hatalar ve yeni poroz yapılar nanotüpün oluşması için çok önemli etkenlerdir [23].

Şekil 7.3.b' de ortada (X ile gösterilen), hegzagonal yapıdaki 4 kenarı görülen grafen oldukça şeffaf bir karakter sergilemektedir. Benzer şekilde literatürde grafen' lerin şeffaf oldukları yönünde bilgiler bulunmaktadır [25,26].

Genel olarak; ıslak halde öğütülen ve sonrasında 1600 °C' de 6 saat ısıtıl işlem uygulanan tozlarda, yeniden kristalleşmeye beklenen cevap alınamamıştır. Hedeflenen karbon nanotüp yapılar elde edilememiş ve böylece oldukça uzun olan 200 saat ıslak öğütme işleminde yeterli etki gözlenemediğinden bundan sonraki deneyler kuru halde yapılmıştır.

7.1.2. Kuru Öğütme Deney Sonuçları

Islak yapılan deneyde yeterli amorflaşmanın sağlanamamasından ötürü ıslak öğütme işlemi yerine, yine tek bilye kullanılarak ve yine 64/1 bilye/toz oranında seçilerek kuru öğütme deneyleri yapılmıştır. Yapılan öğütme deneylerinden elde edilen XRD analizleri Şekil 7.4' de verilmiştir.

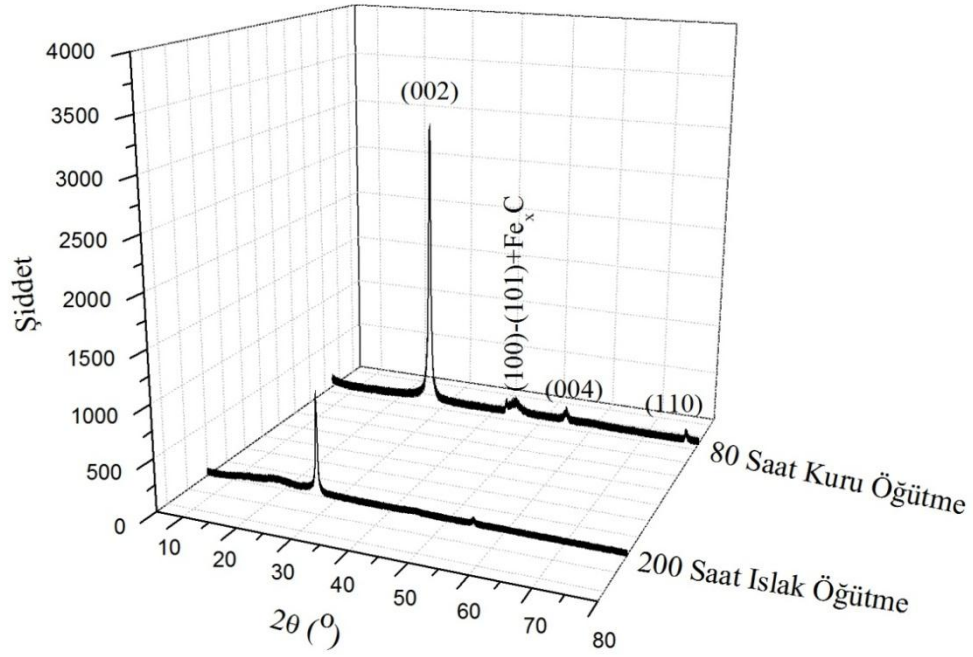


Şekil 7.4. Tek bilye ve 64/1 bilye/toz oranıyla yapılan kuru öğütme deneylerinden elde edilen XRD analizleri

Artan öğütme süresiyle birlikte grafitin karakteristik piki (002)' in şiddeti düşmekte ve pikin genişliğinde artış meydana gelmektedir. Bu durum grafit levhaları arasındaki mesafenin arttığını göstermektedir. Ancak yeterli miktarda amorflaşma 80 saat sonunda elde edilmiştir.

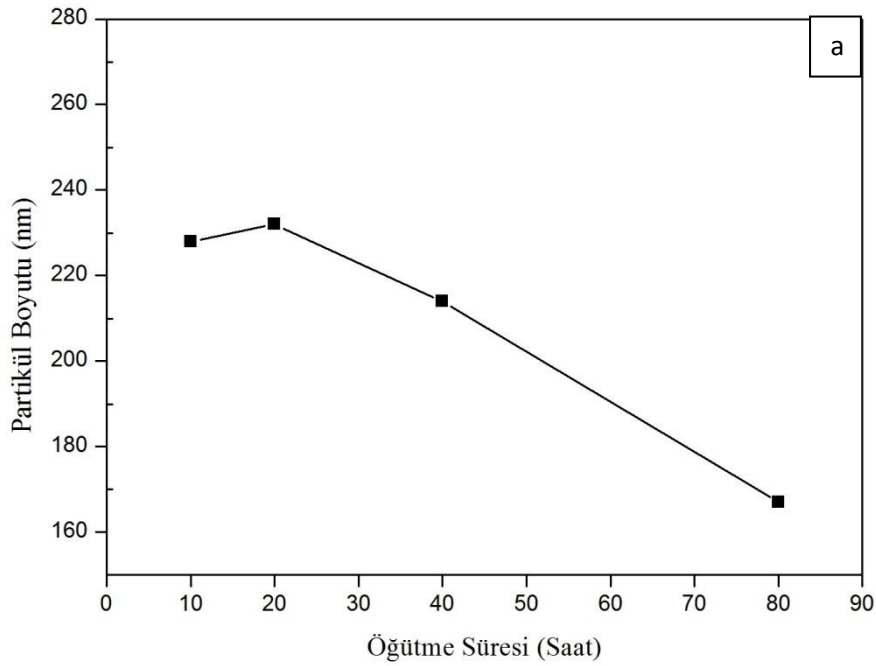
Şekil 7.5' de ise 200 saat ıslak öğütülmüş numuneden elde edilen XRD analizi ile 80 saat kuru öğütülmüş numuneden elde edilen XRD analizi karşılaştırma yapılması amacıyla verilmiştir. 200 saat ıslak öğütme işlemi uygulanmış numunenin pik şiddetindeki düşme miktarı 80 saat kuru öğütme işlemi uygulanmış numuneninkinden daha fazladır. Fakat aradaki öğütme süresi göz önüne alındığında kuru yapılan öğütme işleminde amorflaşmanın daha hızlı gerçekleştiği söylenebilir. Grafitin öğütülmesi hususundaki çalışmalarda yüksek enerjili değirmen olarak Pulverisette 0 kullanan tek araştırmacı Chen ve arkadaşlarıdır [23,24,27,28]. Chen tarafından, kuru yapılan öğütme işleminde grafitin 150 saatten sonra amorflaştığı belirtilmektedir. Ayrıca araştırmacı kuru öğütme işlemi sonunda tozlarda elde edilen yüzey alanı miktarının ıslak öğütme işlemi uygulanmış tozlara nazaran 6 kat daha fazla olduğunu belirtmiştir [23].

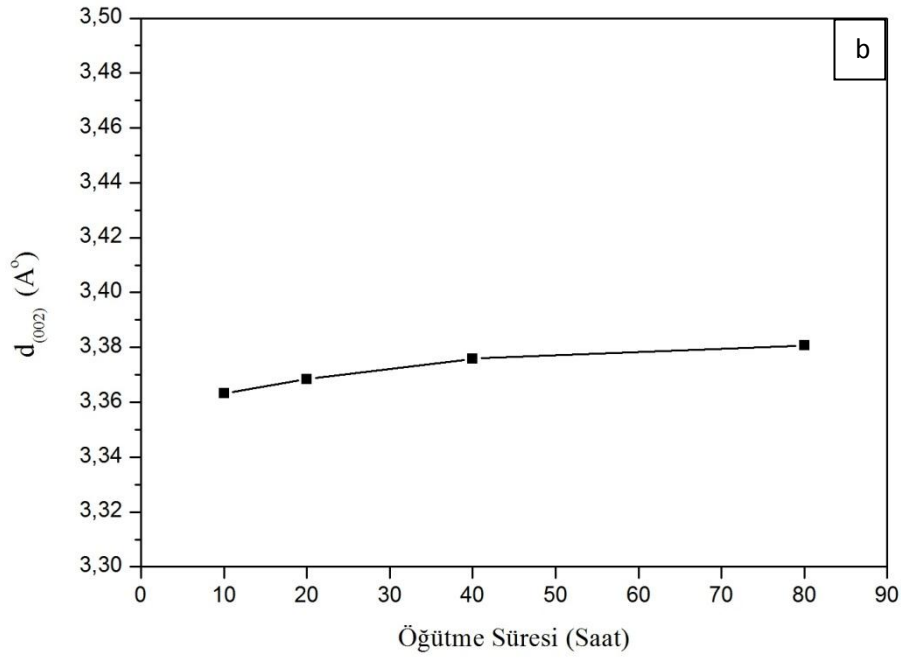
Şekil 7.5' deki XRD analizi incelendiğinde 200 saat ıslak öğütme işlemine tabi tutulmuş numunenin pik şiddeti 80 saat kuru öğütme işlemine tabi tutulmuş numunenin pik şiddetine göre daha düşük ve $\frac{I_{80}}{I_{200}}$ oranı 2,3 olmasına karşın, kuru öğütme işlemine tabi tutulmuş numunenin pik genişliği daha fazladır. Başka bir deyişle $\frac{\beta_{FWHM80}}{\beta_{FWHM200}}$ oranı 1,13' dür. Bu da 80 saat kuru öğütme işleminde toza yüklenen enerji miktarının daha fazla olduğunu göstermektedir. Pulverisette 0 ile grafitin öğütülmesi üzerine yapılan önceki çalışmalarda [24] 150 saat sonunda amorflaşmanın elde edildiği rapor edilmiştir. Bu araştırmacılar öğütme işlemi sırasında cihazın titreşim genliğini 2 mm olarak ayarladıklarını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada Pulverisette 0 ile yapılan öğütme deneylerinde kullanılan titreşim genliği 1 mm' dir. Bu sebeple 200 saat sonunda dahi yeterli amorflaşma sağlanamamıştır.



Şekil 7.5. Islak öğütme ile kuru öğütme deneylerinden elde edilen XRD analizlerinin karşılaştırılması.

Bu deneyde (Şekil 7.4) 10 saatten başlayarak 80 saate kadar olan öğütme sürecinde, tamamen amorfleşme gözlenmemiştir. (7.1) formülü kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu parçacık boyutunun ve kristal boyutunun (grafen levhaları arasındaki mesafe) parçacık boyutunun zamana bağlı olarak değişimi Şekil 7.6.a,b' de verilmiştir.

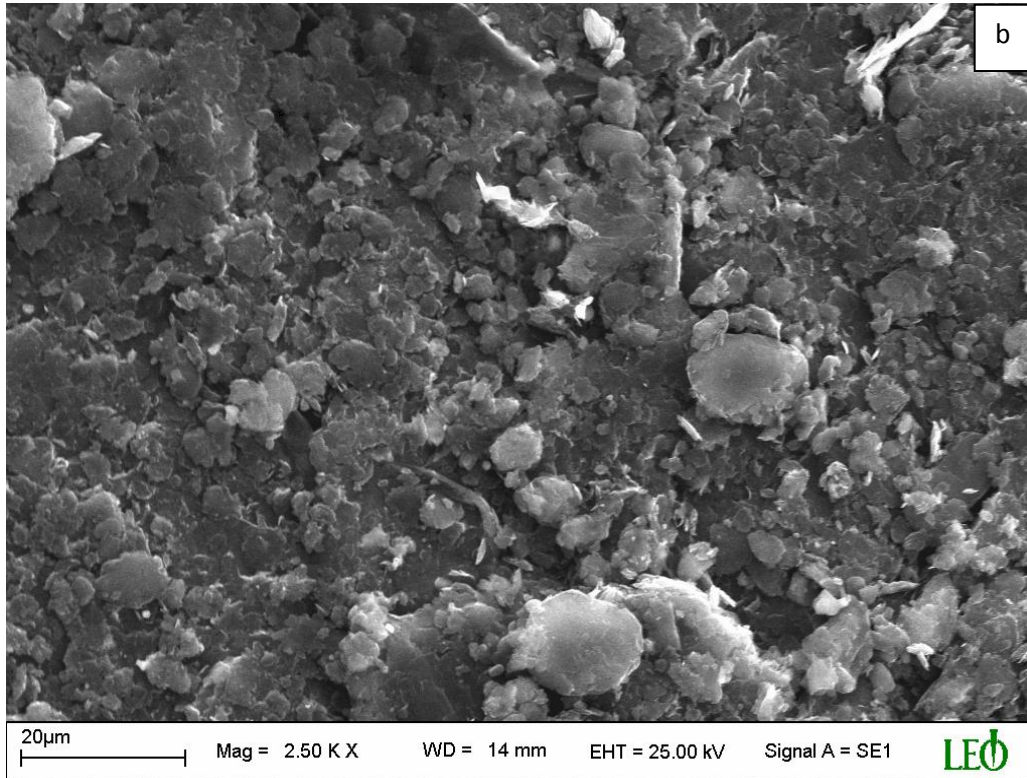
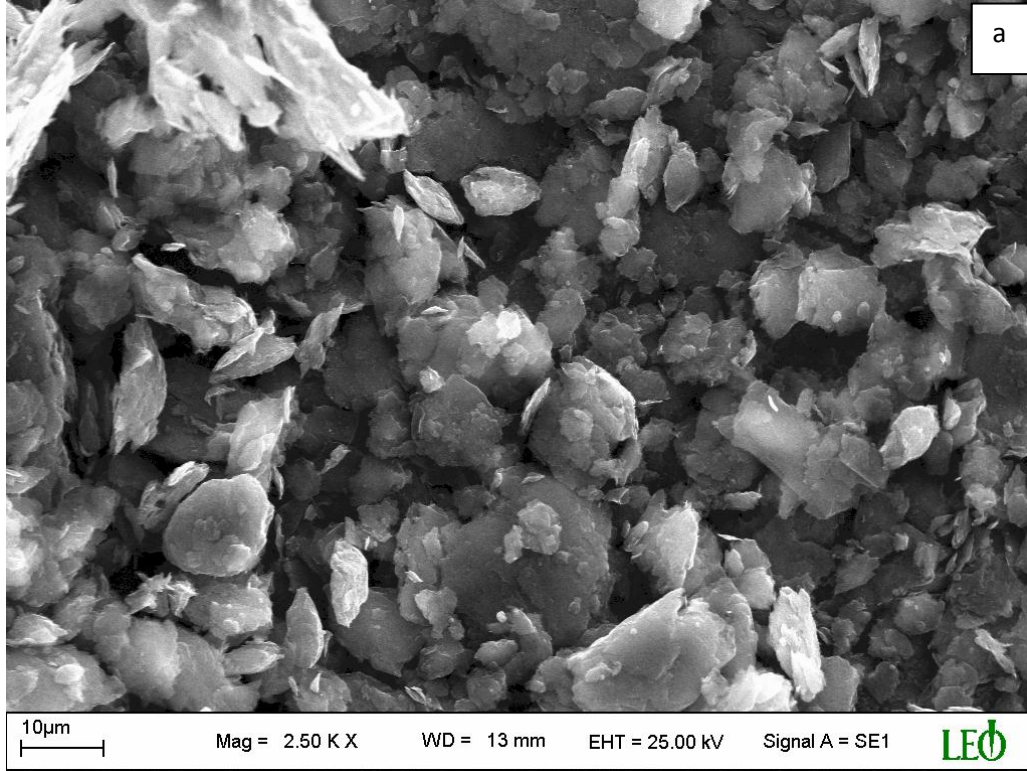




Şekil 7.6. a) Parçacık boyutunun ve b) Kristal boyutunun zamana bağlı olarak değişimi

Öğütme zamanına bağlı olarak kristal boyutu fazlaca değişmezken parçacık boyutu 20 saate kadar hafif artış göstermiş, bu süre sonrasında hızla düşerek 80 saat öğütme sonunda 167 nm' ye kadar inmiştir. Grafiğe genel olarak bakıldığında 40 saat öğütme işleminden sonra toz parçacık boyutu düşerken kristal boyutu artmaktadır. Öğütme işlemi sırasında uygulanan bilye darbeleri ile grafitin boşluk hacmi yani porozitesi artarken yoğunluğunun azaldığı pek çok araştırmacı tarafından belirtilmiştir [23,44,45]. Öğütme sırasında, nano poroz yapılar oluşurken aynı zamanda düzlemler arası mesafesi ($d_{(002)}$) 0,334 nm olan grafitin, bu değerinde artış gözlenmektedir. Öğütme süresi arttıkça düzlemler arası mesafede artmıştır. Şekilden de görüleceği gibi en büyük artış 10 saat öğütme sonunda olmuştur. Öğütme süresinin artışı ile eğrinin eğimi azalmıştır. 200 saat ıslak öğütme işlemi sonunda düzlemler arası mesafe 0,3375 nm iken 80 saat kuru öğütme işlemi sonunda bu değer 0,3380 nm' dir. Kuru öğütme işleminin süresi ıslak öğütme işleminden 2,5 kat daha az olmasına karşın düzlemler arası mesafe kuru öğütme işleminde daha fazla artmıştır. Bu durum kuru öğütmenin ıslak öğütmeye nazaran daha verimli olduğunu göstermektedir.

Bu deneylerden elde edilen tozlardan 20 saat ve 80 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş numunelere 1300 °C sıcaklıkta 30 dakika ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu numunelerin SEM incelemelerinden elde edilen görüntüler Şekil 7.7.a,b' de verilmiştir.



Şekil 7.7a,b. a) 20 ve b) 80 saat öğütme yapıldıktan sonra 1300 °C sıcaklıkta 30 dakika Isıl işlem uygulanmış numunelerin SEM görüntüleri.

Şekil 7.7.a,b incelendiğinde her iki görüntüde de tozların ısıtıl işlem sonrası eş eksenli oldukları görülmektedir. 20 saat öğütme yapılmış tozlarda eş eksenli taneler fazla iken 80

saat öğütme yapılmış tozlarda nispeten eş eksenli tozların azaldığı ancak levha halindeki tozların miktarının arttığı görülmektedir. Islak öğütme sonrası ısıtma işlemi uygulanan toz numunenin SEM görüntüleri (Şekil 7.3.a ve b) ile kuru öğütme sonrası ısıtma işlemi uygulanan toz numunenin SEM görüntüleri (Şekil 7.7.a ve b) karşılaştırıldığından ıslak öğütülen numunede hala hegzagonal yapılara rastlanırken, kuru öğütme yapılan numunelerde hegzagonal yapılar görülmemiştir. Bu durum, ıslak öğütme işlemi sırasında tozlara yüklenen enerjinin düşük olması sebebiyle grafit tozlarında amorflaşmanın az miktarda meydana geldiği şeklinde yorumlanabilir.

Bu çalışmada yapılan ıslak öğütme deneyleri sonrasında tozlarda amorflaşma gerçekleştirmenin oldukça güç olduğu görülmüş ve daha sonraki deneyler tamamen kuru şartlarda gerçekleştirilmiştir. Islak öğütme sırasında tozlara uygulanan mekanik darbe etkisinin, kuru işleme nazaran düşük olmasından dolayı tozlarda amorflaşma 200 saat öğütme sonrasında dahi gerçekleşmemiştir. Tozlara uygulanan öğütme işlemi, karbonun ısıtma işlemi sırasında yeniden kristalleşmesi için gerekli olan ısı enerjisinin seviyesini düşürmektedir. Fritsch Pulverisette 0' da yapılan hem ıslak hem de kuru deneylerde grafit tozlarına yeterli iç enerji kazandırılmadığından öğütme işlemine tabi tutulmuş tozlar tavlama işlemine istenilen cevabı verememişlerdir, hatta ıslak öğütme işlemi uygulanan tozlarda değişim gözlemlenmemiştir. Pulverisette 0' ın tozlara yeterli miktarda enerji yükleyememesinden öğütme bu cihazın bu işlem için uygun olmadığına karar verilmiş ve deneyler burada kesilmiştir.

7.2. “Fritsch Pulverisette P7” ile Yapılan Deneylerin Sonuçları

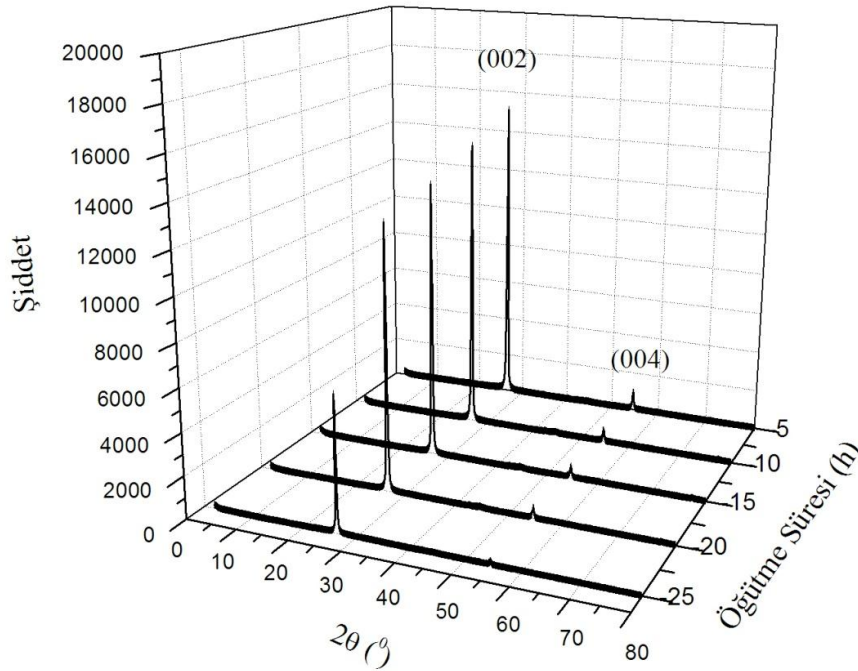
Fritsch Pulverisette P7 ile yapılan deneylerde grafit tozlarına iki farklı öğütme gerilmeleri uygulanmıştır. 200 ve 400 devirde yapılan deneylerde 19 mm çapında tek bilye kullanılarak tozlara kayma gerilmeleri uygulanmış, 850 devirde yapılan deneylerde ise 8 mm çapında çok bilye kullanılarak darbe türünden gerilmeler uygulanmıştır. Karbon nanotüplerin oluşumuyla ilgili olarak bazı kaynaklar [53] grafenlerin Fe parçacıklarının üzerinde veya Fe parçacıkları olmaksızın kıvrılarak boru şeklini aldığından ve bu şekilde nanotüplerin oluştuğundan bahsetmektedirler. Bu sebeple bu çalışmada iki farklı öğütme gerilmeleri uygulanmıştır. Böylece nanotüplerin oluşumunda bazal düzlemlerin deforme edilmesinin veya kristal yapının tamamen deforme edilmesinin nasıl etkileri olacağı araştırılmıştır.

7.2.1. Kayma Türü Gerilmeler Uygulanarak Yapılan Öğütme Deney Sonuçları

7.2.1.1. 200 Devir’ de Yapılan Deney Sonuçları

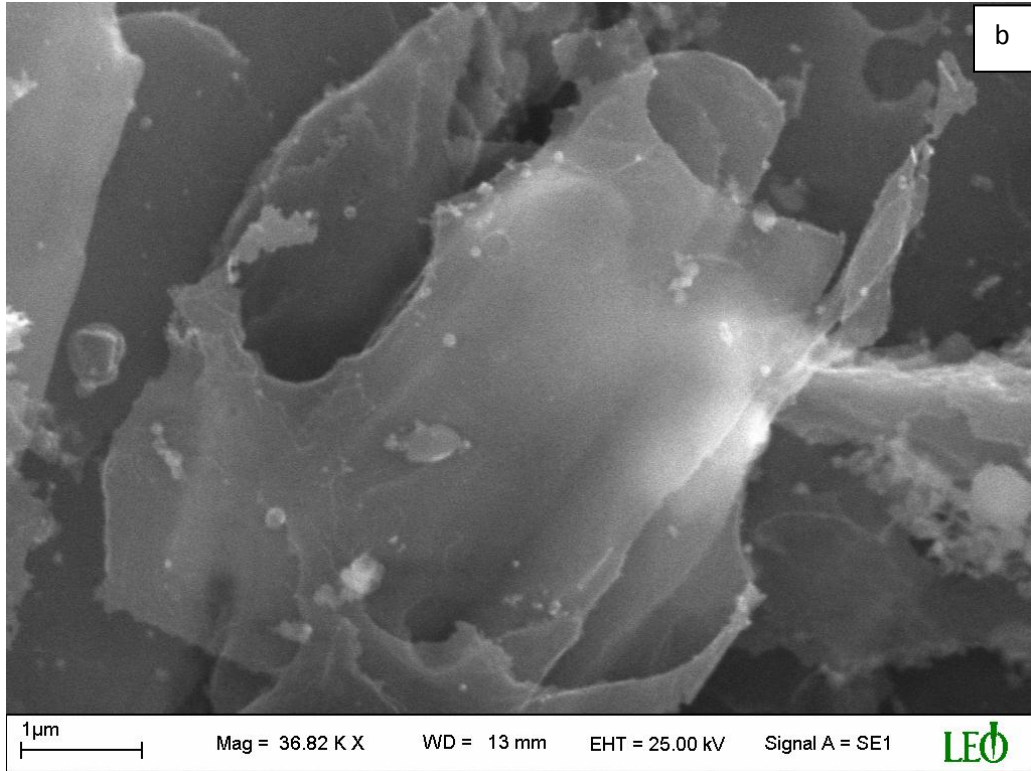
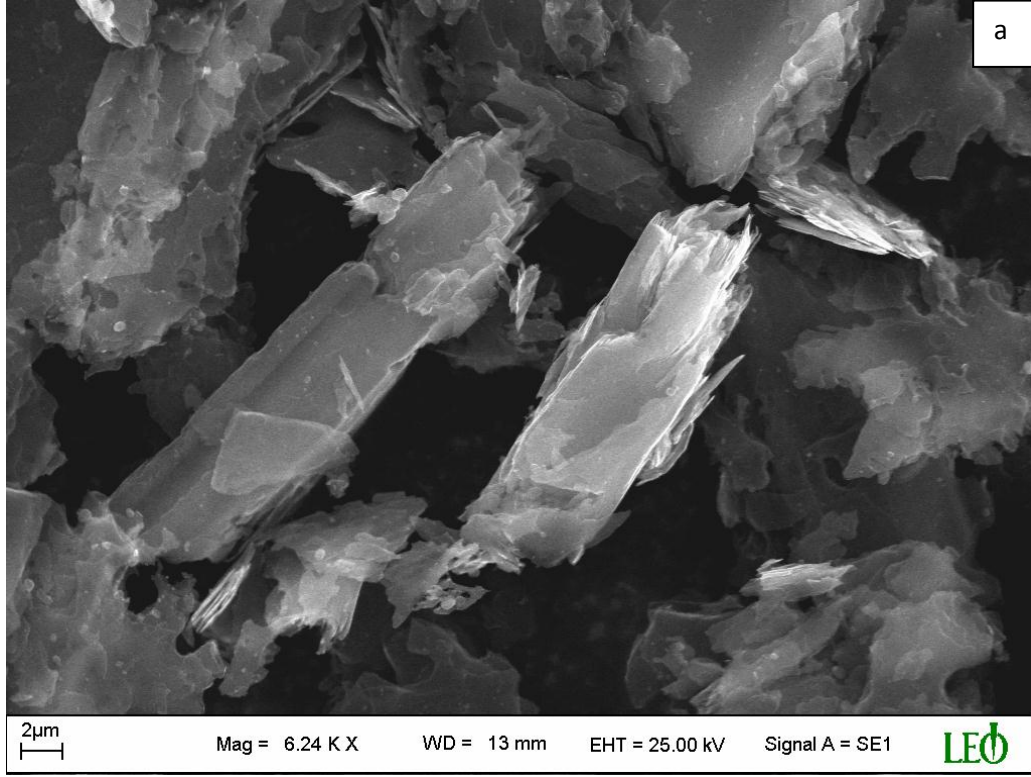
200 devirde yapılan deneyden elde edilen XRD analizleri Şekil 7.8’ de verilmiştir. 200 devirde öğütme süresi arttıkça (002) pikinin şiddeti azalmaktadır. Fakat 25 saat öğütme sonrasında dahi (002) piki kaybolmamıştır, şiddeti nispeten yüksektir ve bu durum yapıda hâlâ kristal halde grafitin olduğunu göstermektedir. 200 devirde yapılan tek bilyeli öğütme işlemi düşük enerjilidir ve 5 saat öğütme işlemi sonunda elde edilen XRD analizi işlem görmemiş grafitin XRD analiziyle hemen hemen aynıdır. Pikte kayda değer bir değişim gözlemlenmemiştir. 10 saat öğütme işleminden sonra pikte küçük bir azalma meydana gelmiştir. Pikteki en önemli azalma oranı 25 saat öğütme sonunda elde edilmiştir. 5 saat öğütme ile 25 saat öğütme sonunda elde edilen piklerin şiddetleri oranı $(\frac{I_5}{I_{25}})$ 3,2’ dir. Bu

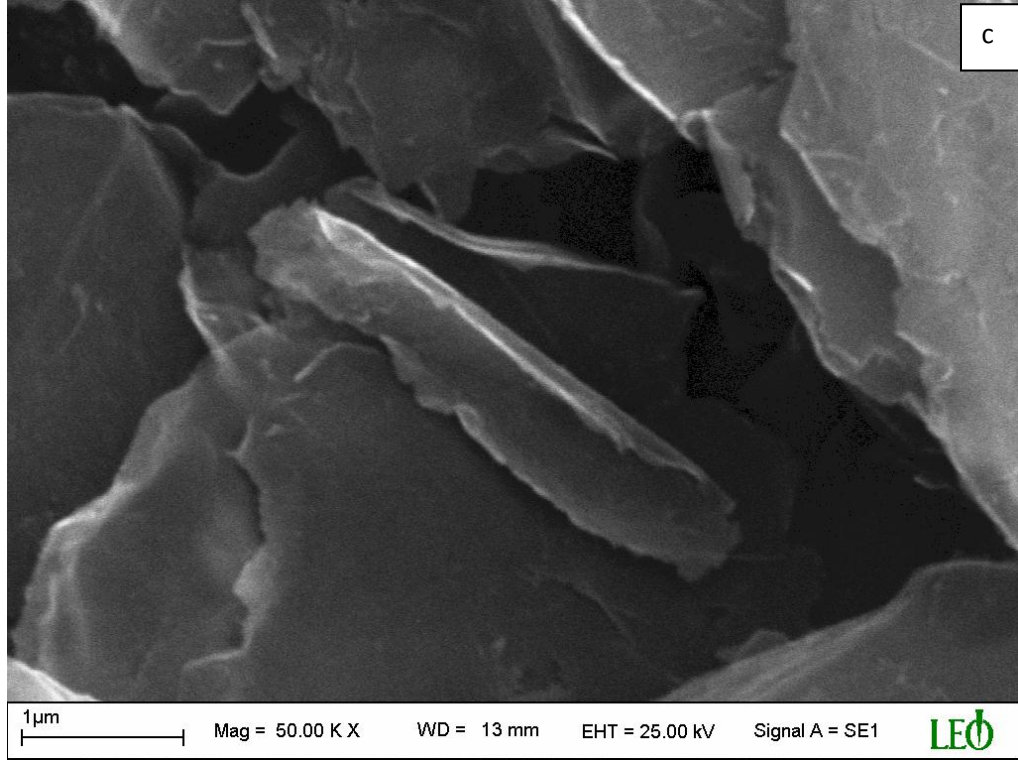
iki pikin pik genişlikleri bir birine çok yakındır ve $\frac{\beta_{FWHM5}}{\beta_{FWHM25}}$ oranları ise 1,01’ dir. Pikin genişliğinin artmaması ve β_{FWHM} oranları 200 devirde yapılan öğütme işlemi sonunda parçacık boyutunda önemli bir azalmanın meydana gelmediğini göstermektedir.



Şekil 7.8. 200 devirde 5, 10, 15, 20 ve 25 saat öğütme yapılan tozların XRD değişimi.

Şekil 7.9a ve b' de verilen SEM görüntülerinden anlaşılağı üzere yüksek sıcaklıkta ısıtıl işlem sonrasında tozlarda herhangi bir değışim gözlenmemiştir.



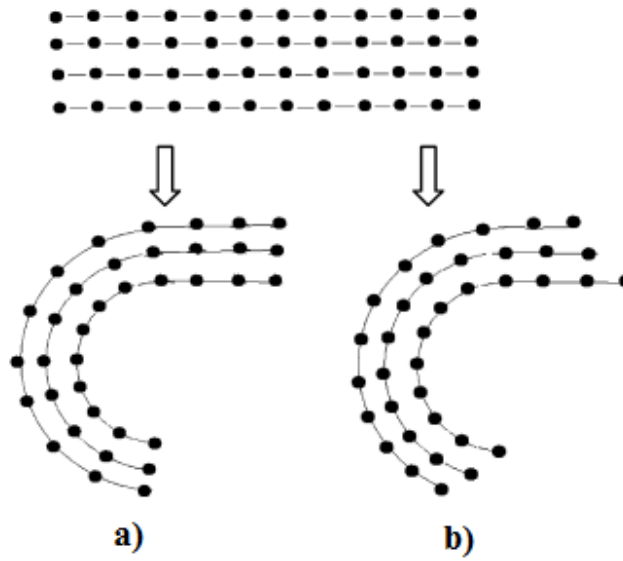


Şekil 7.9a,b,c, 200 devirde 25 saat öğütme sonunda 1400 °C’ de 4 saat ısıtıl işlem görmüş numunenin farklı SEM görüntüleri.

Tozlar grafit levhalarından (grafen’ lerden) oluşmaktadır. Çünkü öğütme sırasında bilye ile kap arasındaki kısmi çarpışmalardan ötürü düşük enerjili darbe gerilmeleri de ortaya çıkmaktadır. Öğütme işlemi sırasında ortaya çıkan bu darbe kuvvetleri grafit tabakalarını parçalamak için tozlara yeterli seviyede enerji uygulayamamıştır ve parçacık boyutunun azalmasını sağlayamamıştır. Böylece, mikron boyutlu grafit tabakaları meydana gelmiştir.

Şekil 7.9.c’ de görüldüğü gibi bazı grafit tabakalarında eğilme gözlenmektedir. Bu durumun, öğütme işlemi sırasında ortaya çıkan kayma gerilmeleri sayesinde grafit tabakalarının birbirlerinden ayrılmasından ve sonra devam eden öğütme işlemi sırasında ortaya çıkan kısmi darbe kuvvetlerinden dolayı oluştuğu düşünülmektedir. Huang ve arkadaşları; kıvrılmış/eğilmiş grafit tabakalarının öğütme işlemi sırasında bilyelerin 4-6 GPa’ lık bir gerilme ortaya çıkarmalarından ötürü düz sp^2 tabakalarında meydana gelen eğilme ile oluştuğunu rapor etmişlerdir [38]. Grafit yapısında düzlem içerisindeki bağlar gayet mukavemetli iken düzlem arası bağlar zayıf bağlardır. Güçlü C-C bağından ötürü içteki tabakalarda eğilme meydana gelirken dıştaki tabakada aynı açıda eğilmenin meydana gelmesi zordur (Şekil 7.10.a). Çünkü böyle bir durumda dış tabakada çok büyük bir gerilme meydana gelecektir. Bu durumun aksine, grafit tabakaları ayrı ayrı kıvrılırsa

tabakalar arasındaki kayma komşu tabakaların deformasyonunu düzenleyecektir (Şekil 7.10.b). Tabakalar arasındaki zayıf bağlanma kuvveti tabakaları bir arada tutar. SEM resimlerinde görülen kıvrılmış/ eğilmiş tabakaların sebebi; 200 devirde yapılan öğütme işlemi sırasında Huang ve arkadaşlarının açıkladığı mekanizma ile eğilmeler meydana gelmiş ve öğütmeyi takiben yapılan ısıtıl işlemin öğütme sonunda yapıda kalan grafit tabakalarında bir değişime sebep olmadığı, hatta eğilmiş tabakaların eğriliklerini daha da arttırdığı sanılmaktadır.



Şekil 7.10. öğütme işlemi sırasında grafit tabakalarının deformasyon diyagramı. a) tüm grafit tabakalarının aynı açı ile eğilmesi durumunda dış tabakanın maruz kaldığı büyük gerilme durumu, b) tabakaların bir birlerine göre uygun bir şekilde kayması [38].

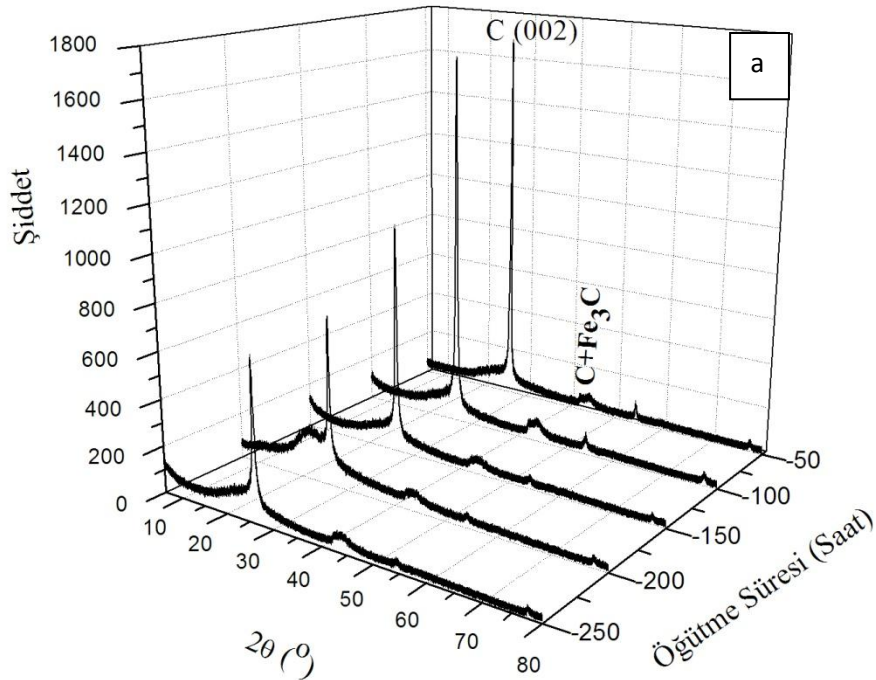
200 devirde yapılan öğütme deneylerinde bilyelerin ürettikleri gerilmeler daha önce de belirtildiği gibi düzlem içerisindeki atom bağlarını kırabilecek ölçüde değildir. Bilyelerin ürettiği gerilmeler düzlemin yüzey enerjisini arttırmaktadırlar. Bu sebeple, grafit kristalleri öğütme süresinin artması ile rijitliklerini kaybeder ve yüzey enerjilerini minimuma düşürmek için eğilir. Şekil 7.9.c' den de açıkça görüldüğü gibi ısıtıl işlem sonrasında bazı tabakalarda kıvrılmalar meydana gelmiştir. Fakat tabaka kıvrılma işlemini tamamlayamamıştır ve tam bir boru şekline dönüşememiştir. Böylece karbon tüpün oluşumu tamamlanmamıştır. Bu tam olarak tüp haline dönüşememiş yapının boyutu birkaç yüz nanometredir. Tabakanın kendi üzerine kapanamamasının muhtemel sebebinin öğütme işlemi sırasında tabakalara yüklenen enerjinin yeterli seviyede olmamasından kaynaklandığı sanılmaktadır. Öğütme süresinin artırılması ile kıvrılmış halde bulunan tabakaların kapanarak tüp haline dönüşecekleri düşünülmektedir. 200 devirde yapılan bu

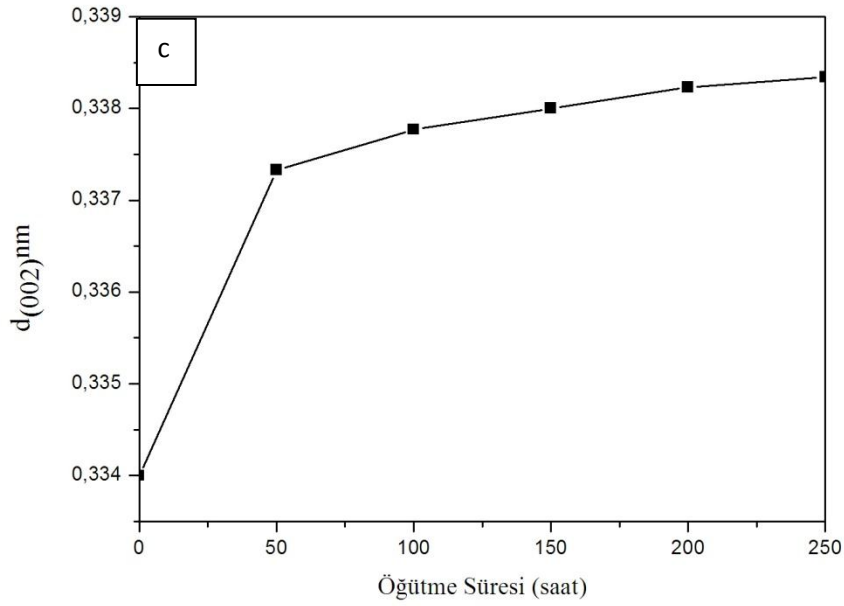
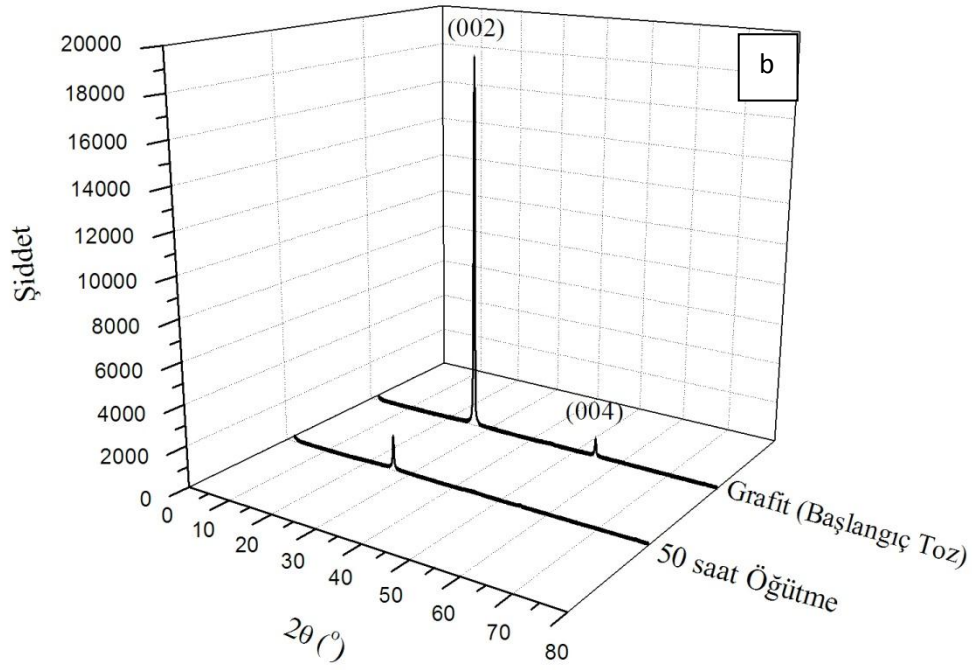
deney, tabakalardaki atom bağlarını kırmaması ve bu tabakaları eğerek mikro tüp oluşumuna zorlaması bakımından oldukça anlamlı bir deneydir. Buna benzer bir çalışma Li ve arkadaşları tarafından da yapılmıştır ve çapı 500 nm civarında olan karbon tüpler elde edilmiştir [48].

200 devirde gerçekleştirilen öğütme işlemi ve takiben yapılan tavlama işlemi sonunda nanotüpün gözlemlenmemesi ve elde edilen grafit tabakalarının boyutlarının nispeten büyük olmasından ötürü bu devirde yapılan deneyler sonlandırılıp öğütme devrinin artırılmasına karar verilmiştir.

7.2.1.2. 400 Devir’ de Yapılan Deney Sonuçları

Grafite öğütme işlemi sırasında kayma gerilmelerinin uygulanmasının nanotüp oluşumuna etkisinin araştırılması amacıyla 200 devirde öğütme işlemi yapılmış ve karbon nanotüpler gözlenmemiştir. Ayrıca öğütme işlemi sonunda elde edilen tozun boyutları nano metre seviyesinde değildir. Bu sebeple öğütme devri iki katına çıkarılmış ve öğütme işleminin süresi uzatılmıştır. Şekil 7.1.a’ da 400 devirde tek bilçe ile 50, 100, 150, 200 ve 250 saat öğütme yapılmış tozların XRD değişimi verilmiştir.





Şekil 7.11. a) 50, 100, 150, 200 ve 250 saat öğütme yapılan tozların XRD değişimi, **b)** öğütme işlemine tabi tutulmamış grafit ile 50 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş grafitin XRD değişimlerinin karşılaştırılması. **c)** öğütme zamanına bağlı olarak grafit tabakaları arasındaki mesafenin değişimi.

26° civarında görülen karbonun (002) pikinin 250 saat öğütme sonunda şiddetinde azalma meydana gelmiştir ve artan öğütme süresiyle birlikte tozlarda bir miktar amorf yapı ortaya çıkmıştır. 50 saat öğütme ile 250 saat öğütme sonunda elde edilen piklerin şiddetleri

oranı $\left(\frac{I_{50}}{I_{250}}\right)$ 2,6' dır. Debye-Scherrer formülü (7.2) kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu 50 saat öğütme sonrası ortalama toz boyutunun 230 nm olduğu ve artan öğütme süresiyle birlikte toz parçacık boyutunun azaldığı ve 250 saat öğütme sonunda ise 160 nm' ye kadar düştüğü tespit edilmiştir.

Şekil 7.11.b' de ise öğütülmemiş grafit ile 50 saat öğütülmüş grafitin karşılaştırma yapılması amacıyla XRD değişimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi tek bilye ile yapılan 50 saat öğütme işleminin ardından pikin şiddetinde büyük bir azalma meydana gelmiştir. Fakat devam eden öğütme işlemi ilk 50 saat kadar etkili olmamıştır ve pikin şiddetindeki azalma miktarı düşmüştür.

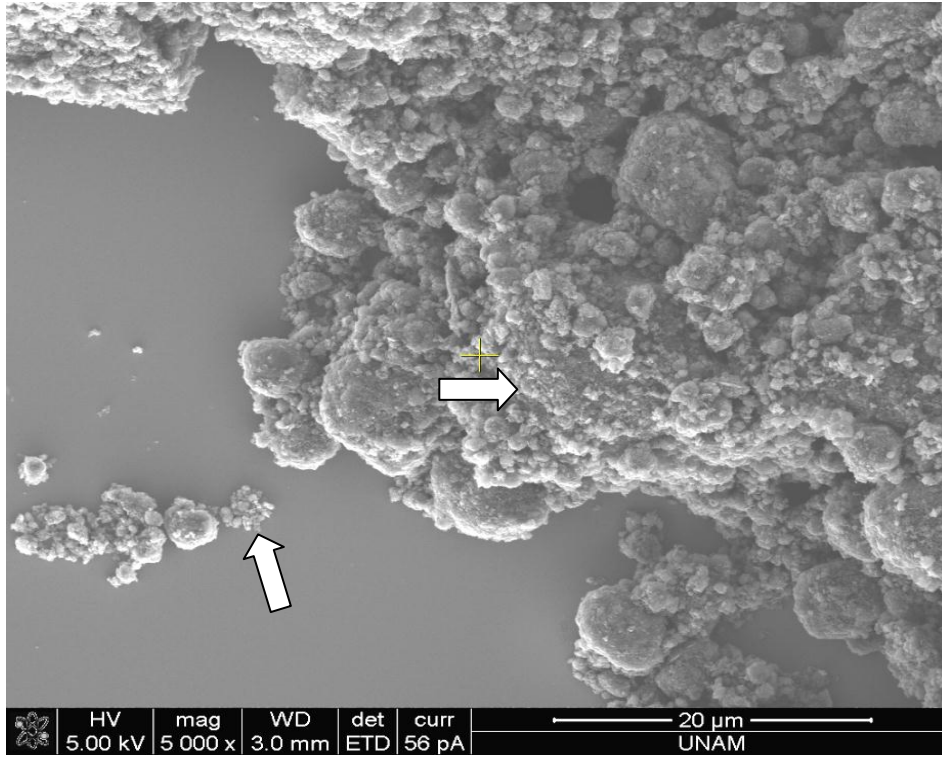
50 saatten başlayarak 250 saate kadar olan öğütme sürecinde başlangıç toza katalizör olarak katılan Fe' nin sementite (Fe_xC) dönüştüğü tespit edilmiştir. Öğütme sırasında tozlara uygulanan deformasyon enerjisi Fe_xC ' nin ($x=2$ ve 3) düşük sıcaklıkta oluşmasına sebep olmaktadır. Öğütme işleminin başlangıcından 24 saat sonra, öğütme kaplarının sıcaklığı bir ısı çifti ile ölçülmüş ve $32\text{ }^{\circ}C$ olduğu görülmüştür. Literatürde molar oranlarda karıştırılan Fe ve C tozlarının öğütme ile 5 saat sonunda Fe_3C ' ye dönüştükleri (in-situ dönüşüm) hususunda bilgiler bulunmaktadır [30]. Fe_xC tozlarının parçacık boyutunun ise (7.2) denklemi kullanılarak 240 nm' den başlayıp 170 nm' ye kadar indiği hesaplanmıştır.

Öğütme sırasında, nano gözenekli yapılar oluşurken aynı zamanda düzlemler arası mesafesi ($d_{(002)}$) 0,334 nm olan grafitin düzlemler arası mesafesi de artmaktadır. Şekil 7.11.c' de öğütme süresine bağlı olarak düzlemler arası mesafenin değişimi verilmiştir. 250 saat öğütmeye kadar, öğütme süresi arttıkça düzlemler arası mesafede artmıştır. En yüksek artış miktarı ilk 50 saat öğütme sırasında sonrasında gerçekleşmiştir. Genel olarak öğütme süresinin artmasıyla grafitin kafes örgü sabitinde bir artış meydana gelmektedir. Bu durum tozların artan öğütme süresiyle amorfleştiklerine işaret etmektedir.

Grafite kayma türünde gerilmelerin uygulandığı çalışmalar incelendiğinde bu çalışmaların tamamında kayma gerilmesinin darbe tipi gerilmelere göre daha az kristal kusurlar oluşturduğu belirtilmektedir [46, 47]. Kayma gerilmeleri kısa bir süre için uygulandığında yapıda pek bir değişim gözlenmemiş ve öğütülmemiş grafitin yapısına yakın yapılar tespit edilmiştir. Artan öğütme süresiyle beraber grafit tabakalarında pul pul dökülmelerin olduğu ve kristal yapılarını koruyan nano tabakaların olduğu rapor edilmiştir [46]. Hem Şekil 7.11.a' da görülen XRD analizi hem de ileri kısımlarda verilecek olan SEM görüntülerindeki yapılar bu sonuçları destekler niteliktedir. 250 saat

öğütme işlemi uygulanmasına rağmen XRD analizlerinde (002) piki hala mevcut olup, nano boyutlu tabakalar SEM incelemeleri ile tespit edilmiştir.

Şekil 7.12’ de 250 saat öğütme sonrası 1200 °C’ de 4 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunenin FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Yapının nano topraklardan oluştuğu görülmektedir (ok işaretleriyle de gösterilmektedir).

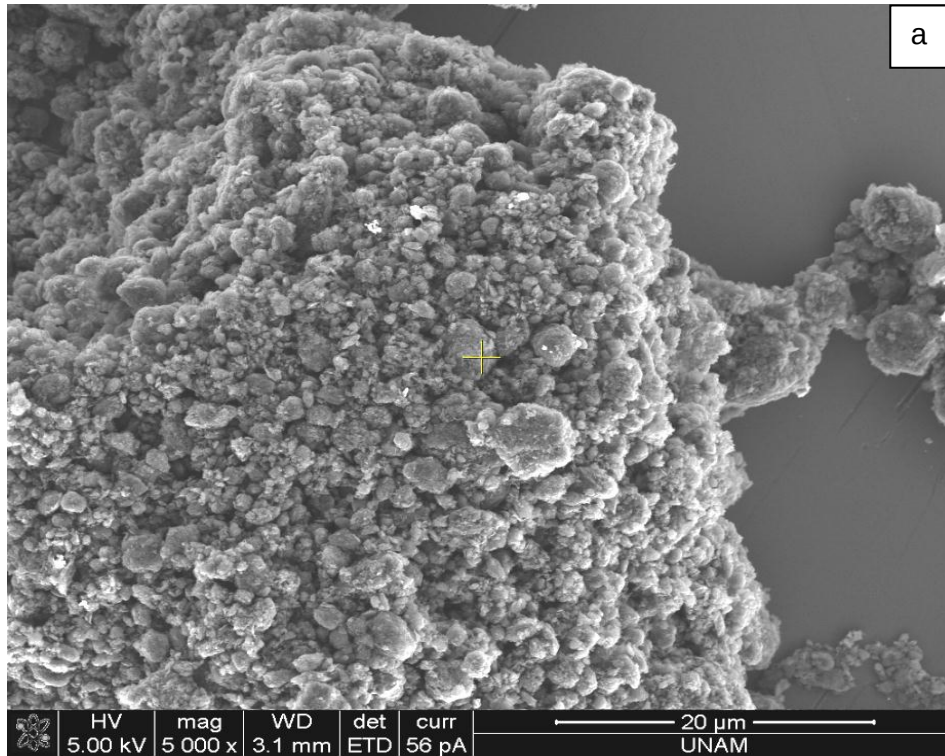


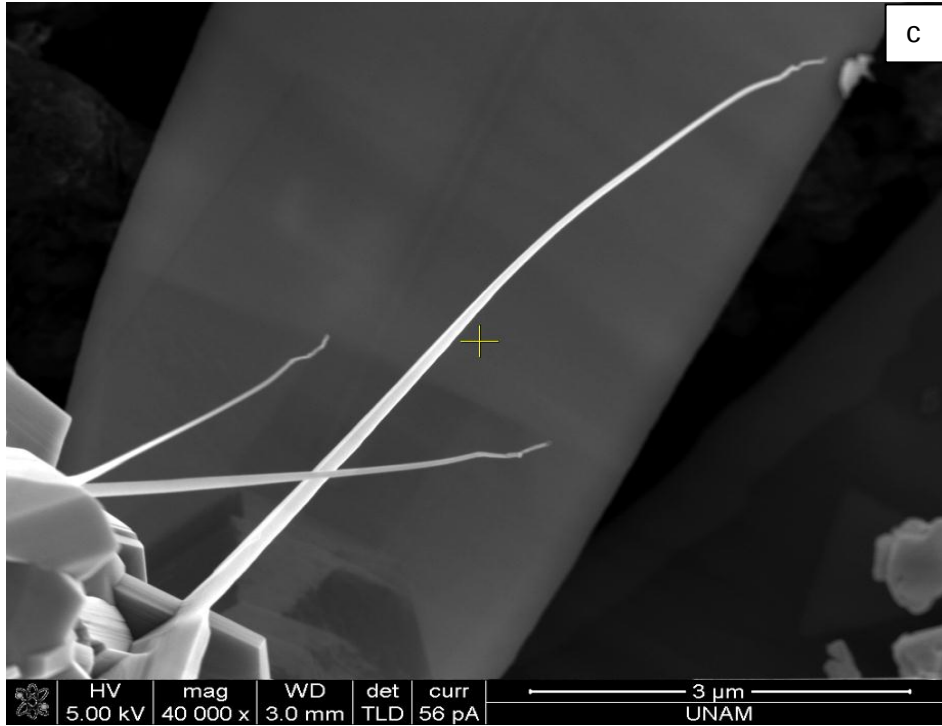
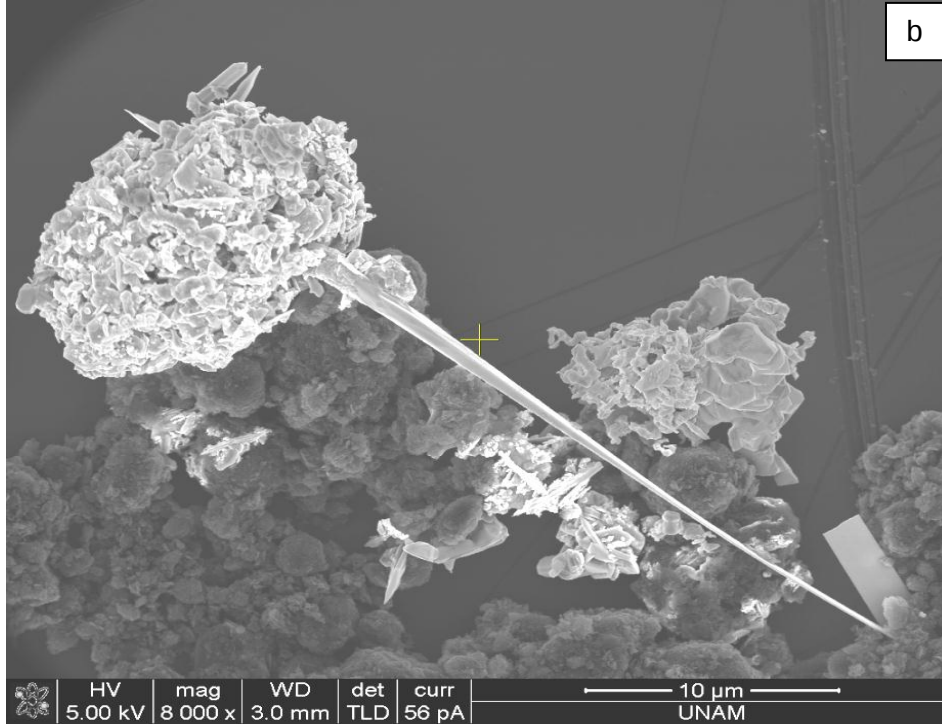
Şekil 7.12. 250 saat öğütme sonrası 1200 °C’ de 4 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunenin FESEM görüntüsü.

Uygulanan kayma gerilmelerinin yapıya nispeten düşük miktarda enerji kazandırması ve bununla beraber 1200 °C olan tavlama sıcaklığının nispeten düşük olması kristalleşebilen amorf yapı miktarını azaltmıştır. Bu sebeple 1200 °C’ de ısıtıl işlem uygulanmış numunelerdeki nano toprak miktarı daha yüksek sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulanmış numunelere kıyasla daha fazladır. Surov ve arkadaşları yaptıkları çalışmada mekanik olarak amorflaştırılan grafitin kristalleşmesini incelemişlerdir ve mekanik olarak amorflaştırdıkları grafit tozlarına 1400 °C’ de vakum altında ısıtıl işlem uygulamış ve ısıtıl işlem sonucunda çok az miktarda kısmi bir kristalleşmenin olduğunu tespit etmişlerdir [49]. Ayrıca bu araştırmacılar amorf karbonun kristalleşebilmesi için 2000 °C ve üzerindeki sıcaklıklara ihtiyaç olduğunu belirtmektedirler. 250 saat öğütme sonrası 1200 °C’ de 4 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunede nano tabakalar gözlemlenmesine karşın, amorf karbonun yeniden kristalleşmesi ile oluşan nanotüp, nano fiber gibi yapılara

rastlanmamıştır. Bu çalışma için, kayma türünden öğütme işlemine tabi tutulan tozlara 1200 °C’ de yapılan ısıt işlemin kristalleşmeyi sağlamak için yetersiz olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple, bu tavlama sıcaklığı uygulanmayıp, kayma gerilmesi uygulanarak öğütme işlemine tabi tutulan tüm numunelere daha yüksek sıcaklıklarda ısıt işlem uygulanmıştır.

Şekil 7.13.a ve b’ de 200 saat öğütme sonrası 1600 °C’ de 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin FESEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 7.13. a’ da verilen görüntüden tozların nano topak (aglomere) olduklarını söylemek mümkündür. Tek bilye ile yapılan öğütme işlemi sırasında öğütme süresinin artmasıyla beraber tozlarda meydana gelen kısmi amorflaşmadan ötürü bu nano topaklar görülmüştür. Bu yapılara benzer yapılar ilerleyen bölümlerde açıklanacak olan darbe türü gerilmelerin uygulandığı numunelerden alınan görüntülerde de rastlanmıştır. Kayma gerilmeleri uygulanmış numunelerden alınan nano topak görüntüleri ile darbe gerilmeleri uygulanmış numunelerden alınan nano topak görüntüleri arasında fark yoktur. Bu iki nano topak yapı arasındaki fark, öğütme işleminin süresi ve partikül boyutunun farkıdır. Bu yapılar kayma gerilmeleri uygulandığında 200 saat öğütme işlemi sonunda elde edilirken, darbe gerilmeleri uygulandığında 5 saat öğütme sonunda bu yapılar ortaya çıkmıştır.





Şekil 7.13a,b,c, 200 saat öğütme sonrası 1600 °C’ de 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin FESEM görüntüleri, a) toz parçacığı, b,c) nano fiberler.

Ayrıca 5 saat öğütme işlemi sonunda elde edilen partiküllerin boyutları daha küçüktür. Yapıda görülen bu nano topaklar, amorf hale gelmiş grafitin yeniden kristalleşemediğini göstermektedir. Bu durumun iki sebebinin olduğu düşünülmektedir. Bunlar; ısıt işlem

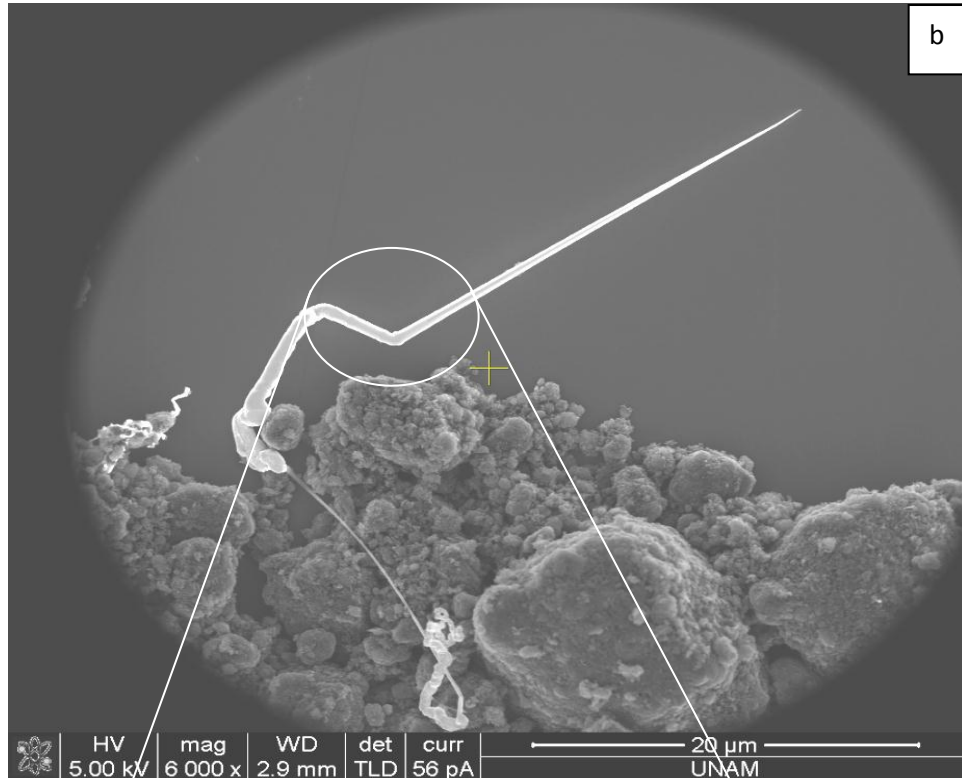
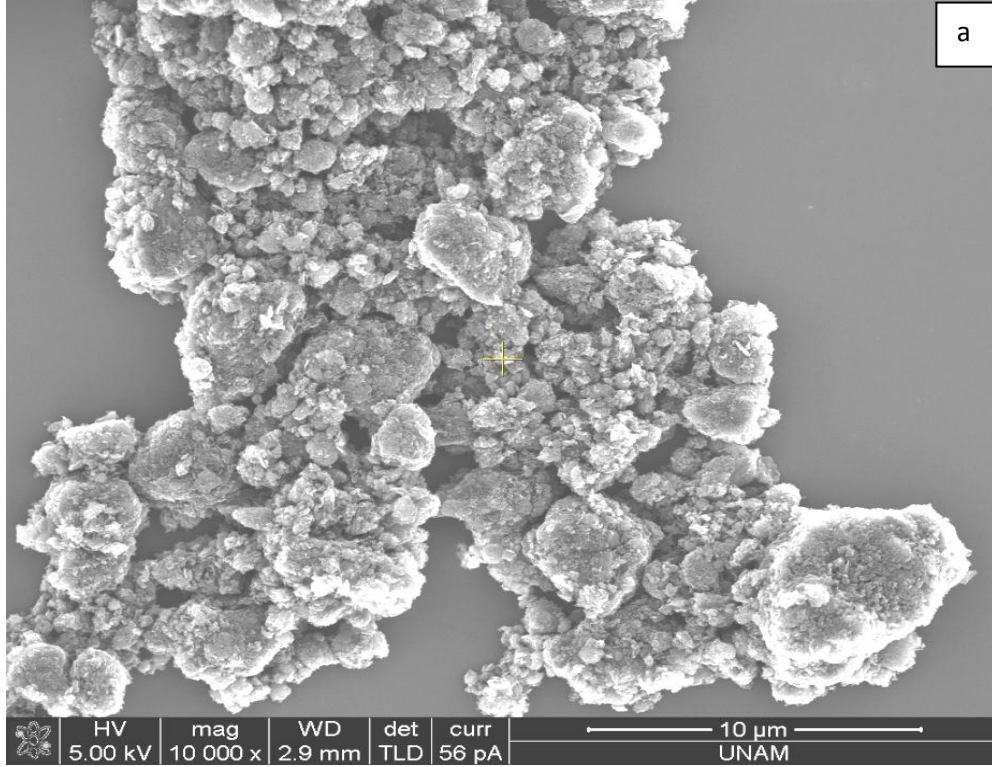
sıcaklığının ve süresinin yetersiz olması veya öğütme işlemi sonunda tozlara yeterli iç enerjinin kazandırılmamasıdır.

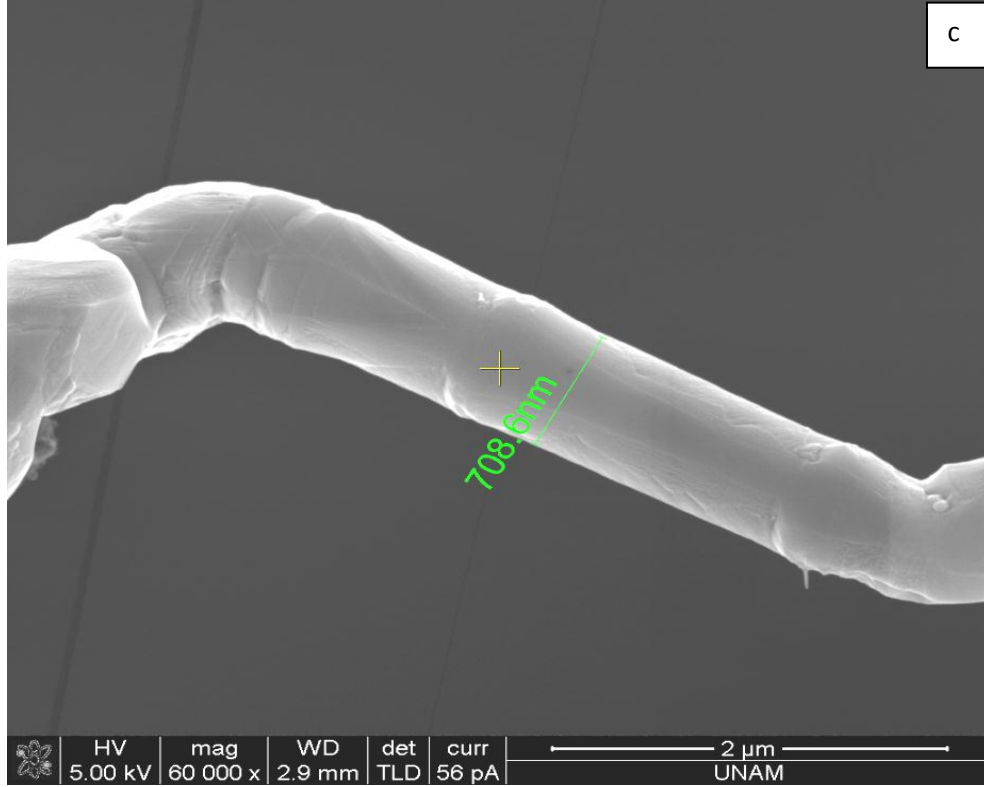
Şekil 7.13. b' de bir karbon toz parçacığı üzerinde gelişmiş nano fiber görülmektedir. Yapılan FESEM incelemelerinde bu yapıların farklı kesitlere sahip oldukları görülmüştür. Bu yapılara genellikle ısıtıl işlem fırınına yerleştirilen toz numunelerin üst kısmında (yüzeyde) rastlanılmıştır. Bu yapıların oluşumunda düşük miktardaki amorf karbon tozlarının ve ısıtıl işlemde kullanılan yüksek saflıktaki argon içerisinde bulunan oksijenin (5ppm' den az) etkili olduğunu düşünmektedir. Şekil 7.13.c' de ise başka bir nano fiberin görüntüsü verilmiştir.

Bu deneyden elde edilen numunelerde görülen nano fiber yapılar darbe gerilmeleri uygulanan numunelerde de görülmüştür. Bu yapıların her iki gerilme türünden elde edilen numunelerde de görülmesi nano fiber yapıların amorf hale gelmiş nano karbon tozlardan büyüdüğünü göstermektedir. Çünkü darbe şeklinde uygulanan gerilmeler yapıyı tamamen amorf hale getirmektedir. Kesme türü gerilmeler uygulandığında ise yapıda hem amorf yapılar bulunmakta hem de kristal yapısı bozulmamış nano grafit tabakaları bulunmaktadır. Hem darbe türü gerilmelerde hem de kayma türü gerilmelerde ortak olan yapı amorf yapıdır. Darbe türü gerilmelerin uygulandığı numunelerde nano fiberler daha yoğun bir şekilde görülmüştür. Bu durumun nedeni şöyle açıklanabilir; darbe türünde gerilmeler uygulanması ile oluşan amorf tozun iç enerjisi kayma gerilmeleri uygulanmış tozlara göre çok fazladır ve bu yüzden darbe gerilmesi uygulanan tozlarda bulunan amorf yapılarda kristalleşme daha fazla görülmektedir. Başka bir deyişle kristalleşmemiş amorf yapı miktarı daha azdır.

Şekil 7.14.a' da 250 saat öğütme sonrası 1400 °C' de 4 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunenin FESEM görüntüsünden tozların nano boyutlu topaklar olduğunu söylemek mümkündür. Bu deneyde ısıtıl işlem sonrasında tozların yapılarında değişim gözlenmemiş olup 200 saat öğütme sonrası 1600 °C' de 4 saat ısıtıl işlem uygulanmış numunelerde gözlenen nano fiber yapılar bu numunelerde de görülmüştür (Şekil 7.14.b). Benzer şekilde bu yapılar toz numunelerin üst kısmında ortaya çıkmıştır. 250 saat öğütme sonrası sıcaklığın 1200 °C' den 1400 °C' ye çıkmasıyla birlikte nano fiber yapılar gözlenmeye başlamıştır.

Şekil 7.14.b' de görülen nano fiber parçacığının dirsek kısmının daha yüksek büyütmedeki görüntüsü Şekil 7.14.c' de verilmiştir. Bambu tipinde yapıya sahip bu kısmın çapı, yapılan ölçümle 708 nm civarında bulunmuştur.





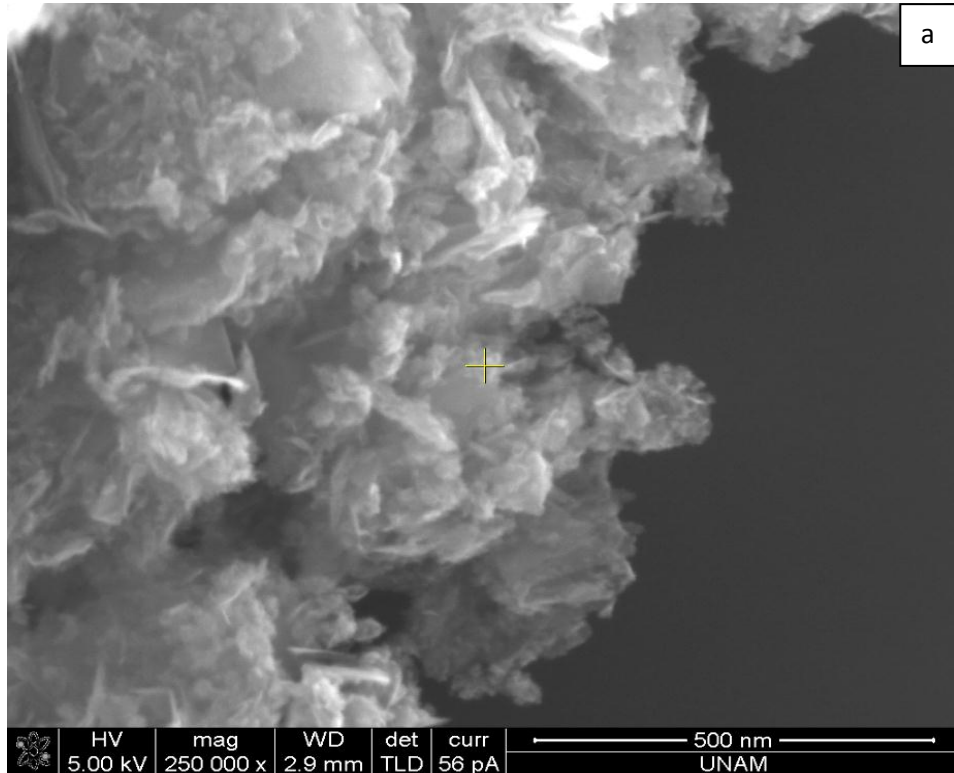
Şekil 7.14.a,b,c, 250 saat öğütme sonrası 1400 °C’ de 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin FESEM görüntüsü, a) toz parçacığı, b) nano fiber, c) nano fiberin daha yüksek büyütmedeki görüntüsü.

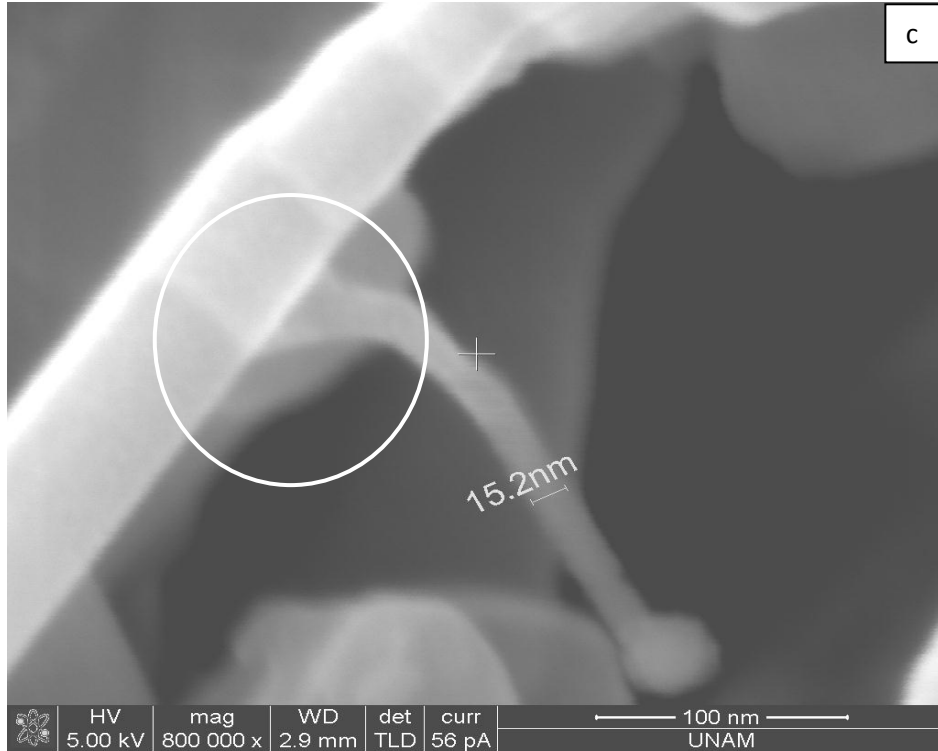
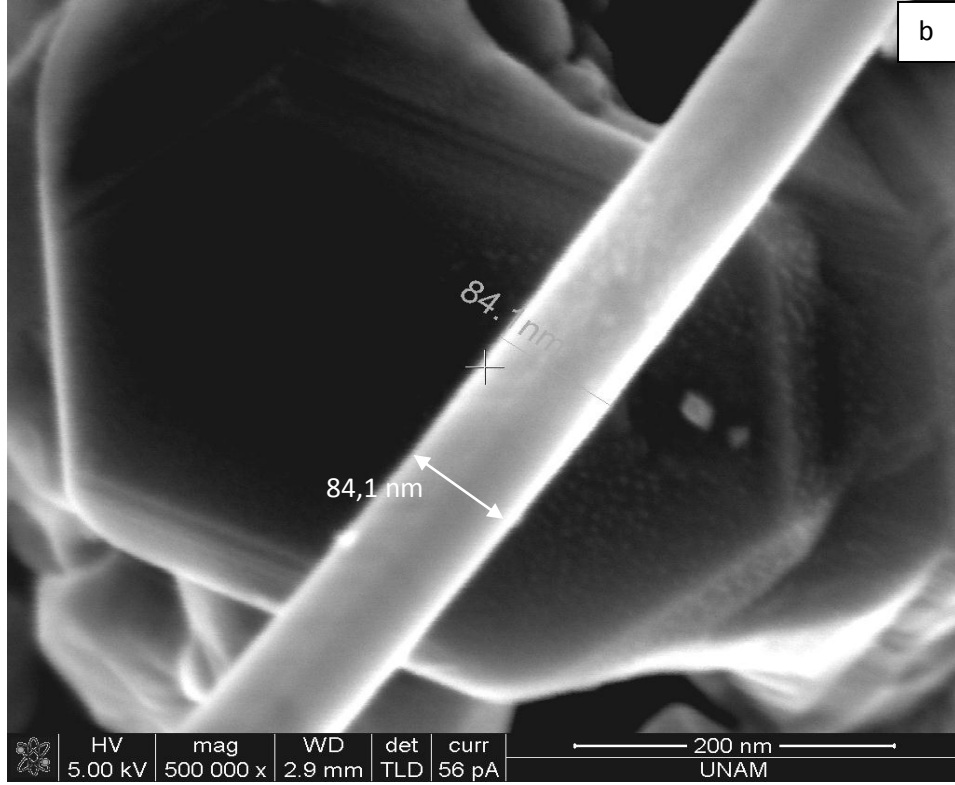
Şekil 7.15.a,b,c’ de 250 saat öğütme sonrası 1600 °C’ de 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin FE-SEM görüntüsü verilmiştir.

Şekil 7.15.a’ da verilen görüntüde grafenlerin buruşturulmuş kâğıt parçası görünümünde olduklarını söylemek mümkündür. Planeter bir değirmende belli bir hızda tek bir bilye ile yapılan öğütme işlemi sırasında bilyenin toza uyguladığı gerilmeler kayma gerilmeleri şeklindedir ve kapta çok bilye olmadığı için tozlara uygulanan darbe türündeki gerilmeler minimum düzeydedir. Fakat tek bilye ile yapılan deneylerde tozların kesinlikle darbe gerilmelerine maruz kalmayacaklarını söylemek mümkün değildir. Tek bilye ile yapılan öğütme işleminde ortaya çıkan darbe gerilmeleri, bilye ile kabın arasındaki çarpışmalardan ötürü meydana gelmektedir. Bu düşük enerjili çarpışmalar darbe gerilmeleri yaratmakta ve öğütme süresinin artmasıyla bir kısım tozların amorfleşmesine, bir kısım tozlarda ise grafitik tabakaların bükülmesine sebep olmaktadır. 250 saat öğütme sonrası yapıda meydana gelen eğilmiş, bükülmüş yapılar veya buruşmuş kâğıt parçası şeklindeki grafenlerin oluşumu Şekil 7.10’ da şematik olarak verilen ve Huang ve arkadaşlarının açıkladığı mekanizma ile açıklanabilir [38]. Aynı mekanizma 200 devirde öğütme işlemine tabi tutulan numunelerdeki yapıları da açıklamak için kullanılmıştır.

Çünkü 200 devirdeki deneylerde de benzer yapılar elde edilmiştir. Aradaki fark 200 devirde yapılan deneyler sonucu elde edilen bu yapılar 25 saat sonunda elde edilmiştir fakat boyutları nano ölçekte değildir. 400 devirde 250 saat öğütme işleminin ardından oluşan bu yapılar nano ölçektir. Chen ve arkadaşları tarafından rapor edilen bilgilere göre eğilmiş, bükülmüş ve kıvrılmış bu grafenler yüksek miktarda kusur ihtiva etmektedir. Nano tüplerin gelişiminde ise bu yapılar karbon kaynağı olarak görev görmekte ve metal bir katalizörün varlığı halinde nano tüplerin gelişmesini sağlamaktadırlar [23,24].

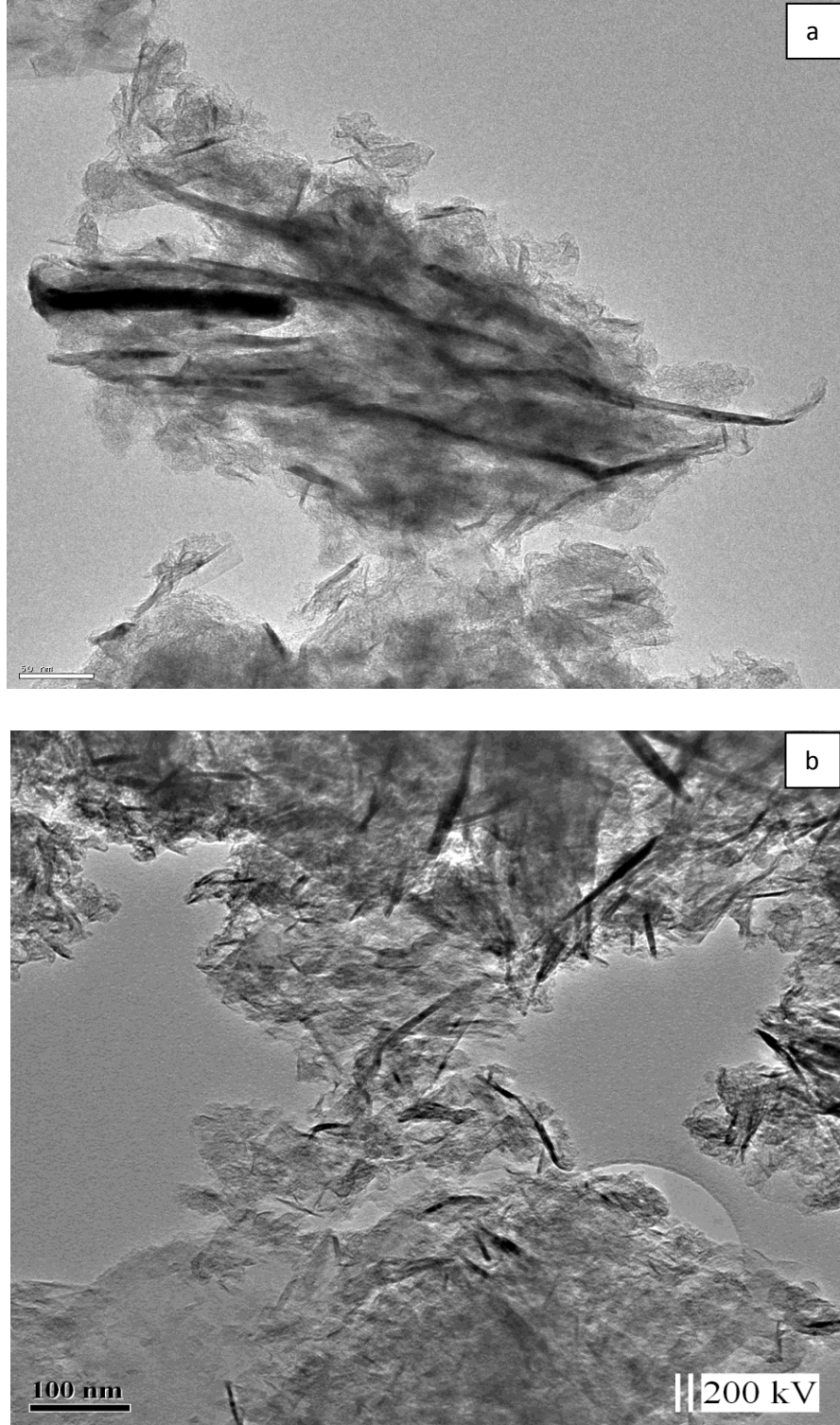
Şekil 7.15.b' de silindirik tipte kalın karbon nano tüp görülmektedir. Yapılan ölçümle bu tüpün çapının 84 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Şekil 7.15.c' de ise bambu tipinde karbon nano tüp görülmektedir. Bambu tipindeki bu nano tüpün üzerinde eklem şeklinde (Şekil 7.15.c, daire içerisindeki bölge) gelişmiş çapı 15 nm civarında olan bir nano tüp daha gözlenmektedir. 15 nm çapında olan tüpün uç kısmında demir partikülü görülmektedir ve bu partikül muhtemelen tüpün büyümesi sırasında katalizör görevi yapmıştır.





Şekil 7.15.a,b,c, 250 saat öğütme sonrası 1600 °C’ de 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin FESEM görüntüsü, a) toz, b) kalın silindirik karbon nano tüp, c) bambu tipinde karbon nano tüp.

Şekil 7.16.a ve b' de 250 saat öğütülmüş, 1400 °C' de 4 saat ve 1600 °C' de 4 saat tavllanmış numunelerden alınan HR-TEM görüntüleri grafen levhalarındaki kıvrılmaları açık şekilde göstermektedir.

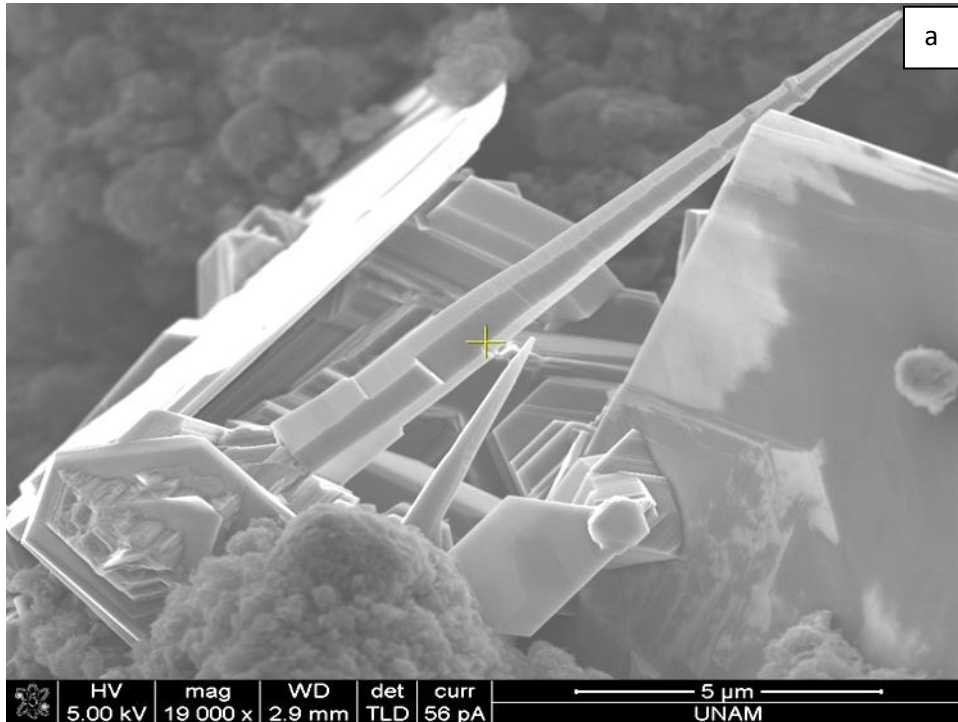


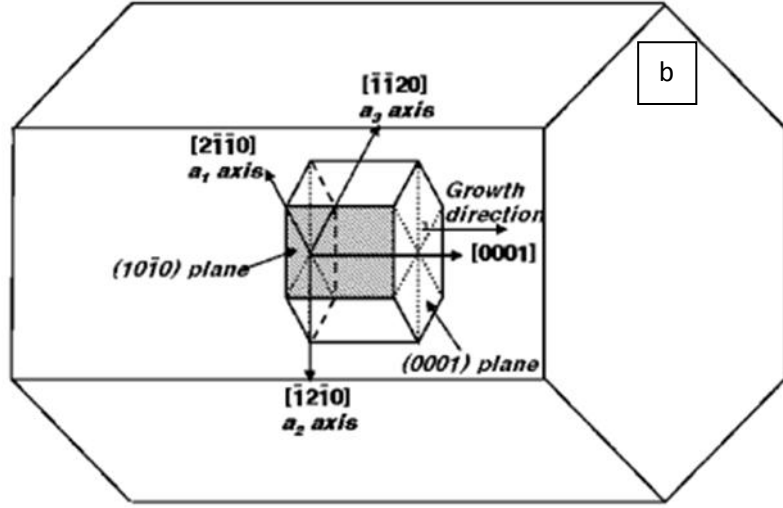
Şekil 7.16.a,b: 250 saat öğütme sonrası a) 1400 °C' de 4 saat ısıt işlem uygulanmış, b) 1600 °C' de 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin HRTEM görüntüsü.

Bu görüntülere bakılarak, nanotüp oluşumunda gerekli olan eğilmiş, bükülmüş ve kıvrılmış, yüksek miktarda kusur ihtiva eden grafenleri oluşturmak için öğütme süresinin daha da arttırılmasına ihtiyaç olduğu söylenebilir. Fakat 400 devirde tek bilye ile yapılan bu deneyde 250 saate kadar öğütme yapılmıştır ve sürenin daha da arttırılması gerekliliği nanotüp üretiminde tek bilyeli öğütme işleminin pratik olmadığını göstermektedir.

Şekil 7.16.a ve b’ de görüntüleri verilen her iki numunede de yeniden kristalleşen bölgeler ortaya çıkmıştır. Oluşan grafenler, öğütme işlemi sırasında grafit tabakalarının nano boyuta inmesi ve pul pul dökülmesi sonucu oluşmuştur. Yine benzer şekilde her iki numunede de kıvrılmış boru şeklinde yapılar görülmektedir. Bu yapılar, 200 devirde yapılan deneyler sonucu elde edilen kıvrılmış boru şeklindeki yapılara benzemektedir. İki yapı arasındaki fark; 200 devirde tespit edilen bu yapıların boyutları mikro metre mertebesinde iken, 400 devirde tespit edilen kıvrılmış boru şeklindeki yapılar nano boyutlu grafen tabakalarının kıvrılması şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu yapıların aslında karbon nano tüplerin oluşumuna katkıda bulunan yapılar olduğunu söylemek mümkündür.

250 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş 1600 °C’ de 4 saat tavlanmış numunelerde görülen bir diğer yapı türü ise karbon nano çubuklardır (karbon nanorod). Bu nano çubuk yapılar Şekil 7.17.a’ da gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bu yapılar grafen tabakalarının üst üste yığılması ile oluşmuştur. Nano çubukların oluşumu şematik olarak Şekil 7.17.b’ de gösterilmiştir.

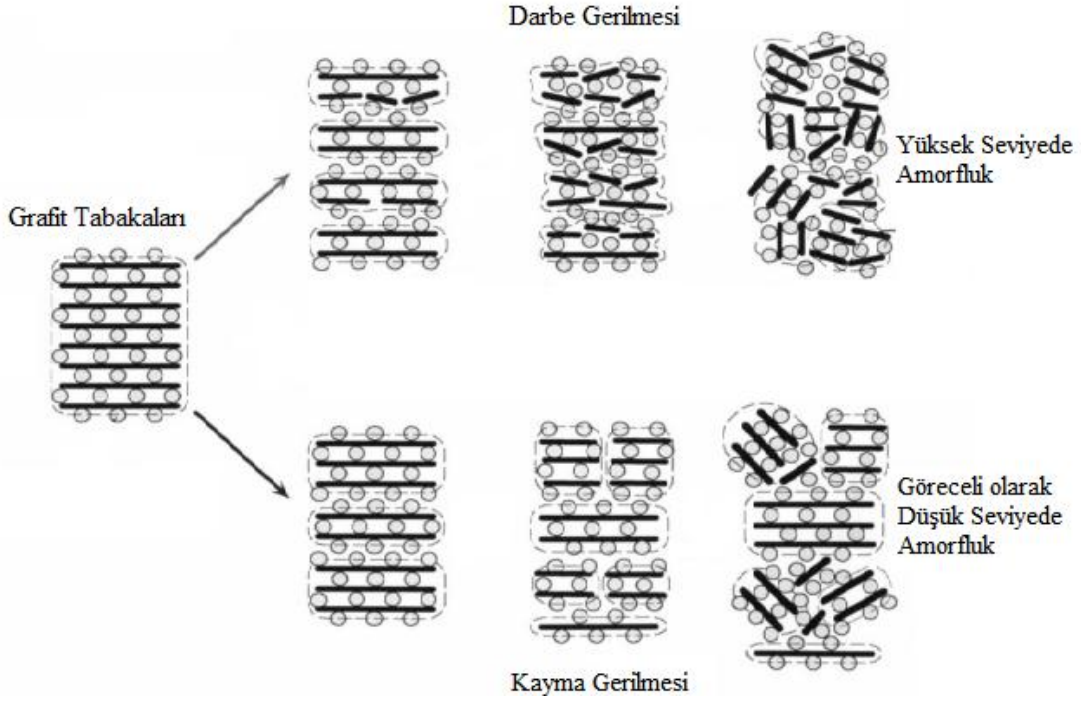




Şekil 7.17. a) 250 saat öğütme sonrası 1600 °C’ de 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin FESEM görüntüsü, **b)** karbon nano çubukların büyümesinin şematik olarak gösterilmesi

Grafitin öğütülmesi sonucu karbon nano çubukların oluşma sebebinin öğütme türünden kaynaklandığı sanılmaktadır. Öğütme işlemi sırasında bilyelerin tozlara kayma türünde gerilmeler uygulaması grafit tabakaları arasındaki zayıf bağların kırılmasına sebep olmuştur ve uygulanan gerilmeler grafit tabakasına, başka bir deyişle bazal düzleme zarar vermemiş, hegzagonal yapılarını muhafaza etmelerine imkan tanımıştır. Öğütme işlemi sonunda uygulanan tavlama işlemi ise hegzagonal yapıdaki grafen tabakalarının üst üste gelerek [0001] yönünde büyümesine sebep olmuştur ve böylece nano çubuk yapılar ortaya çıkmıştır.

Karbon nano çubuk yapılar öğütme sırasında tozlara darbe türünden gerilmeler uygulandığında oluşmamıştır. Tozlara darbe gerilmelerinin uygulanması tozun tüm kristal yapısını bozmakta ve tozu tamamen amorf hale getirmektedir. Amorf hale gelen tozlardaki kararsız karbon atomları, uygulanan tavlama işlemi sonunda, kararlı farklı yapılara dönüşmektedir. Fakat öğütme sırasındaki kayma gerilmeleri hegzagonal yapıyı bozmadığı için tavlama işlemi sırasında bu yapılar değişime uğramamakta ve tavlama işlemi sadece nano çubuk yapıların büyümesini sağlamaktadır. Uygulanan gerilme türüne göre grafitin kristal yapısında meydana gelen değişimler Şekil 7.18’ de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 7.18. Öğütme işlemi sırasında grafit tozlarına uygulanan gerilme türüne göre tozun kristal yapısında meydana gelen değişimlerin şematik görüntüsü [47]

Tozlara kayma gerilmeleri uygulanarak yapılan deneyler sonucunda 250 saat öğütme işlemi yapılmasına karşın yapı içerisinde oluşmuş nanotüp miktarı çok azdır. Gerek öğütme süresinin çok uzun olması gerekse de büyük miktarda nanotüp oluşmaması, kayma türünde gerilmeler uygulanarak yapılan öğütme işleminin nanotüp oluşumu için uygun öğütme şekli olmadığını göstermiştir.

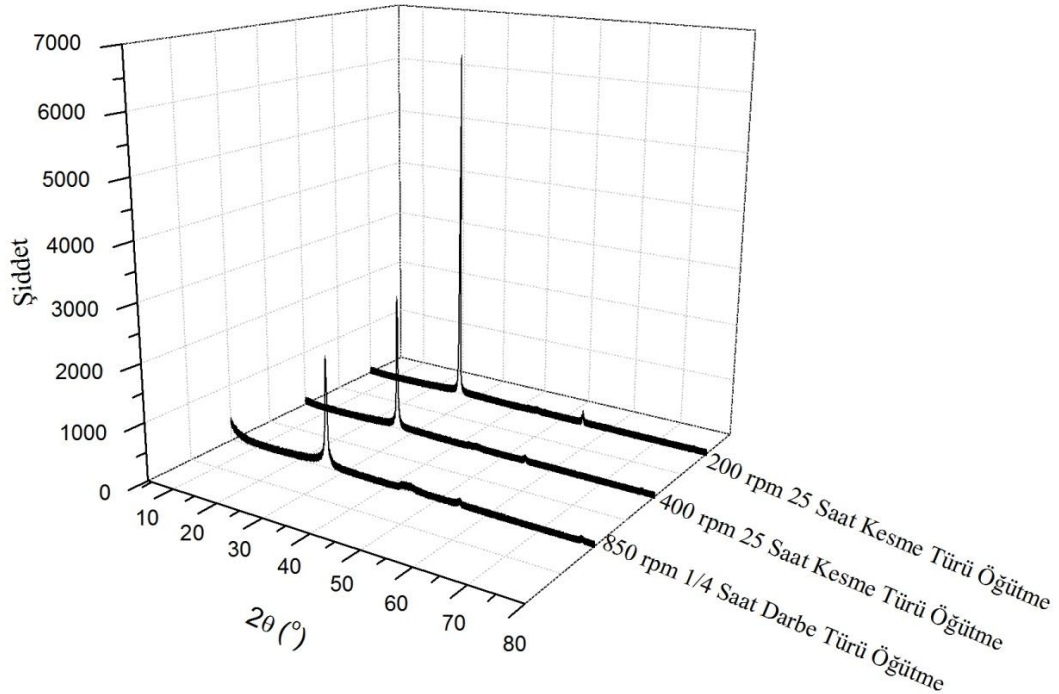
7.2.2. Darbe Türünden Gerilmeler Uygulanarak Yapılan Öğütme Deney Sonuçları

Önceki kısımda karbon nanotüpün oluşumu için grafit tozlarına kayma türünde gerilmeler uygulanmıştır. Böylece yapıda meydana gelen nano boyutlu tabakaların nanotüpe dönüşümleri amaçlanmıştır. Öğütme işlemi sırasında grafit tozlarında kısmen amorflaşma meydana gelmiştir. Uygulanan kayma türünden gerilmelerin karbon nanotüp oluşumunda etkili olmaması sebebiyle tozlara darbe türünden gerilmeler uygulanarak tamamen amorf hale getirilmelerine karar verilmiştir.

7.2.2.1. 850 Devir’ de yapılan deney sonuçları

Öğütme işlemi vasıtası ile karbon nano tüp üretiminde, öğütülen tozlara yeniden kristalleştirme ısı işlemi uygulanmaktadır. Bu yöntemde diğer yöntemlerden farklı olarak nano tüplere dönüşüm katı halde gerçekleşmektedir. Bu sebeple yeniden kristalleştirme ısı işleminden önce, öğütme işlemi sayesinde grafit tozlarının yeterince amorf hale getirilmeleri, yani çok az kristal yapı ihtiva etmeleri gerekmektedir. Yapılan literatür taramasında bazı araştırmacılar, sadece amorf haldeki karbon tozlarının ısı işlem sırasında karbon nano tüplere dönüştüğünü belirtmektedirler [23]. Bu sebeple bazı araştırmacılar elementel haldeki grafitin öğütme işlemi ile tamamen amorf hale getirilmelerinin gerektiğini belirtmişlerdir[23,24].

Şekil 7.19’ da 200, 400 ve 850 devirde elde edilen tozların XRD analizleri karşılaştırma yapmak amacıyla verilmiştir. Grafitin amorflaşma hızı göz önüne alındığında, 200 devirde 25 saatlik öğütme sonunda elde edilen karbon pikinin şiddeti, 400 devirde 25 saat ve 850 devirde 1/4 saat öğütme sonucu elde edilen pikler ile karşılaştırıldığında nispeten yüksektir.



Şekil 7.19. 200 devirde 25 saat, 850 devirde 1/4 saat ve 400 devirde 25 saat öğütme yapılan tozların karşılaştırmalı XRD değişimi.

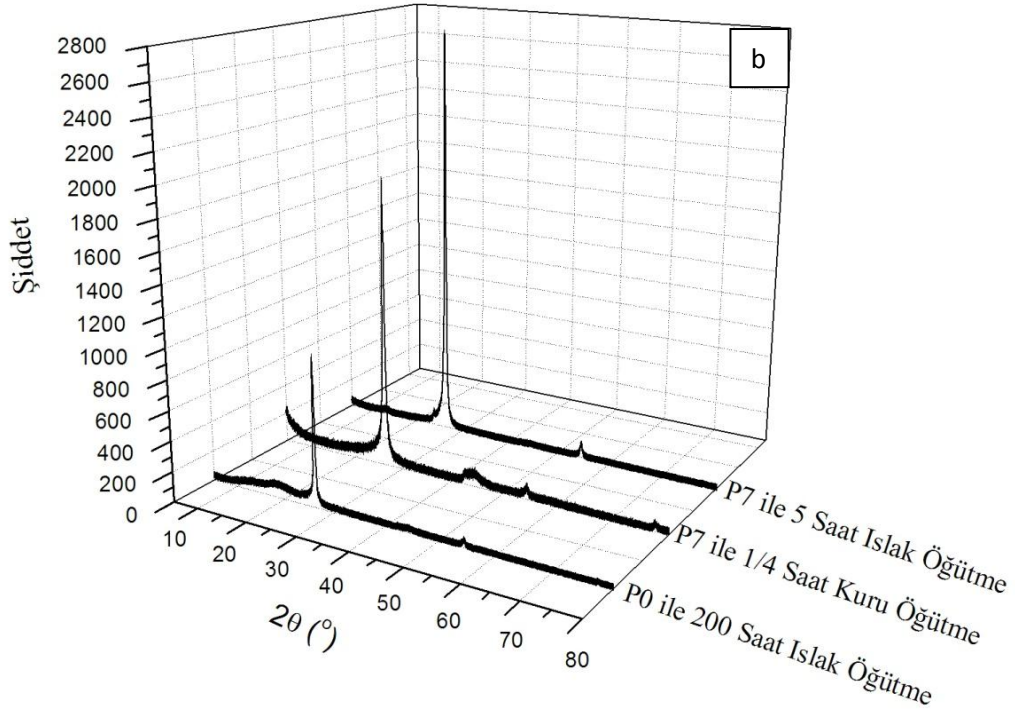
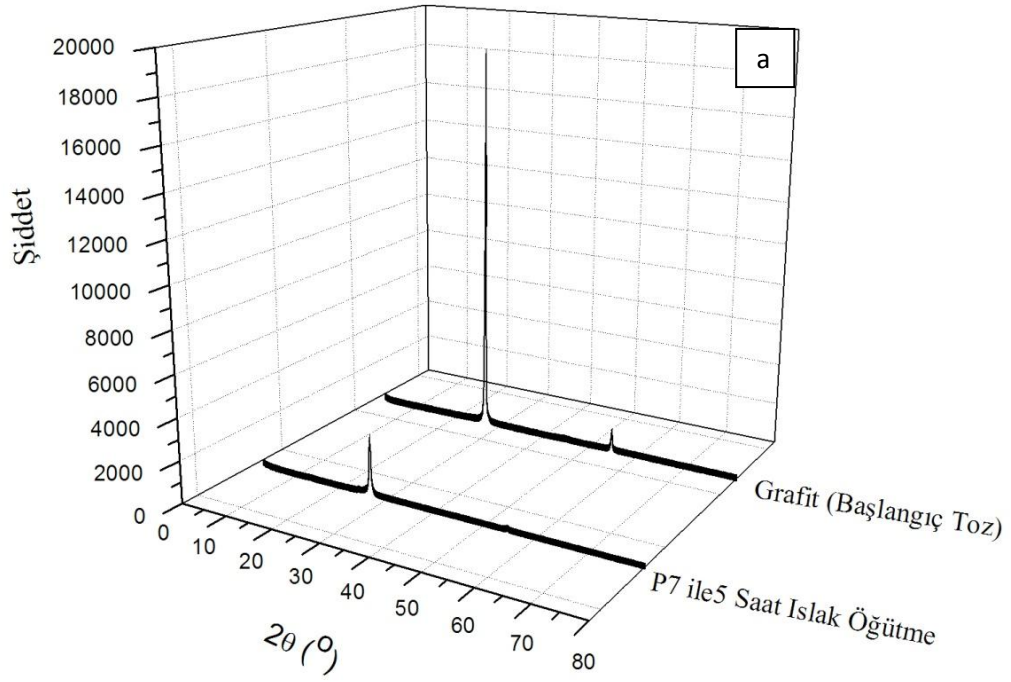
Öğütme süresinin artmasıyla amorflaşma miktarında da artma meydana gelmektedir. Ayrıca elde edilen bu verilerden yola çıkarak, tozlarda amorflaşmanın ortaya çıkması için kritik bir darbe enerjisinin olduğunu söylemek mümkündür. Çünkü 850 devirde yapılan ve tozlara darbe türünde gerilmelerin uygulandığı deneyde sadece ¼ saat (15 dakika) yapılan öğütme işlemi pikin şiddetini önemli derecede düşürmüştür.

Darbe türünden gerilmeler ile kayma türünden gerilmeler karşılaştırıldığında hızlı amorflaşma sağlamak için darbe türünden gerilmelerin uygulanmasının çok daha etkili olduğu açıktır. Çünkü kayma türünde uygulanan gerilmeler düşük enerjilidir [46,47].

Öğütme devrinin artırılması tozlara uygulanan darbe enerjisini arttırmaktadır [33]. Darbe enerjisindeki artış grafitin amorflaşma süresini düşürmektedir. Bu durum Şekil 7.19’ da da görülmektedir. 200 devirde 25 saat öğütme işleminden elde edilen pik ile 400 devir 25 saat öğütme işleminden elde edilen pik karşılaştırıldığında, 400 devirde öğütme işlemine tabi tutulmuş numunenin pikindeki azalma miktarı daha fazladır ve piklerin şiddetleri oranı $\left(\frac{I_{200\ rpm}}{I_{400\ rpm}}\right)$ 3,2’ dir. Bu durum, amorflaştırma amacıyla öğütme devrinin artırılmasının, zamanın arttırılmasından daha etkili olduğu göstermektedir. Çünkü devir 200 devirden 400 devire çıkarıldığında devirdeki artış 2 kat artarken, pikin şiddetindeki azalma (Şekil 7.19’ da görüldüğü gibi) 3 kattan daha fazla olmaktadır.

200 ve 400 devirde yapılan kayma türünden gerilmelerin uygulandığı deneylerin sonucunda, tamamen amorf bir yapıya ulaşabilmek için çok uzun sürelerde öğütme yapılması gerektiği tespit edilmiştir. Ayrıca ısı işlem deneyleri sonrasında nanotüpler elde edilmiştir. Bu durum levhaların kıvrılarak-bükülerek nanotüp oluşumunda etkili oldukları fikrini de desteklemektedir. Günlerce sürecektir olan bu öğütme işlemleri nanotüp üretimi için ekonomik ve pratik değildir. Bu sebeple öğütme devrinin 850 devir seçilerek ve darbe türünden gerilmeler uygulanarak deneylere devam edilmesine karar verilmiştir. Öncelikle bu devirde yapılacak olan ıslak öğütmenin etkisi görülmeye çalışılmış, ardından göreceli olarak kısa sürelerde öğütmenin etkisini belirlemek üzere 6 saate kadar öğütme yapılmış ve grafitin amorflaşması takip edilmiştir. Daha sonra ise uzun öğütme sürelerinin etkisi incelenmiştir.

Şekil 7.20.a’ da 5 saat 850 devirde ıslak öğütülmüş grafit tozunun XRD değişimi verilmiştir.



Şekil 7.20. a) P7 ile 5 saat ıslak öğütme işlemine tabi tutulmuş grafit ile işlem görmemiş grafitin XRD analizi, b) P7 ile ıslak, P7 ile kuru, P0 ile ıslak öğütme işlemlerine tabi tutulmuş grafit numunelerin XRD analizi

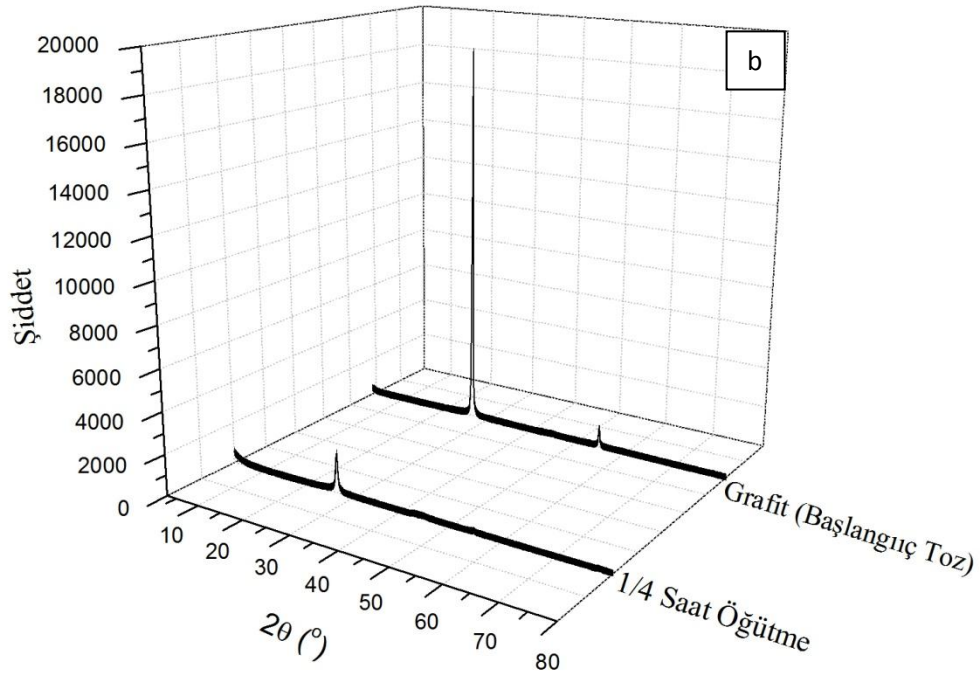
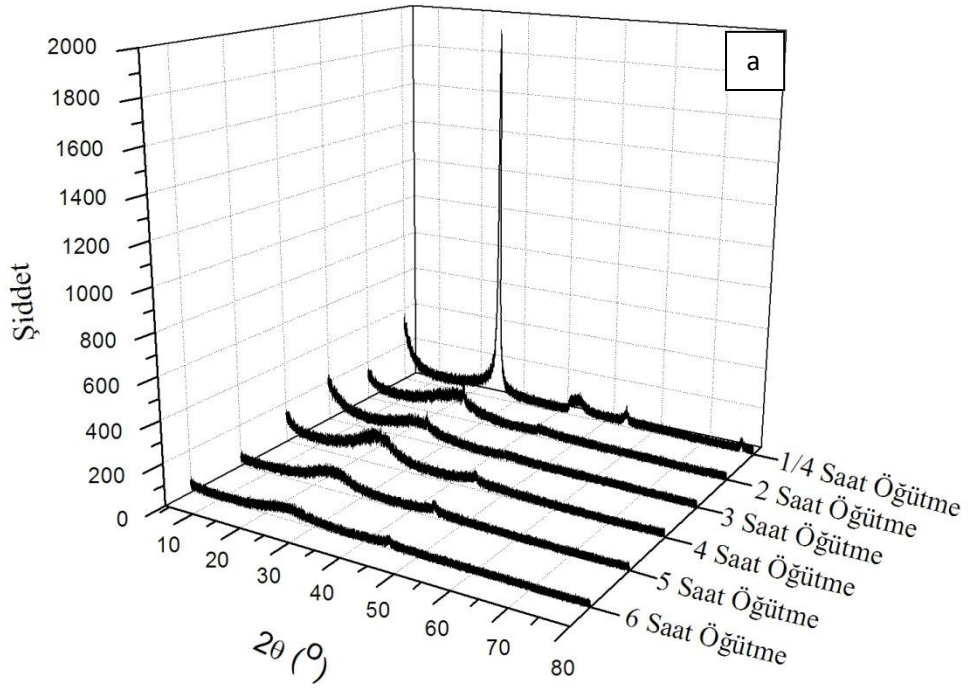
Islak öğütme yapılmasına karşın 5 saat sonunda pik şiddetinde önemli bir düşüş meydana gelmiştir. Fakat, Şekil 4.20.b’ de verilen XRD değişimleri incelendiğinde 850

devirde 5 saat yapılan ıslak öğütme işleminden elde edilen numunenin pik şiddetindeki düşme ile 850 devirde 15 dakika kuru öğütme işleminden elde edilen numunenin pik şiddetindeki düşme hemen hemen aynıdır. Öğütme devri arttırıldığında veya öğütme türü değiştirildiğinde bile ıslak öğütme ile tozlara yüklenen enerji miktarının kuru öğütme işlemine göre her zaman daha az olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, Şekil 7.20.b’ de Pulverisette 0 ile yapılan 200 saat ıslak öğütme işlemi sonucu elde edilen numunenin XRD değişimi ile pulverisette 7 ile yapılan 5 saat ıslak öğütme işlemi sonucu elde edilen numunenin XRD değişimi karşılaştırma yapılması amacıyla verilmiştir. Görüldüğü gibi grafit Pulverisette 0 ile 200 saat öğütme işlemine tabi tutulmasına karşın pik şiddeti pulverisette 7 ile 5 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş numunenin pik şiddetinden çok farklı değildir. Bu durum pulverisette 7’ in toza yüklediği enerjinin ne kadar büyük olduğunu göstermektedir.

Pulverisette 7 ile 850 devirde yapılan ıslak öğütme işleminde 5 saat sonunda tam amorflaşma sağlanamadığı için bu deneyden sonra 850 devirde yapılan tüm deneyler kuru olarak yapılmıştır.

Şekil 7.21.a’ da 1/4, 2, 3, 4, 5 ve 6 saat 850 devirde kuru öğütülmüş grafit tozunun XRD değişimleri verilmiştir.

Öğütmenin ilk 4 saatine kadar kristal örgüye sahip grafit tozlarının miktarı artan süre ile azalmakta bu süreden sonra ise kristal örgüye sahip grafit tozlarının miktarı ihmal edilecek kadar küçük miktarlara düşmektedir. Şekil 7.21.b’ de ise 850 devirde yapılan öğütme işleminin etkinliğinin anlaşılması için öğütülmemiş grafit ile 850 devirde 1/4 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş grafitin XRD değişimi verilmiştir. 1/4 saat gibi kısa bir süre içerisinde pikin şiddeti 10 kattan daha fazla azalmıştır.



Şekil 7.21. a) 1/4 , 2,3, 4, 5 ve 6 saat 850 devirde öğütülmüş grafit tozlarının XRD analizleri, b) 1/4 saat 850 devirde öğütülmüş ve işlem görmemiş grafit tozlarının XRD analizleri

Öğütülmüş tozlarda kristal yapının tespit edilmesi amacıyla Awrami denklemi (7.3) kullanılmıştır [34].

$$\theta_2 = 1 - e^{-kt^n} \quad (7.3)$$

Burada θ_2 kristalleşme miktarı, t zaman, k oran sabiti, n ise Awrami üssü' dür. Bu denklem (7.3) aşağıdaki şekilde (7.4) yazılabilir [34].

$$1 - \theta_2 = \frac{I_f - I_t}{I_f - I_0} = e^{-kt^n} \quad (7.4)$$

(7.4) denkleminde I_f kristalleşmenin en fazla miktarda ortaya çıktığı pikinin şiddeti (ki burada işlem görmemiş saf grafitte ait $2\theta_1 = 26,6^\circ$ de ortaya çıkan [002] pikinin şiddetidir), I_t belirlenen zaman sonrasındaki pik şiddeti, I_0 ise başlangıç pik yüksekliğidir.

Yukarıdaki ifadelerden yararlanılarak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Tablo 7.1' de verilmiştir.

Tablo 7.1. Öğütme süresine bağlı olarak öğütülen tozlarda % kristal miktarı.

Öğütme Süresi (h)	1/4	2	3	4	5	6
% Kristal Miktarı	68	0,45	0,40	0,35	0,30	0,15

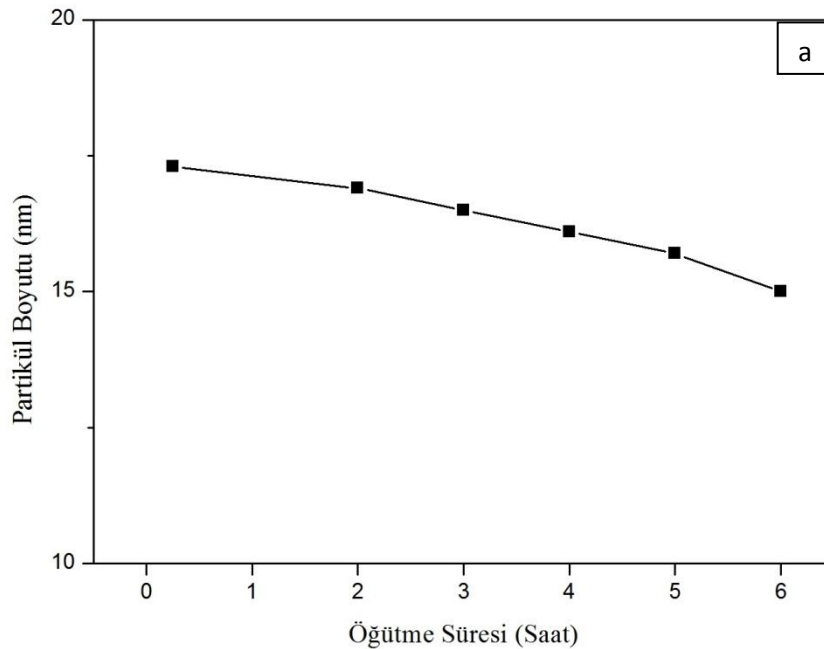
Tablo 7.1. ve Şekil 7.21 beraber incelendiğinde öğütme süresinin ¼ saatten 2 saate çıkmasıyla birlikte [002] pikinin şiddetinde oldukça ciddi bir düşüş gözlenmektedir. Bu durum öğütmenin verimli bir şekilde gerçekleştiğini ve tozlarda amorf yapının kısa sürelerde sağlanabildiğini göstermektedir. 2 saat sonunda öğütülen tozların bünyesinde sadece %0,45 kadar kalıntı kristal yapılı tozlar bulunmaktadır. Bu süreden sonra ise karakteristik pikin şeklinde fazlaca bir değişiklik gözlenmemektedir. Ancak öğütme süresi 6 saate ulaştığında tozların bünyesindeki kalıntı kristal miktarı % 0,15' e kadar düşmektedir. Etkin bir şekilde ortaya çıkan öğütmenin, 850 devir/min gibi yüksek bir devirden kaynaklanan, yaklaşık 78G kadarlık merkez kaç kuvvetinden dolayı oluştuğu düşünülmektedir.

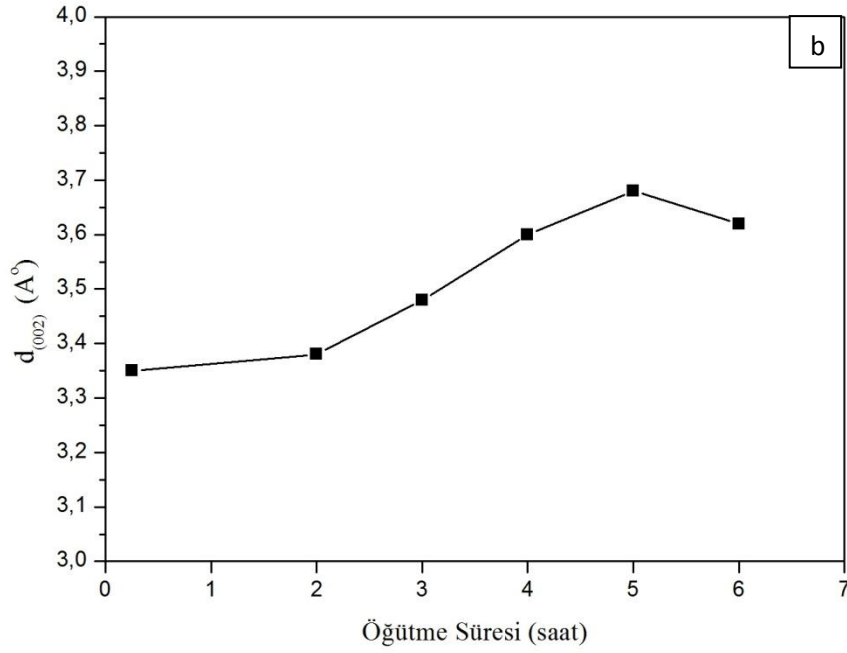
Maurice ve Courtney öğütmede kullanılan planeter tipte yüksek enerjili bir öğütme değirmeni için yaptıkları bilgisayar modellemesinde, iki bilye arasında kalan toz parçacığında meydana gelen deformasyonu aşağıdaki denklem (7.5) ile ifade etmişlerdir [33].

$$\alpha(r) = R.v \left(\frac{\rho_B}{H_v} \right)^{1/2} - \frac{r^2}{R} \quad (7.5)$$

Bu denklemde, v bilyelerin izafi çarpma hızı, r toz parçacığının bilyelerin temas noktasına olan uzaklığı, R bilye apı, ρ_B bilye yoğunluğu ve H_v toz parçacığının sertliğı olarak tanımlanmıştır. (7.3) denkleminde izafi çarpma hızının (v) artırılması (ki bu durum ancak tme devrinin arttırılması ile mümkündür) tozlarda meydana gelen deformasyonun artacağını tarif etmektedir. Tozlarda deformasyonun artması ise amorf yapıya geçişi hızlandırmaktadır. Tozlarda meydana gelen deformasyonların artması zaman içerisinde, önce grafit levhaları arasındaki zayıf bağların kopmasına, sonra her bir grafit levhasında karbon atomları arasındaki bağların kırılmasına sebep olmakta ve sonuç yapı amorf bir yapıya dönüşmektedir.

Şekil 7.22’ de (7.1) ve (7.2) formülleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu öğütme süresine bağlı olarak toz parçacık boyutu ve grafit levhaları arasındaki mesafe (kristal boyutu) verilmiştir. 1/4 saat öğütme sonrasında yaklaşık 17 nm olan parçacık boyutunun, öğütme süresinin 6 saate çıkmasıyla birlikte 15 nm’ ye kadar düştüğü tespit edilmiştir. Bu evrim esnasında kristal boyutunun ise artan öğütme zamanıyla arttığı ve başlangıç değer olan 3,340 Å’ den 3,60 Å’ e kadar çıktığı görülmüştür. Genel olarak öğütme süresinin artması ile birlikte tozlar nano boyuta inerken, grafit’ ler arasındaki mesafe de artmaktadır.





Şekil 7.22. 850 devirde öğütülmüş a) tozların parçacık ve b) kristal ölçüsü değişimi.

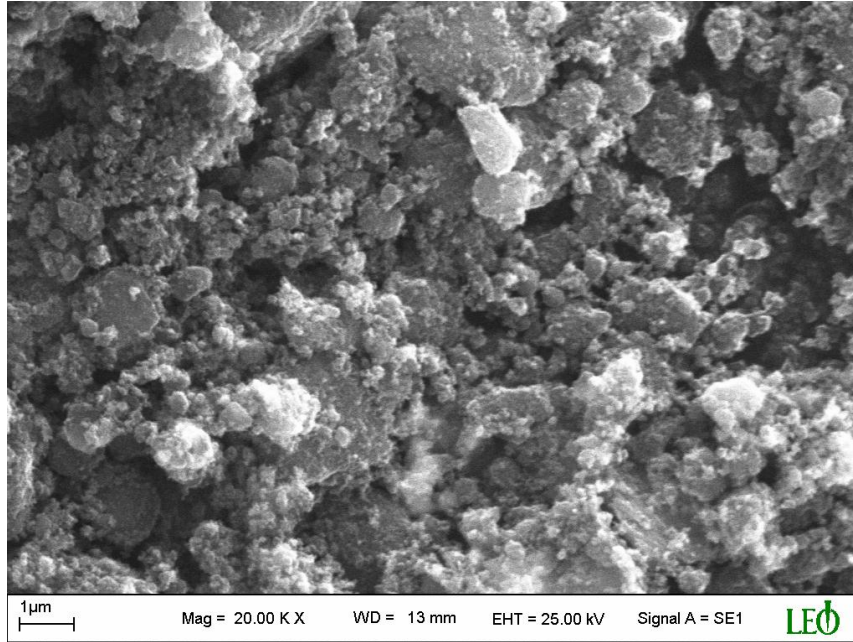
Şekil 7.18’ de şematik olarak gösterildiği gibi, hegzagonal yapıdaki grafit tozuna darbe türü gerilmeler uygulanması durumunda öğütme işleminin ardından yapıda kristal yapısı tamamen bozulmuş amorf yapılı, nano gözenekli karbon partikülleri bulunmaktadır. Bilyeler vasıtası ile tozlara yüklenen enerji tozların iç enerjisini ve kırılmış bağ sayısını arttırmıştır. Bu tozlar iç enerjilerinin minimuma indirmek için ve yapıda bulunan kırık bağlar yeni bağlar yaparak kararlı hale geçmek için enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar. Bu enerji ısı işlem sayesinde tozlara kazandırılmaktadır.

Öğütme işleminin doğası gereği tozun tamamında homojen bir yapı elde edilemez. Kabın bazı bölgeleri ölü bölgeler olup, bu bölgelerde kalan tozlara bilyeler tam olarak etki edememektedir. Bu sebeple tozun bazı bölgelerinde karbon atomları arasındaki bağlarda kopmalar meydana gelirken ve toz içinde tamamen amorf halde bölgeler bulunurken, bazı bölgelere bilyeler daha az etki ettiği için ve bu sebeple atom bağlarını kırmaya yetecek kadar enerji toza verilemediği için bu bölgelerdeki tozlarda atom bağları kısmen kırılmıştır. Tamamen amorf hale gelen tozlar ısı işlemi istenilen cevabı vererek yeniden kristalleşmişler ve yapıda nanotüp gibi yapıların oluşmasını sağlamışlardır. Fakat tam amorflaşmamış tozlar veya yeteri kadar iç enerji kazanamamış amorf yapılar ısı işlem sırasında yeniden kristalleşemeyerek yapıda kalmışlardır. Bu yapıların kristalleşememesinin bir diğer sebebi de bu çalışmada uygulanan tavlama sıcaklığının

kristalleşebilmeleri için nispeten düşük olmasıdır. Bu yapıların yeniden kristalleşebilmeleri için 2000 °C' in üzerindeki tavlama sıcaklıklarına ihtiyaç olduğu rapor edilmektedir [49].

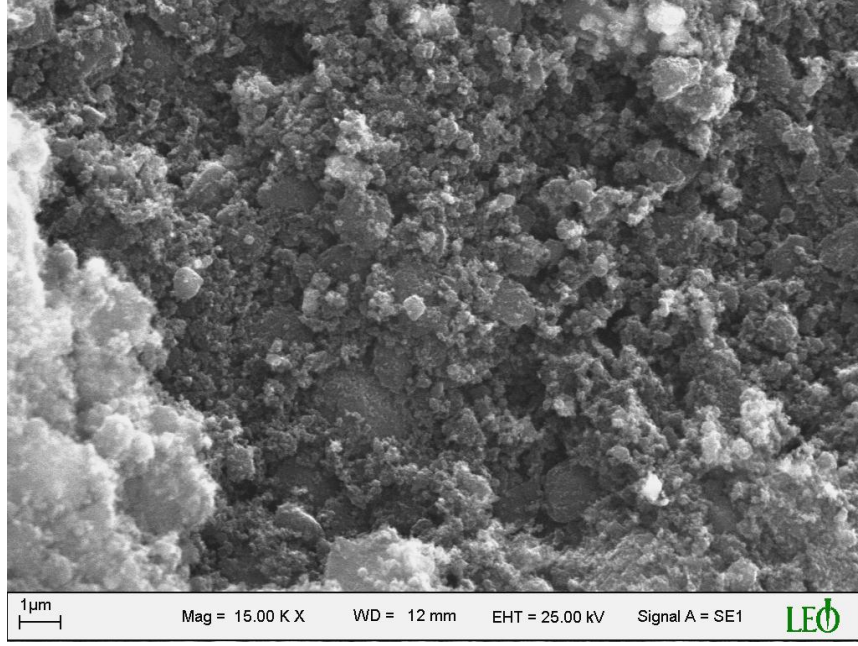
2, 3, 4, 5 ve 6 saat yüksek saflıktaki argon altında yapılan öğütme işlemlerinden elde edilen tozlara 1600 °C' de 6 saat ısıtma işlemi uygulanmış ve bu tozlardan elde edilen SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir. 1/4 saat öğütme işleminden elde edilen tozların XRD analizinde yapılarında pik hala gözlemlendiğinden dolayı bu tozlara ısıtma işlemi uygulanmamıştır.

Şekil 7.23' de 3 saat öğütme yapılmış ve 1600°C' de 6 saat ısıtma işlemi görmüş tozların SEM görüntüsü verilmiştir. Elde edilen tozların eş eksenli yapıda oldukları ve boyutlarının küçüldüğü görülmektedir.



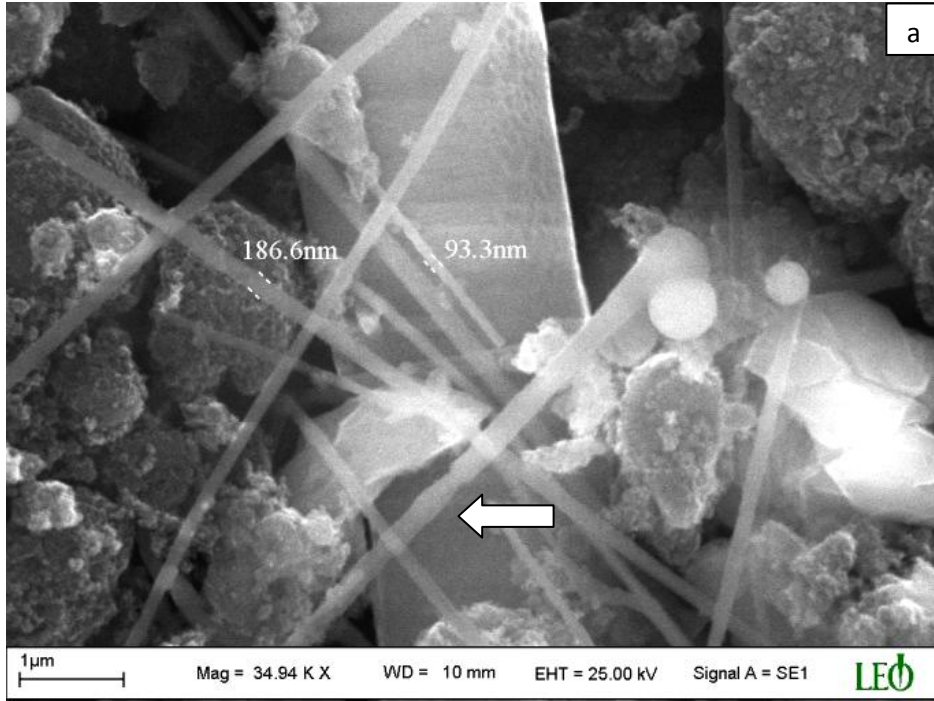
Şekil 7.23. 3 saat öğütme yapılmış ve 1600 °C' de 6 saat ısıtma işlemi görmüş tozların SEM görüntüsü.

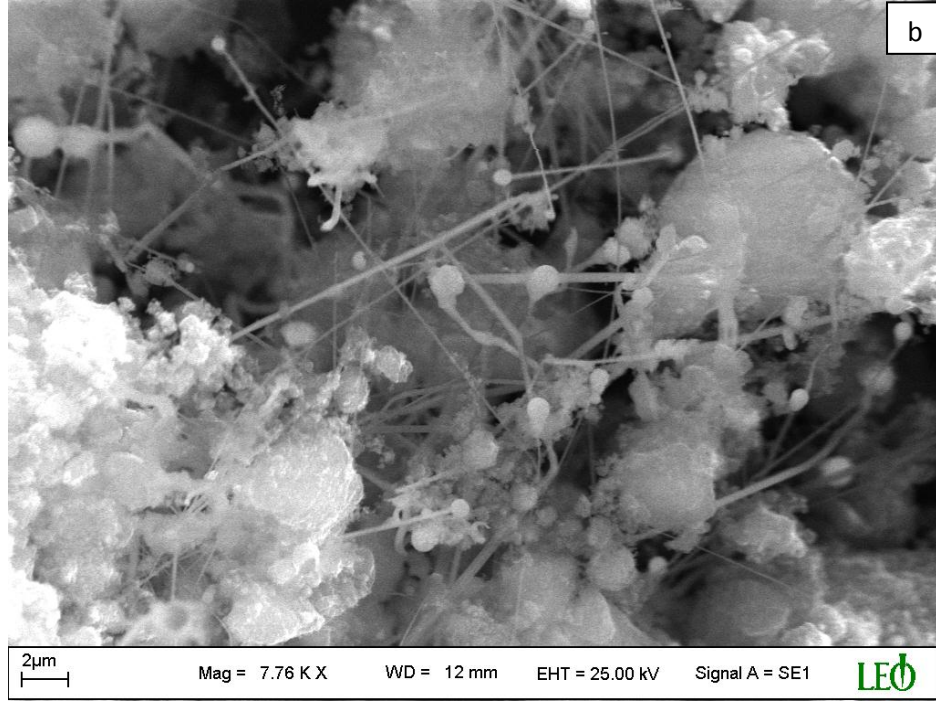
Tozlar nano boyuta indiklerinden dolayı toz parçacıklarında topaklaşma (aglomerasyon) söz konusudur. 4 saat öğütme yapılmış ve 1600 °C' de 6 saat ısıtma işlemi görmüş tozların SEM görüntüsü (Şekil 7.24) incelendiğinde tozların eş eksenli olduğu ve boyutlarının biraz daha küçüldüğü söylenebilir. Bu tozlarda da topaklaşma görülmektedir. (7.2) denkleminde yapılan hesaplamalar sonucu toz boyutunun 16 nm civarında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.24. 4 saat öğütme yapılmış ve 1600 °C’ de 6 saat ısıt işlem görmüş tozların SEM görüntüsü.

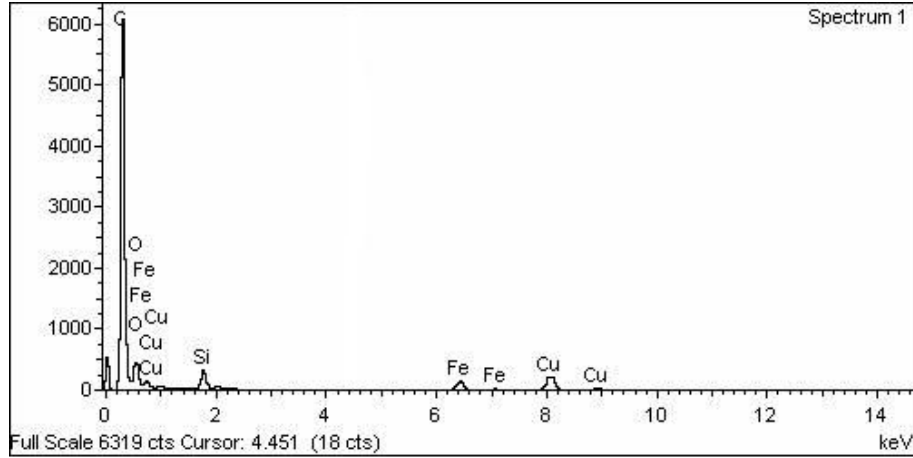
5 saat öğütme yapılmış ve 1600 °C’ de 6 saat ısıt işlem görmüş tozlar incelendiğinde (Şekil 7.25.a,b) yapıda çapları 50-200 nm arasında olan nano tüplerin oluştuğu görülmektedir.





Şekil 7.25.a,b, 5 saat öğütme yapılmış ve 1600 °C’ de 6 saat ısıt işlem görmüş tozların SEM görüntüsü.

Literatürde rapor edilen çalışmalarda benzer nano tüp yapılar gözlenmiştir [25]. Oluşan bu tüpler genellikle çok cidarlı kalın nano tüplerdir. Şekil 7.25.a’ da hem bambu (ok’ la gösterilmiştir) hem de silindirik yapıda olan nano tüplerin bir çekirdek üzerinde geliştikleri görülmektedir. Nano tüpler genellikle katalizör etkisi gösteren geçiş elementleri üzerinde oluşmaktadırlar. Şekil 7.25.a’ da görülen nano tüplerin oluşumunda da bu katalizör etkinin söz konusu olduğu düşünülmektedir. Özellikle mekano-termal (öğütme ve sonrasında ısıt işlem) yöntemde demirin katalizör etkisi meydana getirdiği hususunda literatürde rapor edilmiş çalışmalar bulunmaktadır [28]. Bu düşüncüyü irdelemek amacıyla bu çekirdek yapılar üzerinden TEM teknikleri kullanılarak EDS analizi alınmış ve bu sonuçlar Şekil 7.26’ da verilmiştir. Ayrıca incelemeler sonucu, 5 saat öğütülmüş numunede 3 ve 4 saat öğütülmüş numunelere kıyasla ısıt işleminden sonra çok daha yüksek oranda kristalleşme olduğu tespit edilmiştir. 5 saat öğütülmüş numunede amorf yapılara rastlanmasına karşın bu yapıların miktarı nispeten çok azdır.



Şekil 7.26. Karbon nanotüpün üzerinde geliştiği çekirdekten alınan EDS analizi.

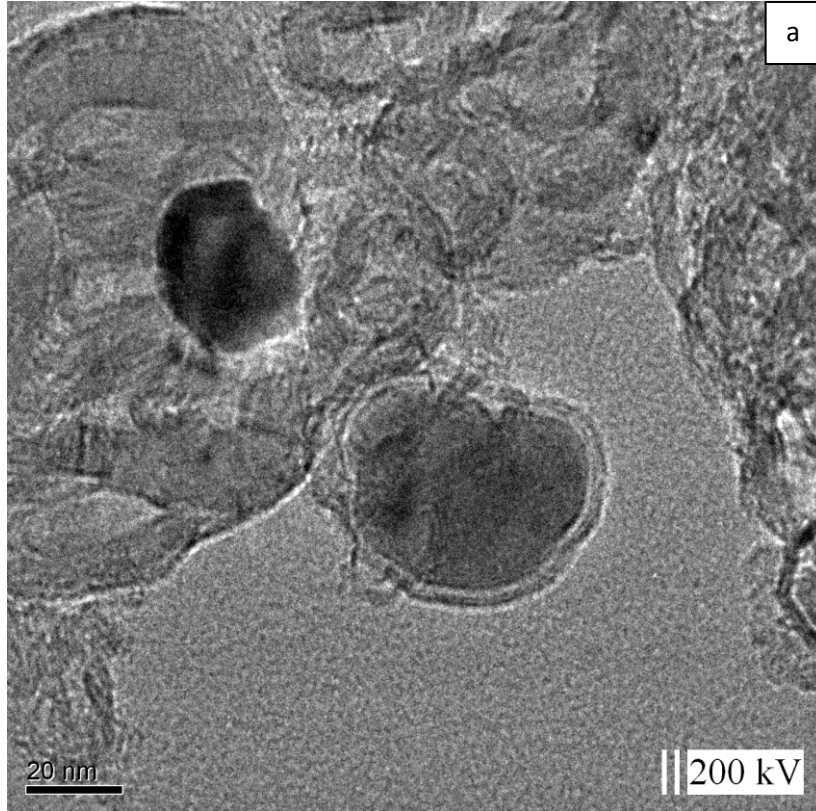
Bu çalışmada nano tüplerin üzerinde büyüdüğü çekirdeklerden TEM teknikleri ile yapılan EDS analizi sonucuna göre karbon nano tüplerin ucunda bulunan metal parçacığın Fe olduğunu söylemek mümkündür. Diğer elementler için ise; Cu' nun TEM incelemesi için kullanılan holey karbon elekten dolayı, C' nin metal parçacığın yüzeyi karbonla kaplı olduğundan dolayı, Si' nin ise ısıtıl işlem fırınında kullanılan alümina tüpün kapağını izole etmekte kullandığımız silikon contadan dolayı pikler verdikleri düşünülmektedir.

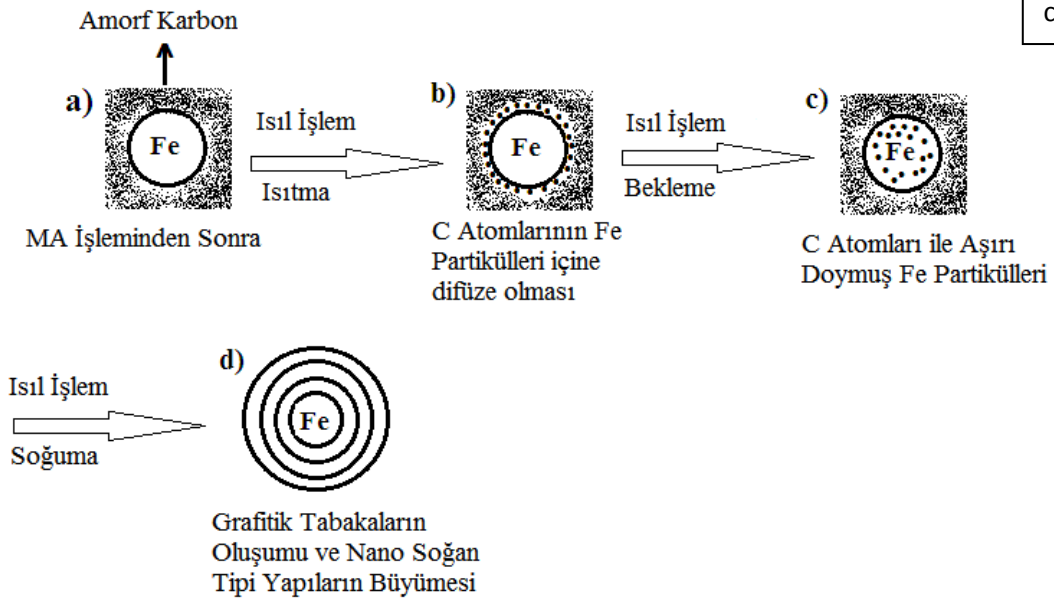
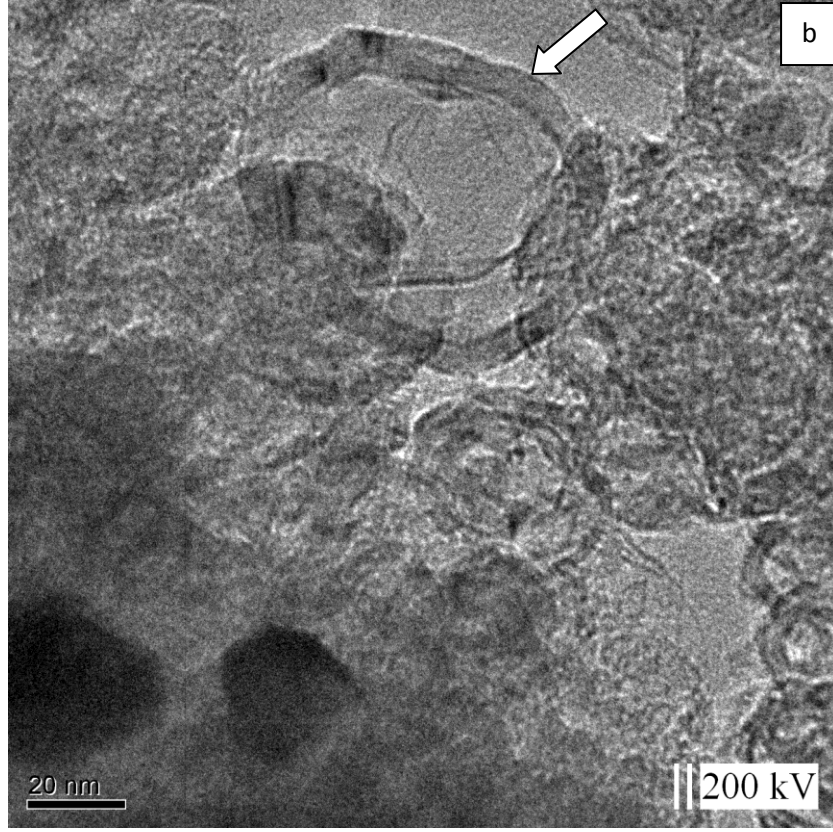
Amorf karbonun grafitleşmesi için 2000 °C'in üzerindeki sıcaklığa ihtiyaç olduğu konusuna daha önceki kısımlarda da değinilmiştir. Bu çalışmada çıkılan en yüksek ısıtıl işlem sıcaklığı 1600 °C' dir. 2000 °C' in altında yapılan ısıtıl işlemlerde amorf karbondan grafitleşme görülmektedir fakat, bu grafitleşme kısmidir. Zaten verilen SEM ve TEM görüntüleri incelendiğinde yapıda grafitleşen bölgeler mevcut iken grafitleşmeden kalan nano aglomerantlarda mevcuttur. 2000 °C 'in altında yapılan ısıtıl işlemlerde grafitletleşmeyi etkileyen iki parametre vardır [49]. Bunlar; 1) öğütme işlemi uygulanan grafit içerisinde amorflaşmadan kalan grafitik bölgeler, 2) geçiş elementlerinin yapıda bulunmasıdır.

Öğütme işlemi homojen bir proses olmadığından ötürü yapıda amorflaşmadan kalan grafitik bölgeler grafitleşme merkezi olarak rol oynarlar ve bu kalıntı bölgeler grafitleşmeyi kolaylaştırır [49]. Ayrıca, öğütme işleminin tam anlamıyla kontrol edilemeyen bir proses olmasından ötürü grafitleşmeden kalan kalıntı yapıları sağlamak zordur. Böyle yapıların oluşumu için optimum bir öğütme süresinin seçilmesi şarttır. Öğütme süresinin fazla seçilmesi durumunda yapı tamamen amorf hale dönüşürken, sürenin kısa seçilmesi durumunda yapıda amorf hale dönüşmemiş kalıntı grafit miktarı artacaktır.

Öğütme işlemine tabi tutulmuş yapıda geçiş elementlerinin bulunması grafitleşmeyi katalize eden önemli bir faktördür. Örneğin yapıda demir bulunduğunda, demir ile karbon öğütme işlemiyle beraber Fe_xC_y şeklinde bir karbür veya bir katı eriyik oluşturmakta ve oluşan bu yapı ısıtma işlemi sırasında çözünmektedir. Çözünen karbürdeki karbon atomları demir atomlarının etrafında grafitleşerek nanotüpü oluşturmaktadır. Bu karbür yaklaşık 1138 °C’ de çözünmektedir [49].

5 saat öğütülmüş ve 1600 °C’ de 6 saat ısıtma işlemi görmüş numunelerde karbon nanotüplere rastlanmıştır. Ayrıca bu sıcaklık ve sürede yapılan ısıtma işlemi sonucunda kristalleşme oranının nispeten düşük öğütme sürelerinde ve aynı ısıtma şartlarında ısıtma işlemine tabi tutulmuş tozlara oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. Fakat sıcaklığın nispeten yüksek olması ve ısıtma işlemi süresinin de uzun olmasından ötürü ısıtma işlemi sıcaklığının ve süresinin düşürülmesinin etkisini görebilmek amacıyla 5 saat öğütülmüş tozlara 1400 °C’ de 4 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Şekil 7.27.a ve b’ de 5 saat öğütme yapılmış ve 1400 °C’ de 4 saat ısıtma işlemi görmüş tozların HR-TEM görüntüleri verilmiştir.





Şekil 7.27. a,b, 5 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıtma uygulanmış numunelerden elde edilen yapıların HR-TEM görüntüsü, c) Karbon nano soğan (onion) tipi yapıların oluşum basamaklarının şematik olarak gösterimi

Yapıda yine nanotüplere rastlanmıştır. Bununla beraber, tozlar ısıtma işlem sonrasında yeniden kristalleşerek nanotüpten farklı yapılar da oluşturmuşlardır. Şekilde görülen yapılar karbonun, nano onio (nano soğan) veya nano cell denilen özel yapılarıdır. Şekil

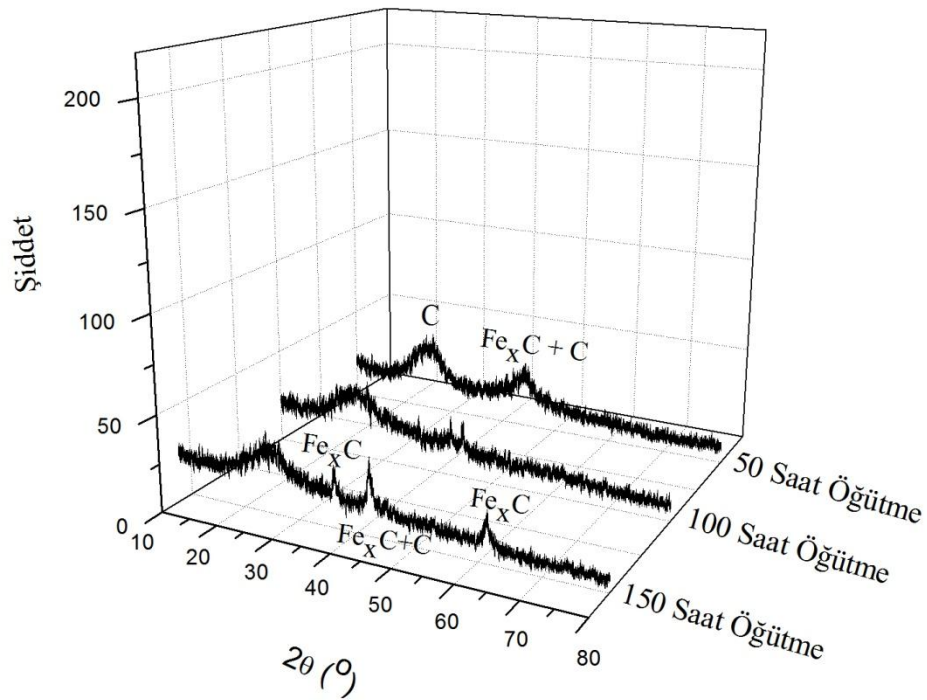
7.27.a' da demir çekirdekten başlayarak büyümüş hücresel bir yapı görülmektedir. Bu yapı içi demirle dolu karbon nano soğan yapısıdır. Şekil 7.27.b' de içi boş karbon nano soğan yapısı ok işaretiyle gösterilmiştir.

Bu yapılar daha önce grafit üzerine çalışan araştırmacılar tarafından da rapor edilen yapılardır [37,38]. Bu araştırmacılar grafitin 150 saat kadar öğütülmesi sonrasında bu yapıları elde etmişlerdir. Bu çalışmada bahsi geçen yapılar 5 saat öğütme ve devamında uygulanan ısı işlem sonrasında ortaya çıkmıştır

Şekil 7.27.c' de karbon nano soğanların (onion) oluşumu şematik olarak verilmiştir. Öğütme işlemi süresince bir yandan grafit tozları amorf hale gelirken, diğer taraftan bilyelerde ve kapta aşınma meydana gelmekte ve demir parçacıkları yapıya karışmaktadır. Yapıya bilyelerden ve kaptan karışan veya öğütme işleminin başlangıcında katalizör olarak ilave edilen ve etrafı amorf karbon ile sarılı olan demir parçacıklarının bir kısmı demir karbür ve demir-karbon katı çözeltisi oluştururken diğer bir kısmı da yapıda demir olarak kalmaktadır. Tavlama işlemi yapılırken sıcaklık artışıyla beraber demir parçacıklarının içerisine karbon atomları difüze olmaktadır. Tavlama sıcaklığında bekleme sırasında demir parçacıklı karbon atomları ile aşırı doymaktadır. Numunelerin tavlama işlemi sırasında bekletme durumundan soğuma durumuna geçildiğinde, sıcaklığın azalmasıyla birlikte demir parçacıkları içerisinde çözünen karbon atomları dışarı kusulmaktadır. Dışarı kusulan bu karbon atomları demir parçacıklarının etrafında yeniden grafitleşerek, nano soğan tipi yapıların büyümesini sağlamaktadırlar. Hem 5 saat hem de 150 saat öğütülen numunelerden alınan görüntülerde içi demirle dolu nano soğanların dışında, içi boş nano soğan yapılara da rastlanmıştır. İncelemeler sırasında içi boş nano soğan yapıların tespit edilmesinin, şekil 7.27.c' de açıklanan oluşum mekanizmasına ters düştüğü düşünülebilir. Fakat, He ve arkadaşları yaptıkları çalışmada içi boş soğan tipi yapıların oluşumunun tamamlanmasından hemen önce katalizör partikülün yapıdan koptuğunu ve bu sebeple içlerinin boş olduğunu söylemektedirler [50]. Grafitin öğütme işlemine tabi tutulması sonucu ortaya çıkan yapıları inceleyen çalışmalarda da nano soğan tipi yapılar görülmüştür [37,48]. Bu çalışmalarda öğütme işlemi sonunda tozlara ısı işlem uygulanmamıştır. Ayrıca bu çalışmalarda, soğan tipi yapıların oluşumu, bilye darbelerinin grafit tabakalarında deformasyon meydana getirerek bu tabakaları eğdiği şeklinde açıklanmıştır. Bahsi geçen çalışmalarda soğan tipi yapıların oluşumu için yapılan açıklamalar bu doktora çalışmasında elde edilen nano soğan tipi yapıları açıklamak için yetersiz kalmaktadır. Çünkü, bu çalışmada grafit tozları tamamen amorf hale getirilmiştir. 5 saat öğütme işlemi sonunda

yapıda kalıntı grafitik yapılar mevcuttur ve 5 saatlik numunelerde oluşan soğan tipi yapıların bir kısmının bu araştırmacıların açıkladığı şekilde oluştuğu düşünülmektedir. Fakat 150 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş numunelerde oluşan soğan tipi yapılar bu araştırmacıların ortaya attığı mekanizma ile tam anlamıyla açıklanamaz.

Şekil 7.28’ de 50, 100 ve 150 saat öğütme sonrasında elde edilen tozlardan alınan XRD analizleri verilmiştir.

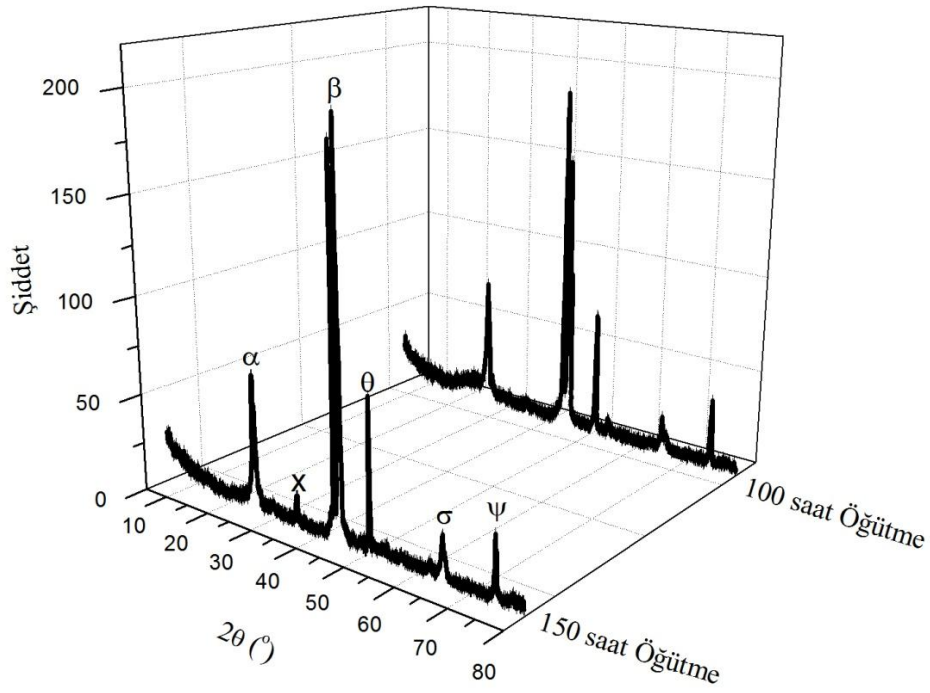


Şekil 7.28. 50, 100 ve 150 saat öğütme sonrası tozlardan alınan XRD analizleri,

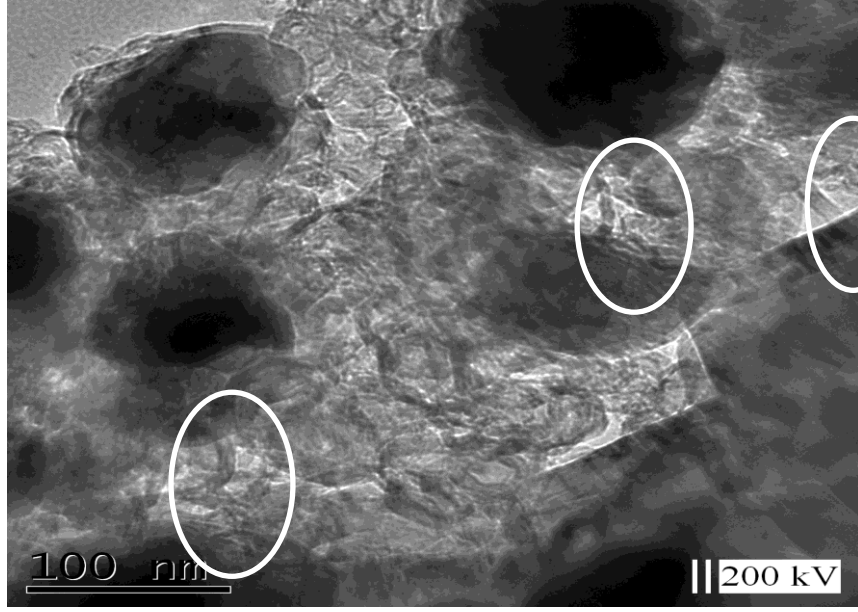
50 saat öğütme sonunda grafit tozlarının tamamen amorflaştığı gözlenmiştir. Öğütme işleminin başlangıcında katalizör olarak katılan ve öğütme işlemi sırasında kaplarda ve bilyelerde meydana gelen aşınmalardan ötürü toza karışan Fe sebebiyle, öğütme işlemi sonunda tozların bünyesinde Fe_xC ($x=2$ ve 3) şeklinde yapılar ortaya çıkmıştır. Artan öğütme süresiyle birlikte tozların yapısında pek bir değişim olmadığı, sadece pik şiddetinin bir miktar değiştiği ve Fe_xC piklerinin daha da belirginleştiği görülmektedir. Tozlar tamamen amorflaştığından dolayı XRD piklerinden yola çıkarak parçacık boyutunun tespiti mümkün olmamıştır. Ancak önceki hesaplamalar ışığında parçacık boyutunun 16 nm civarında olduğunu söylemek mümkündür.

Öğütme işlemlerinden elde edilen tozlara 1400 °C’ da 4 saat ısıtıl işlem uygulanmış ve bu işlem sonrasında elde edilen tozlar üzerinde XRD incelemeleri yapılmıştır (Şekil 7.29).

Şekil 7.29’ da verilen, tozların XRD analizinden hem 100 saat hem de 150 saat öğütme yapıldıktan sonra ısıtılmış numunelerin yeniden kristalleştiklerini söylemek mümkündür. Isıl işlem sonrasında tozlarda ortaya çıkan yapılar; hegzagonal grafit, tetrahedron, amorf ve hegzagonal karbon, Fe_5C_2 , Fe_3C ve Fe_2C ’ dir. Genel olarak öğütme süresinin artmasıyla XRD şiddetinde artış söz konusu olmuş ancak ortaya çıkan yapılarda değişim gözlenmemiştir.

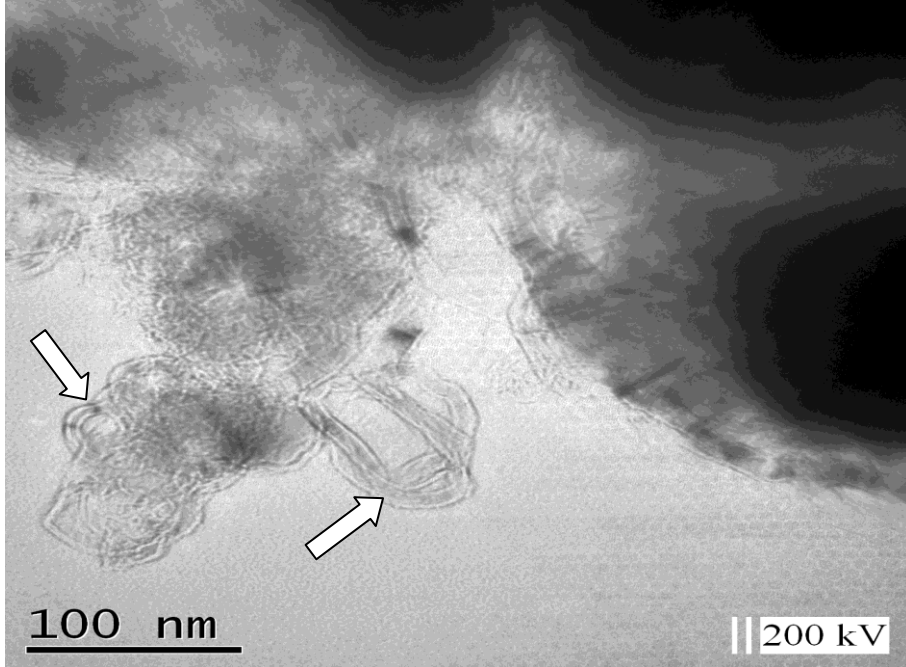


Şekil 7.29. 100 ve 150 saat öğütme sonrasında 1400°C ’ da 4 saat ısıtılmış numunelerin XRD analizi. (α =Grafit+C, $x=\text{Fe}_3\text{C}$, β = C+Grafit+ $\text{Fe}_3\text{C}+\text{Fe}_2\text{C}+\text{Fe}_5\text{C}_2$, $\theta=\text{Fe}_5\text{C}_2$ +Grafit, $\sigma=\text{Fe}_2\text{C}+\text{C}$, $\psi=\text{C}$)



Şekil 7.30. 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C' da 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunelerin HR-TEM görüntüsü.

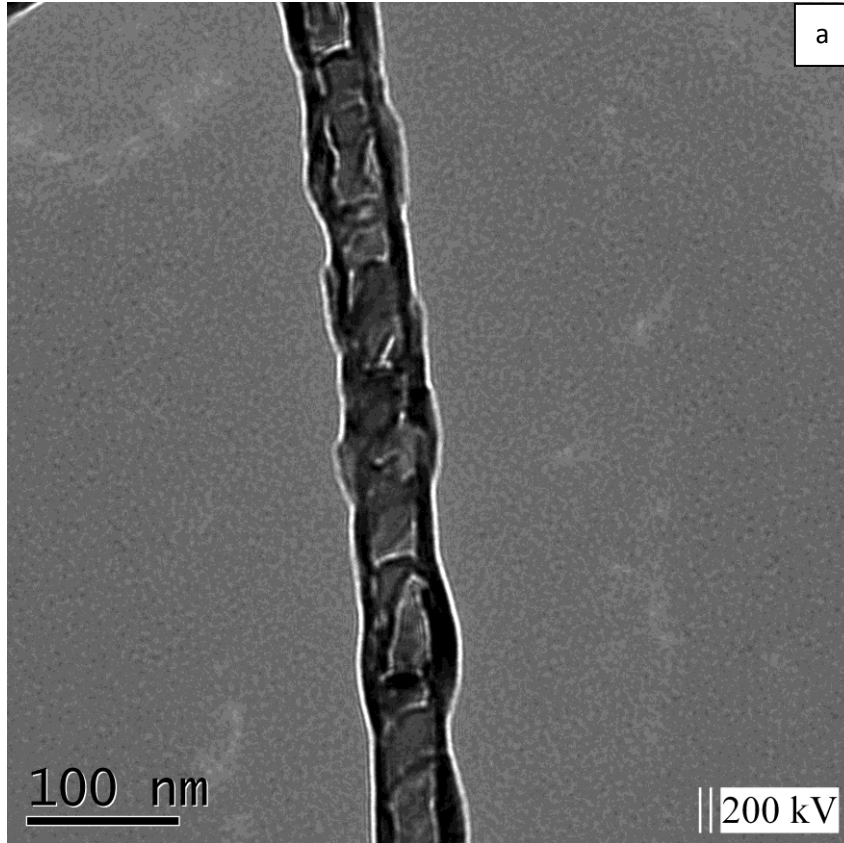
Şekil 7.30' da 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C' da ısıt işlem yapılmış tozların HR-TEM görüntüsü verilmiştir. Tozlar ısıt işlem sonrasında yeniden kristalleşerek yeni yapılar oluşturmuştur. Şekilde elipslerle gösterilen yapıların karbon nano tüp oldukları düşünülmektedir.

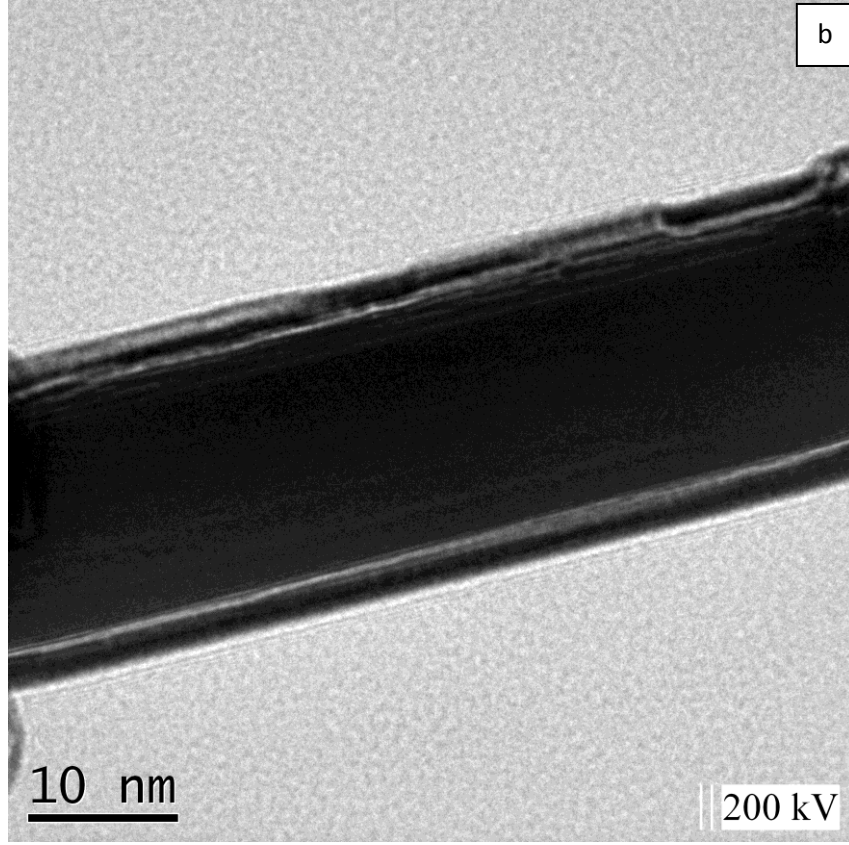


Şekil 7.31. 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C' da 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunelerin HR-TEM görüntüsü.

Şekil 7.31’ de bu yapıların başka bir bölgeden alınan görüntüsü verilmiştir. Şekilde okla gösterilen yapılar karbon nano tüplerdir ve çaplarının 10 nm civarında olduğu görülmüştür. 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ de ısıtılmış numunenin başka bir bölgesinden alınan görüntüde bir toz parçacığının kenarında ortaya çıkmış nano tüpler oklarla gösterilmiştir. Şekil 7.29’ da verilen XRD sonuçları da tozlarda hegzagonal yapılı karbonun bulunduğunu desteklemektedir.

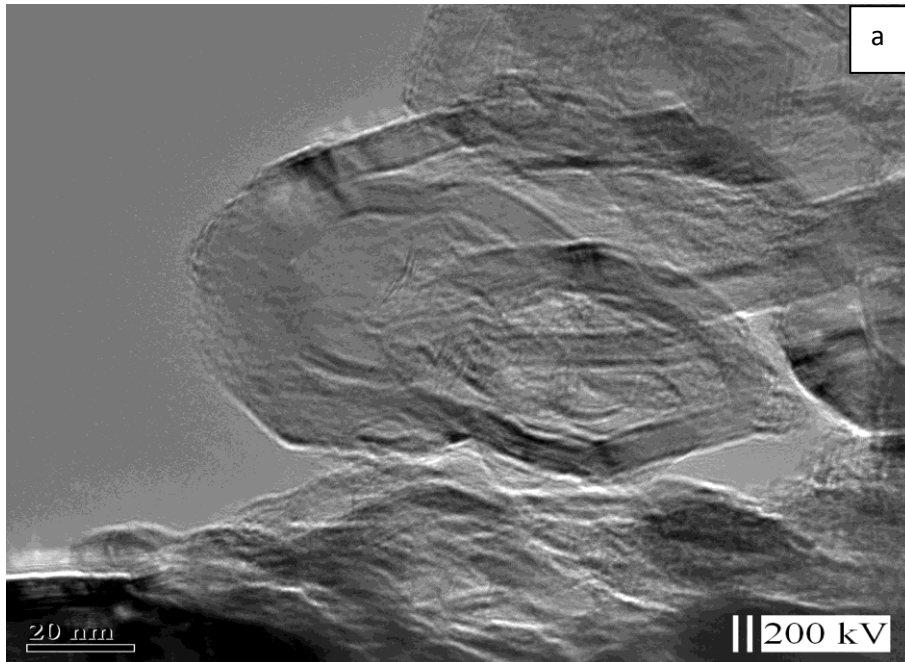
Şekil 7.32.a ve b’ de daha büyük çaplı karbon nano tüp görüntüleri verilmiştir. Şekil 7.32.a’ da çapı 70 nm civarında olan bambu tipinde çok cidarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve ortasındaki boş kısım görülmektedir. Şekil 7.32.b’ de ise çapı yaklaşık 30 nm civarında olan silindirik yapıda karbon nano tüp verilmiştir.

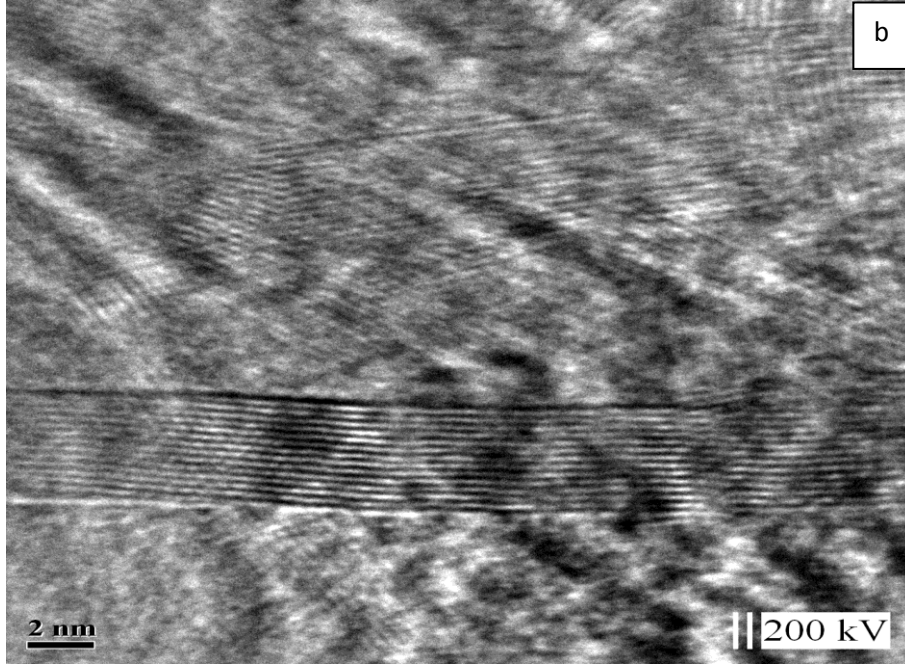




Şekil 7.32 a,b. 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunelerden elde edilen nano tüp yapıların HR-TEM görüntüsü, a) bambu tipinde, b) silindirik tipte

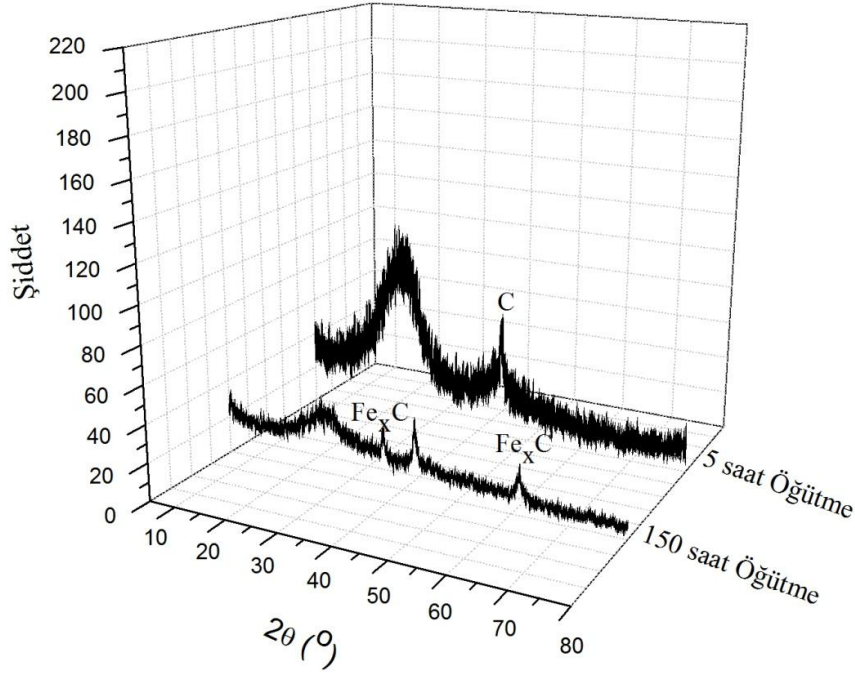
Şekil 7.33.a’ da 150 saat öğütme işlemi sonrasında 1400 °C’ de 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunelerden elde edilen içi boş nano soğan tipi yapılar görülmektedir.





Şekil 7.33. 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunelerden elde edilen **a)** nano soğan yapıların HR-TEM görüntüsü, **b)** yeniden kristallemiş bir bölgeden alınan istiflenmiş tabakaları gösteren HR-TEM görüntüsü

Hem 5 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş hem de 150 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş numunelerde bu yapıların görülmesi ve boyutlarının da hemen hemen aynı olması bu kadar uzun süreler öğütmeye ihtiyaç olmadığını düşündürmektedir. Fakat, 5 saat öğütme işlemi sonunda oluşan soğan yapılar ile 150 saat öğütme işlemi sonunda oluşan soğan yapıların oluşum mekanizmaları arasında fark olduğu düşünülmektedir. Şekil 7.34’ de 5 saat öğütme işlemi uygulanmış numune ile 150 saat öğütme işlemi uygulanmış numunenin XRD analizleri karşılaştırıldığında, 5 saat sonunda (002) pikinin neredeyse kaybolduğu görülebilir. Fakat, 150 saatlik numunenin piki ile karşılaştırıldığında 5 saatlik numunenin yapısında az da olsa kalıntı grafitik yapının varlığından söz edilebilir. 5 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş numuneye ısıt işlem uygulandığında soğan tipi yapıların oluşumu iki şekilde açıklanabilir. 1) oluşan soğan tipi yapıların çok büyük bir kısmı Şekil 7.27.c’ de anlatılan mekanizma ile oluşmuştur. 2) yapıda bulunan soğan tipi yapıların küçük bir kısmı ise, öğütme işlemi sonunda yapıda arta kalan ve büyük deformasyona uğramış kalıntı grafitik tabakaların yüzey alan enerjilerini minimuma düşürmek ve kopmuş bağları yeniden onarmak için ısıt işlem ile beraber soğan tipi yapılara dönüşmüşlerdir. Fakat 150 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş ve ardından 1400 °C’ de 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunede oluşan soğan tipi yapıların, bu anlatılan iki mekanizmadan daha farklı bir mekanizma ile dönüştüğünü düşünülmektedir.



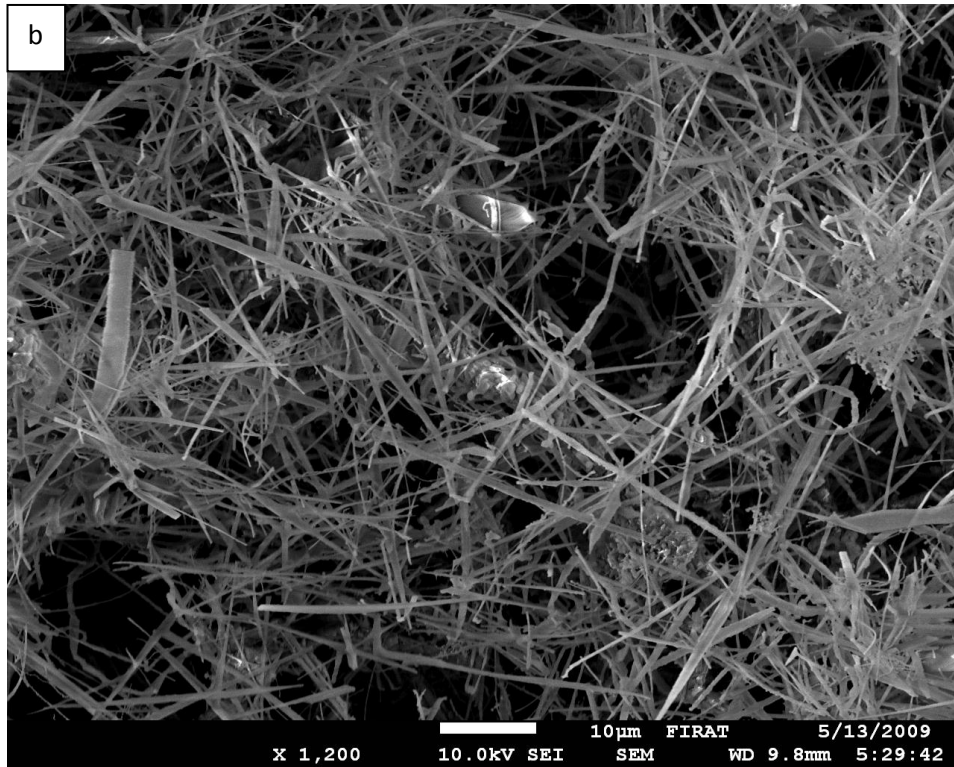
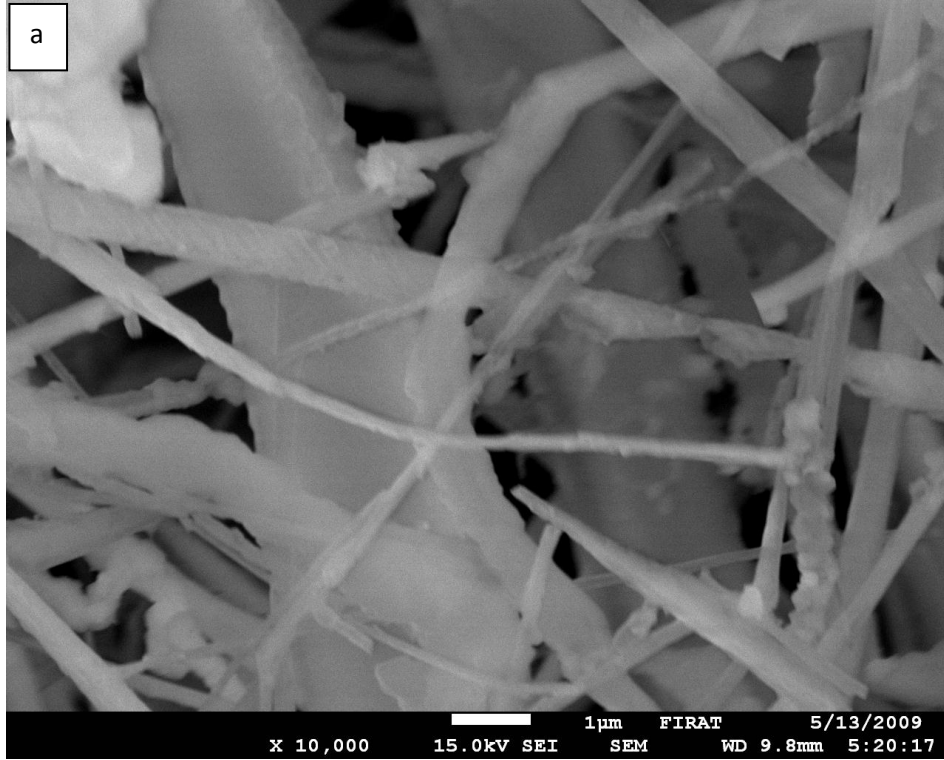
Şekil 7.34. 5 saat öğütme yapılmış toz ile 150 saat öğütme yapılmış tozun XRD analizlerinin karşılaştırılması.

5 saat öğütme işlemi sonunda grafit nerdeyse tamamen amorflaşmaktadır. Öğütme işlemine devam edilmesi durumunda tozun enerjisi sürekli olarak artmakta ve ayrıca bilye darbelerinin etkisiyle kap içerisindeki yerel sıcaklıklarda artış görülmektedir. Bununla birlikte Şekil 7.28 incelendiğinde öğütme işleminin 50. saatinden itibaren Fe_xC şeklinde karbürlerin oluştuğu görülmektedir. 150 saat yapılan öğütme işlemi süresince meydana gelen Fe_xC şeklindeki karbürlerin yerel ısınmaların etkisi ile Şekil 7.27.c' de anlatılan mekanizmaya benzeyen bir mekanizma ile nano soğan tipi yapıların oluştuğu düşünülmektedir. Burada temel fark, Şekil 7.27.c' de anlatılan mekanizmada 5 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş toza ısıtma işlemi uygulanması ile nano soğan yapılar oluşurken, 150 saat öğütme işlemi sırasında ortaya çıkan yerel ısınmalar ısıtma işlemi gerek kalmaksızın 50 saat öğütme işlemi sırasında oluşmaya başlayan aşırı doymuş demir parçacığından nano soğan yapıların çekirdeklenmesini sağladığı düşünülmektedir. 150 saat öğütme sonunda yapılan ısıtma işlemi ise bu yapıların büyümesini sağlamıştır. Bu durumu Şekil 7.29' da verilen XRD analizi de destekler niteliktedir. 150 saat öğütme işleminin ardından yaklaşık $44,38^\circ$ de bir pik oluşmaya başlamıştır. Bu pik soğan tipi yapıların çekirdeklenmesinin göstergesidir. Zira, aynı pik ısıtma işleminden sonra daha da şiddetlenmiştir. Pikin şiddetindeki bu artış ısıtma işlemi ile beraber soğan tipi yapıların büyüdüğünü göstermektedir. $44,38^\circ$ deki

pik grafitin (110) pikidir. 150 saat öğütme sonunda oluşan nano soğan yapıların oluşumunu açıklamaya yardımcı olacak bir diğer mekanizma ise şöyle açıklanabilir; öğütme işlemi sırasında tabakalar içindeki kovalent bağlar kırılmıştır. Öğütme işlemi sırasında üretilen yüksek sıcaklık yeni C-C bağlarının oluşmasına yardımcı olmuştur [37]. Meydana gelen yeniden grafitleşme esnasında bir ucu açık yüksek eğrilikli yapılar ortaya çıkmaktadır. Bu yapılar yüzey enerjisinin minimizasyonu teorisine göre metastabildir ve enerjilerini minimuma indirmeye ihtiyaç duyar. Bu sebeple nano soğan tipi küresel şekillere dönüşür [37].

Şekil 7.33.b' de ise 150 saat öğütme işlemi sonrasında 1400 °C' de 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunenin farklı bir bölgesinden alınmış bir görüntüdür. Şekilde yeniden kristalleşmiş grafit tabakaları görülmektedir. Öğütme işlemine tabi tutulmamış grafitin istiflenmiş yapısına benzeyen bu görüntü, amorf karbon tozlarının ısıtma işlemi sonrasında ne kadar iyi kristalleştiğinin bir göstergesidir.

Şekil 7.35' de 150 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş ve ardından 1400 °C' de 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numuneden alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Yapılan SEM incelemelerinde bu yapıların farklı kesitlere sahip oldukları görülmüştür. 400 devirde yapılan deneylerde de karbon nanofiber yapıları rastlandığı önceki bölümlerde belirtilmiştir. 850 devirde yapılan deneyler sonucu elde edilen nanofiberler miktarca fazladır. Hem 400 devirde yapılan deneylerde hemde 850 devirde yapılan deneylerde bu yapıları rastlanması nano fiberlerin amorf karbondan oluştuğunu göstermektedir. Çünkü her iki devirde yapılan öğütme işleminin ardından ortak olarak elde edilen tek yapı amorf karbondur. 850 devirdeki numunede nanofiber oranının artması da bu düşüncüyü güçlendirmektedir. Çünkü 400 devirde elde edilen amorf karbon oranı 850 devirde elde edilene göre azdır. Hem 400 devirdeki deneyde hem de 850 devirdeki deneyde nanofiber yapıları yüzeyden alınan tozlarda görülmüştür.



Şekil 7.35. 150 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıt işlem uygulanmış numunenin yüzeyinden alınan SEM görüntüleri

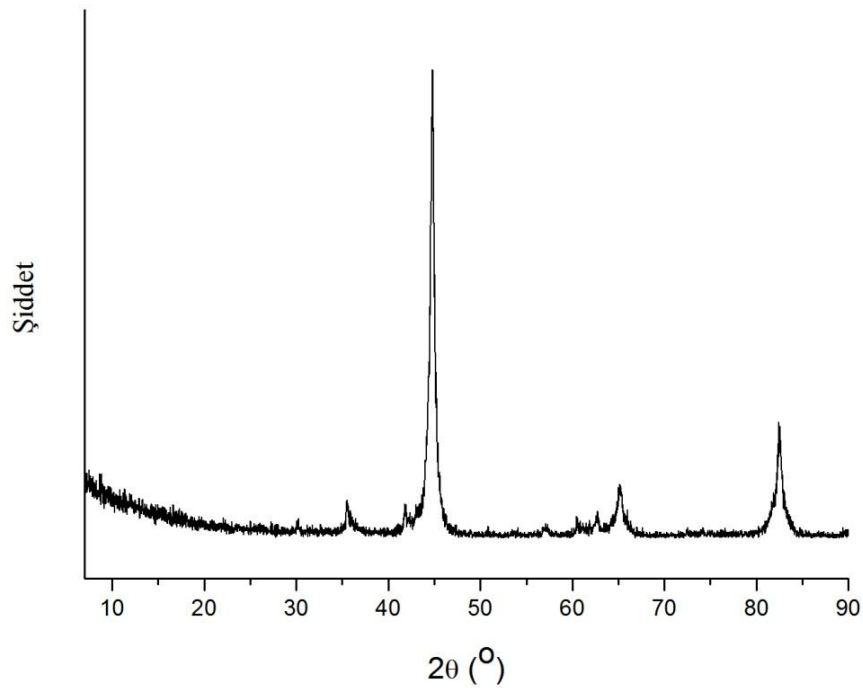
Daha önceden de belirtildiği gibi nanotüplerin oluşumunda en önemli etkenlerden biri de katalizördür. Buraya kadar anlatılan deneysel çalışmalar süresince katalizörün önemi

hep göz önünde tutulmuş, fakat deneyler süresince katalizörün kontrolü sağlanamamıştır. Her deneyde deneyin başlangıcında belli oranlarda (At.% 2) demir tozu grafitte katılmış, böylece demir tozunun yapıda homojen dağılarak katalizör görevi göreceği düşünülmüştür. Ayrıca yapılan başka çalışmalarda, öğütme sırasında bilyelerden ve kaptan gelen demir parçacıklarının bile katalizör görevi yaptığı rapor edilmektedir [23,24,27,28,29,49]. Deneyin başlangıcında demir tozu ilave edilmiş numunelerde, nanotüplere rastlanmıştır. Fakat bu tüplerin miktarlarının az ve çaplarının ise büyük olduğu görülmüştür. Bu durumun katalizörün etkili olamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katalizörün etkili olamamasının temel sebebinin, öğütmenin başlangıcında grafitte katılan demir tozunun, öğütmenin ilerleyen safhalarında nano boyutlu demir karbürlere dönüşmesi ve bu karbürlerin tavlama sıcaklığında çözülmemesi olarak düşünülmektedir. Oluşan büyük çaplı karbon nanotüplerin uçlarında bulunan demir parçacıklarının ise öğütme işleminin sonuna doğru kaptan veya bilyelerden kopmuş ve karbüre dönüşmeye zaman bulamamış demir parçacıkları oldukları düşünülmektedir. Elde edilen tüplerin miktarlarının gayet az olması da bu durumu destekler niteliktedir. Zaten öğütme sonrasında alınan XRD analizlerinde demir karbürlere rastlanmaktadır. Yapıya ilave edilen katalizörün kontrol altında tutulmasıyla kastedilen, öğütme sonunda demir tozlarının nano boyutlu ve elementel halde olmalarıdır. Yani öğütme işlemi sırasında demirin demir karbüre dönüşümünün sınırlı tutulması veya engellenmesidir. Diğer nano tüp üretim yöntemleri ile ilgili literatürün taranması sonucunda, katalizör olmadan nanotüplerin oluşmadığı, katalizör olarak nano boyutlu saf demirin kullanılması gerektiği tespit edilmiştir [39,41]. Bunun üzerine, nanotüp üretimiyle ilgili deneylere ara verilerek, nanotüp üretiminde kullanılmak üzere katalizör üretimi için çalışmalar yapılmıştır.

7.3.Katalizör Üretimi

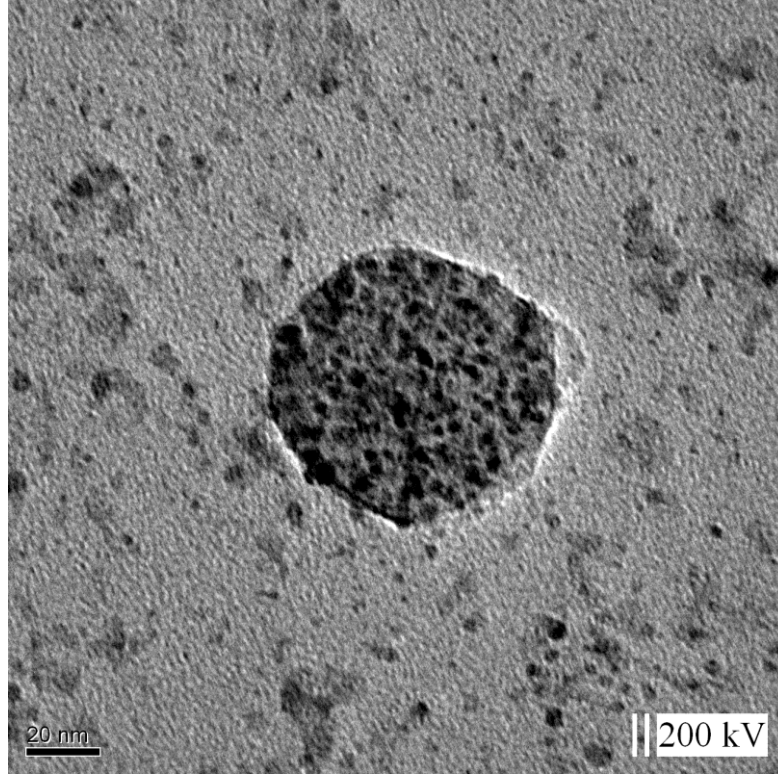
Nanotüp üretiminde katalizör olarak nano boyutlu saf demire ihtiyaç olduğuna karar verilip, nano boyutta demir üretmenin yolları araştırılmıştır. Bu konuda izlenebilecek en kolay yolun öğütme işlemi olduğuna karar verilmiştir. 3 saat süreyle demir tozu öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemine tabi tutulan demir tozu öğütüldüğü haliyle kullanılmamıştır. Çünkü öğütme sonunda kristal yapısı bozulmuş ve aktif hale gelmiş nano boyutlu demir tozunun amorf karbona katılması sonucunda yine demir kabürlerin oluşmasının kuvvetle muhtemel olacağı düşünülmüştür. Nano boyutlu aktif hale gelmiş demir ile amorf aktif karbonun direkt birbirine karıştırılması yerine nano boyutlu demirin

yeniden kristalleşme sıcaklığında bir süre tavlandıktan sonra aktif karbona katılmasına karar verilmiştir. Bu sebeple elde edilen nano demir tozları 200 °C’ de 30 dakika tavlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlemten sonra elde edilen tozun XRD analizi Şekil 7.36’ da verilmiştir. Debye-Scherrer (7.2) formülü kullanılarak elde edilen demirin parçacık boyutunun 17 nm civarında olduğu hesaplanmıştır. XRD analizinde verilen demirin karakteristik pikleri incelendiğinde bu piklerin işlem görmemiş demir piklerine göre genişliklerinin arttığı söylenebilir.



Şekil 7.36. Öğütme işlemiyle üretilen nano boyutlu demirin XRD analizi

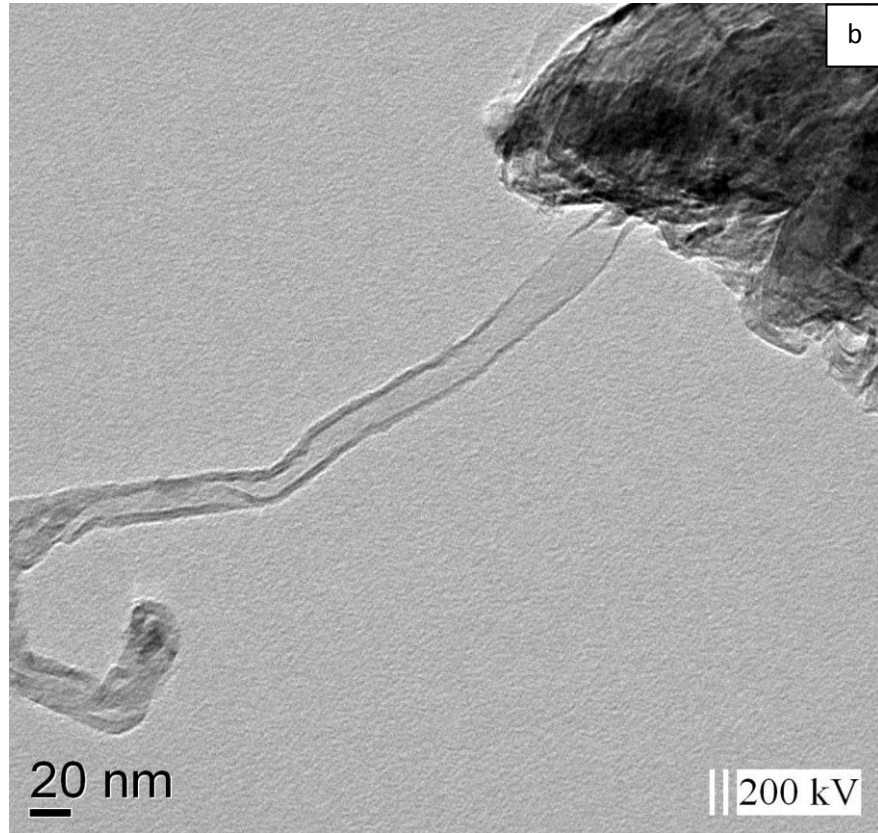
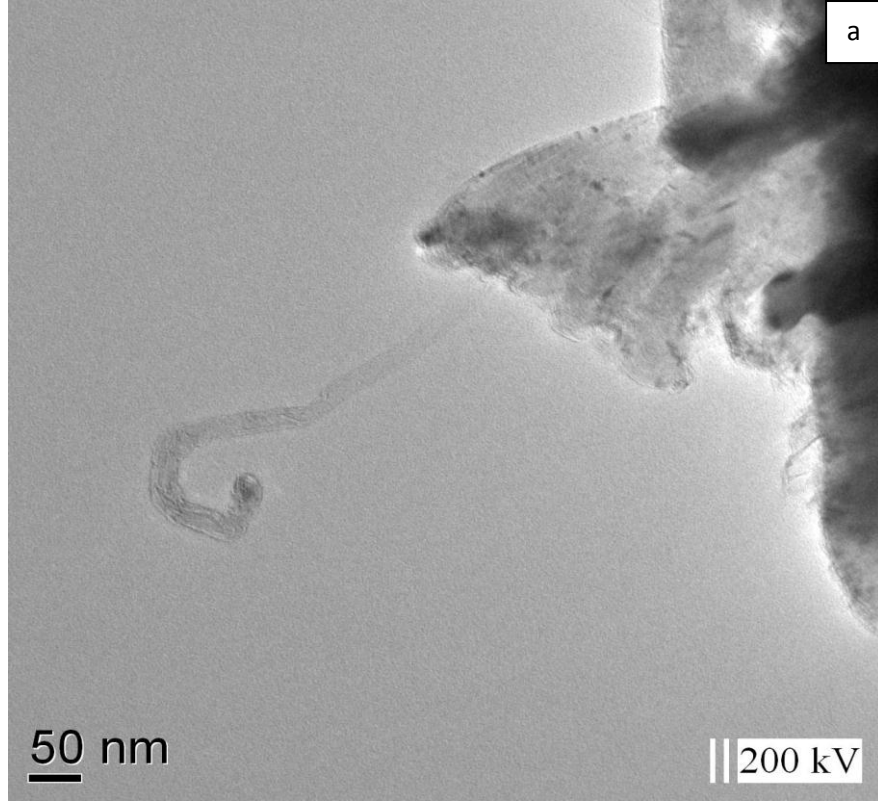
Şekil 7.37’ de üretilen nano boyutlu demirden alınan TEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi farklı boyutlarda pek çok parçacık bulunmaktadır. TEM incelemesinden tespit edilebildiği kadarıyla birkaç nm’ den 40 nm boyutuna kadar demir parçacıkları mevcuttur.



Şekil 7.37. Öğütme işlemiyle üretilen nano boyutlu demirden alınan TEM görüntüsü

7.4. Elde edilen Katalizör ile Karbon Nanotüp Üretimi

Önceki deneylerde karbon nanotüp Pulverisette P7 ile 850 devirde yapılan hem 5 saat hem de 150 saat öğütme deneyleri sonucunda elde edilmiştir. 150 saat öğütme işleminin gayet uzun olması ve 150 saat öğütme işlemi ardından elde edilen nanotüplerin 5 saatte elde edilenlerden farklı olmaması sebebiyle bundan sonraki tüm deneylerde öğütme işlemi 5 saat yapılmıştır. Ayrıca daha önceki deneylerde katalizör deneyin başlangıcında kaba ilave edilirken, bundan sonraki deneylerde üretilen katalizör öğütme işleminin sonuna doğru ilave edilmiştir. Böylece katalizörün farklı yapılara dönüşmesi engellenmiş ve elementel halde yapıda kalması sağlanmıştır. Şekil 7.38.a,b' de 5 saat mekanik öğütülmüş ve öğütmenin son zamanlarında nano boyutlu katalizör ilave edilmiş, devamında 1400 °C' de 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunedan alınan TEM görüntüleri verilmiştir.

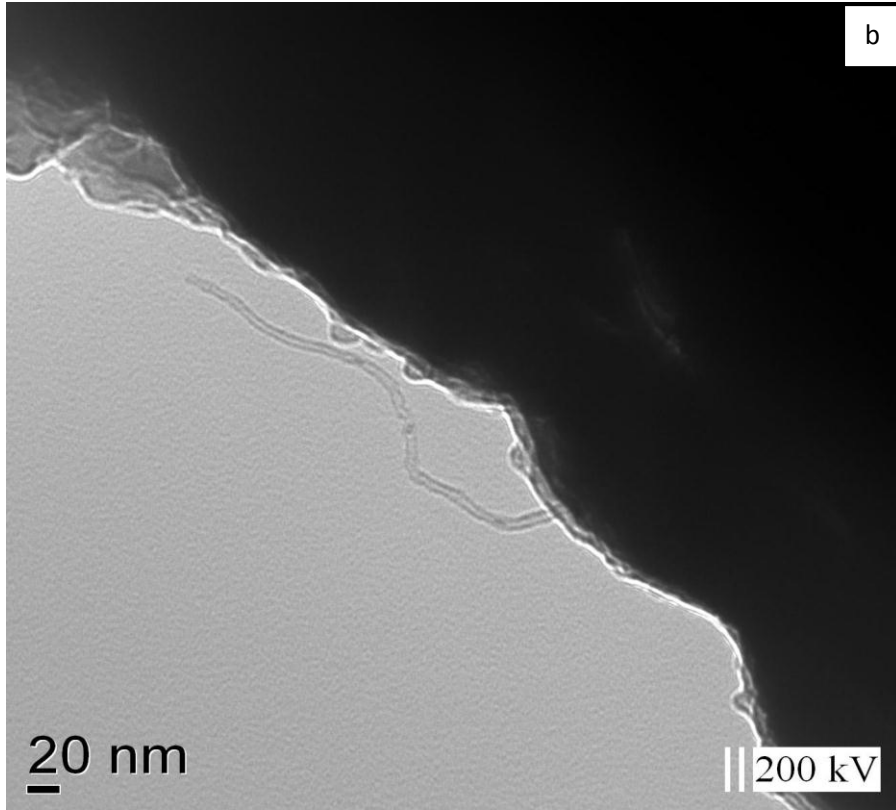
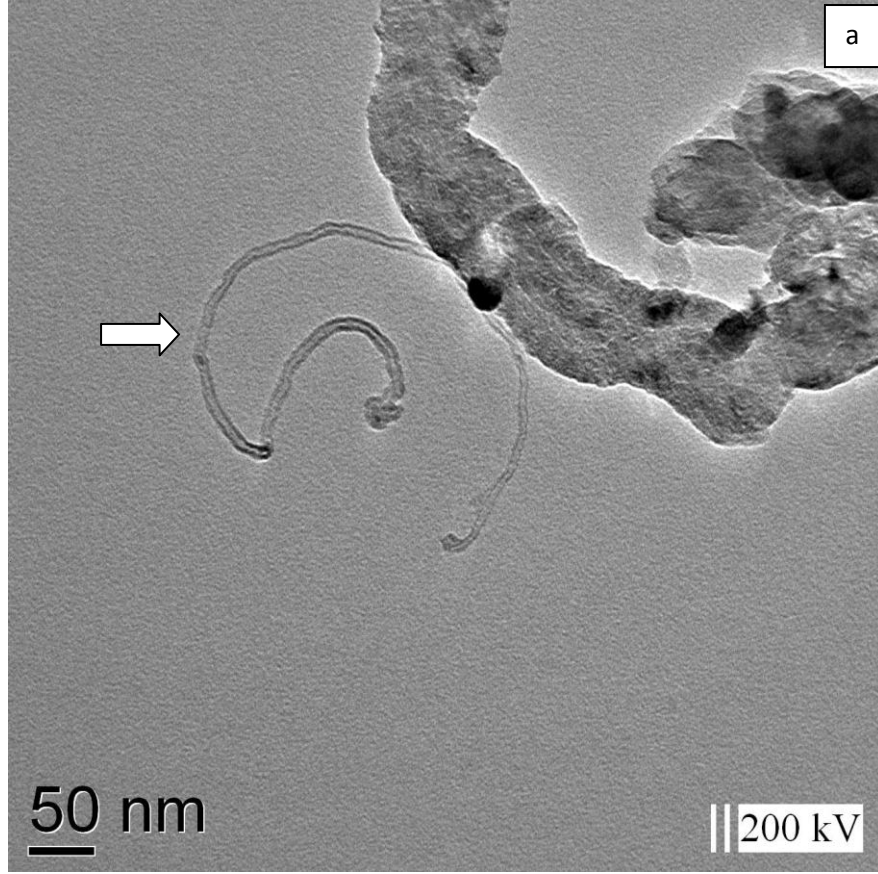


Şekil 7.38.a,b, 5 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıt işlem uygulanmış numuneden alınan HR-TEM görüntüsü.

Şekil 7.38.a ve b' deki TEM görüntüleri incelendiğinde görüntünün iki kısımdan oluştuğu görülmektedir. Şekilde görülen sağ taraftaki koyu renkli bölge karbon topak olup, sol taraftaki açık renkli çubuk şeklindeki yapı ise çok duvarlı karbon nanotüptür. Görülen nanotüpün çapı yaklaşık olarak 20 nm' dir. Tüpün diğer ucu karbon topağın altında kaldığından dolayı boyu konusunda kesin bir şey söylemek mümkün değildir. Karbon nanotüpün görülen kısmının uzunluğu ise yaklaşık 300 nm civarındadır. Oluşan nanotüpün uç kısmında yaklaşık 10 nm çapında demir katalizör görülmektedir. Bu deneyler sonucu elde edilen nanotüplerin uç kısımlarında demir katalizör bulunduğu görülmüştür ve nanotüplerin bu katalizörlerin üzerinde büyüdüğü düşünülmektedir. Katalizör amaçlı kullanılmak üzere üretilen nano demir tozlarının katılmadığı daha önceki deneylerden, çapları 50-200 nm arasında olan karbon nanotüpler elde edilmiştir. Üretilen katalizörün grafitte katılması sayesinde karbon nanotüplerin çapları 20 nm civarına indirilebilmiştir. Şekil 7.38.b' de ise elde edilen karbon nano tüpün daha yüksek büyütmedeki görüntüsü verilmiştir. Bu nano tüpün cidar yapısının homojen olmadığı görülmektedir.

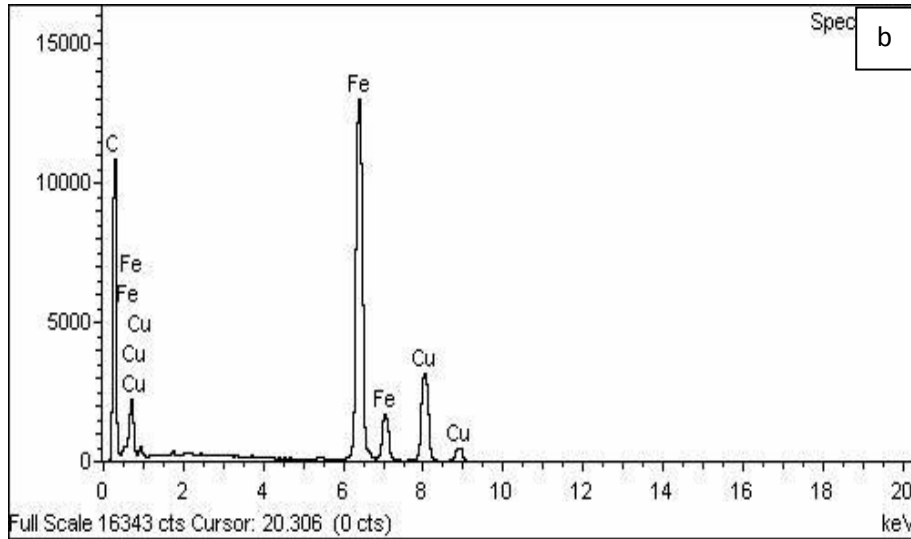
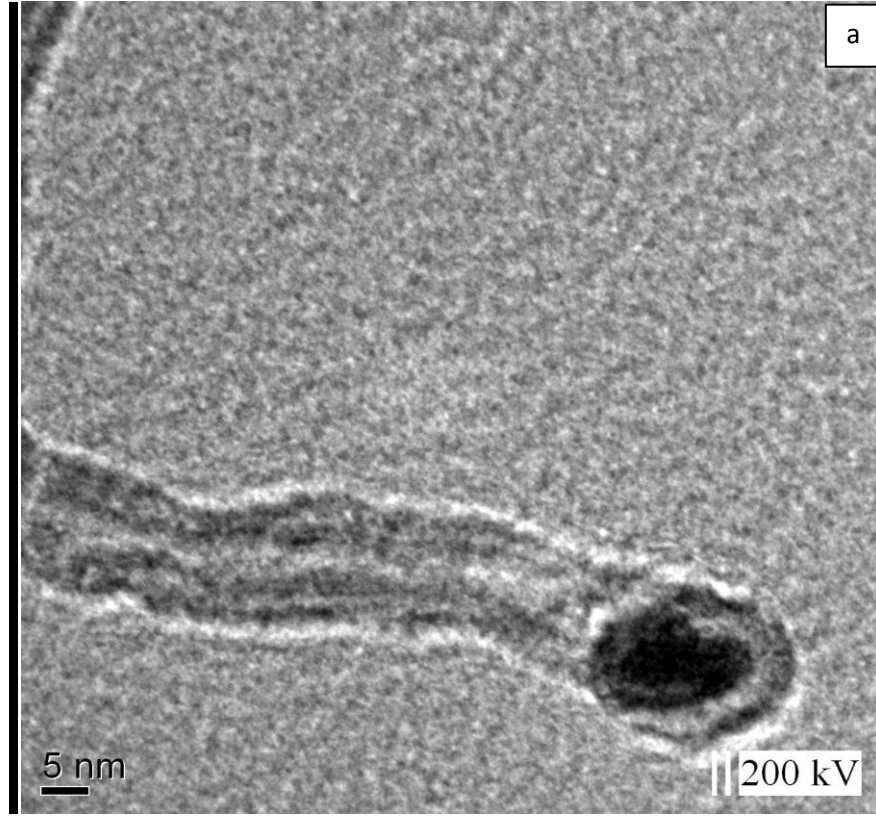
5 saat öğütme sonrasında 1600 °C' da 4 saat ısıtma işlemi uygulanmış numunelerin TEM görüntüleri Şekil 7.39 ve Şekil 7.40' da verilmiştir.

Şekil 7.39.a' da ok' la gösterilen tüpün çapı 20 nm civarındadır ve karbon kütlenin altında kalan kısmı görülememektedir. Yine aynı resimde, karbon adanın üzerinde çapı 50 nm civarında demir parçacıkları görülmektedir. Bu demir parçacıklarının muhtemelen bilye veya kaplardan kopan demir parçacıkları olduğu düşünülmektedir. Çünkü katalizörden gelen demir parçacıklarının ortalama çapı 16 nm civarındadır. Şekil 7.39.b' de ise yine bir karbon kütlenin içerisinde çıkmış veya ultrasonik karıştırma sonrasında karbon kütlenin altında kalmış 15-20 nm civarında çapa sahip bir karbon nanotüp görülmektedir.



Şekil 7.39.a,b, 5 saat öğütme sonrasında 1600 °C’ da 4 saat ısıt işlem uygulanmış numuneden alınan HR-TEM görüntüleri.

Şekil 7.40.a' da ise bir karbon nano tüpün uç kısmın yüksek büyütmedeki görüntüsü verilmiştir.

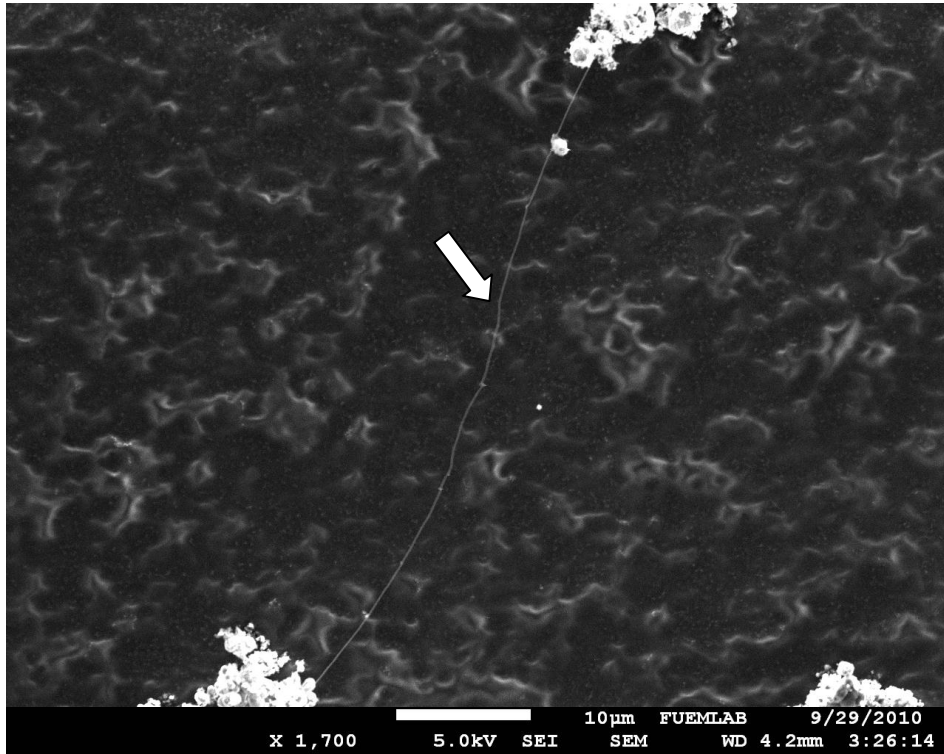


Şekil 7.40.a,b, 5 saat öğütme sonrasında 1600 °C' de 4 saat ısıt işlem uygulanmış numuneden alınan HR-TEM görüntüsü (a) ve tüpün ucundaki siyah bölgeden alınan EDS analizi (b).

Nano tüpün uç kısmı ile gövde kısmının çapları birbirine eşit ve 15-20 nm civarındadır. Uç kısımda bulunan demir katalizörün çapı ise yaklaşık 15 nm civarındadır. Katalizörün demir olduğunun belirlenmesi amacıyla EDS alınmış ve sonuç şekil 7.40.b' de

verilmiştir. Elde edilen sonuca göre karbon nano tüpün ucunda bulunan metal parçacığının Fe olduğunu söylemek mümkündür. Analizde tespit edilen diğer elementlerden Cu' nun TEM incelemesi için kullanılan holey karbon elekten dolayı, C' nin metal parçacığın yüzeyi karbonla kaplı olduğundan dolayı pikler verdikleri şeklinde düşünülmektedir. Bu görüntü (Şekil 7.40.a) aynı zamanda üretilen katalizörün XRD ile hesaplanan çapının da doğru olduğunu onaylamaktadır. Yine bu görüntüde nanotüpün orta kısmındaki boşluk açıkça görülmektedir, ayrıca tüpün cidar yapısına bakarak bu tüpün çok katmanlı nanotüp (MWCNT) olduğu rahatlıkla söylenebilir. Uç kısımda bulunan koyu siyah renkli nano demir çekirdeğin etrafı daha açık renkle görülen bir karbon tabakası ile sarmalanmıştır.

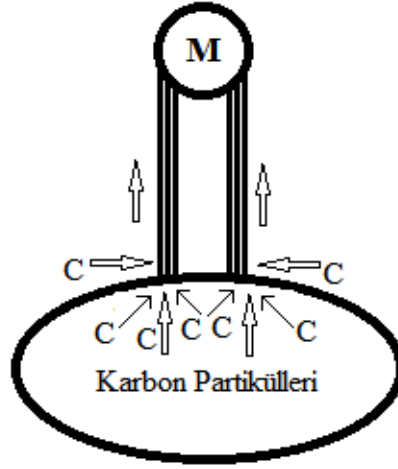
Yapılan tüm incelemeler içerisinde karşılaşılan en uzun karbon nanotüpe SEM incelemesi sırasında rastlanmış ve bu görüntü Şekil 7.41' de verilmiştir. Boyu yaklaşık 50 μm olan nanotüpün çapı ise yaklaşık olarak 50 nm civarındadır. Nanotüpün çevresinde çapı daha büyük olan başka bir nanotüpler de görülmektedir. Katalizör olmadan yapılan daha önceki deneylerde bu derece uzun nanotüplere rastlanmamıştır.



Şekil 7.41. 5 saat öğütme sonrasında 1600 °C' de 4 saat ısıt işlem uygulanmış numuneden alınan SEM görüntüsü

Literatürde öğütme yoluyla karbon nano tüplerin nasıl oluştuğu konusunda kesin bir fikir olmamakla birlikte, bu yöntemle üretim konusunda Avustralya Ulusal

Üniversitesinden (ANU) Y.Chen, SLS kısaltmasıyla tanımladığı bir oluşum mekanizmasından bahsetmektedir [23].

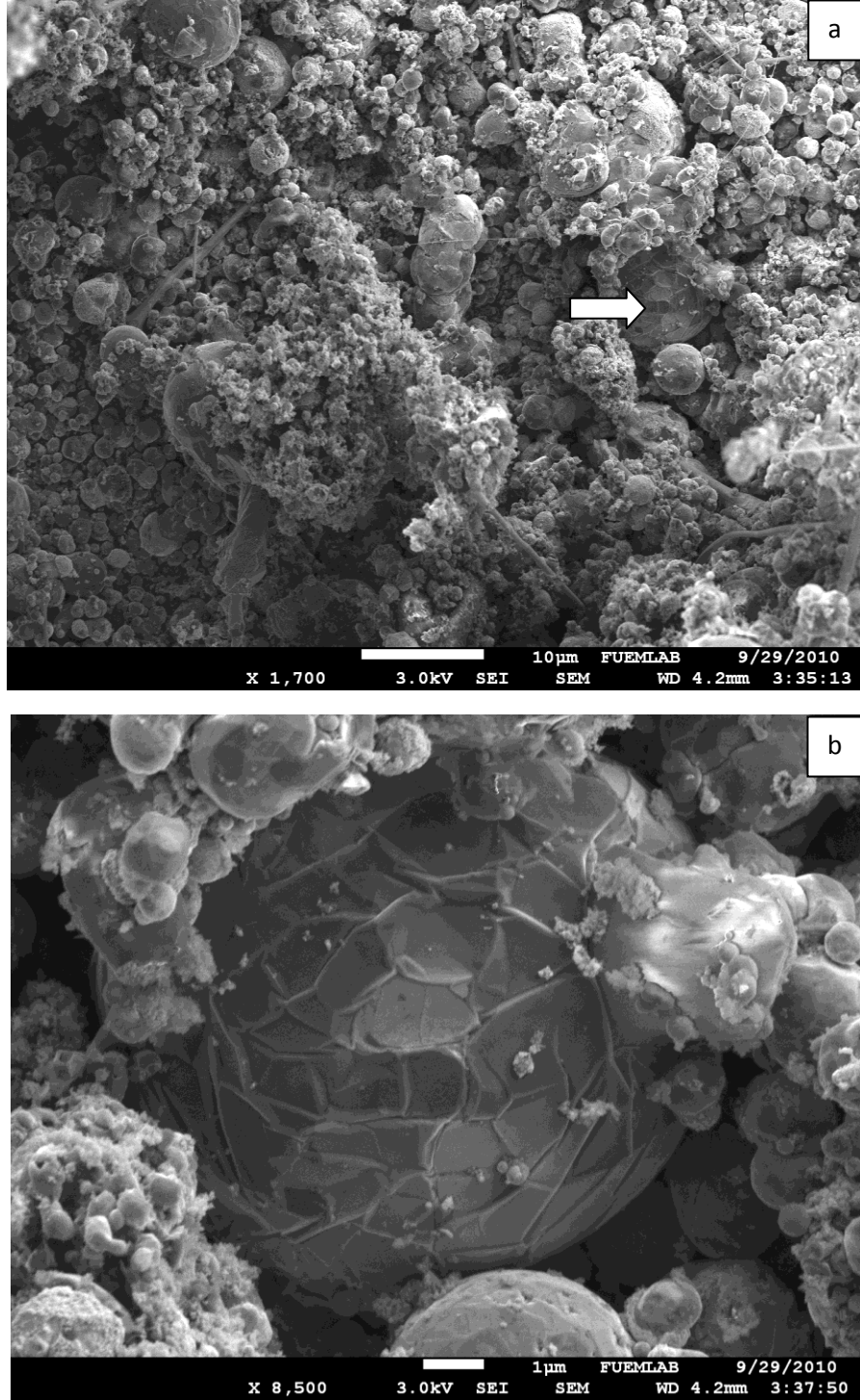


Şekil 7.42. Katı halde karbon nano tüp oluşumunun şematik gösterimi [23].

Bu mekanizmaya göre uygulanan ısı işlem sıcaklığının karbonun bilinen yapılarının dönüşüm sıcaklığının altında olmasından dolayı bu sıcaklıkta karbonun katı halde demirin ise sıvı fazda bulunması söz konusudur. Bu yüzden, bu model Solid-Liquid-Solid (SLS) oluşumu üzerine oturtulmuştur. Yüksek miktarda kusur ihtiva eden eğilmiş bükülmüş grafenler ve amorf haldeki karbon öğütme işlemi ile ortaya çıkar ve bu yapılar yarı kararlı yapılardır. Bu yapılar ısı işlem esnasında yüksek hareketlilik sebebiyle nano tüpler gibi daha kararlı olan şekle ve geometriye dönmek isteyeceklerdir. Nano boyutta hatalar ihtiva eden ve düzensiz yapıda olan zincirler ve halkalar nano tüplerin gelişimi için bir kaynak görevi görmektedir. Bu esnada sıvı fazda bulunan demir ise ideal bir çekirdek görevi görerek nano tüplerin gelişimini sağlamaktadır. Bu modelle ilgili olarak yazarın sunduğu şematik resim Şekil 7.42’ de verilmiştir. Şekilde M, metal nano parçacığı temsil etmekte olup, nano hatalar ihtiva eden nano karbon tozları tüpün gelişimi için bir kaynak oluşturmaktadır. Bu modele göre amorf karbonla temas halinde bulunan Fe, sıvı evreye geçerek içerisinde çözünmüş halde bulunan karbonu yüzey kısmına doğru itmekte ve Fe parçacığının yüzeyinde oluşan karbon filmi ise amorf karbondan beslenerek nano tüpü oluşturmaktadır.

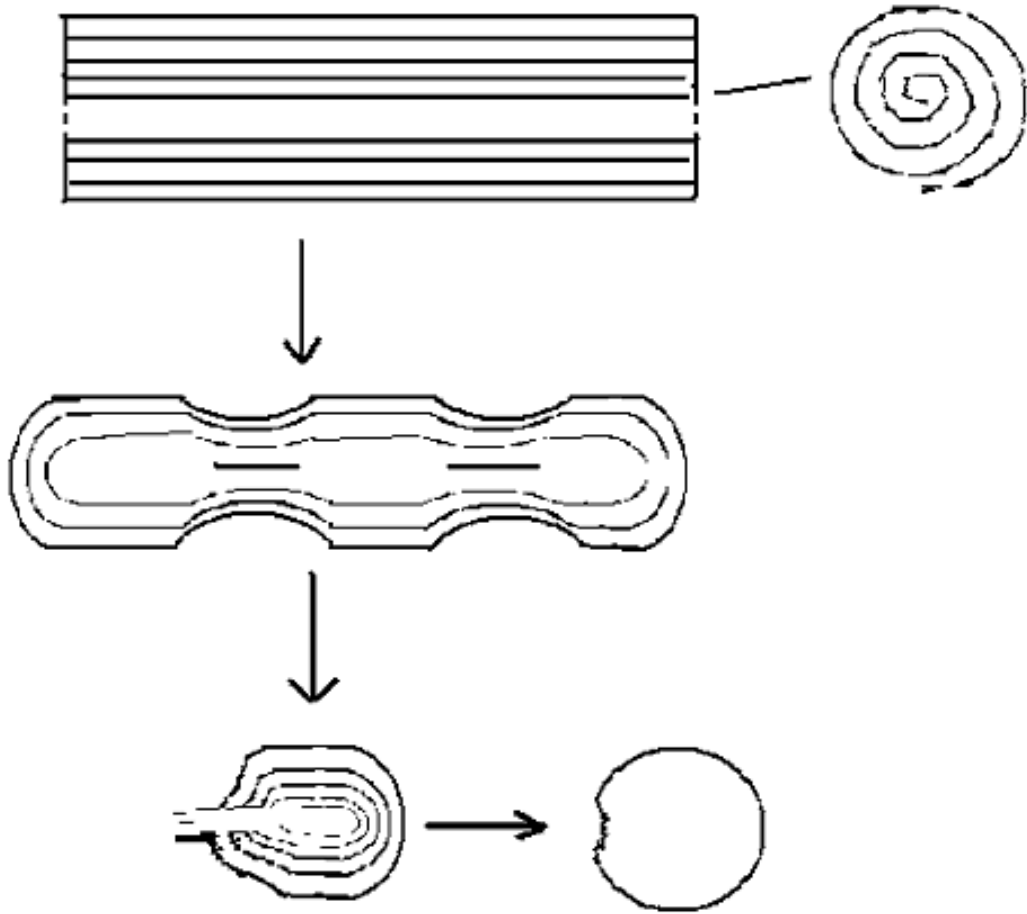
Deneylerden elde edilen numunelerin SEM incelemesi sonucunda yapıda karbon mikro kürelere de rastlanmıştır. Şekil 7.43’ te görüldüğü gibi yapıda yeniden kristalleşememiş amorf karbon ile birlikte yoğun şekilde karbon mikro küreler oluşmuştur. Paramanyetik ve iletken özellik gösteren bu yapılar yazıcı tonerlerinde, lastiklerde,

boyalarda, yağlayıcılarda ve şarjedilebilir bataryalarda anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Karbon mikro küreler nano soğan yapılara benzemesine karşın oluşum mekanizması ve özellikleri nano soğanlardan daha farklıdır. Ayrıca bu kürelerin boyutları mikro metre mertebesinde iken nano soğanların çapı en fazla 100 nm civarındadır.



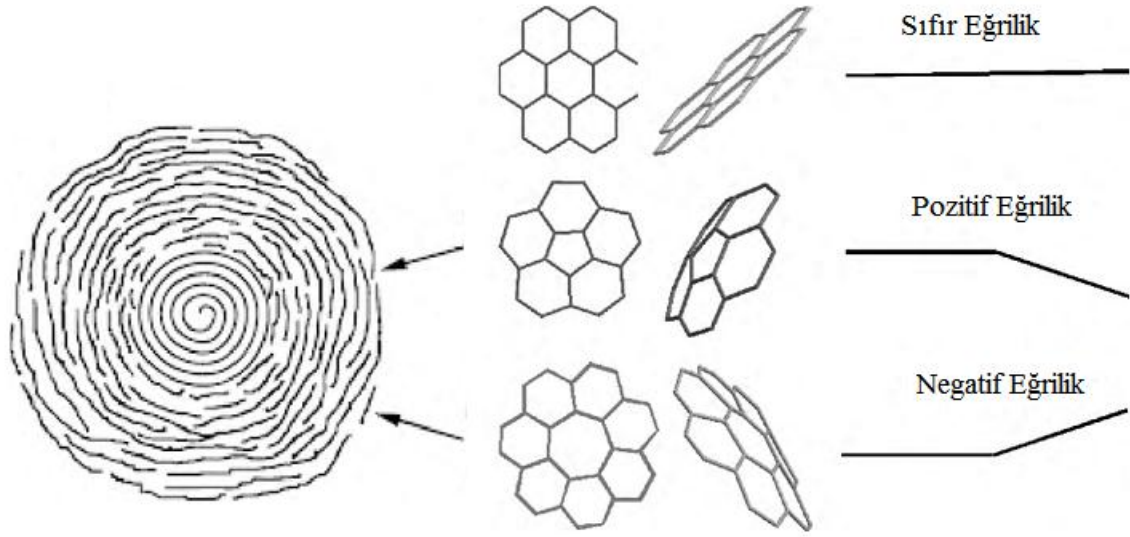
Şekil. 7.43.a.b. 5 saat öğütme sonrasında 1600 °C’ de 4 saat ısıt işlem uygulanmış numuneden alınan SEM görüntüsü

Karbon mikro kürelerin oluşumu Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada açıklanmıştır [51]. Buna göre, uygulanan bilye darbeleri grafit tabakalarını deforme eder ve tabakaların uç kısımları bozularak küre haline dönüşür. Bilye darbeleri ile oluşan boyun kısmı yeteri incelikte ise tabaka kısmını geride bırakarak uzantısı olan bir yapının kopması gerçekleşir (Şekil 7.44). Bu kuyruklu yapı öğütme işleminin ilerleyen safhalarında küre haline dönüşür. Fakat bu oluşum mekanizması öğütme sırasında daha karmaşık şekilde gerçekleşir.



Şekil. 7.44. Karbon mikro kürelerin öğütme işlemi ile oluşumlarının şematik olarak gösterilmesi

Şekil 7.43.a' da ok işareti ile gösterilen ve Şekil 7.43.b' de ise daha yakından çekilmiş bir görüntüsü verilen karbon mikro küre görülmektedir. Görülen bu kürenin yüzeyi bir birinden farklı tabakalardan oluşmaktadır. Bu tabakaların hegzagonal yapısını kaybetmiş heptagon veya pentagon türü tabakalardan oluştuğu düşünülmektedir. Öğütme işlemi sırasında bağları kopmuş, hegzagonalı bozulmuş tabakaların ısıtma işlemi sırasında pentagonlara veya heptagonal tabakalara dönüştüğü düşünülmektedir. Bu durum şematik olarak Şekil 7.45' de verilmiştir.



Şekil. 7.45. Karbon mikro kürelerin öğütme işlemi bozulmuş yüzeylerinin şematik olarak gösterilmesi

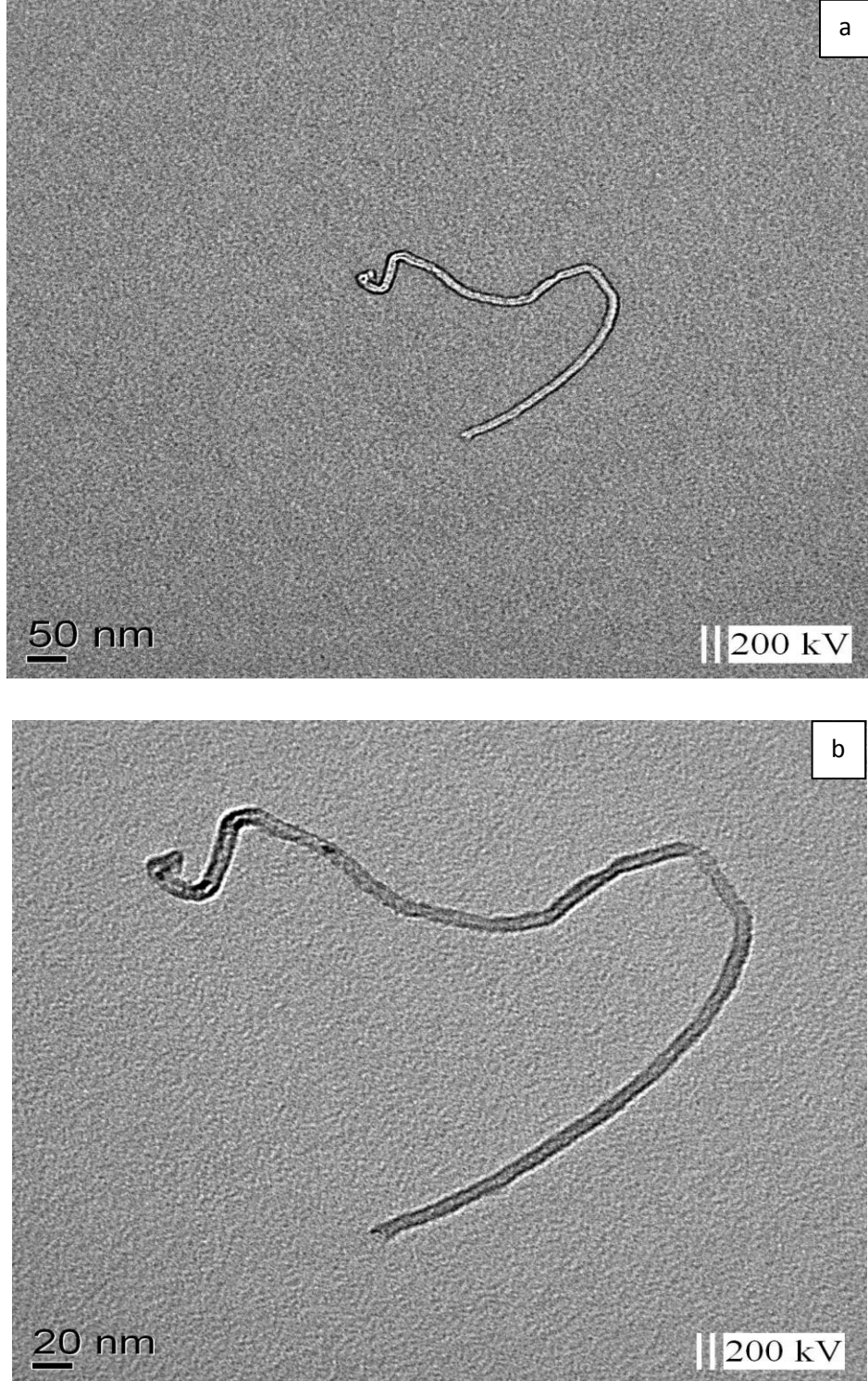
7.5. Elde Edilen Karbon Nanotüplerin Saflaştırma Deney Sonuçları

Deneylerden elde edilen karbon tozları içerisinde hem karbon nano tüpler, hem de nano metal katalizörler ve yüksek miktarda amorf karbon bulunmaktadır. Üretilen tozların saflaştırılarak sadece karbon nano tüplerin elde edilmesi ancak birkaç aşamada mümkün olmaktadır. Üretilen tozların bünyesinde bulunan nano metal katalizörün uzaklaştırılması için kimyasal olarak asitle yıkama ve amorf karbonun yapıdan uzaklaştırılması için ise karbon nano tüplere zarar vermeden yakma işleminin uygulanması gerekmektedir.

Karbon nanotüp içeren tozların saflaştırılması işlemi 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada tozlar 8 saat 5 M nitrik asit içerisinde bekletilmiştir. Böylece yapıda bulunan kap ve bilyelerin aşınması sonucu yapıya karışan demir parçacıklar ile katalizörden gelen demir parçacıkları yok edilmiştir. Aynı zamanda bazı kaynaklarda asit ortamında bekletmenin nanotüp dışındaki karbon yapıları da çözdüğü ifade edilmektedir [42]. Bu işlemde elde edilen tozlar etüvde 60 °C’ de 1 gece boyunca kurumaya terk edilmiştir.

Saflaştırmanın ikinci adımı ise daha etkin bir saflaştırma gerçekleştirmek için nano tüp dışındaki karbon yapıların oksijen ile yakılmasıdır. Karbon nanotüplerin hava ile yakılarak saflaştırılması işlemi 300 ile 750 °C sıcaklık aralığında yapılmaktadır. Sıcaklığın yüksek tutulması durumunda nano tüplerde de oksitlenme meydana gelebilir. Sıcaklığın düşük tutulması durumunda ise amorf karbon yakılamayabilir [42,43]. Bu sebeple literatürde önceden yapılan çalışmalar incelenmiş ve yakma işleminin 400 °C’ de yapılmasına karar

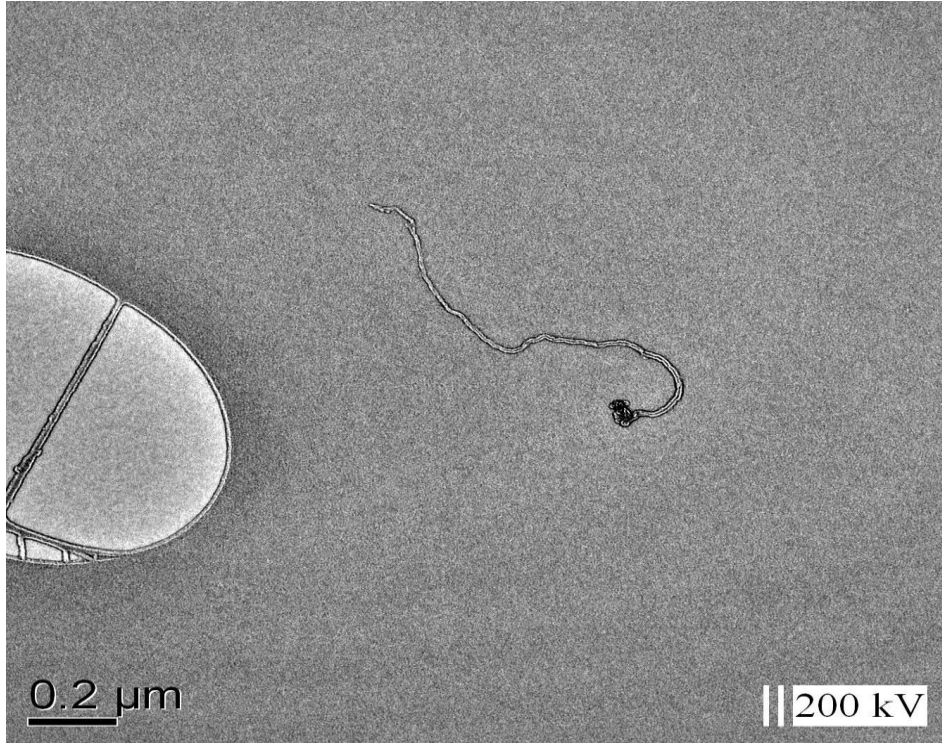
verilmiştir. 100 mg toz 2 saat 400 °C’ de bekletilerek bünyede bulunan amorf karbonun yanması sağlanmıştır.



Şekil 7.46. a,b, 5 saat öğütme sonrasında 1400 °C’ da 4 saat ısıtılmış ve saflaştırılmış numuneden alınan HR-TEM görüntüsü

Saflaştırma işlemi sonucunda % 85 kadar ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Saflaştırma işlemi sonunda karbon nano tüplerden alınan HR-TEM görüntüsü Şekil 7.46.a ve b' de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tüpün dış yüzeyinde amorf karbon, demir parçacıkları gibi istenmeyen yapılar kalmamıştır.

Şekil 7.47' deki HR-TEM görüntüsünde ise karbon nanotüpün etrafında tüp dışında farklı karbon yapılar bulunmamaktadır.



Şekil 7.47. 5 saat öğütme sonrasında 1400 °C' da 4 saat ısıtım uygulanmış ve saflaştırılmış numuneden alınan HR-TEM görüntüsü

Demir parçacıkları da saflaştırma işlemi sonunda yok edilmiştir. Fakat, tüpün üzerinde geliştiği nano boyutlu demir parçacığı yapıdan uzaklaştırılamamıştır. Bu parçacığın tüp tarafından sarıldığı için ve bu yüzden de asidik ortamda yapıdan uzaklaşmadığı düşünülmektedir. Tüp demir parçacıklarına koruyucu bir ortam sağlamıştır.

8. GENEL SONUÇLAR

- Karbon nanotüplerin öğütme işlemi ile üretimi için başlangıç malzemesi olarak grafit kullanılmıştır. Grafit, farklı değirmenler kullanılarak, farklı devirlerde, farklı sürelerde ve tozlara farklı türden gerilmeler uygulanarak öğütülmüş, yapılan öğütme deneyleri sayesinde, öğütme türünün nanotüp oluşumuna etkisi araştırılmış, amorflaşma hızı tespit edilmeye çalışılmış ve tane boyutu nano metre seviyelerine düşürülmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak planeter bilyeli değirmende 850 devirde darbe gerilmeleri uygulanarak yapılan 5 saat öğütme işleminin gerek süre açısından, gerekse amorflaşma açısından en ideal öğütme süresi ve öğütme devri olduğuna karar verilmiştir.
- Fritsch Pulverisette 0 ile yapılan ıslak öğütme deneylerinde 200 saat sonunda dahi amorf yapıya ulaşamamıştır. 200 saat öğütme işleminden sonra uygulanan tavlama işlemi tozlarda herhangi bir değişime sebep olmamış ve incelemeler sonucu hegzagonal yapısını koruyan grafit tabakalar gözlenmiştir.
- Fritsch Pulverisette 0 ile yapılan kuru öğütme ile 80 saat sonunda amorf yapıya ulaşamamıştır. Fakat amorflaşma açısından kuru öğütmenin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Fritsch Pulverisette 0' ın nispeten düşük enerjili olmasından ötürü bu cihaz yerine planeter bilyeli değirmen kullanılmasının daha uygun olacağına karar verilmiştir.
- Planeter bilyeli değirmende (Fritsch Pulverisette 7) 200 devirdekayma gerilmeleri uygulanarak 25 saate kadar yapılan öğütme deneyleri sonucunda amorflaşmanın tamamlanmadığı görülmüştür. 25 saat öğütme ve ardından yapılan ısıtma işlemi sonunda, tabakalarda eğilmeler gözlenmiştir. Tabakalarda meydana gelen bu eğilmelerin öğütme işlemi sırasında tozlara yeterli seviyede enerji verilememesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, 200 devirde yapılan öğütme işleminin, grafit tabakalarını nano boyuta indirmek için yeterli olmadığı tespit edilmiştir.
- Planeter bilyeli değirmende 400 devirde kayma gerilmeleri uygulanarak yapılan deneylerde 250 saat sonunda dahi tam amorflaşmanın olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca 400 devirde yapılan öğütme ve ısıtma işleminden sonra yapıda miktarda nano

ubuk (nanorod)' lara rastlanmıştır. Uygulanan kayma gerilmeleri grafit tabakalarını küçülterek pul pul dökülmesine sebep olmuştur. Nano ubuk yapıların, öğütme işlemi sonunda oluşan nano grafit tabakalarının ısıt işlem sırasında büyümesi ile oluştuğu düşünülmektedir. Ayrıca, yapı içerisinde nanofiber türünden yapılara da rastlanmıştır. Bu yapıların ise, 250 saat tek bilye ile yapılan öğütme sırasında meydana gelen kısmi amorfleşmalardan dolayı oluştuğu düşünülmektedir.

- Öğütme deneyleri sonunda uygulanan ısıt işlemlerin 1400 °C ve üzerinde olması gerekmektedir. 1200 °C ve altında yapılan ısıt işlemlerde yeniden kristalleşme görülmemektedir.
- Planeter bilyeli değirmende 400 devirde kayma gerilmeleri uygulanarak yapılan deneylerde nanotüplerin arzu edilen seviyede olmaması sebebiyle, nanotüp oluşumunda kayma türünden gerilmelerin etkili olmadığı anlaşılmış, çalışma devrinin artırılarak darbe türü gerilmelerin uygulanmasının daha yararlı olacağına karar verilmiştir.
- Planeter bilyeli değirmende 850 devirde darbe türü gerilmeler uygulanarak 1 saat ile 150 saat arasında öğütme işlemi yapılmıştır. 5 saat öğütme ile 150 saat öğütme işlemleri sonucunda nanotüp, nano soğan, nano fiber gibi yapılar elde edilmiştir. Hem 5 saat sonunda hem de 150 saat sonunda elde edilen yapıların arasında fark olmadığı görülmüştür. Tek farkın oluşma mekanizmaları olduğu düşünülmektedir.
- Amorf karbon tozlarının karbon nanotüpe dönüşümü sırasında katalizör kullanımı gereklidir. Deneyler sırasında katalizör olarak kullanılan demir, öğütme işleminin başında grafit tozlarına katılıp bu şekilde öğütme gerçekleştirilirse demir tozları öğütme işlemiyle beraber demir karbür yapılara dönüşmekte ve etkin bir şekilde katalizör görevi görmemektedir. Demirin etkin şekilde katalizör görevi görebilmesi için yapıda nano boyutlu saf demir olarak kalması gerekmektedir. Bu sebeple nano boyutlu demir üretilerek tmenin sonuna doğru yapıya katılmıştır. Böylece çok daha verimli şekilde nanotüp retilerebilmiştir.
- Grafit tozları planeter bilyeli değirmende 850 devirde darbe gerilmeleri uygulanarak 5 saat öğütülmüş ve tmenin son 30 dakikasında nano boyutlu demir tozları homojen karışımı sağlamak için katılmıştır. Ardından yapılan 1400 ve

1600 °C' deki ısıt işlemler sonucunda en verimli nanotüplerin üretildiği tespit edilmiştir.

- Üretilen nanotüplerin saflaştırılma işlemleri iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adımda asit ortamında bekletilerek yapıdaki metal kalıntılar uzaklaştırılmış ardından 400 °C' de üzerinden hava geçirilerek yapıda bulunan amorf karbon ve diğer karbon türleri yakılmıştır. Deney sonucunda, yapıda kalıtı metal ve amorf karbon kalmamıştır. Fakat nanotüpün üzerinde büyüdüğü demir parçacıkları yapıdan uzaklaştırılamamıştır.

9. ÖNERİLER

Bu çalışmada Mekano-termal yöntem ile karbon nanotüp üretilmiştir. Üretim sırasında nanotüpün oluşumu öğütme türüne, öğütme devrine, ısıtma işlem sıcaklığına ve katalizöre göre incelenmiştir. Oluşumda etkili olabilecek farklı parametrelerin belirlenmesi için daha ileri çalışmalara ihtiyaç vardır.

Mekano-termal yöntem ile karbon nanotüp başarıyla üretilmiştir. Fakat yapıda karbon nanotüple beraber amorf karbon, nano soğan tipi yapılar, nano fiberler, nano küreler de oluşmuştur. Karbon nanotüp miktarının artırılması için ileri çalışmalar gerekmektedir. Ayrıca nanotüp dışında oluşan diğer karbon yapıların oluşum şartları, oluşum mekanizmaları ayrı ayrı detaylı bir şekilde incelenip karakterize edilmelidir.

Diğer üretim yöntemlerine göre bu yöntemden elde edilen nanotüp miktarının az olması sebebiyle, sadece bu yöntem kullanılarak üretim yapılmak yerine, bu yöntemin diğer yöntemlere yardımcı bir yöntem olarak kullanılmasının daha faydalı olacağı düşünülmektedir.

10. KAYNAKLAR

- [1] Binns C., 2009, “Introduction To Nanoscience and Nanotechnology”, Wiley, New Jersey
- [2] Pierson O.H., 1993, “Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes Properties, Processing and Applications”, Noyes Publication, New Jersey
- [3] Karkare M., 2008, “Nanotechnology Fundamentals and Applications”, I.K. International, New Delhi.
- [4] york.cuny.edu/~jilee/chem231fall2004HO2.pdf
- [5] Tunalı N.K., Aras N.K., 1987, “Kimya Temel Kavramlar”, Başarı yayınları, Ankara
- [6] Burchell T.D., 1999, “Carbon Materials for Advanced Technology”, Pergamon, USA
- [7] Yılmaz M., , 2003, “Fullerenlerin Yapısına Si ve Ge Katkılanması”, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- [8] Yury Gogotsi, 2006, “Nanotubes and Nanofibers”, CRC Press, USA
- [9] Mutlay İ., 2007, “Sürekli Karbon Nanotüp Üretimi” Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara
- [10] Hamada N., Sawada S.-i., Oshiyama A., 1992, “New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules”, Physical Review Letters, Volume 68, Number 10, 9 March
- [11] Connell M.J.O., 2006, “Carbon Nanotubes Properties and Applications”, CRC Press, USA
- [12] Meyappan M., 2005, “Carbon Nanotubes Science and Applications”, CRC Press, USA
- [13] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., 1998, “Physical Properties of Carbon Nanotubes”, ICP, Tokyo
- [14] Gogotsi Y., 2006, “Nanomaterials Handbook”, CRC Press, USA
- [15] Bhushan B., 2004, “Springer Handbook of Nanotechnology”, Springer, USA
- [16] Akar B., 2006, “Nematik Sıvı Kristallerin Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Yöneliminde Kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze

- [17] Zhang L., Fang X., Ye C., 2007, "Controlled Growth of Nanomaterials", World Scientific Publishing, USA.
- [18] Vodenitcharova T. and Zhang L.C., 2003, "Effective wall thickness of a single-walled carbon Nanotube", Physical Review B 68,
- [19] Gao G., Çağın T. and Goddard W.A., 1998, "Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes", Nanotechnology 9, 184-191
- [20] Eser M., 2006, "Karbon Nanotüp Sıvı Kristal Karışımlarının Elektriksel Özellikleri" Doktora Tezi, Gebze
- [21] Avasti K., Srivastava A., Srivastava O.N., "Synthesis of Carbon Nanotubes", Lesson Note, Banaras Hindu University, India
- [22] Erkoç Ş., 2001, "Karbon Nano Yapılar", Bilim Teknik Dergisi, sfy 46-51
- [23] Dai, L., (Editör), 2006, "Carbon Nanotechnology", Elsevier, UK, pp.53-80
- [24] Chen Y, Conway M.J., Fitz Gerald J.D., Williams J.S., Chadderton L.T., 2004, "The nucleation and growth of carbon nanotubes in a mechano-thermal process", Carbon, 2004,vol.42,pp.1543-1548.
- [25] Geng Y., Wang S.J., Kim K.J.,2009, "Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets", Journal of Colloid and Interface Science, vol.336, pp. 592-598
- [26] Kim C.D., Min B.K., Jung W.S., 2009, "Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide", Carbon, vol. 47, pp. 1905-1912
- [27] Chadderton L.T, Chen Y, J., 2002, "A model for the growth of bamboo and skeletal nanotubes: catalytic capillarity", Crystl. Growth, vol. 240, pp.164
- [28] Chen Y, Conway M.J., Fitz Gerald J.D., 2003, "Carbon nanotubes formed in graphite after mechanical grinding and thermal annealing", Applied Physics A, vol. 76, pp. 633-636
- [29] Chen Y, Chadderton L.T., Williams J.S., Fitz Gerald J.D., 1999, "Solid-State Formation of Carbon and Boron Nitride Nanotubes", J. Metastable and Nanocrystalline Mater. ,vol.343,pp. 63-67
- [30] Gosh, B., Pradhan, S.K., 2009, "Microstructure characterization of nanocrystalline Fe₃C synthesized by high energy ball milling", J. Of Alloys and Compounds, 477, pp 127-132

- [31] Lee J.S., Park K., Kang M.I., Park I.W., Kim S.W., Cho W.K., Han H.S., Kim S., 2003, "ZnO nanomaterials synthesized from thermal evaporation of ball-milled ZnO powders", *J. Crystal Growth*, vol.254, pp.428
- [32] Suryanarayana C., 2001, "Mechanical Alloying and Milling", *Progress in Materials Science*, Volume 46, pp. 1-184,
- [33] Maurice D, Courtney TH., 1995, "Modelling of mechanical alloying: Part III. Applications of Computational Programs", *Metall Mater Trans A*, 26A: pp. 2437-44.
- [34] Haque K., Roos Y.H., 2005, "Crystallization and X-ray Diffraction of Spray-Dried and Freeze-Dried Amorphous Lactose", *Carbohydrate Research*, 340, pp. 293-30,
- [35] Dupuis A.C., 2005, "The Catalyst the CCVD of Carbon Nanotube – a review", *Progress in Materials Science*, Volume 50, pp. 929-961
- [36] Öncel Ç., Yürüm Y., 2006, "Carbon Nanotube Synthesis via the Catalytic CVD Method: A Review on the Effect of Reaction Parameters", *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, vol.14, pp. 17–37
- [37] Chen X.H., Yang H.S., Wu G.T., Wang M., Deng F.M, Zhang X.B., Peng J.C., Li W.Z., 2000, "Generation of curved or closed-shell carbon nanostructures by ball-milling of graphite", *Journal of Crystal Growth* vol. 218, pp. 58
- [38] Huang J.Y., Yusuda H., Mori H., 1999, "Highly Curved Carbon Nanostructures Proceed by ball-milling", *Chem. Phys. Lett.* Vol.303, pp. 130.
- [39] Dupuis A.C., 2005, "The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review", *Process in Material Science* vol.50, pp.929-961
- [40] Lee C.J., Park J., Yu J.A., 2002, "Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition", *Chemical Physics Letters* vol 360, pp 250–255
- [41] Gorbunov A., Jost O., Pomper W., Graff A., 2002, "Role of the Catalyst Particle Size in the Synthesis of Single Wall Carbon Nanotube", *Applied Surface Science* vol.197-198, pp.563-567,
- [42] Hou P.X., Liu C., Cheng H.M., 2008, "Purification of Carbon Nanotubes", *Carbon* vol.46, pp.2003-2025,
- [43] Li J., Zhang Y., 2005, "A simple purification for single-walled carbon nanotubes", *Physica E* vol.28, pp.309-312

- [44] T.S. Ong, H. Yang, 2000, “ Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite”, *Carbon* vol.38, pp.2077-2085
- [45] Fukunaga T., Nagano K., Mizutani U., Wakayama H., Fukushima Y., 1998, “ Structural change of graphite subjected to mechanical milling”, *Journal of non-crystalline solids* 232-234, 416-420,
- [46] Antisari M.V., Montone A., Jovic N., Piscopiello E., Alvani C., Pilloni L., 2006, “Low Energy pure shear milling: A method for the preparation of graphite nano-sheets”, *Scripta Materialia* vol.55, pp.1047-1050
- [47] Disma F.S., Tarascon J.M, Clinard C., Rouzaud J.N., 1999, “ Transmission Electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling”, *Carbon* vol.37, pp.1941-1959
- [48] Li J.L. Peng Q.S., Bai G.Z., Jiang W., 2005, “ Carbon scrolls produced by high energy ball milling of graphite”, *Carbon* vol.43, pp.2830-2833
- [49] Surov D.V., Lomovskiy O.I., Boldyrev V.V., 2006, “ Low- Temperature Crystallization of Mechanically Amorphized Graphite” *Inorganic Material*, vol. 42, pp.116-120
- [50] He C., Zhao N., Shi C., Du X., Li J., Cui L., 2006, “A practical method for the production of hollow carbon onions particle”, *Journal of Alloys and Compounds* vol.425, pp.329-333
- [51] Li J.L., Wang L.J., Jiang W., 2006, “Carbon Microspheres produced by high energy ball milling of graphite powder” *Applied Physics A* vol.83, pp.385-388
- [52] A.Loiseau, P.Lauois, P.Petit, S. Roche, J.P. Salvetat, 2006, “Understanding Carbon Nanotubes” Springer, Berlin
- [53] Li J.L., Wang L.J., Bai G.Z., Jiang W., 2006, “Carbon Tubes produced high-energy ball milling process”, *Scripta Materialia* vol.54, pp.93-97
- [54] Manafi S.A., Amin M.H., Rahimpour M.R., Salahi E., Kazemzadeh A., 2009, “High-Yield Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotube by Mechanochemical Method”, *Nano Express*, vol.4, pp. 296-302

ÖZGEÇMİŞ

Ömer GÜLER, 1982 yılında Elazığ’ da doğmuş olup, ilk, orta ve lise eğitimini tamamladıktan sonra 1999 yılında başladığı lisans eğitimini 2003 yılında Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden mezun olarak tamamlamıştır. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Müh. bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaya başlamıştır. 2006 yılında Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim dalında yüksek lisansını tamamladıktan sonra Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim dalında doktora programı olmaması sebebiyle 2007 yılında Fırat Üniv. Teknik Eğitim Fak. Metalurji Eğitimi anabilim dalında doktora eğitime başlamıştır. 2008 yılında Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim dalında doktora programı açılmasıyla beraber bu anabilim dalında yeniden doktora eğitime başlamıştır. Ömer GÜLER, evli ve bir çocuk babasıdır.

Adres Bilgileri:

Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Metalurji ve Malzeme Müh. Böl.

ELAZIĞ

Tel: 0(424) 237 00 00 – 6381

e-posta: oguler@firat.edu.tr