



**DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLENDEN
KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ: KATALİZÖR
GELİŞTİRME, MODELLEME VE
SAFLAŞTIRMA**

Doktora Tezi

Vildan AKER

Eskişehir 2025

**DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLENDEN KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ:
KATALİZÖR GELİŞTİRME, MODELLEME VE SAFLAŞTIRMA**

Vildan AKER

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Şubat 2025

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 21DRP137 no.lu proje ve TÜBİTAK-BİDEB 2211-C yurt içi öncelikli alanlar doktora burs programı kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Vildan AKER'in DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLENDEN KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ: KATALİZÖR GELİŞTİRME, MODELLEME VE SAFLAŞTIRMA başlıklı çalışması 28/02/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Üye

: Prof. Dr. Ömer Mete KOÇKAR

Üye

: Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

Üye

: Prof. Dr. Nuray OKTAR

Üye

: Doç. Dr. Yasemin ÇELİK

Prof. Dr. Harun BÖCÜK

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Doktora đrencisi Vildan AKER, DüşüK YOğUNLUKLU POLİETİLENDEN KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ: KATALİZÖR GELİşTİRME, MODELLEME VE SAFLAşTIRMA başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Daniřmanı

Prof. Dr. Nezihe AYAS

ÖZET

DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLENDEN KARBON NANOTÜP ÜRETİMİ: KATALİZÖR GELİŞTİRME, MODELLEME VE SAFLAŞTIRMA

Vildan AKER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Şubat 2025

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Bu çalışmada, plastik atıklardan çok duvarlı karbon nanotüp üretimi amacıyla Fe-Ni/Olivin katalizörü kullanılarak kimyasal buhar çöktürme yöntemiyle sentez yapılmış, parametreler optimize edilmiş ve nanotüpler karakterize edilmiştir. İlk aşamada, Fe-Ni/Olivin katalizörleri farklı Fe:Ni oranlarında emdirme yöntemiyle sentezlenmiş ve XRF, TG/DTA, XRD, BET ve SEM-EDS analizleriyle karakterize edilmiştir. Sonuçlar, katalizörlerin homojen metal dağılımına ve yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir.

Sentez aşamasında karbon kaynağı olarak düşük yoğunluklu polietilen kullanılmış ve sentez koşulları merkezi kompozit tasarım yöntemi ile optimize edilmiştir. Yanıt yüzey metodolojisi ile sıcaklık, süre, taşıyıcı gaz akış hızı ve Fe:Ni oranının karbon verimine etkisi değerlendirilmiş; 700 °C, 25 dakika, 0,0045 m³/saat N₂ akış hızı ve 4:1 Fe:Ni oranı optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda sentezlenen çok duvarlı karbon nanotüpler XRD, SEM, TEM, RAMAN ve TG analizleriyle incelenmiştir.

Saflaştırma işlemleri HNO₃ ve HCl ile gerçekleştirilmiş, farklı asit oranlarının yapısal ve kimyasal özelliklere etkisi incelenmiştir. En uygun saflaştırma, 4:2 HNO₃:HCl oranı, 80 °C ve 4 saat koşulunda elde edilmiştir.

Çalışma sonucunda, Fe-Ni/Olivin katalizörü, yüksek katalitik aktivite ve termal kararlılık göstererek optimize koşullarda verimli ve sürdürülebilir çok duvarlı karbon nanotüp üretimi sağlamıştır.

Anahtar Sözcükler: Düşük yoğunluklu polietilen, Karbon nanotüp, Fe-Ni/Olivin katalizör, Kimyasal buhar çöktürme, Optimizasyon ve modelleme.

ABSTRACT

CARBON NANOTUBE PRODUCTION FROM LOW-DENSITY POLYETHYLENE: CATALYST DESIGN, MODELING AND PURIFICATION

Vildan AKER

Department of Chemical Engineering

Programme in Unit Operations and Thermodynamics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, February 2025

Supervisor: Prof. Dr. Nezihe AYAS

In this study, multi-walled carbon nanotubes were synthesized from plastic waste using Fe-Ni/Olivine catalyst via the chemical vapor deposition method. Process parameters were optimized, and the nanotubes were characterized. In the first stage, Fe-Ni/Olivine catalysts with varying Fe:Ni ratios were synthesized using the impregnation method and characterized by XRF, TG/DTA, XRD, BET, and SEM-EDS analyses. The results indicated homogeneous metal distribution and high thermal stability of the catalysts.

In the synthesis stage, low-density polyethylene was used as the carbon source, and the synthesis conditions were optimized using central composite design. Response surface methodology was employed to evaluate the effects of temperature, reaction time, carrier gas flow rate, and Fe:Ni ratio on carbon yield. The optimal conditions were determined as 700 °C, 25 minutes, 0.0045 m³/h N₂ flow rate, and a 4:1 Fe:Ni ratio. The nanotubes synthesized under these conditions were characterized by XRD, SEM, TEM, RAMAN, and TG analyses. Purification was performed using HNO₃ and HCl, and the effects of different acid ratios on structural and chemical properties were investigated. The optimal purification condition was found to be a 4:2 HNO₃:HCl ratio at 80 °C for 4 hours.

As a result, the Fe-Ni/Olivine catalyst exhibited high catalytic activity and thermal stability, enabling efficient and sustainable multi-walled carbon nanotube production under optimized conditions.

Keywords: Low-density polyethylene, Carbon nanotube, Fe-Ni/Olivine catalyst, Chemical vapor deposition, Optimization and modeling.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam süresince değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak akademik gelişimime rehberlik eden danışman hocam Prof. Dr. Nezihe AYAS’a

Tez çalışmama kıymetli görüş ve önerileriyle yön veren, sürece önemli katkılar sağlayan tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ ve Doç. Dr. Yasemin ÇELİK’e

Doktora eğitimim boyunca BİDEB 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı 2022/1 kapsamında tarafıma maddi destek sağlayarak çalışmalarına katkıda bulunan TÜBİTAK’a

Karakterizasyon çalışmalarında laboratuvar olanaklarını ve teknik desteklerini sağlayan Eskişehir Teknik Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi’ne

Son olarak, hayatım boyunca her kararında yanımda olan, beni destekleyen ve yetiştiren sevgili anneme ve babama, zor zamanlarımda yanımda olan sevgili kardeşime sonsuz şükranlarımı sunarım.

Vildan AKER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Vildan AKER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	XIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XVII
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	1
1.2. Araştırmanın Motivasyon ve Önemi	2
1.3. Tezin Bilime Katkısı	2
1.4. Tezin Kapsamı ve Düzenlenmesi	3
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1. Karbon Yapılar	5
2.2. Grafit Allotropları	6
2.3. Karbon Nanotüp (KNT)	7
2.3.1. Karbon nanotüplerin kristal yapısı	7
2.3.2. Karbon nanotüplerin sınıflandırılması	9
2.3.2.1. Tek duvarlı karbon nanotüpler	9
2.3.2.2. Çok duvarlı karbon nanotüpler	10
2.4. Karbon Nanotüp Özellikleri	10
2.4.1. Mekanik özellikler	11
2.4.2. Elektriksel özellikler	12

2.4.3. Termal özellikler	13
2.5. Karbon Nanotüp Sentez Yöntemleri.....	14
2.5.1. Ark deşarj yöntemi	14
2.5.2. Lazer aşındırma yöntemi.....	15
2.5.3. Kimyasal buhar çöktürme	16
2.5.3.1. Kimyasal buhar çöktürme modifikasyonları	17
2.5.4. Karbon nanotüp sentez yöntemlerinin karşılaştırılması.....	18
2.6. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi ile Karbon Nanotüp Sentezi.....	19
2.6.1. Sentez mekanizması	19
2.6.2. Büyüme mekanizması	21
2.6.3. Sentez parametreleri	22
2.6.3.1. Karbon kaynağı	22
2.6.3.2. Karbon nanotüp üretiminde plastiklerin kullanımı.....	24
2.6.3.3. Reaksiyon sıcaklığı	26
2.6.3.4. Katalizör	28
2.7. Karbon Nanotüp Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	29
2.7.1. Elektron mikroskopi teknikleri	30
2.7.1.1. SEM analizi.....	30
2.7.1.2. TEM analizi.....	31
2.7.2. Spektroskopik yöntemler	32
2.7.2.1. Raman spektroskopisi.....	32
2.7.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi.....	35
2.7.2.3. UV-Vis spektroskopisi.....	35
2.7.3. X-Işını difraksiyon spektroskopisi.....	36
2.7.4. Termo-Gravimetrik analiz	38
2.7.5. Atomik kuvvet mikroskobu	39
2.8. Karbon Nanotüp Saflaştırma Prosesleri.....	40
2.8.1. Kimyasal saflaştırma	41
2.8.1.1. Gaz faz oksidasyonu.....	41
2.8.1.2. Sıvı faz oksidasyonu	41
2.8.2. Fiziksel saflaştırma.....	43
2.8.2.1. Santrifüj ile saflaştırma	43
2.8.2.2. Filtrasyon ile saflaştırma	44

2.8.2.3. Tavlama ile saflaştırma.....	44
2.8.2.4. Çok aşamalı saflaştırma.....	45
2.9. Karbon Nanotüp Uygulama Alanları	45
2.10. Plastiklerden Karbon Nanotüp Üretim Literatür Çalışmaları	48
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	56
3.1. Katalizör Sentezi	56
3.2. Katalizör Karakterizasyonu.....	57
3.2.1. XRF analizi.....	58
3.2.2. XRD analizi	58
3.2.3. TG analizi.....	58
3.2.4. SEM-EDS analizi	58
3.2.5. N ₂ Adsorpsiyon- Desorpsiyon analizi	58
3.3. Karbon Nanotüp Sentezi	59
3.4. Karbon Nanotüp Üretiminin Deney Tasarımı, Optimizasyonu ve Modellenmesi.....	60
3.4.1. Karbon nanotüp üretimi için deney tasarımında faktörlerin belirlenmesi.....	61
3.4.2. Merkezi kompozit tasarım ile karbon nanotüp üretim deney tasarımı	62
3.4.3. Yanıt yüzey metodolojisi ile karbon nanotüp üretim optimizasyonu ve modellenmesi.....	64
3.4.3.1. Karbon nanotüp üretiminin modellenmesinin ANOVA analizi ile istatistiksel değerlendirilmesi.....	64
3.4.3.2. Karbon nanotüp üretim modellemesi için kullanılan ikinci derece denklem.....	64
3.5. Sentezlenen Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu	65
3.5.1. XRD analizi	65
3.5.2. TG analizi.....	65
3.5.3. Raman analizi.....	66
3.5.4. SEM analizleri.....	66
3.5.5. TEM analizleri	66
3.6. Üretilen Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması	66

4. SONUÇLAR	69
4.1. Fe-Ni/Olivin Katalizörünün Karakterizasyon Sonuçları	69
4.1.1. XRF analiz sonuçları	69
4.1.2. XRD analiz sonuçları	70
4.1.3. N ₂ adsorpsiyon- desorpsiyon sonuçları	74
4.1.4. TGA sonuçları	76
4.1.5. SEM-EDS sonuçları	77
4.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Üretiminde Ön Çalışma Sonuçları	80
4.2.1. Çok duvarlı karbon nanotüp hammadde türünün etkisi	80
4.2.1.1. SEM analiz sonuçları	80
4.2.1.2. TG analiz sonuçları	82
4.2.2. Çok duvarlı karbon nanotüp üretiminde kullanılan katalizör aktif metal türünün etkisi	83
4.2.2.1. SEM analiz sonuçları	83
4.2.3. Çok duvarlı karbon nanotüp katalizör destek materyalinin partikül boyutunun etkisi	85
4.2.3.1. SEM analiz sonuçları	85
4.2.3.2. Raman analiz sonuçları	87
4.2.3.3. TEM analiz sonuçları	88
4.2.4. Çok duvarlı karbon nanotüp üretiminde katalizör oranının etkisi	90
4.2.4.1. SEM analiz sonuçları	90
4.2.4.2. Raman analiz sonuçları	92
4.2.4.3. TEM analiz sonuçları	93
4.3. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Üretiminde Optimizasyon ve Modelleme Sonuçları	95
4.3.1. Çok duvarlı karbon nanotüp üretiminde etki eden faktörlerin belirlenmesi	95
4.3.2. Çok duvarlı karbon nanotüp üretiminde faktörlerin ve etkileşimlerinin karbon verimine etkisi	97
4.3.3. Çok duvarlı karbon nanotüp üretiminde modelin belirlenmesi ve değerlendirilmesi	99
4.4. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Üretimi için Belirlenen Optimum	

Koşullar	102
4.5. Model Doğrulama Test Sonuçları	103
4.6. Optimum Koşulda Üretilen Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Karakterizasyon Sonuçları	104
4.6.1. XRD analiz sonuçları	104
4.6.2. TG analiz sonuçları	106
4.6.3. Raman analiz sonuçları	108
4.6.4. SEM analiz sonuçları	109
4.6.5. TEM analiz sonuçları	111
4.7. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Saflaştırma Sonuçları	112
4.7.1. Saflaştırma yöntemlerinin etkisi	112
4.7.1.1. XRD analiz sonuçları	112
4.7.1.2. SEM-EDS analiz sonuçları	114
4.7.2. Asit konsantrasyonunun etkisi	116
4.7.2.1. XRD analiz sonuçları	116
4.7.2.2. SEM-EDS analiz sonuçları	119
4.7.3. TG analiz sonuçları	123
4.7.4. Raman analiz sonuçları	124
5. TARTIŞMA VE GELECEK ÇALIŞMALAR	126
5.1. Temel Bulguların Özeti	126
5.2. Alana Katkıları	127
KAYNAKÇA	129
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Karbon nanotüplerin ve diğer malzemelerin çekme mukavemeti ve young modüllerinin karşılaştırılması	12
Tablo 2.2. Ark deşarj, lazer aşındırma ve kimyasal buhar çöktürme yöntemlerinin karşılaştırılması	18
Tablo 2.3. KNT karakterizasyonunda kullanılan yöntemler	29
Tablo 2.4. KNT'lerin Raman spektrumundaki başlıca karakteristik bantları.....	34
Tablo 2.5. KNT Türüne göre I_G/I_D oranlarının karşılaştırılması.....	34
Tablo 2.6. KNT'lerin TG ile analiz edilen kütle kaybı sıcaklık aralıkları ve nedenleri.....	38
Tablo 2.7. Plastiklerden KNT üretimi çalışmaları	49
Tablo 3.1 KNT üretiminde parametrik çalışma koşulları.....	59
Tablo 3.2. KNT üretimi deney tasarımı için seçilen faktörlerin seviye değerleri.....	62
Tablo 3.3. CCD deney tasarımı ile oluşturulan deney seti	63
Tablo 3.4. Saflaştırma ön çalışma detayları	66
Tablo 3.5. Parametrik saflaştırma çalışma koşulları	67
Tablo 4.1. Olivin ve Fe-Ni/Olivin katalizörünün XRF sonuçları	69
Tablo 4.2. Olivinin ve Fe-Ni/Olivinin indirgeme öncesi ve sonrası metal kristal boyutu	73
Tablo 4.3. Olivin ve Fe-Ni/Olivinin N_2 adsorpsiyon- desorpsiyon analiz sonuçları	74
Tablo 4.4. Olivin ve Fe-Ni/Olivin N_2 adsorpsiyon- desorpsiyon analiz literatür kıyaslaması.....	75
Tablo 4.5. ÇDKNT üretim optimizasyonuna etki eden parametrelerin değerlendirilmesi	96
Tablo 4.6. ÇDKNT veriminin modellenmesi için ANOVA analiz sonuçları.....	100
Tablo 4.7. KBÇ ile ÇDKNT üretiminde optimum koşullar	102
Tablo 4.8. Modelleme ile tahmin edilen ve deneysel ÇDKNT verim karşılaştırması.....	103
Tablo 4.9. ÇDKNT'lerin XRD analiz sonuçları	105

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Karbon allotropları.....	5
Şekil 2.2. Grafit allotropların sınıflandırılması	6
Şekil 2.3. Karbon nanotüp yapısının şematik gösterimi	7
Şekil 2.4. Kiral vektör ve kiral açının grafit düzlemi üzerinde şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.5. KNT'lerin kiralitesinin şematik gösterimi (a) zigzag (b) koltuk (c) kiral kristal yapılar	8
Şekil 2.6. TDKNT'lerin a) şematik gösterimi b) TEM görüntüsü.....	9
Şekil 2.7. ÇDKNT'lerin (a) şematik gösterimi ve (b) TEM görüntüsü.....	10
Şekil 2.8. Arkdeşarj sentez yöntemi ile TDKNT ve ÇDKNT üretimi.....	14
Şekil 2.9. Lazer aşındırma yöntemi ile KNT üretimi	15
Şekil 2.10. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile KNT üretim	16
Şekil 2.11. Katalizör üzerinde KNT sentez mekanizması	19
Şekil 2.12. KNT büyüme mekanizmaları (a) Uç büyümesi (b) Taban büyümesi.....	21
Şekil 2.13. KBÇ yöntemi ile KNT üretiminde kullanılan karbon kaynakları.....	22
Şekil 2.14. Farklı atık plastiklerle üretilen KNT'lerin TEM görüntüleri.....	25
Şekil 2.15. Yaygın kullanılan karbon kaynakları için KBÇ yöntemi ile KNT sentezinde ortalama büyüme sıcaklıkları.....	27
Şekil 2.16. Saflaştırılmamış KNT'lerin SEM görüntüleri	31
Şekil 2.17. KNT'lerin TEM görüntüleri	32
Şekil 2.18. TDKNT Raman spektrumundaki bantların gösterimi.....	33
Şekil 2.19. (a) TDKNT (b) ÇDKNT'lerin XRD karakteristik pikleri	36
Şekil 2.20. KNT saflaştırma yöntemleri	40
Şekil 2.21. KNT uygulamalarındaki gelişmelerin yayınlanan makaleler açısından yıllara göre değişimi	46
Şekil 2.22. KNT'lerin farklı uygulama alanlarındaki dağılımı.....	47
Şekil 3.1. Katalizör sentez basamaklarının şematik gösterimi.....	57
Şekil 3.2. OTF-1200X model yatay kuvars reaktör sistemi.....	59
Şekil 3.3. CCD tasarım matrisi	62
Şekil 4.1. Farklı partikül boyuna sahip olivin ve kalsine Fe-Ni/Olivin katalizörlerin XRD kırınım deseni	71
Şekil 4.2. Kalsine ve indirgenmiş Fe-Ni/Olivin katalizörlerin XRD kırınım deseni	72

Şekil 4.3. Olivinin ve Fe-Ni/K.Olivinin kütle kaybı, termal davranışları	76
Şekil 4.4. (a)-(b) olivin ve (c)-(d) Fe-Ni/K.Olivin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 4.5. Fe-Ni/K.Olivinin EDS haritalama sonuçları (a) SEM görüntüsü (b) Fe (c) Ni (d) Al (e) Si (f) Mg dağılımı	79
Şekil 4.6. ÇDKNT üretiminde hammadde türünün etkisi (a) PET (b) nitril eldiven (c) LDPE.....	81
Şekil 4.7. KBC yöntemi ile ÇDKNT üretiminde hammadde türünün etkisi	82
Şekil 4.8. Farklı katalizörler ile üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri a) Fe- Mo/Olivin; b) Ni-Mo/Olivin; c) Fe-Ni/Olivin.....	84
Şekil 4.9. Destek materyalinin partikül boyutunun ÇDKNT üretimine etkisi a) Fe- Ni/K.OL b) Fe-Ni/O.OL c) Fe-Ni/B.OL katalizör ile üretilen ÇDKNT'lerin SEM analizleri	86
Şekil 4.10. Küçük, orta ve büyük partikül boyutlu olivin katalizör ile üretilen ÇDKNT'lerin RAMAN spektrumları	87
Şekil 4.11. a-b) Fe-Ni/K.OL c) Fe-Ni/K.OL için çap dağılım d-e) Fe-Ni/O.OL f) Fe-Ni/O.OL için çap dağılım g-h) Fe-Ni/B.OL ı) Fe-Ni/B.OL için çap dağılım katalizörü ile üretilen ÇDKNT'lerin TEM görüntüleri	89
Şekil 4.12. Farklı katalizör oranında üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri (30000 ve 50000X) (a)%17 b) 8 c) 5 katalizör oranı.....	91
Şekil 4.13. Farklı katalizör oranında üretilen ÇDKNT'lerin RAMAN spektrumları.....	92
Şekil 4.14. (a-b) %17 (c) %17 çap dağılım histogramı (d-e) %8 (f) %8 çap dağılım histogramı (g-h) %5 katalizör oranı ile üretilen ÇDKNT'lerin TEM görüntüleri (3000 ve 200000X) (ı) %5 çap dağılım histogramı.....	94
Şekil 4.15. Sıcaklık ve azot akış hızı etkileşiminin ÇDKNT verimine etkisi.....	97
Şekil 4.16. Sıcaklık ve Fe:Ni oranı etkileşiminin ÇDKNT verimine etkisi.....	98
Şekil 4.17. (a) Artıkların normallik dağılımı (Normal Plot of Residuals) (b) artıkların deney sırasına göre dağılımı (Residuals vs. Run)	101
Şekil 4.18. Optimum koşulda üretilen ÇDKNT ve Ticari ÇDKNT'lerin XRD kırınım desenleri.....	104
Şekil 4.19. (a) Optimum koşulda üretilen ÇDKNT (b) Ticari ÇDKNT'lerin termogramları.....	107
Şekil 4.20. Ticari ve optimum koşulda üretilen ÇDKNT Raman spekturumu	108

Şekil 4.21. (a)- (b) Optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri (c) Optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin çap dağılım histogramı (d)- (e) Ticari ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri (f) Ticari ÇDKNT'lerin çap dağılım histogramı	110
Şekil 4.22. Optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin TEM görüntüleri (a) 3000X (b) 6000X (c) 200000X (d) Çap dağılım histogramı	111
Şekil 4.23. Farklı saflaştırma yöntemlerinin XRD kırınım desenleri ve detayları (a) H_2SO_4 ve HNO_3 (3:1 %v), 100 mL asit çözeltisi, Oda sıcaklığı, 48 saat, Manyetik Karıştırıcı (b) H_2SO_4 ve HNO_3 (3:1 %v), 200 mL asit çözeltisi, Oda sıcaklığı, 48 saat, Manyetik Karıştırıcı (c) HNO_3 ve HCl (3:2 %M), 100 mL, 80°C, 4 saat, Ultrasonik Su Banyosu (d) HNO_3 ve HCl (3:2 %M), 100 mL, 80°C, 4 saat, Karıştırmalı ısıtıcı.....	113
Şekil 4.24. Farklı saflaştırma yöntemlerinin SEM-EDS (a) H_2SO_4 ve HNO_3 (3:1 %v), 100 mL asit çözeltisi, Oda sıcaklığı, 48 saat, Manyetik Karıştırıcı (b) H_2SO_4 ve HNO_3 (3:1 %v), 200 mL asit çözeltisi, Oda sıcaklığı, 48 saat, Manyetik Karıştırıcı (c) HNO_3 ve HCl (3:2 %M), 100 mL, 80°C, 4 saat, Ultrasonik Su Banyosu (d) HNO_3 ve HCl (3:2 %M), 100 mL, 80°C, 4 saat, Karıştırmalı ısıtıcı	115
Şekil 4.25. Saflaştırma sonrası ÇDKNT'lerin XRD kırınım deseni HNO_3 konsantrasyonunun saflaştırmaya etkisi.....	117
Şekil 4.26. Saflaştırma sonrası ÇDKNT'lerin XRD kırınım deseni HCl konsantrasyonunun saflaştırmaya etkisi.....	118
Şekil 4.27. Saflaştırma sonrası ÇDKNT'lerin SEM-EDS sonuçları HNO_3 konsantrasyonunun saflaştırmaya etkisi a) saflaştırma öncesi b) 3:2 HNO_3 : HCl c) 4:2 HNO_3 : HCl d) 5:2 HNO_3 : HCl	120
Şekil 4.28. Saflaştırma sonrası ÇDKNT'lerin SEM-EDS sonuçları HCl konsantrasyonunun saflaştırmaya etkisi a) saflaştırma öncesi b) 4:1 HNO_3 : HCl c) 4:2 HNO_3 : HCl d) 4:3 HNO_3 : HCl	122
Şekil 4.29. a) 4:2 HNO_3 : HCl oranında saflaştırılmış b) Ticari ÇDKNT'lerin termogramları.....	123
Şekil 4.30. 4:2 HNO_3 : HCl oranında saflaştırılmış, saflaştırma öncesi ve ticari ÇDKNT'lerin Raman spektrumları.....	125

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%a/a	: Yüzde ağırlık
AdjR ²	: Adjusted R ²
AD-KBÇ	: Alkol destekli kimyasal buhar çöktürme
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
CCD	: Merkezi kompozit tasarım (central composite design)
ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
EDS	: X-ışını spektroskopisi
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FWHM	: Pik yarı maksimum tam genişlik
I _G /I _D	: G bandının D bandına oranı
KBÇ	: Kimyasal buhar çöktürme
KNT	: Karbon nanotüp
MD-KBÇ	: Mikrodalga destekli kimyasal buhar çöktürme
OD-KBÇ	: Oksijen destekli kimyasal buhar çöktürme
PD-KBÇ	: Plazma destekli kimyasal buhar çöktürme
PE	: Polietilen
PET	: Polietilen tereftalat
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
RBM	: Radyal solunum modu
RF-KBÇ	: Radyo frekans destekli kimyasal buhar çöktürme
RSM	: Yanıt yüzey analizi (response surface methodology)
SD-KBÇ	: Su destekli kimyasal buhar çöktürme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TDKNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TG	: Termogravimetrik analiz
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür spektroskopisi
VLS	: Buhar-sıvı-katı

1. GİRİŞ

İklim değişikliği endişelerinin arttığı, fosil yakıt rezervlerinin azaldığı ve plastik kirliliğinin arttığı günümüzde, sürdürülebilir enerji çözümleri ve etkin atık yönetim stratejilerinin önemi giderek artmaktadır. Bu bağlamda, hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu ve sıfır emisyon gibi avantajları ile temiz enerji için umut vaat eden bir adaydır. Ancak, hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımı, üretim, depolama ve dağıtım gibi zorluklarla karşı karşıyadır.

Plastik atıkların artışı ise ekosistemler, insan sağlığı ve biyolojik çeşitlilik için tehdit oluşturmaktadır. Dünya genelinde her yıl üretilen 420 milyon ton plastik atığın yaklaşık %12'si yakılmakta ve %9'u geri dönüştürülmektedir. Geleneksel depolama ve yakma yöntemleri, sadece çevresel zararlara yol açmakla kalmamakta, aynı zamanda plastiklerin enerji ve malzeme değerini de göz ardı etmektedir. Bu nedenle, plastik atıkların değerlendirilmesi ve hammadde olarak kullanılmasına yönelik stratejilere ihtiyaç duyulmaktadır.

Yukarıda bahsedilen zorlukların üstesinden gelmek için keşfedilen yöntemler arasında, plastiklerden üretilen karbon nanotüplerin (KNT'lerin) hidrojen sentezinde katalizör destek malzemesi olarak kullanımı öne çıkmaktadır. KNT'ler, Sumio Iijima tarafından 1991 yılında keşfedilen altıgen kafes düzeninde karbon atomlarından oluşan nano malzemelerdir. Yüksek mekanik mukavemet, elektriksel iletkenlik ve termal stabilite gibi üstün özellikleri sayesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir [1].

1.1. Tezin Amacı

Bu tezin temel amacı, Fe-Ni/Olivin katalizörü kullanılarak plastik atıklardan kimyasal buhar çöktürme (KBÇ) yöntemi ile çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) sentezini araştırmak, sentez sürecini optimize etmek, modellemek ve saflaştırma yöntemlerini geliştirmektir. Bu çalışma, plastik atıkların ileri fonksiyonel malzemelere dönüştürülmesini sağlayarak atık yönetimindeki boşlukları gidermeyi ve sürdürülebilir nanomalzeme üretimine katkıda bulunmayı hedeflemektedir.

Bu kapsamda çalışma, Fe-Ni/Olivin katalizörünün plastiklerden kimyasal buhar çöktürme (KBÇ) yöntemi ile KNT üretimindeki potansiyelini test etmeye odaklanmaktadır. Çalışma sadece KNT üretiminde yeni bir katalizörün potansiyelini araştırmayı değil, aynı zamanda plastiklerin KNT sentezi için hammadde olarak kullanımı ile atık yönetimine yeni bir bakış açısı hedeflemektedir. Bunun yanı sıra, deney tasarımı ile sentez koşullarının optimize edilmesi, KNT üretiminin verimi ve kalitesinin

artırılması, ANOVA analizleri ile modellenmesi amaçlanmaktadır. Son olarak; sentezlenen KNT'lerin saflaştırılması çalışmanın hedefleri arasında yer almaktadır.

1.2. Araştırmanın Motivasyon ve Önemi

Bu çalışmanın temel motivasyonu, plastiklerin geri dönüştürülmesi ile çevre kirliliğini azaltmak, KNT üretimi için sürdürebilir düşük maliyetli yeni katalizör geliştirmeyi teşvik etmektir.

Fe-Ni/Olivin gibi doğal minerallerden sentezlenen katalizörlerin, KNT üretiminde kullanımı önemli bir araştırma alanıdır. Termodinamik proseslerde en büyük sorunlardan biri olan katalizör maliyeti, Fe-Ni/Olivin katalizörünün kullanımı ile düşürülecektir. Ayrıca, plastiklerin geri dönüşümü ile sürdürülebilir ve uygun maliyetli KNT üretimi sağlanacaktır. Fe-Ni/Olivin katalizörlerinin aktivitesinin KNT üretiminde test edilmesi bu çalışmanın temelini oluştururken, KNT sentez parametrelerinin deney tasarım ve ANOVA analizleri ile optimize edilip modellenmesi, plastik atıklardan KNT üretimini artırmaya yönelik sistematik bir yaklaşım sunacaktır.

Sonuç olarak, bu tez, plastikleri KNT üretiminde kullanarak hem çevre kirliliğini azaltmakta hem de katma değeri yüksek malzemeler için yenilenebilir bir kaynak olarak ele almaktadır. Üretilen KNT'ler ise, temiz enerji teknolojilerini ilerletmek için çok önemli olan hidrojen üretiminde katalitik süreçleri iyileştirmede ideal adaylar haline gelmektedir.

1.3. Tezin Bilime Katkısı

Bu tez çalışması, plastiklerden KNT üretimi için Fe-Ni/Olivin katalizörünün aktivitesini değerlendirerek, malzeme bilimi ve kimyası alanında önemli katkılar sağlamayı amaçlamaktadır. Çalışmanın bilime katkısı aşağıda özetlenmektedir.

- **Plastiklerden Tek Aşamalı KBÇ Yöntemi ile KNT Üretimi:** Literatürde, plastikten tek aşamalı KBÇ yöntemiyle KNT üretimi üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır [2], [3], [4], [5], [6], [7]. Bu kapsamda bu tez çalışması, söz konusu alanda literatüre katkı sağlayarak plastiklerin geri dönüştürülmesi ve KNT üretimi için sürdürülebilir bir yol sunacaktır. Ayrıca hem çevresel sorunların azaltılmasına hem de yüksek değerli nanomalzemelerin üretilmesine katkı sağlayacaktır.
- **Yeni Katalizörün Kullanımı:** Bu çalışma, plastiklerden KNT üretiminde Fe-Ni/Olivin katalizörünün aktivitesini ve verimini değerlendiren ilk çalışmadır. Fe-Ni/Olivin katalizörünün yüksek katalitik performans sergilemesi, malzeme bilimi alanında yeni uygulama alanlarının keşfedilmesine katkı sağlayarak

sürdürülebilir KNT üretimi için çevre dostu ve ekonomik bir alternatif sunacaktır. Ayrıca, plastiklerin ileri fonksiyonel malzemelere dönüştürülmesini sağlayarak endüstriyel ölçekli üretim süreçleri için potansiyel bir yöntem olarak değerlendirilme potansiyeli olacaktır.

- **Optimizasyon ve Modelleme Çalışmaları:** Literatürde, plastiklerden KBÇ yöntemiyle KNT üretim parametrelerinin optimizasyonuna yönelik çalışma bulunmamaktadır. Mevcut optimizasyon çalışmaları genellikle katalizör optimizasyonu üzerine odaklanmakta olup, bu alandaki çalışmalar da sınırlıdır [8][9]. Plastik atıklardan KNT sentezi için deney tasarımı ve ANOVA analizleri kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmaları, KNT üretim süreçlerinin verimliliğini artırmak için önemli bir basamaktır. Sentez parametrelerinin etkisini sistematik olarak değerlendirmek endüstriyel ölçekte uygulanabilir yeni yöntemlerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Sonuç olarak, bu tez çalışması, plastik atıkların geri dönüşümü ve yüksek değerli nanomalzemelerin üretimi arasında köprü kurarak, sürdürülebilir malzeme üretimi konusunda yeni bir bakış açısı sunmayı hedeflemektedir.

1.4. Tezin Kapsamı ve Düzenlenmesi

Bu tez, plastiklerden KNT üretimi için olivinin katalizör destek materyali olarak değerlendirilmesi, KNT sentez parametrelerinin optimizasyonu VE modellenmesi, üretilen KNT'lerin saflaştırılmasını kapsamaktadır. Çalışma, aşağıdaki yapı ve düzen üzerine kurulmuştur:

- **Fe-Ni/Olivin Katalizör Sentezi:** Farklı Fe:Ni yükleme oranlarında (%a/a 1:1-5:1) Fe-Ni/Olivin katalizörlerinin emdirme yöntemi ile sentezi.
- **Katalizör Karakterizasyonu:** Sentezlenen katalizörlerin morfolojik, yapısal ve kimyasal özelliklerinin XRF, XRD, BET, SEM-EDS, TG analizleri ile incelenmesi.
- **KBÇ ile KNT sentezi:** Plastik atıklardan KBÇ yöntemi ile KNT sentezinin gerçekleştirilmesi amacıyla, farklı plastik türleri (LDPE, PET, nitril eldiven), aktif metal kombinasyonları (Fe-Mo, Ni-Mo, Fe-Ni), olivin partikül boyutları (K.OL, O.OL, B.OL) ve katalizör oranlarının (%5-17) KNT sentezine etkisini belirlemek için ön çalışmaların yürütülmesi ve uygun sentez koşullarının belirlenmesi.
- **Optimum Sentez Koşullarının Belirlenmesi:** LDPE'den Fe-Ni/Olivin katalizörü varlığında KBÇ yöntemi ile KNT sentezi için sıcaklık, süre, taşıyıcı

gaz akış hızı ve Fe:Ni oranı parametrelerinin faktöriyel tasarım teorisi ve ANOVA analizleri ile nicelik ve nitelik açısından optimum koşulların belirlenmesi ve modellenmesi.

- **KNT Karakterizasyonu:** Sentezlenen KNT'lerin morfolojik, yapısal ve kristal yapılarının XRD, SEM, TEM, Raman ve TPO analizleri ile karakterize edilmesi.
- **KNT Saflaştırma Süreci:** Sentezlenen KNT'lerin saflaştırma sürecinin KNT üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi.



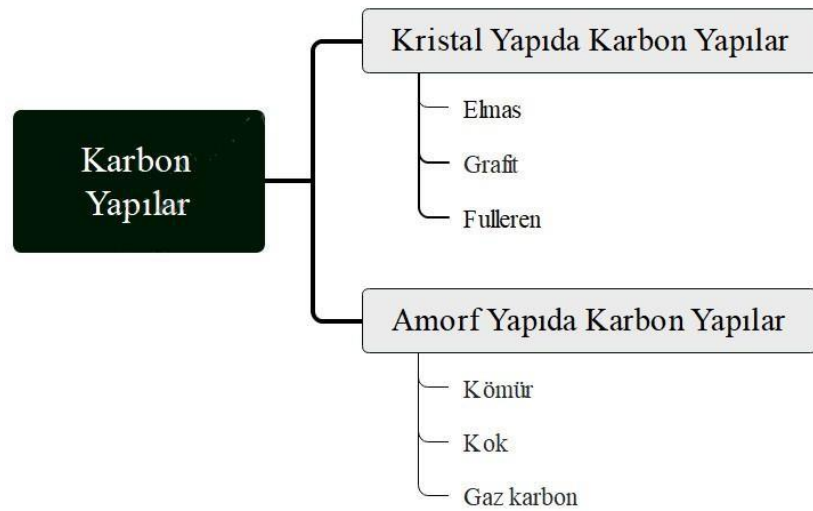
2. LİTERATÜR ÖZETİ

Tezde birinci düzeyden başlamak üzere çeşitli düzeylerde başlıklar kullanılabilir. Birinci düzey başlıklar sola dayalı, kalın (bold) ve tamamı büyük harf olmalıdır. Bu bölümde, karbon yapıları, karbon nanotüpler (KNT'ler) ve çeşitleri, KNT'lerin özellikleri, sentez yöntemleri, büyüme mekanizması, sentez parametreleri, saflaştırma yöntemleri ve uygulama alanları üzerine yapılan literatür çalışması özetlenmektedir.

2.1. Karbon Yapılar

Nanotüplerin yapılarını ve özelliklerini anlamak için öncelikle karbonun temel yapıları ve bu yapıların özelliklerini kavramak gerekir. Karbon, periyodik tablonun IV. grubunda yer alan ve yaşamsal faaliyetlerin temelinde bulunan elementtir [10].

Karbon terminolojisi, diğer elementlerden farklı olarak kendi içerisinde çeşitlilik gösterir ve bu nedenle karmaşıktır [11]. Bu çeşitliliğin sebebi, karbon atomunun sp^1 , sp^2 ve sp^3 olmak üzere üç farklı bağ türünü de göstermesidir [10]. Karbonun bu farklı bağ yapabilme özelliği, ilk iki elektronu ile diğer elektronları arasındaki enerji seviyesi farkının büyük olmasından kaynaklanır. Bu yüzden, tamamen karbondan oluşmasına rağmen, farklı bağlanma geometrisi ile farklı yapılar oluşur. Bu yapılar genellikle "karbon allotropları" olarak adlandırılır ve Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre spesifik isimlerle tanımlanır [10], [12].

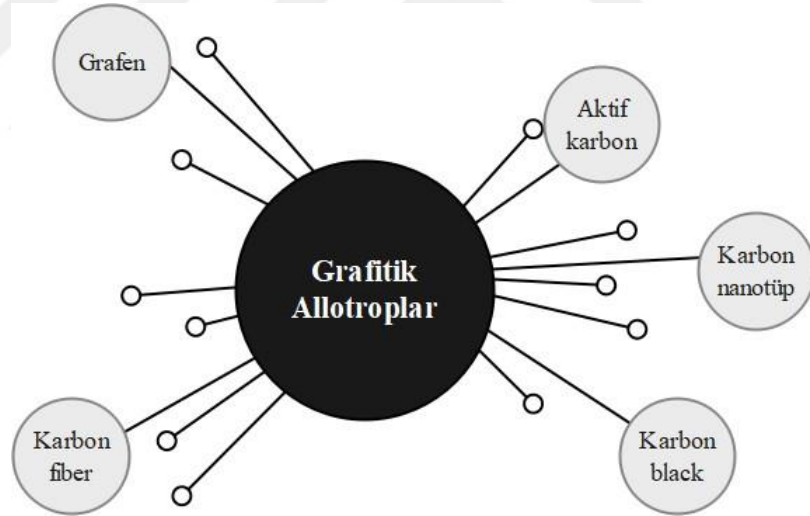


Şekil 2.1. Karbon allotropları

Karbon allotropları arasında en yaygın olanlar; amorf karbon, elmas ve grafitir. Amorf karbon, kristal yapıya sahip olmayan karbon türüdür ve özellikleri sp^2 ve sp^3 bağlarının oranına bağlı olarak değişir. Elmas, her bir karbon atomunun sp^3 hibritleşmesi ile dört bağ yaptığı, sekiz kenarlı üç boyutlu yapıya sahiptir. Grafit ise sp^2 hibritleşmesi sonucu karbon atomlarının altıgen kafes şeklinde düzenlendiği ve katmanlar halinde üst üste dizildiği iki boyutlu yapıdır [11]. Grafitten oluşan birçok yapı bulunur ve bu nedenle, bu yapılar kendilerine özgü isimlerle adlandırılarak grafit allotropları olarak ayrı bir sınıfta incelenirler.

2.2. Grafit Allotropları

Karbon allotropları, karbonun atomlarının farklı düzenlemeleri ve farklı fiziksel özelliklerine sahip tüm formlarını kapsar. Grafit allotropları ise karbon allotroplarının, grafitin tabakalı yapısını ve belirli özelliklerini paylaşan bir alt kümesidir. Şekil 2.2'de grafit allotropların sınıflandırılması gösterilmektedir.

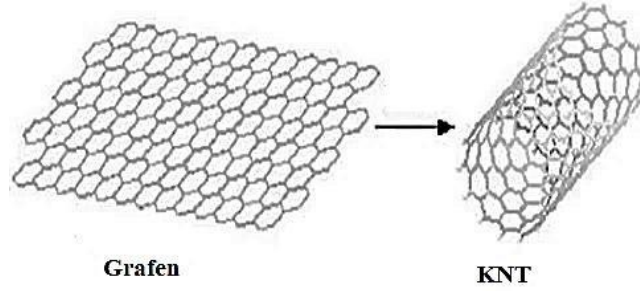


Şekil 2.2. Grafit allotropların sınıflandırılması

Grafen, karbon atomlarının altıgen kafes düzeninde iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanması ile oluşan tek katmanlı yapılardır. Grafit ise, birden fazla grafen katmanının bir araya gelmesi ile oluşur. Fullerenler, elmas ve grafitten sonra karbonun üçüncü formudur. Bu moleküller, karbon atomlarının simetrik şekilde dizilmesi ile oluşan futbol topu biçimindeki yapılardır [11], [13]. KNT ise, fulleren sentezi sırasında yan ürün olarak keşfedilmiştir ve benzersiz yapıları ile dikakt çekmiştir [14]. KNT'lerin yapısı ve özellikleri, sonraki bölümlerde detaylı olarak verilmiştir.

2.3. Karbon Nanotüp (KNT)

KNT'ler, karbonun yapay allotroplarından biridir. Bu yapılar, grafen katmanının silindirik şeklinde sarılmasıyla (Şekil 2.3) oluşan tek boyutlu nanoyapılardır [15].

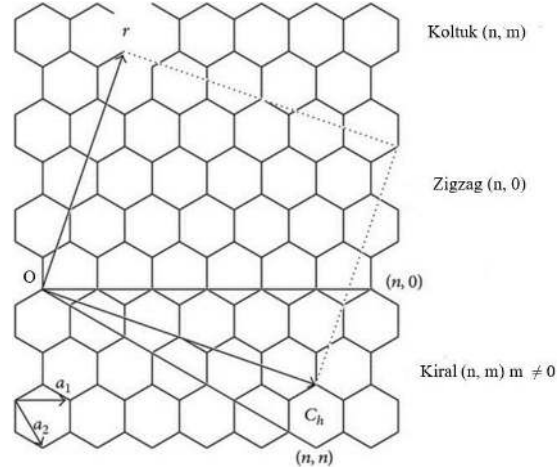


Şekil 2.3. Karbon nanotüp yapısının şematik gösterimi [15]

KNT'lerin çapları 0,4 ile 100 nm arasında değişirken, uzunlukları mikrometreden santimetreye kadar uzanabilir. KNT'ler, yüksek mukavemet, üstün elektriksel iletkenlik, güçlü kimyasal ve termal stabilite gibi özellikleri sayesinde diğer nanomalzemelerden ayrılırlar [16]. Bu özellikler, KNT'leri elektronik, mekanik ve kimyasal uygulamalar için cazip hale getirmektedir.

2.3.1. Karbon nanotüplerin kristal yapısı

KNT'lerin kristal yapısı, kiralite, kiral vektör (C_h) ve kiral açı (θ) terimleri ile tanımlanır. Kiralite, KNT'lerin elektronik özelliklerini belirleyen ve altıgen kafesin tüp eksenine göre yönünü ifade eden terimdir [17] [18]. Diğer tüm özellikleri aynı olan ancak farklı kiraliteye sahip iki KNT'den biri metalik, diğeri yarı iletken olabilir [19]. Kiralite, C_h ve θ ile tanımlanır [20]. C_h , grafen tabakasının sarılma yönünü gösteren vektördür ve grafenden iki atom seçilerek tanımlanır [21]. Şekil 2.4'de gösterildiği gibi, seçilen bu atomlardan biri orjin (O) kabul edilir ve grafen tabakası, bu iki atom üst üste gelinceye kadar döndürülür. Birinci atomdan diğeri atoma doğru olan vektör C_h olarak tanımlanır [17].

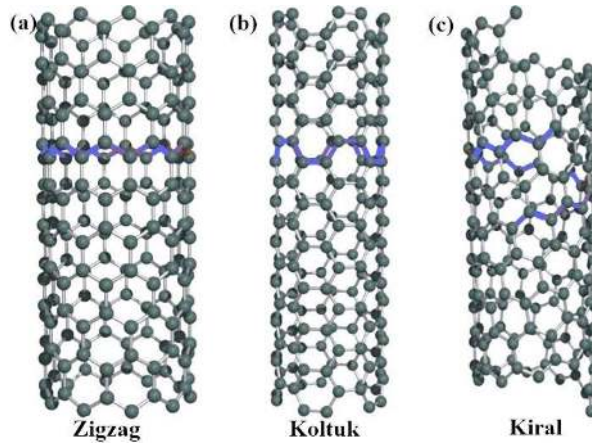


Şekil 2.4. Kiral vektör ve kiral açının grafit düzlemi üzerinde şematik gösterimi [22]

Şekil 2.4'te görülen “ a_1 ” ve “ a_2 ”, grafit kafes birim vektörleridir. “ n ” ve “ m ” ise sırasıyla a_1 ve a_2 vektörlerinin katsayılarıdır ve bu katsayılar, KNT’lerin yapısını tanımlar. Buna göre, C_h , Eşitlik 2.1’deki denklem ile ifade edilir.

$$C = na_1 + ma_2 = (n, m) \quad (2.1)$$

Kiral açısı ise, C_h ile a_1 vektörü arasındaki açıyı ifade eder. KNT’ler, kiralitelerine bağlı olarak üç farklı kristal yapı oluşturur. Bunlar, Şekil 2.5’te şematik olarak gösterildiği gibi zigzag, koltuk ve kiral KNT olarak isimlendirilir.



Şekil 2.5. KNT’lerin kiralitesinin şematik gösterimi (a) zigzag (b) koltuk (c) kiral yapılar [22]

- **Zigzag KNT’ler:** $(n,0)$ C_h ’a ve 0° θ ’ya sahip olan nanotüplerdir. Bu yapılar, grafenin hegzagonal yönleri boyunca zigzag desen (Şekil 2.5-a) oluşturur.

- **Koltuk KNT'ler:** (n,n) Ch'a ve yaklaşık 30° θ 'ya sahiptir. Bu tip KNT'ler, uç kısımlarında koltuk kolçaklarına benzer yapılar gösterir (Şekil 2.5-b).
- **Kiral KNT'ler:** $0-30^\circ$ arasında değişen θ değerlerine sahiptir ve "n" ile "m" farklı değerler alır. Bu farklılık, KNT'lerin geniş elektronik özellikler göstermelerine neden olur [23].

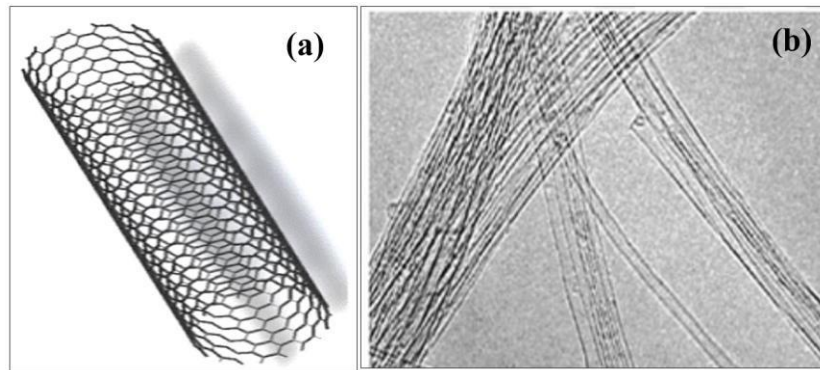
KNT'lerin metalik veya yarı iletken özellikleri, kiralite indeksine bağlı olarak değişir. Koltuk tipi KNT'lerin tamamı metalik karakter sergilerken, diğer KNT'ler n-m değeri 3'ün katı olduğunda metalik özelliklere sahip olur. Bu değerlerin dışında kalan KNT'ler ise genellikle yarı iletken özellik gösterir [24].

2.3.2. Karbon nanotüplerin sınıflandırılması

KNT'ler, çeşitli özelliklerine göre farklı yöntemlerle sınıflandırılmaktadır. Ancak, en yaygın sınıflandırma yöntemi, tüp duvar sayısına göre yapılmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre KNT'ler, tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT'ler) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT'ler) olarak iki ana kategoriye ayrılır.

2.3.2.1. Tek duvarlı karbon nanotüpler

TDKNT'ler Şekil 2.6-a'da görüldüğü gibi tek bir grafen tabakasının silindirik şeklinde sarılmasıyla oluşur [25]. Bu yapılar, KNT'lerin en temel formudur ve özellikleri büyük ölçüde kiralitelerine bağlı olarak değişir [12].



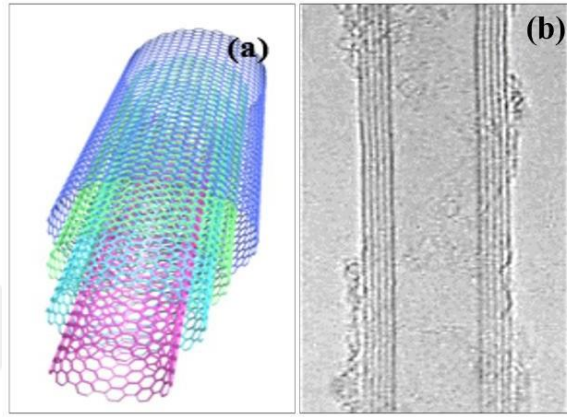
Şekil 2.6. TDKNT'lerin a) şematik gösterimi b) TEM görüntüsü [26], [27]

TDKNT'lerin çap ve uzunlukları, sentez sırasında kullanılan katalizörün türüne ve sentez koşullarına göre değişiklik gösterir [28]. Genel olarak, tüplerin çapı 1-10 nm arasında, uzunlukları ise birkaç mikrometreye kadar olabilir [29]. En-boy oranları ise 104-405 aralığında değişmektedir [30]. TDKNT'ler, karakterizasyonlarının kolay olması

sebebiyle, genellikle KNT'lerin temel yapı ve özelliklerinin araştırılmasında kullanılır [31].

2.3.2.2. Çok duvarlı karbon nanotüpler

ÇDKNT'ler, birden fazla grafit tabakasının eş merkezli olarak birbiri üzerine sarılmasıyla oluşur. Şekil 2.7'de ÇDKNT'lerin şematik gösterimi ve TEM görüntüsü sunulmuştur.



Şekil 2.7. ÇDKNT'lerin (a) şematik gösterimi ve (b) TEM görüntüsü [32], [33]

ÇDKNT'lerin dış çapı genellikle 2-100 nm, iç çapı 1-3 nm ve uzunlukları bir ile birkaç mikrometre arasında değişir [31]. ÇDKNT yapıları, grafit katmanlarının oluşum şekline göre iki modele ayrılır:

Russian Doll Model: ÇDKNT'ler, farklı çaplara sahip birden fazla TDKNT'lerin iç içe geçmesi (Şekil 2.7-a) ile oluşur.

Parşömen Model: Bu model de ise ÇDKNT'ler, tek bir grafen katmanının birçok kez kendi etrafında sarılmasıyla meydana gelir.

ÇDKNT'ler, her bir tüpün farklı kiraliteye sahip olması ve tabakalar arası etkileşim nedeni ile TDKNT'lere göre daha karmaşık yapıya sahiptir. ÇDKNT'ler yüksek mekanik dayanımı ve geniş yüzey alanları sayesinde, özellikle kompozit malzemeler ve depolama sistemlerinde tercih edilen nanomalzemelerdir [34] .

2.4. Karbon Nanotüp Özellikleri

KNT'ler, güçlü karbon bağları, benzersiz geometrileri ve nanometre ölçeğindeki boyutları ile birçok uygulama alanı için cazip özelliklere sahiptir. KNT'ler, inorganik nanotellerin boyut ve şekil avantajları ile karbon fiberlerin mekanik dayanıklılığının birleştiği malzemelerdir. KNT'ler dışında hiçbir malzeme bu özelliklerin tümünü

barındırmaz. Bu özelliklerin bir araya gelmesi, KNT'lerin elektronik, malzeme bilimi, enerji depolama ve biyomedikal mühendislik gibi geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır.

2.4.1. Mekanik özellikler

KNT'ler çekme mukavemeti ve Young modülü açısından en güçlü malzemelerden biridir [26], [35]. Young modülü, malzemenin elastik davranışını tanımlayan parametredir ve yüksek modül değerleri, malzemenin yük altında daha az deforme olacağını gösterir. Çekme mukavemeti ise, malzemenin kopma noktasına kadar dayanabileceği maksimum gerilimi ifade eder. KNT'ler karbon atomları arasındaki güçlü sp² bağları sayesinde yüksek gerilim altında büyük elastik deformasyonlara dayanabilir ve orijinal şekillerine geri dönebilirler [36], [37]

KNT'lerin mekanik özellikleri, sentez yöntemi, KNT'lerin yapısı, çapı ve kusurları gibi parametreye bağlı olarak değişiklik gösterir [38], [39]. Örneğin; ark deşarj yöntemi ile katalizör kullanılmadan üretilen ÇDKNT'lerin çekme mukavemeti, katalizör varlığında üretilenlere kıyasla daha yüksektir. Bunun nedeni; katalizör varlığında üretilen ÇDKNT'lerde daha fazla kusur bulunmasıdır [39]. Bunun yanı sıra; KNT'lerin çapı ve uzunluğu arttıkça ve duvar kalınlığı azaldıkça çekme mukavemeti ve Young modülü azalır [40], [41], [42], [43], [44].

TDKNT'lerin teorik çekme mukavemeti 100-200 GPa arasında olmasına rağmen, pratikte bu değerlere ulaşamamaktadır [45], [46]. Çekme mukavemeti, TDKNT'lerin kiral yapısına bağlı olarak değişiklik gösterir ve özellikle küçük çaplı koltuk tipi TDKNT'ler en yüksek mukavemete sahiptir [45], [47]. TDKNT'lerin deneysel çalışmalarda ölçülen en yüksek çekme mukavemeti yaklaşık 117,1 GPa olmasına rağmen, nanotüplerdeki kusur ve çeşitlilik nedeniyle bu değer genellikle 30 ila 90,2 GPa arasında değişmektedir [47], [48]. ÇDKNT'ler ise her bir katmanı yaklaşık 100 GPa çekme mukavemeti gösterse de, katmanlar arasındaki zayıf etkileşimler nedeniyle pratik uygulamalarda genellikle sadece birkaç GPa çekme mukavemeti elde edilmektedir [49], [50].

Young modülü açısından, TDKNT'lerde en yüksek değer 1,3 TPa olarak ölçülmüştür. Ancak modül değeri KNT'lerin yapı özelliklerinden etkilenir, dolayısıyla TDKNT'lerin Young modülü genellikle 0,4-1,3 TPa arasında değişmektedir [50], [51], [52]. ÇDKNT'lerin teorik elastisite modülü 5,5 TPa olarak hesaplanmış olsa da deneysel ölçümlerde özellikle küçük çaplı ÇDKNT'ler için 1 TPa civarında Young modülü değerleri bildirmiştir. Bununla birlikte, dalgalanma ve bükülme gibi yapısal etkiler

nedeniyle daha büyük çaplarda değişimler gözlemlenmiştir [53]. Tablo 2.1'de KNT'lerin ve diğer malzemelerin çekme mukavemeti ve Young modüllerinin karşılaştırması verilmektedir.

Tablo 2.1. *Karbon nanotüplerin ve diğer malzemelerin çekme mukavemeti ve young modüllerinin karşılaştırılması [54]*

	Young modülü (TPa)	Çekme mukavemeti (GPa)
TDKNT	1,30	90,20
ÇDKNT	1,10	100,00
Karbon Fiber	0,17-0,83	2,10-5,45
Grafit	0,05	0,08
Elmas	0,70-0,90	10,00
Paslanmaz Çelik	0,21	0,40
Titanyum karbür	0,45	0,20-0,30

Tablo 2.1’de görüldüğü gibi, KNT’ler çelikle kıyaslandığında daha yüksek sertlik ve dayanıklılığa sahiptir. TDKNT’lerin Young modülü çeliğin yaklaşık 5 katıdır, çekme mukavemeti ise 50 kat daha fazladır. En sert malzemelerden biri olan karbürün Young modülü, KNT'lerin yalnızca yarısı kadardır. Elmas ile karşılaştırıldığında, KNT'ler yaklaşık iki kat daha yüksek Young modülüne ve 20 kat daha yüksek çekme mukavemetine sahiptir.

2.4.2. Elektriksel özellikler

KNT'ler, yüksek akım yoğunluğu taşıma kapasiteleri sayesinde elektronik malzemelerde geniş kullanım alanına sahiptir. KNT'lerde elektrik iletimi, grafit tabakaları arasındaki zayıf Van der Waals bağları ile gerçekleşir. Bölüm 2.3.1’de belirtildiği gibi, KNT'lerin elektriksel özellikleri, kiraliteye bağlı olarak metalik veya yarı iletken özellik gösterir. TDKNT’lerin elektriksel davranışları kiral indekslerle belirlenirken, ÇDKNT’lerin iletkenlik özellikleri daha karmaşıktır. Yarı iletken KNT'ler, boyutlarına ve doping işlemine bağlı olarak farklı elektriksel özellik seğilerken, metalik KNT'ler yüksek akım taşıma kapasitesine ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Metalik TDKNT'ler, yaklaşık 36 kΩ/μm özdirence sahipken, yarı iletken TDKNT'lerin özdirenci 56 kΩ/μm civarındadır [55].

Metalik KNT'lerde akım, metal tellerde olduğu gibi yüzey boyunca taşınır, ancak, metal tellerin aksine, kusur bulunmayan KNT’lerin akım taşıma kapasitesi 10 A/nm²'yi

aşabilir, bu da standart metal tellerden bin kat daha yüksektir. Ayrıca, metal tellerde akım taşıma kapasitesi aşıldığında teller koparken, KNT'lerde yalnızca dış katman zarar görür ve iç katmanlar akım taşımaya devam eder. Bu özellik, KNT'leri elektronik devrelerde ve yüksek akım taşıma gerektiren uygulamalarda ideal bir seçenek haline getirir [56].

KNT'lerin elektriksel özellikleri yalnızca kiraliteye değil, aynı zamanda yapısal özellikler, fonksiyonel gruplara, sıcaklık, kusurlar, gaz ile ısı işlemler gibi faktörlere de bağlıdır [57]. Örneğin; altın nanopartiküllerle katkılanmış KNT'lerde oluşan kovalent bağlar iletkenliği artırır [58], [59]. Benzer şekilde, KNT'lerin uçlarının kimyasal işlemlerle açılması elektrokimyasal performansı artırırken, gaz ısı işlemler sonucu oluşan sp^3 hibritleşmesi iletkenliği azaltır [58], [60]. Mekanik deformasyonlar da iletkenlik üzerinde etkilidir. Metalik "koltuk" tipi KNT'ler büküldüğünde yarı iletken özellik gösterir; bükülme açısı arttıkça iletkenlik azalır ve 45° 'yi aşan açılarda direnç önemli ölçüde artar. Ayrıca, KNT'lerin arayüz teması da iletkenlik üzerinde önemli bir etkiye sahiptir; temas alanı arttıkça iletkenlik de artar. Özellikle uzun KNT'lerde arayüz temas alanının artması, temas alanı olmayan KNT'lere kıyasla iletkenliği %49,5 oranında artırır [59].

Saf TDKNT'lerin öz direnci $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ iken, ticari TDKNT'lerde bu değer üretim sürecine bağlı olarak 10^{-4} ile $7 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ arasında değişir. Bu farklar, üretim sırasında oluşan safsızlıklar ve yapısal kusurlardan kaynaklanır. ÇDKNT'ler ise, TDKNT'ler ile kıyasla daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir [60]. En düşük öz direnç değerleri TDKNT'lerde $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ olarak ölçülürken, ÇDKNT'lerde bu değer $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 'ye kadar düşmektedir [61], [62].

2.4.3. Termal özellikler

KNT'ler, yüksek mekanik ve elektriksel özelliklerinin yanı sıra, birçok uygulama için avantaj sağlayan üstün termal özelliklere de sahiptir. Teorik çalışmalara göre, TDKNT'lerin termal iletkenliği oda sıcaklığında 1000-6600 W/mK aralığında değişmektedir [63], [64], [65]. Bu değerler, termal iletkenliği en yüksek olan malzemelerden biri olan elmasın oda sıcaklığındaki iletkenliği olan 2000 W/mK'den bile yüksektir. Ayrıca, KNT'lerin termal iletkenliği, ısı iletken malzemesi olarak kullanılan bakır tellerden 15 kat daha fazladır.

KNT'lerin bu yüksek termal iletkenliği, tek boyutlu yapılarından kaynaklanır. Bu yapı, titreşimsel enerji taşıyıcıları olan fononların, tüp boyunca önemli bir saçılma

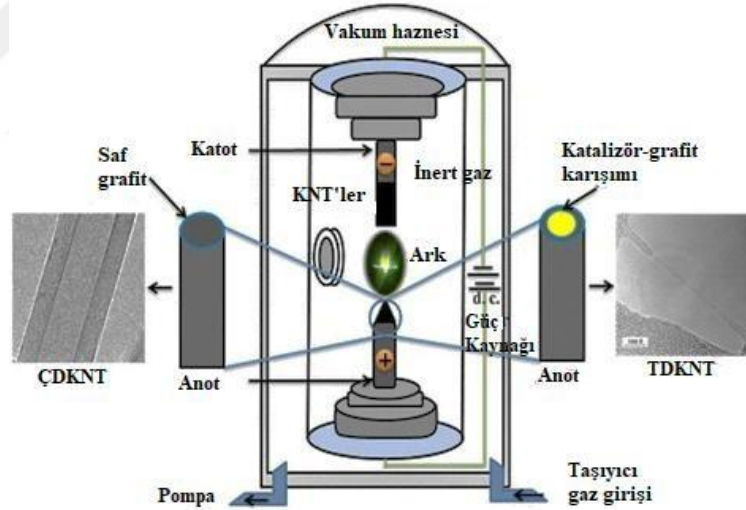
olmaksızın serbestçe hareket edebilmesini sağlar. Bu nedenle, KNT'ler düşük foton saçılması gösterir, bu da termal iletkenliklerini artırır [66].

2.5. Karbon Nanotüp Sentez Yöntemleri

Uzun araştırmalar sonucunda, KNT'lerin sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, yüksek saflık, düşük sıcaklıklarda üretim ve büyük ölçekli sentez gibi hedeflere ulaşmak amacıyla geliştirilmiştir. En yaygın kullanılan KNT üretim yöntemleri arasında ark deşarj, lazer aşındırma ve kimyasal buhar çöktürme yöntemleri yer almaktadır. Bu bölümde, bu üç yöntemin detayları ele alınarak karşılaştırılacaktır.

2.5.1. Ark deşarj yöntemi

Ark deşarj yöntemi, KNT'lerin sentezinde için ilk kez Iijima tarafından keşfedilmiştir. Bu yöntem, iki grafit elektrot arasında elektrik arkı oluşturarak karbonun buharlaşması temeline dayanır. Şekil 2.8'de görüldüğü üzere, ark deşarj reaktör ünitesi; fırın, vakum haznesi, yüksek gerilimli güç kaynağı ve elektrotlardan oluşur.



Şekil 2.8. Ark deşarj sentez yöntemi ile TDKNT ve ÇDKNT üretimi [67]

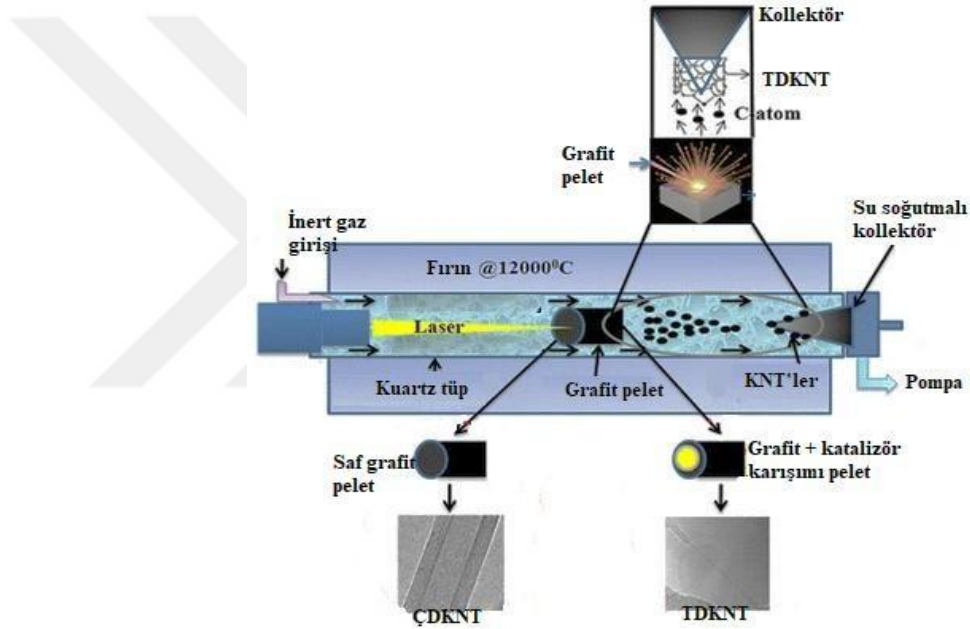
Reaktör içerisinde iki elektrot, aralarında 1-2 mm mesafe olacak şekilde yerleştirilir ve 50-700 mbar basınç altında voltaj uygulanır. Uygulanan voltaj sonucunda, iki elektrot arasında ark meydana gelir [68]. Oluşan ark, grafit elektrotları yüksek sıcaklıklara ulaştırarak karbonun buharlaşmasını sağlar. Buharlaşan karbon, katotta yoğunlaşarak KNT'leri oluşturur [69], [70], [71], [72].

Kullanılan anotun bileşimi, üretilen KNT'nin türünü belirler. Saf grafitten yapılan anotlar ÇDKNT üretiminde kullanılırken, TDKNT üretimi için anota katalizör eklenir.

Bu katalizörler genellikle lantanitler, geçiş metalleri ve platin grubu metallere [73], [74]. Ancak, bu yöntem ile üretilen ÇDKNT'lerin saflaştırma süreci uzun ve zor olduğundan, bu yöntem genellikle TDKNT üretiminde tercih edilmektedir [75].

2.5.2. Lazer aşındırma yöntemi

Lazer aşındırma yöntemi, Richard Smalley ve ark. tarafından geliştirilmiştir ve prensip olarak ark deşarj yöntemine benzer. Her iki yöntem de grafit karbon kaynağının yüksek sıcaklıkta buharlaşmasına dayanır. Ancak, lazer aşındırma yönteminde buharlaşma lazer ışını ile gerçekleştirilir [76], [77]. Şekil 2.9'da lazer aşındırma yönteminin şematik gösterimi verilmektedir.

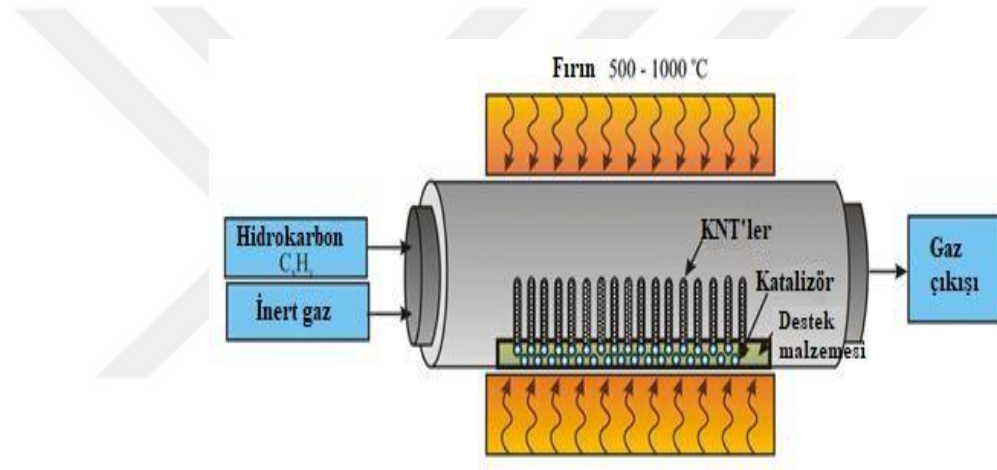


Şekil 2.9. Lazer aşındırma yöntemi ile KNT üretimi

Bu yöntemde, grafit peletler, 1000-1200°C sıcaklığa kadar ısıtılan reaktör içerisine yerleştirilir ve lazer ışını ile buharlaştırılır [78], [79]. Buharlaşan karbon, inert gaz ile taşınır ve hızla soğutulur. Üretilen KNT'ler bakır kollektörden ve tüpün duvarlarından toplanır [80], [81]. TDKNT sentezi için, grafit pelete nikel, kobalt demir, platin ve bakır veya bu metallerin kombinasyonları eklenirken, ÇDKNT sentezi için saf veya bor katkılı grafit peletler kullanılır [82], [83], [84], [85]. Bu yöntem ile sentezlenen KNT'lerin özellikleri; sıcaklık, gaz akış hızı, basınç, kullanılan lazerin özellikleri, grafit peletin şekli ve bileşimi gibi birçok parametreye bağlıdır [86].

2.5.3. Kimyasal buhar çöktürme

KBÇ yöntemi, KNT üretiminde en yaygın kullanılan yöntemdir. İlk kez 1993 yılında Endo ve ark. tarafından ÇDKNT'lerin üretiminde kullanılmış, 1996 yılında Rice Üniversitesi'nde TDKNT üretimine uyarlanmıştır. Bu yöntemin temeli, karbon kaynağının katalizör yüzeyinde ayrışarak serbest karbon atomlarının katalizör üzerine çökmesi ve KNT oluşmasıdır. KBÇ yöntemi, KNT üretiminde verimi artırmak, maliyeti düşürmek ve KNT kalitesini iyileştirmek amacıyla birçok modifikasyonla geliştirilmiştir. İlerleyen bölümlerde bu modifikasyonlar ayrıntılı olarak ele alınacaktır. Bu kısımda ise geleneksel KBÇ yöntemi açıklanmaktadır. Geleneksel KBÇ yöntemi ile KNT üretimi Şekil 2.10'da şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.10. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile KNT üretimi [87]

Geleneksel KBÇ sistemi, fırın, kuartz tüp, katalizör ve karbon kaynağından oluşur. KNT üretimi, 500-1200°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleşir. Karbon kaynağı, nitrojen veya inert gaz atmosferi altında kuartz tüpe reaksiyon sıcaklığında beslenir. Karbon kaynağı katalizör üzerinde ayrışır ve serbest karbon atomları katalizör üzerine çökerek KNT üretilir [88]. Bu yöntemin sentez mekanizması, Bölüm 2.6'da ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

KBÇ yöntemi, katalizöre bağlı olarak iki kategoriye ayrılır. Eğer katalizör katı fazda ise proses heterojen, katalizör ve karbon kaynağı gaz fazında ise homojen proses olarak tanımlanır [87]. Sentezlenen KNT'lerin türü ve özellikleri, sentez sıcaklığı, süresi, katalizör tipi ve karbon kaynağı gibi parametrelere bağlı olarak değişir [89], [90]. Bu parametreler ve KNT üzerindeki etkileri, Bölüm 2.6.2'de detaylı olarak tartışılmıştır.

2.5.3.1. Kimyasal buhar çöktürme modifikasyonları

KNT üretimi için, geleneksel KBÇ yönteminin birçok modifikasyonu geliştirilmiştir. Bu modifikasyonlar arasında plazma, radyo frekans, mikrodalga, su, alkol ve oksijen destekli KBÇ yöntemleri bulunmaktadır. Bu modifikasyonlar, geleneksel KBÇ yönteminin sıcaklık kontrolünü sağlamak, katalizör aktivitesini artırmak ve ürün saflığını iyileştirmek amacı ile tasarlanmıştır. KBÇ modifikasyonları, farklı enerji kaynaklarının ve oksitleyici ajanların kullanıldığı iki ana kategoriye ayrılır.

Geleneksel KBÇ yönteminde karbon kaynağının ayrışması ve karbon difüzyonu termal enerji ile sağlanırken, farklı enerji kaynaklarının kullanıldığı modifikasyonlar, özellikle substrat sıcaklığını kontrol etmek için plazma oluşturulmasına dayanır. Plazma destekli KBÇ (PD-KBÇ) yönteminde, substrat etrafına yerleştirilen elektrotlar arasında doğru akım kullanılarak yüksek enerjili plazma oluşturulur. Bu sayede, geleneksel yöntemle göre daha düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek verimle KNT üretilir. PD-KBÇ, özellikle TDKNT'lerin kiraliteyi kontrolü ve düşük sıcaklıklarda hizalanmış KNT sentezi için kullanılır [91], [92]. Bununla birlikte, bu yöntemin sentez mekanizması hakkında daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır [93]. Radyo frekans destekli KBÇ (RF-KBÇ) yönteminde ise, plazma radyo frekans ile oluşturulur. Radyo frekansı ile oluşturulan plazmanın kararlı yapısı sayesinde daha homojen KNT üretimi sağlanır [94]. Ancak, bu yöntemde düşük en-boy oranı ve düşük kaliteli KNT üretimi gibi sorunlar görülmektedir [95], [96]. Buna karşılık, mikrodalga destekli KBÇ (MD-KBÇ) yönteminde dahili elektrot bulunmaz ve mikrodalga enerjisi kullanılarak yüksek saflıkta KNT üretimi gerçekleştirilir. MD-KBÇ, yüksek reaktivite, hızlı ısıtma ve kolay kontrol gibi avantajlar sunar [97], [98], [99]. Ancak, atmosferik basınç altında ve düşük sıcaklıkta üretilen KNT'lerin kalitesinin düşük olması endüstriyel uygulamalar için dezavantajdır [100]. Plazma dışında; lazer, moleküler ışın ve sıcak tungsten filamentleri (~2000 °C) gibi diğer enerji kaynakları da kullanılmaktadır.

Enerji kaynaklarının haricinde, KBÇ modifikasyonları arasında katalizör zehirlenmesini önlemek ve katalizör ömrünü uzatmak için su, alkol veya oksijen gibi hafif oksitleyici ajanların kullanımını yer alır. Su destekli KBÇ (SD-KBÇ) yönteminde, reaksiyon sırasında sisteme az miktarda su beslenir, bu durum katalizör ömrünü uzatır ve aktiviteyi artırır [101], [102]. Alkol destekli KBÇ (AD-KBÇ) yönteminde ise; oksidan olarak metanol veya etanol gibi alkoller kullanılır. Alkol, yüksek sıcaklıklarda hidroksil gruplarına ayrışarak orta düzeyde oksidan işlevi görür ve katalizörün amorf karbonla

kaplanmasını önler [103]. Bu yöntem düşük sıcaklık, düşük maliyet, yüksek saflık ve yüksek verim gibi avantajlar sağlamaktadır [104], [105]. Oksijen destekli kimyasal buhar çöktürme (OD-KBÇ) yönteminde ise, proses kontrolünü iyileştirmek, özellikle karbon safsızlıklarını gidermek için ortama oksijen eklenir, böylece yüksek saflıkta ve verimde TDKNT'ler üretilir [106], [107], [108]. Ancak, bu yöntemin karbotermal reaksiyonlar nedeniyle demir nanopartiküller gibi katalizör türleri için uygun değildir [109].

Her KBÇ modifikasyonu, geleneksel KBÇ sentez mekanizmasını geliştirmeye yönelik olup KNT üretiminde farklı iyileştirmeler sağlar. Bununla birlikte, bu modifikasyonlar, bireysel avantajlarına rağmen belirli zorluklarla da karşı karşıyadır ve daha fazla araştırma ile optimizasyon çalışmaları gerektirmektedir [110], [111].

2.5.4. Karbon nanotüp sentez yöntemlerinin karşılaştırılması

KNT sentez yöntemleri, proses parametreleri ve üretilen KNT'lerin özellikleri açısından farklılık gösterir. En uygun yöntemin seçimi, istenen KNT özelliklerine ve üretim koşullarına bağlıdır. Yaygın kullanılan üç yöntemin karşılaştırılması Tablo 2.2'de özetlenmiştir.

Tablo 2.2. Arkdeşarj, lazer aşındırma ve kimyasal buhar çöktürme yöntem karşılaştırılması [112], [113]

Sentez Yöntemi	Arkdeşarj	Lazer Aşındırma	KBÇ
Hammadde Temini	Zor	Zor	Kolay, çeşitli
Reaktör Tasarımı	Zor	Zor	Kolay
Process Kontrolü	Zor	Zor	Kolay
Sıcaklık (°C)	4000	1200	500-900
Maliyet	Yüksek	Yüksek	Orta
Üretim Hızı	Düşük	Düşük	Yüksek
KNT Saflık	Yüksek	Yüksek	Yüksek
KNT Verim	Orta (%70)	Yüksek (%80-85)	Yüksek (%95-99)

Arkdeşarj, lazer aşındırma ve KBÇ yöntemleri, çeşitli parametreler açısından karşılaştırıldığında, her birinin kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

Ark deşarj ve lazer aşındırma yöntemlerinde hammadde temini zor olup reaktör tasarımı karmaşıktır. Öte yandan, KBÇ yöntemi daha geniş karbon kaynağı seçeneğine sahiptir, reaktör tasarımı ve proses kontrolü kolaydır [114], [115], [116]. KBÇ yöntemi ayrıca daha düşük sıcaklıklarda (500-900°C) gerçekleştiğinden enerji tüketimi azalmakta ve daha düşük maliyetlerle yüksek verim sağlanmaktadır. Yüksek üretim hızı da, KBÇ yöntemini endüstriyel açıdan cazip hale getirmektedir [117], [118], [119], [120], [121]. Her üç yöntem de yüksek saflıkta KNT üretilse de, KBÇ yöntemi %95-99 gibi yüksek verim ile öne çıkmaktadır.

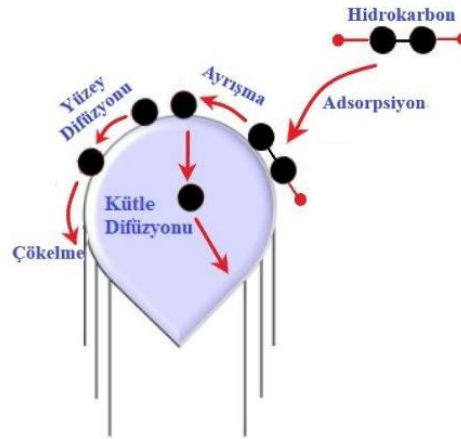
Sonuç olarak, KBÇ yöntemi, geniş karbon kaynağı yelpazesi, kolay proses kontrolü ve yüksek verimliliği ile endüstriyel uygulamalarda tercih edilen yöntem olma potansiyeline sahiptir.

2.6. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi ile Karbon Nanotüp Sentezi

Bu bölümde, KBÇ yöntemi ile KNT sentezinin detayları ele alınmakta ve karbon kaynağı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve katalizör parametrelerinin KNT üretimi üzerindeki etkileri tartışılmaktadır.

2.6.1. Sentez mekanizması

KBÇ yöntemi ile KNT sentezinin temel prensibi, karbon kaynağının katalizör üzerinde ısı enerjisi ile ayrışması ve serbest kalan karbon atomlarının katalizör üzerinde birikerek KNT oluşturmaktır [122]. Sentez süreci, dört aşamada gerçekleşir: hidrokarbon adsorpsiyonu, hidrokarbonların ayrışması, karbonun yüzey difüzyonu ve karbon çökmesi. Bu süreç, Şekil 2.11’de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Katalizör üzerinde KNT sentez mekanizması

KNT sentezi için iki farklı teori öne sürülmektedir. İlk teori, buhar-sıvı-katı (VLS) teorisi. Bu teoride, "buhar" yüksek sıcaklıkta ayrışarak karbon atomları üreten gaz karbon kaynağını, "sıvı" yüksek sıcaklıklarda sıvı veya yarı sıvı fazdaki katalizörü ve "katı" KNT'leri ifade eder [123].

Bu teoriye göre, karbon kaynağı yüksek sıcaklıklarda katalizör yüzeyinde ayrışır ve serbest kalan karbon atomları, katalizör tipi ve büyüme koşullarına bağlı olarak yüzeye veya katalizörün içerisine difüze olur. Katalizör doygunluğa ulaştığında, karbon katalizör-KNT arayüzeyinde çökmeye başlar [124]. Bu çökme süreci, yüzey aktivasyon enerjisinin en düşük olduğu katalizör kenarından başlar [125], [126]. Çökme reaksiyonu, termal bozunma ile açıklanır ve Denklem 2.2'de gösterildiği gibi gerçekleşir [122]:



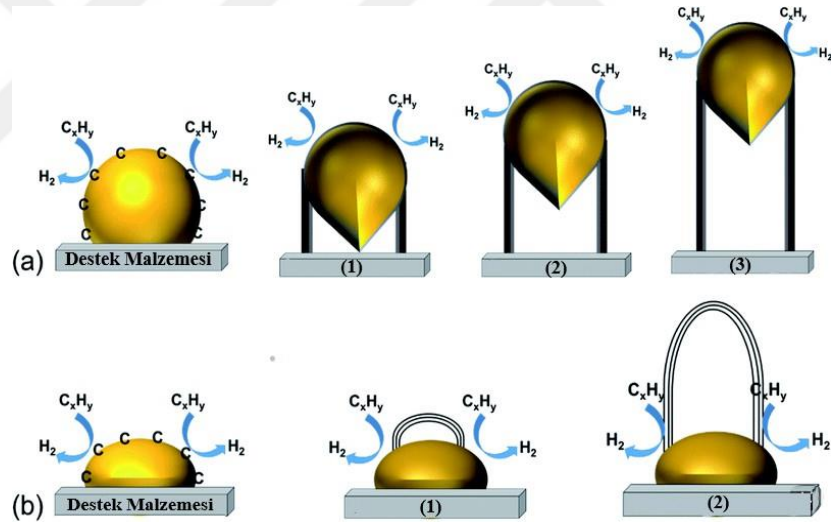
İkinci sentez mekanizması ise; buhar-katı-katı (VSS) büyüme mekanizmasıdır. Bu mekanizmada, katalizör sentez sırasında katı halde kaldığından karbon atomları katalizör içerisinde çözünmez. Bunun yerine katalizör yüzeyinde yayılır ve KNT'ler yüzeyde oluşur. VSS mekanizmasının reaksiyon sıcaklığı, VLS mekanizmasına kıyasla daha düşüktür ve katalizör katı halde kaldığından, kafes yapısı değişmez. Bu, katalizörün kafes yapısının tasarlanarak KNT'lerin kiralitesinin kontrol edilmesine olanak sağlar [123].

KNT sentezinde hız sınırlayıcı adımının karbon difüzyonu olduğu düşünülmektedir, ancak bu teori, katalizör ve karbon kaynağının sentez üzerindeki etkilerini açıklayamamaktadır. Bazı çalışmalar, KNT sentez mekanizmasının tek bir hız sınırlayıcı adımla açıklanamayacak kadar karmaşık olduğunu, difüzyon ve moleküler ayrışma süreçlerinin sentez kinetiğini etkilediğini belirtmiştir [12], [125], [126], [127]. Özellikle, hizalanmış KNT sentezi sırasında KNT'lerin uzunlukları arttıkça büyüme hızındaki azalma, karbon difüzyonundan ziyade hidrokarbon difüzyon hızının yavaşlaması ile açıklanmaktadır [128].

KNT sentezinin sona ermesi, sentez koşulları ve katalizör ömrü ile yakından ilişkilidir. Araştırmalar, büyümenin sonlanmasının en önemli nedenlerinden birinin demir katalizörünün yüksek sıcaklıklarda demir karbürün sementit (Fe_3C) formundan Hagg karbür (Fe_5C_2) formuna dönüşmesi olduğunu göstermektedir. Bu faz dönüşümü, katalizörün aktivitesini azaltır ve KNT sentezinin durmasına yol açar [129].

2.6.2. Büyüme mekanizması

KBÇ yöntemi ile KNT üretimi üzerine yapılan çalışmalar, büyüme mekanizması hakkında tartışmalar içerse de yüzey enerjisine bağlı olarak iki ana mekanizma kabul edilmektedir. Bunlardan ilki, "uç büyümesi" (tip-growth) olarak bilinen mekanizmadır. Bu mekanizmada, metal ile destek malzemesi arasındaki etkileşim zayıftır. Öncelikle, hidrokarbon katalizör yüzeyinde ayrışır (Şekil 2.12-(a)) ve 1. adımda görüldüğü gibi KNT'ler, metali yüzeyden iterek çökelmeye başlar. İkinci adımda, metalin uç kısmı yeni hidrokarbon çökmesine açık olduğu sürece, KNT'ler büyümeye devam eder. KNT büyüdükçe, karbon atomları metalin altında birikir ve metali yukarı iter. Metal ve destek arasındaki zayıf bağlar nedeniyle, metal destekten ayrılarak KNT'ler büyümeyi sürdürür. Ancak metal tamamen karbon ile kaplandığında katalitik aktivite sona erer ve KNT büyümesi durur (3. adım).



Şekil 2.12. KNT büyüme mekanizmaları (a) Uç büyümesi (b) Taban büyümesi

Diğer yaygın olarak kabul gören mekanizma ise "taban büyümesi" (base-growth) olarak adlandırılır (Şekil 2.12-(b)). Taban büyümesinde, metal ile destek arasındaki etkileşim güçlüdür. İlk aşamada, hidrokarbon ayrışması ve karbon difüzyonu, uç büyümesi ile benzer şekilde gerçekleşir. Ancak güçlü metal-destek etkileşimi nedeniyle, karbon atomları metali yukarı itmez ve metal KNT'nin tabanında sabit kalır.

Bu mekanizmada, karbon atomları ilk olarak kubbe şeklinde kristalleşir ve daha sonra grafit silindir oluşturur. Hidrokarbon ayrışması metalin alt yüzeyinde

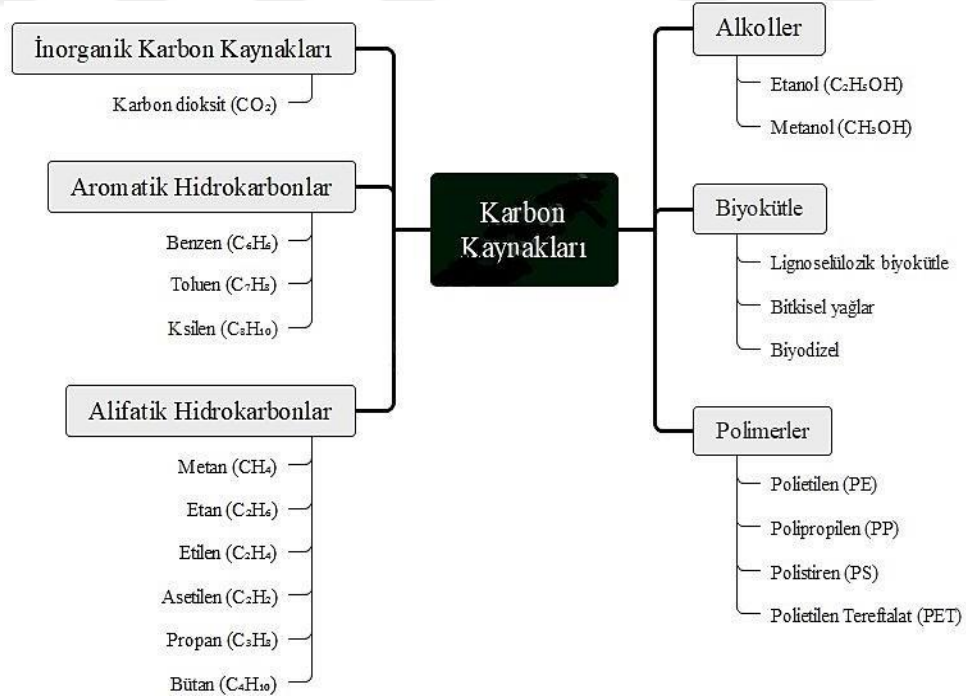
gerçekleşirken, ayrıışan karbon atomları yukarı doğru difüze olur. Sonuç olarak, karbon atomları KNT'nin alt kısmına eklenerek büyüme devam eder [130], [131], [132].

2.6.3. Sentez parametreleri

KNT üretiminde sentez parametrelerinin etkisi üzerine yapılan çalışmalar, sentez koşullarının KNT özellikleri üzerinde belirleyici bir rol oynadığını göstermektedir. Bu kısımda karbon kaynağı, reaksiyon sıcaklığı ve kullanılan katalizör çeşitlerinin KNT üretimindeki etkileri incelenmektedir.

2.6.3.1. Karbon kaynağı

KNT'lerin KBÇ yöntemiyle sentezinde kullanılan karbon kaynağının moleküler yapısı ve parçalanma davranışları, üretilen KNT'ün morfolojisi, yapısı, kalitesi ve verimi üzerinde doğrudan etkilidir. Bu nedenle karbon kaynağının seçimi, katalizör türü, sentez koşulları ve KNT'lerin istenen özelliklerine göre yapılmalıdır. Şekil 2.13'te listelendiği gibi, KNT üretiminde alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, inorganik karbon kaynakları, biyokütle ve polimerler gibi çeşitli karbon kaynakları kullanılmaktadır. Her karbon kaynağının farklı özellikleri ve avantajları bulunmaktadır.



Şekil 2.13. KBÇ yöntemi ile KNT üretiminde kullanılan karbon kaynakları

Alifatik hidrokarbonlar, düşük moleküler ağırlıkları ve yüksek karbon içerikleri sayesinde KNT sentezinde yaygın olarak tercih edilir. Özellikle asetilen, metan ve etilen, yüksek saflıkta KNT sentezinde öne çıkan karbon kaynaklarıdır. Asetilen, yüksek karbon içeriği ve reaktivitesi ile düşük sıcaklık ve kısa reaksiyon süresi gibi avantajlar sunar ve genellikle TDKNT'lerin üretiminde kullanılır [133]. Üretilen TDKNT'ler düşük kusur ve yüksek elektrik iletkenlik gibi özelliklere sahiptir. Etilenden ise hem TDKNT hem de ÇDKNT üretilir ve üretilen KNT'ler genellikle iyi hizalanmış, uzun, sarmal ya da bambu benzeri morfolojik özellikler gösterir. Ancak, asetilen ile üretilen KNT'lere göre daha yüksek kusur oranına sahip olabilir. Metan ise termodinamik kararlılığı sayesinde en sık kullanılan karbon kaynağıdır ve hem TDKNT hem de ÇDKNT sentezinde kullanılır [134], [135]. Metandan elde edilen KNT'ler yüksek saflıkta olmakla birlikte, sarmal yapı ve geniş çap dağılımı gibi dezavantajlara sahiptir. Daha yüksek molekül ağırlıklı alifatik hidrokarbonlardan olan propan ve bütan da KNT sentezinde kullanılmaktadır. Propan, düşük bozunma sıcaklığı nedeniyle daha az kusurlu ve yüksek kaliteli nanotüplerin sentezine olanak sağlarken, bütan daha yüksek çalışma sıcaklıkları gerektirdiğinden kusurların artmasına neden olabilmektedir.

Aromatik hidrokarbonlar arasında yer alan benzen, toluen ve ksilen KNT üretiminde sıkça tercih edilen diğer karbon kaynaklarıdır. Benzen, yüksek karbon içeriği ve yüksek sıcaklıkta kararlılığı sayesinde yaygın olarak kullanılmaktadır; uygun sentez koşullarında yüksek saflıkta ve yüksek elektronik özelliklere sahip KNT'ler üretilir. Bununla birlikte, benzenin yüksek bozunma sıcaklığı proses maliyetini artırmaktadır. Toluen, farklı morfolojik özellikler gösteren hem TDKNT hem de ÇDKNT üretimi için uygundur; fakat toluenden üretilen KNT'ler, benzen gibi daha basit hidrokarbonlardan elde edilenlere göre daha yüksek kusur oranına sahip olabilmekte ve bu durum elektriksel ve mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Toluenin fonksiyonel gruplarının yan ürün oluşumuna neden olması da bir diğer dezavantajdır. Ksilen, daha az yaygın karbon kaynağı olsa da sentez sırasında daha yüksek karbon verimi sağlayarak farklı yapısal özelliklere sahip KNT'lerin üretiminde kullanılmaktadır ancak, ksilenin farklı izomerlerinin varlığı saflaştırma işlemlerini karmaşıktırmakta, yapısal karmaşıklığı ise KNT'lerde kusur oranını artırabilmektedir.

Alkoller, KNT üretiminde dikkat çeken bir diğer karbon kaynağı sınıfıdır. Etanol, KNT sentezinde yaygın kullanılan alkollerin başında gelir. Basit moleküler yapısı ve ekzotermal olarak ayrışması nedeniyle yüksek kaliteli KNT'lerin oluşumunu teşvik eder.

Etanol, karbon kaynağı olarak kullanıldığında serbest kalan hidrojen KNT yapısındaki kusurların azalmasına katkı sağlayarak iyi hizalanmış ve düşük safsızlık içeren KNT'lerin sentezlenmesine olanak tanır. Metanol ise etanole kıyasla daha az tercih edilen bir kaynaktır. Düşük karbon içeriği, KNT'lerin verimini ve kalitesini sınırlamakta ve etanole göre daha yüksek kusur oranına sahip KNT'ler üretilmesine neden olmaktadır. İzopropanol de KNT sentezi için araştırılmıştır. İzopropanol ile çeşitli morfolojilere sahip KNT'ler üretilir. Bununla birlikte, izopropanolün içerdiği oksijen, büyüme mekanizmasını etkileyerek sentezlenen KNT'lerde farklı kusur özelliklerine yol açabilir.

Karbon dioksit, karbon ayak izini azaltan, yenilikçi ve çevre dostu bir karbon kaynağıdır. Ancak, CO₂'nin kararlı yapısı, KNT'lerin büyüme hızını sınırlandırır. Bu nedenle, CO₂'in karbon kaynağı olarak kullanıldığı proseslerde katalizör yüzeyinde etkin karbon çökmesi için ek reaktifler, yüksek sıcaklık veya katalizör modifikasyonları gereklidir.

Biyokütle, karbon açısından zengin, sürdürülebilir ve yenilenebilir bir karbon kaynağıdır. Lignoselülozik biyokütle, bitkisel yağlar ve biyoyakıtlar gibi yenilenebilir kaynaklar, KNT üretimi için çevre dostu alternatiflerdir [136]. Lignoselülozik biyokütle, içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşikler sayesinde zengin bir karbon kaynağıdır ve düşük maliyetlidir [137], [138]. Ancak, biyokütle karmaşık yapıya, güçlü kimyasal bağlara ve yüksek oksijen içeriğine sahip olduğundan halen KNT sentezinde zorluklarla karşılaşmaktadır [139].

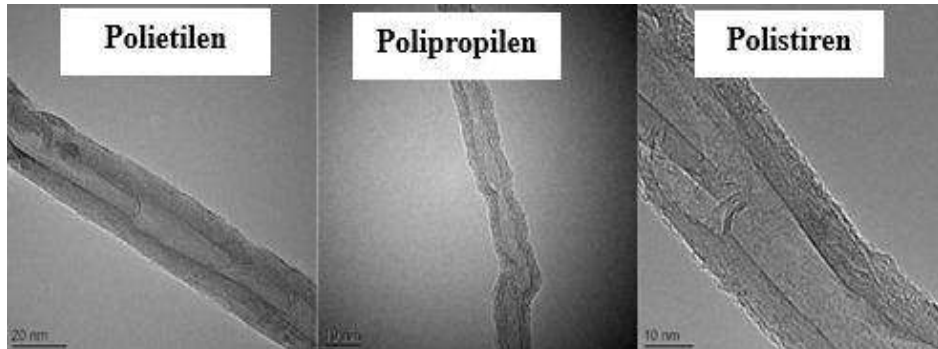
Bitkisel yağlar ve biyodizel, KNT sentezinde yüksek verim sağlamalarına rağmen, biyokütleye benzer şekilde, heterojen yapıları ve sentez sırasında yan ürün oluşması KNT özelliklerini olumsuz etkiler. Bu nedenle, biyokütlenin karbon kaynağı olarak kullanıldığı proseslerde çoğunlukla geniş çaplı ve düzensiz yapılı ÇDKNT'ler elde edilir. Biyokütlenin karbon kaynağı olarak kullanımındaki bir diğer dezavantaj ise, ön işlem ve arıtma gerektirdiğinden prosesi karmaşık hale getirmesidir. Bununla birlikte, biyokütle tek yenilenebilir karbon kaynağı olduğundan biyokütle bazlı KNT'lerin geliştirilmesi büyük öneme sahiptir [139].

2.6.3.2. Karbon nanotüp üretiminde plastiklerin kullanımı

Plastiklerin KNT üretiminde karbon kaynağı olarak kullanımı, özellikle sürdürülebilir atık yönetimi çözümlerine yönelik artan ihtiyaç göz önünde alındığında önem kazanmaktadır. Alifatik ve aromatik plastikler, KNT üretiminde karbon kaynağı

olarak kullanılmaktadır. Bu plastik türleri arasında polipropilen (PP) ve polietilen (PE) yüksek hidrokarbon içerikleri ve termal özellikleri nedeniyle KNT üretiminde öne çıkmaktadır.

Özellikle yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), KNT sentezinde yaygın olarak kullanılır. Bu iki tür PE arasındaki KNT üretimindeki farklılıklar kimyasal yapıları ve termal özelliklerine bağlıdır. LDPE hem uzun hem de kısa zincirler içeren dallı yapısı nedeni ile daha düşük kristalliğe (%50-60) ve daha düşük erime sıcaklığına sahiptir, bu da termal ayrışmayı kolaylaştırarak KNT üretimini artırır. Buna karşılık, HDPE daha az dallanmış, doğrusal yapıda olduğundan yüksek kristal özellik gösterir ve termal ayrışmayı zordur ve KNT oluşumunu sınırlar. Ayrıca, HDPE daha yüksek sıcaklıkta ayrıştığından genellikle daha fazla kusur içeren KNT'ler üretilir. LDPE ve HDPE'den elde edilen KNT'ler, elektronik, kompozit malzemeler ve diğer yüksek performanslı uygulamalar için gerekli özellikler sunar. Bir diğer plastik türü olan PP'nin yüksek hidrokarbon içeriği, KNT üretimi için idealdir. PP'nin dayanıklılığı, özellikle termal kararlılığı, daha az kusurlu daha yüksek kaliteli KNT'lerin üretilmesini sağlar. Polistiren (PS) gibi aromatik yapıdaki plastikler, KNT sentezinde daha az yaygın kullanılmasına rağmen, aromatik yapısı nedeniyle farklı morfolojik özelliklere sahip KNT'ler üretebilir ve bu özellikler, elektronik ve kompozit malzemelerdeki uygulamalarını olumlu yönde etkileyebilir. Bununla birlikte, PS'den elde edilen KNT'lerin safsızlık oranı daha yüksek olabilmektedir. KNT üretiminde en sık kullanılan bu üç plastik türünün kıyaslandığı çalışmada elde edilen TEM görüntüleri Şekil 2.14'te verilmektedir.



Şekil 2.14. Farklı atık plastiklerle üretilen KNT'lerin TEM görüntüleri [140]

TEM görüntülerinde plastik türünün KNT'lerin morfolojik özelliklerini etkilediği açıkça görülmektedir. PE'den elde edilen KNT düzgün yapıya sahipken, PP ile üretilen KNT'ler PP'nin daha düşük kristallliği ve rastgele dallanmış yapısı nedeniyle daha kalın duvarlı ve daha kusurlu bir yapıya sahiptir. PS'nin düşük termal kararlılığı ve kompleks moleküler yapısı nedeniyle kusurlu KNT yapıların oluştuğu görülmektedir. Raman analizleri bu durumu doğrulamış en yüksek I_G/I_D oranı PE ile elde edilirken en düşük oran ise PS'de görülmüştür. Aynı çalışmada KNT verimi ise PE > PS > PP olarak bildirilmiştir [140].

Polivinil klorür (PVC) gibi klor içeren plastikler ise, klor bazlı yan ürünlerin oluşumu nedeniyle KNT sentezinde kullanımı sınırlıdır ve elde edilen KNT'lerin saflığını artırmak için kapsamlı saflaştırma gerektirir. Polietilen tereftalat (PET) ise geri dönüştürülebilir atık malzemelerden KNT üretme potansiyeli açısından ilgi çekmektedir; ancak PET'ten elde edilen KNT'ler, önemli miktarda safsızlık içerir ve bu da saflaştırma işlemlerinin önemini artırır. Plastik kaşımlarından elde edilen KNT'lerin kalitesi, büyük ölçüde kullanılan katalizör ve sentez koşullarına bağlıdır; bu yöntemlerle elde edilen KNT'ler, özellikle saflık ve verim açısından sürdürülebilir uygulamalar için cazip bir seçenek sunmaktadır.

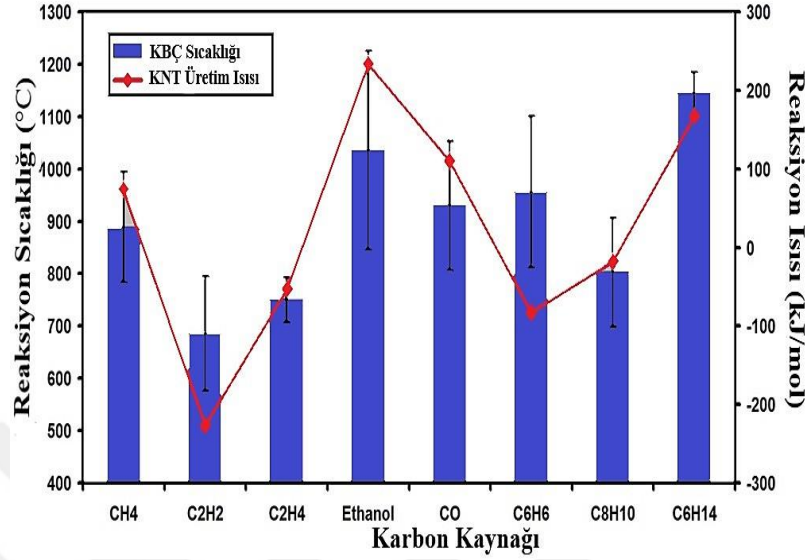
Sonuç olarak, plastiklerin KNT sentezinde karbon kaynağı olarak kullanımı, yüksek hidrokarbon içerikleri ve uygun termal ayrışma özellikleri nedeniyle önemli avantajlar sunar. HDPE ve LDPE, yüksek kaliteli KNT'lerin üretimi için en etkili plastik türleri olarak öne çıkmaktadır.

2.6.3.3. Reaksiyon sıcaklığı

KBÇ yöntemi ile KNT üretiminde sentez sıcaklığı; karbon kaynağının ayrışma hızını, karbon atomlarının difüzyonunu ve katalizörün aktivitesini etkiler. Bu nedenle, katalizör ve karbon kaynağı gibi diğer parametrelerle birlikte, istenen KNT özelliklerinin elde edilmesinde önemli rol oynar [3].

KNT sentezinde kullanılan karbon kaynağının türü reaksiyon sıcaklığının belirlenmesinde önemli parametrelerden biridir. Karbon kaynağına bağlı olarak, reaksiyon sıcaklıkları farklılık gösterir. Şekil 2.15'te görüldüğü gibi, her bir karbon kaynağı için ortalama KBÇ reaksiyon sıcaklığı ayrışma reaksiyon ısısı ile aynı eğilimi gösterir. Örneğin, kararlı olmayan C_2H_2 gibi bileşikler, daha düşük sıcaklıklarda parçalanırken, C_6H_6 ve C_6H_{14} gibi daha kararlı bileşikler yüksek sıcaklıklarda ayrışır.

Ayrıca, sentez sıcaklığı amorf karbon oluşumunu azaltmak için, karbon kaynağının kendi kendine pirolize uğradığı sıcaklığın altında seçilir [141], [142], [143].



Şekil 2.15. Yaygın kullanılan karbon kaynakları için KBC yöntemi ile KNT sentezinde ortalama büyüme sıcaklıkları [144]

Kullanılan karbon kaynağının yanı sıra, üretilmek istenen KNT türü de sıcaklık seçiminde belirleyici bir faktördür. TDKNT'ler küçük çapları ve yüksek gerilim enerjileri nedeniyle ÇDKNT'lerden daha yüksek oluşum enerjilerine sahip olduklarından, SWCNT'leri üretmek için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur. Bu nedenle; ÇDKNT'ler genellikle 700-800°C gibi nispeten düşük sıcaklıklarda üretilirken, TDKNT'ler için bu sıcaklık 900-1000°C aralığındadır [3].

Sıcaklığın artışı, sadece KNT'nin türünü değil, aynı zamanda morfolojisini de etkiler. Düşük sıcaklıklarda (500-700°C), karbon atomlarının yavaş difüzyonu ve düşük kinetik enerji KNT'lerin büyüme hızını yavaşlatır. Bu sıcaklık aralığında üretilen KNT'ler, genellikle dar çaplı, kısa ve yüksek kristalliniteye sahiptir, ancak kusur oranı yüksek olabilir. Orta düzey sıcaklıklarda (700-900°C), karbon kaynağının ayrışması ve karbon atomlarının çökmesi daha dengeli gerçekleşir. Böylece, yüksek verimli, ince ve düşük kusurlu KNT'ler üretilir. Yüksek sıcaklıklarda ($\geq 900^\circ\text{C}$) ise, geniş çaplı ve kalın duvarlı ve daha yüksek kristalliniteye sahip KNT'ler üretilir. Bu durum mekanik ve termal özellikleri iyileştirir, ancak yüksek sıcaklık, KNT'lerde kusurların artmasına neden olabilir.

Özetle; yüksek sıcaklıklar, karbon difüzyonu ve KNT büyümesini hızlandırarak iyi kristalize olmuş ÇDKNT üretilmesini sağlar. Ancak yüksek sıcaklıklar katalizör sinterlenmesine neden olduğundan katalizör ömrünü kısaltır. Düşük sıcaklıklar, daha yavaş karbon difüzyonu ve daha düşük büyüme hızı gibi dezavantajlara sahip olsa da katalizör sinterlenmesini önleyerek daha uzun süreli ve kontrollü büyüme sağlar.

2.6.3.4. Katalizör

KNT üretiminde kullanılan katalizörler ve destek malzemeleri hem üretim verimini hem de elde edilen KNT'lerin yapısal özelliklerini belirleyen kritik faktörler arasında yer alır. Aktif metal olarak genellikle demir (Fe), kobalt (Co) ve nikel (Ni) gibi geçiş metalleri ya da bu metallerin alaşımları tercih edilir [145]. Bu metaller, karbon kaynaklarının ayrışmasında yüksek katalitik aktivite sergileyerek KNT büyümesi için uygun koşullar sağlar [146]. Özellikle Ni-Fe gibi bimetalik katalizörler, küçük partikül boyutları ve yüksek stabilite özellikleri ile daha yüksek verim ve düzenli KNT büyümesini teşvik eder [147].

Destek malzemeleri, katalizördeki aktif metalin homojen dağılımı sağlama ve termal stabilitesini artırma açısından önemlidir. Silika (SiO_2), alümina (Al_2O_3) ve magnezyum oksit (MgO) gibi malzemeler, geniş yüzey alanları sayesinde aktif metal parçacıklarının homojen dağılımını destekleyerek sinterlenme riskini azaltır [146], [148], [149]. Ayrıca, mesoporöz yapıya sahip MCM41 gibi destek malzemeleri, gözenek yapıları ve indirgenme özellikleriyle KNT üretiminde verimi önemli ölçüde artırabilir. Örneğin, MCM41 destekli Ni-Fe katalizörleri, küçük partikül boyutları ve iyi metal dağılım özellikleri ile yüksek saflıkta KNT üretimi sağlamıştır [147].

Destek malzemelerinin kimyasal özellikleri de KNT üretim sürecinde belirleyici bir role sahiptir. Bazı özellik gösteren destek malzemeleri, karbon kaynaklarının daha kolay ayrışmasını sağlayarak KNT'nin daha düzenli ve uzun yapılar şeklinde büyümesine olanak tanır. Buna karşın, asidik destek malzemeleri genellikle daha düşük verim ve saflıkta KNT üretimine yol açmaktadır. Örneğin, bazı destek üzerinde üretilen KNT'ler, asidik desteklere kıyasla 1000 kat daha uzun olabilmektedir [150].

KNT üretiminde katalizör ve destek malzemelerinin uygun kombinasyonu, KNT verimini ve kalitesini önemli ölçüde artırır. Geçiş metalleri ile stabilize edilmiş mesoporöz veya bazı destek malzemeleri hem yüksek saflıkta hem de yüksek miktarda KNT üretimi için ideal koşulları sağlar.

2.7. Karbon Nanotüp Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

KNT'lerin çap, uzunluk, duvar yapısı, kusur ve safsızlık gibi özelliklerini belirlemek için çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Tablo 2.3'te, KNT karakterizasyonunda kullanılan yöntemler ve bu yöntemlerin kullanım amaçları özetlemektedir.

Tablo 2.3. KNT karakterizasyonunda kullanılan yöntemler [151]

Parametre	Karakterizasyon Yöntemi	Analiz Türü	Kullanım Amacı
Safsızlık	TG	Kantitatif	1000°C'ye kadar ısıtarak kalan kütle ölçümü
	SEM/TEM	Kalitatif	Amorf karbon safsızlıkların belirlenmesi
	EDS	Kalitatif	Metal içeriğinin tespiti
	Raman	Kalitatif	Bağıl karbon safsızlıkları ve hasar/düzensizlik
Termal stabilite	TG	Kantitatif	Oksidasyon sıcaklığının tespiti
Fonksiyonel grupların tanımlanması ve miktar tayini	IR	Kalitatif	İşlevsel grupların tanımlanması
	Kimyasal türevlendirme (CD)	Kantitatif	Hedeflenen fonksiyonel grupların belirlenmesi
Homojenlik	TG	Kantitatif	Oksidasyon sıcaklığının standart sapmasının tespiti
	SEM/TEM	Kalitatif	Görüntü karşılaştırması
Elektriksel özellikler	AFM/STM	Kantitatif	Bant aralığı ve tek bir KNT'nin özelliklerinin belirlenmesi
Dağılılabilirlik	Ultrasonikasyon	Kalitatif	KNT'leri tamamen dağıtmak için gereken süre
	UV/VIS/NIR	Kantitatif	KNT solüsyonunun absorpsiyon spektrumundaki değişiminin ölçülmesi

KNT'lerin mekanik, elektriksel ve optik özelliklerini belirlemek için kullanılan özel tekniklerin yanı sıra, yapı ve morfolojilerinin incelenmesinde kullanılan temel yöntemler

bulunmaktadır. Bu yöntemler, KNT'lerin yüzey özellikleri, çap, uzunluk, kalite ve kusurlarının belirlenmesinde önemli yere sahiptir. Yaygın olarak kullanılan karakterizasyon yöntemleri arasında taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), Raman spektroskopisi, termogravimetrik analiz (TG) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yer alır. Bu bölümde, bu yöntemlerin KNT karakterizasyonunda nasıl kullanıldığı ayrıntılı şekilde incelenmektedir.

2.7.1. Elektron mikroskopi teknikleri

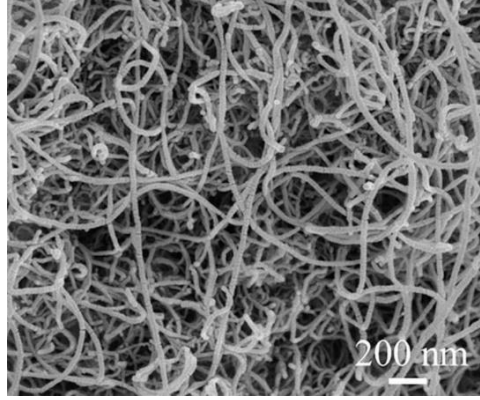
Elektron mikroskopisi, nanomalzemelerin morfolojik, yapısal ve kimyasal özelliklerinin yüksek çözünürlükle incelenmesini sağlayan temel karakterizasyon yöntemlerinden biridir. Bu teknikte görünür ışık yerine yüksek enerjili elektronlar kullanılarak nano ölçekteki yapılar görüntülenir [152]. Elektron mikroskoplarının çalışma prensibi, malzemeye gönderilen elektron demetinin saçılması veya malzemeden geçmesiyle dedektörde toplanan sinyallerin analiz edilmesidir [153]. Elektron mikroskopisi, KNT'lerin morfolojik özelliklerini, türünü, duvar sayısını ve büyüme mekanizmasını incelemek için kullanılır [154], [155].

KNT karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan iki teknik SEM ve TEM'dir. SEM, KNT'lerin yüzey yapısının görüntülenmesinde kullanılırken, TEM iç yapı ve duvar sayısı gibi detaylı bilgiler sağlar [156]. Bu iki teknik birbirini tamamlar ve KNT karakterizasyonunda önemli yer tutar.

2.7.1.1. SEM analizi

SEM analizleri, malzeme yüzeyine yüksek enerjili elektron demeti gönderilerek gerçekleştirilir. Elektron demeti malzeme yüzeyine çarptığında yayılan ikincil elektronlar dedektör tarafından toplanır ve sinyaller ile numunenin üç boyutlu görüntüsü elde edilir [157]. SEM ile genellikle 1 µm ila 1 nm arasında değişen çözünürlükte görüntüleme sağlanır. Bu çözünürlük, TEM'e kıyasla daha düşük olsa da KNT'lerin çap, uzunluk, dağılım ve yüzey özelliklerinin belirlemesi için yeterlidir [158].

SEM ile KNT'lerin yüzey özellikleri, çapı, uzunluğu ve topografyası incelenir. SEM yüksek derinlik alanı sağlar, bu sayede KNT'lerin üç boyutlu yapısı görüntülenir. Şekil 2.16'te görüldüğü gibi, SEM görüntülerinde KNT'ler genellikle uzun, ince iplikler veya filamentler olarak görülür.



Şekil 2.16. *Saflaştırılmamış KNT'lerin SEM görüntüleri [159]*

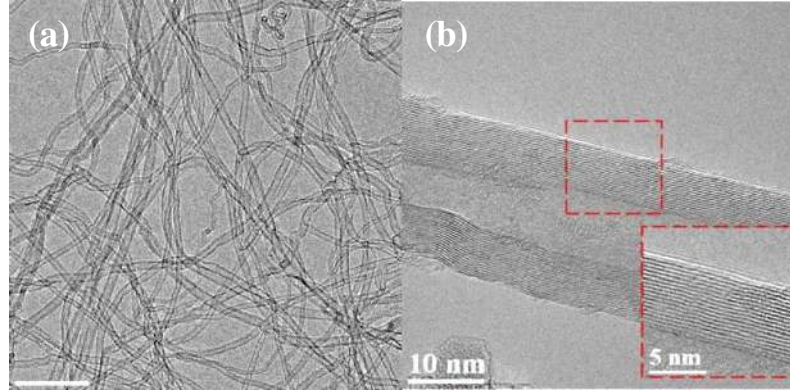
SEM, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile birleştirildiğinde, safsızlıkların tespitinde de kullanılır. Böylece, özellikle saflaştırılmamış KNT'lerde bulunan metalik safsızlıkların elementel kompozisyonunu belirlenir [160].

SEM, daha geniş yüzey alanlarının taranmasına imkân tanıyan bir tekniktir. Ayrıca, numune hazırlığı, elektronların malzemenin içinden geçmesine gerek olmadığından TEM'e kıyasla daha kolaydır. Bununla birlikte, SEM yalnızca yüzey bilgisi sunarken, TEM daha derinlemesine yapısal analiz sağlar.

2.7.1.2. TEM analizi

TEM'de, SEM'den farklı olarak, elektron demeti malzemenin içinden geçer. Malzemedan saçılan elektronlar dedektör tarafından toplanarak yüksek çözünürlükte görüntüler elde edilir. TEM, 0,1 nm'ye kadar ulaşan yüksek çözünürlüğü sayesinde KNT'lerin iç yapısı, çapı, duvar sayısı, duvar kalınlığı, uzunluğu ve yapısal kusurlarını detaylı incelemek için kullanılır. Özellikle ÇDKNT'lerin duvar sayısının belirlenmesinde ve TDKNT'lerin morfolojisi belirlenmesinde önemli rol oynar [161], [162]. Ayrıca, TEM ile KNT'lerin tüp yapısındaki düz veya bambu yapılı duvarları ayırt etmek mümkündür [163].

Şekil 2.17-(a), KNT'lerin TEM görüntüsünde ince, uzun ve içi boş tüp şeklinde yapılarını gösterir. Şekil 2.17-(b)'de ise; ÇDKNT'lerin, iç içe geçmiş grafen katmanları net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 2.17. KNT'lerin TEM görüntüleri [164]

TEM analizlerinde bazı dikkat edilmesi gereken noktalar vardır. İlk olarak, numuneler elektronların geçişine izin verecek kadar ince (genellikle 100 nm'nin altında) hazırlanmalıdır [165]. Bunun yanı sıra, 200 kV ve üzerindeki yüksek enerjili elektron ışınları KNT'lere zarar verebilmektedir. Bu nedenle, KNT'lerin zarar görmemesi için kullanılan elektron enerjisinin optimize edilmesi gerekmektedir [166].

Sonuç olarak, elektron mikroskopi teknikleri, KNT'lerin yapısal, morfolojik ve topografik özelliklerinin anlaşılması açısından önemlidir. SEM ile yüzey morfolojisini incelenirken, TEM daha yüksek çözünürlükte iç yapıları detaylandırmak için kullanılır. Bu iki teknik birlikte kullanıldığında, KNT'lerin büyüme mekanizması, yapısı ve kusurları hakkında kapsamlı bilgi elde etmek mümkündür.

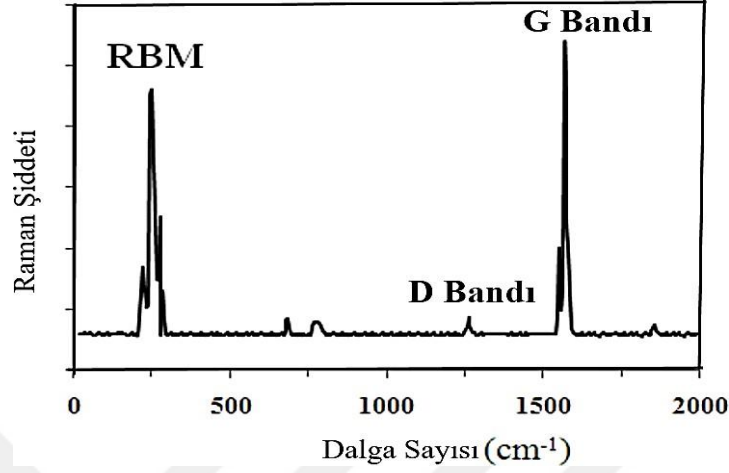
2.7.2. Spektroskopik yöntemler

Spektroskopik yöntemler, KNT'lerin yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Bu yöntemler ile KNT'lerin yüzey kimyası, fonksiyonel gruplar ve optik özellikleri analiz edilir. Raman, Ultraviyole-Görünür (UV-Vis) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) KNT karakterizasyonunda kullanılan başlıca spektroskopik yöntemlerdir [167], [168].

2.7.2.1. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, KNT'lerin saflığını ve kalitesini belirlemek için kullanılan en yaygın tekniktir. Bu yöntem, lazer ışınının malzeme üzerine yönlendirilmesi ve moleküler titreşimler sonucu saçılan ışının frekans kaymalarının ölçülmesi prensibine dayanır. KNT'lerde Raman spektroskopisi, özellikle karbon atomları arasındaki bağların titreşim modlarını incelemek için kullanılır. TDKNT ve ÇDKNT'ler, Raman spektrumunda ayırt edici karakteristik özellikler sergiler, bu sayede KNT'lerin özellikleri

hızlı bir şekilde belirlenir [169]. Şekil 2.18'de KNT'lerin Raman spektrumundaki ana bantlar gösterilmektedir [170].,



Şekil 2.18. TDKNT Raman spektrumundaki bantların gösterimi

Radyal solunum modu (Radial breathing mode, RBM); genellikle 150-300 cm^{-1} aralığında gözlenir ve sadece TDKNT'lerde ortaya çıkar [171]. RBM bandı, TDKNT'nin çapı hakkında da bilgi verir. RBM frekansı (ω_{RBM}) ile KNT'nin çapı (d) arasında ters orantı bulunmaktadır ve Denklem 2.3 ile ifade edilir:

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{A}{d_{\text{KNT}}} \quad (2.3)$$

Burada, A kullanılan lazer dalga boyuna bağlı sabiti (genellikle 248 cm^{-1}) ve d_{KNT} KNT çapını ifade etmektedir [169], [172].

D Bandı (Kusur bandı) 1250-1450 cm^{-1} aralığında bulunur ve sp^3 hibritleşmiş karbon atomlarından oluşan yapıdaki kusurlardan (defect) kaynaklanır [169]. KNT'lerdeki kusurlar, bozulmuş grafit yapıları veya amorf karbon varlığı bu bandın şiddetini artırır. D bandı, üretim sürecinde ya da fonksiyonelleştirme işlemleri sırasında oluşan kusurlardan kaynaklanır [173], [174], [175]. Yüksek kaliteli KNT'lerde D bandı zayıfken, düşük kaliteli ve yüksek kusurlu KNT'lerde bu bant belirgindir.

G bandı (grafit bandı), 1500-1600 cm^{-1} aralığında görülür ve KNT'lerin grafitik yapısını gösterir. Bu bant, sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının düzenli bağ yapısını temsil eder. G bandı, KNT'lerin kristal yapısı ve metalik/yarı iletken özellikleri hakkında bilgi sağlar. Bu bant hem TDKNT hem de ÇDKNT'lerde gözlemlenir, ancak TDKNT'lerde G bandı, G^+ ve G^- olarak iki bileşene ayrılabilir. G^+ bileşeni karbon atomlarının uzama

titreşimlerini, G^- bileşeni ise sıkışma titreşimlerini gösterir. ÇDKNT'lerde ise bu ayrım duvar sayısının artması nedeniyle gözlenemez [169]. Metalik TDKNT'lerde bu iki bileşenin yoğunlukları eşitken, yarı iletken TDKNT'lerde G^+ bandı daha belirgin ve keskin, G^- daha zayıftır [170] .

Bu üç ana bant dışında görülen bir diğer bant ise; 2D bandıdır. 2D bandı, grafitik yapının doğruluğunu teyit eden ve çok katmanlı yapıyı gösteren ikinci dereceden Raman saçılımıdır. Özellikle ÇDKNT'lerin yapısal karakterizasyonunda önemli rol oynar. Duvar sayısına bağlı olarak bu bandın şiddeti ve tepe noktası kayar. Duvar sayısı arttıkça tepe noktası daha yüksek değerlere kayar ve pik şiddeti artar [176].

Tablo 2.4, TDKNT ve ÇDKNT'lerin Raman spektrumlarındaki önemli karakteristik bantları ve bu bantların özelliklerini özetlemektedir.

Tablo 2.4. KNT'lerin Raman spektrumundaki başlıca karakteristik bantları [177]

Bant Adı	Frekans (cm^{-1})	Özellik
RBM	150-300	Sadece TDKNT'lerde gözlemlenir, çap ve tüp morfolojisi hakkında bilgi sağlar.
D	1250-1450	Kusurlar ve amorf karbon yapıları tanımlar.
G	1500-1600	Grafitik yapıyı gösterir. KNT'nin metalik/yarı iletken özellikleri hakkında bilgi verir.
2D	2500-2700	Grafitik yapıyı doğrular.

Ayrıca D ve G bantlarının şiddet oranı (I_D/I_G oranı), KNT'lerin kusur derecesini belirlemek için önemli bir parametredir. Düşük I_D/I_G oranı, düşük kusur ve yüksek saflıkta KNT'ler olduğunu gösterir [178]. Tablo 2.5'te, farklı KNT türlerine göre I_D/I_G oranlarını ve kusur derecelerini karşılaştırılmaktadır.

Tablo 2.5. KNT Türüne göre I_G/I_D oranlarının karşılaştırılması [169], [178]

KNT Türü	I_G/I_D Oranı	Kusur Derecesi
TDKNT	>20	Minimum kusur
TDKNT	10-20	Orta düzeyde kusur
ÇDKNT	<10	Yüksek kusur

Tablo 2.5'te görüldüğü gibi, bu oran genellikle ÇDKNT'ler için 10'dan düşüktür. Ancak çok yüksek kaliteli tüpler için yirmiye ulaşabilir veya düşük kaliteli tüpler için bire kadar düşebilir [178]. TDKNT'lerde bu oran ÇDKNT'lere göre çok daha yüksektir ve az kusurlu TDKNT'ler için 100'e kadar çıkabilir [172].

I_D/I_G oranı KNT'lerin kalitesini belirlemek için en yaygın kullanılan parametrelerden biri olsa da I_{2D}/I_D ve I_{2D}/I_G oranlarının, KNT'lerin kalitesini ve kristalitesini ölçmede daha iyi bir kriter olabileceği de literatürde belirtilmektedir [179]. Bunun yanı sıra, ÇDKNT'ler için, I_{2D}/I_G oranı duvar sayısı ile ilişkilidir ve duvar sayısı arttıkça I_{2D}/I_G oranı azalır [176].

2.7.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Raman spektroskopisinin tamamlayıcısı bir yöntemdir ve kimyasal bağların titreşim modlarını incelemek için kızılötesi ışın kullanılır. Kızılötesi ışın malzemeye gönderildiğinde, atomlar arasındaki bağlar belirli frekanslarda titreşim yapar ve bu titreşimler her bileşiğe özgü olan absorpsiyon piklerini oluşturur. Böylece, malzemenin kimyasal yapısı hakkında bilgi edinilir [180].

Raman spektroskopisi ile karşılaştırıldığında FTIR, saf KNT'ler için sınırlı bilgi sağlarken, işlevselleştirilmiş KNT'lerin yüzey kimyasının belirlenmesinde önemli bir rol oynar. KNT'lerin yüzey modifikasyonlarının doğrulanması ve fonksiyonel grupların belirlenmesinde sıklıkla kullanılır. Özellikle işlevselleştirilmiş KNT'lerde, yüzeydeki -OH, -COOH, -C=O gibi fonksiyonel gruplar ve yüzey modifikasyonları FTIR ile belirlenir. Bu, işlevselleştirilmiş KNT'lerde fonksiyonel grupların varlığını belirlemek için çok önemlidir. [168].

2.7.2.3. UV-Vis spektroskopisi

UV-Vis spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun ultraviyole (170-380 nm), görünür (380-780 nm) ve yakın kızılötesi (780-3300 nm) bölgelerini kapsayan tekniktir. Bu yöntem ile malzemenin bu dalga boylarında ışını ne kadar absorpladığı, yansıttığı veya ilettiği ölçülür [181] [182].

KNT'lerin optik özelliklerinin ve elektronik yapısının analizinde önemli bir yöntem olan UV-Vis, yarı iletken ya da metalik KNT özelliklerini belirlemede de kullanılır [168]. Aynı zamanda KNT'lerin nitel ve nicel karakterizasyonu da gerçekleştirilir. Çözelti

içerisinde bulunan KNT'lerin absorpsiyon spektrumu incelenerek, KNT'lerin konsantrasyonu ve çözeltideki dağılımı hakkında bilgi elde edilir [182].

Özetle, spektroskopik yöntemler, KNT'lerin yapısal, kimyasal ve optik özelliklerinin karakterizasyonunda önemli tekniklerdir. Raman spektroskopisi, yapısal bütünlük ve kusurları analiz etmek; FTIR, fonksiyonel grupları belirlemek; UV-Vis ise optik özellikleri ve çözelti davranışı incelemek için kullanılır.

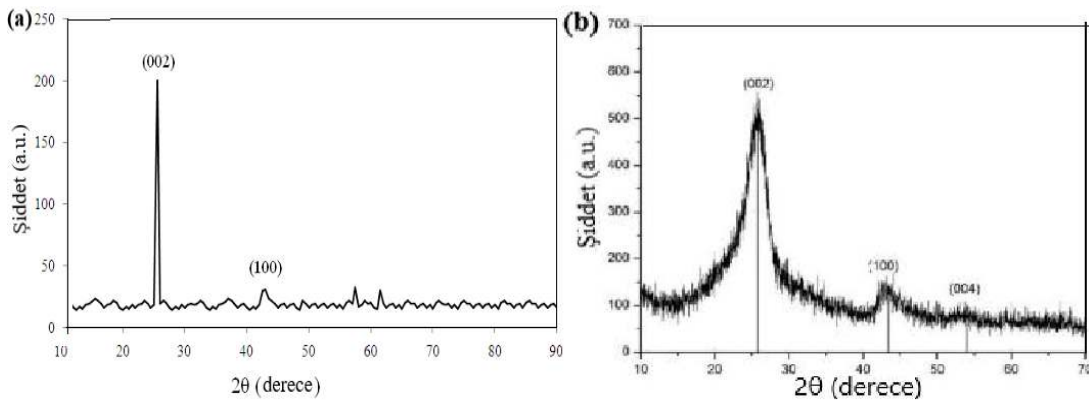
2.7.3. X-Işını difraksiyon spektroskopisi

X-Işını difraksiyon spektroskopisi (XRD), KNT'lerin kristal yapısını, grafitleşme derecesini ve metalik safsızlıkları belirlemek için kullanılır. XRD, malzemeye gönderilen X-ışınlarının atomik düzlemler tarafından saçılarak kırınım deseni oluşturmaya dayanır. Bu kırınım deseni, malzemenin kristal yapısı, atomlar arası mesafe ve fazları hakkında bilgi verir. KNT'lerin grafen yapısına sahip olması nedeniyle, XRD analizleri grafit benzeri yapısını incelemek için kullanılır.

XRD analizinde kırınım desenleri, Bragg Yasası ile açıklanır. Bragg Yasası, malzemedeki atomların düzenli dizilimi sayesinde X-ışınlarının belirli açılarda kırınımına uğradığını ifade eder ve Denklem 2.4 ile formüle edilir.

$$n\lambda=2d\sin(\theta) \quad (2.4)$$

Burada; θ , derece cinsinden gelen ışın ile saçılma ışın arasındaki açı (saçılma açısı), n tam sayı, d nm cinsinden atomik kafeste düzlemler arası mesafe ve λ nm cinsinden gelen ışının dalga boyudur (Cu-K α için 154.18 nm) [183]. Şekil 2.19'da KNT'lere ait XRD deseni gösterilmektedir.



Şekil 2.19. (a) TDKNT (b) ÇDKNT'lerin XRD karakteristik pikleri [159]

Şekil 2.19’da görüldüğü gibi, KNT'ler için üç ana karakteristik pik gözlenir, bunlar:

- (002) piki: $2\theta \sim 26,0^\circ$ civarında gözlenir ve grafit yapısına işaret eder. KNT'lerin tüp yapısı nedeniyle grafit yapısına kıyasla daha geniştir.
- (100) piki: $42-44^\circ$ civarındadır, KNT'lerin kafes içindeki karbon atomlarının düzenini gösterir. Grafitleşme derecesini ve atomik düzeni incelemek için kullanılır [184].
- (110) piki: $70-75^\circ$ civarında bulunur ve KNT'lerin atomik yapısını ve kusurlarını gösterir.

Özellikle (002) düzlemine ait pik, KNT'ler için en karakteristik piktir ve grafit yapısını işaret eder. Bu pikin şiddeti ve genişliği, KNT'lerin kristal yapısının ne kadar düzenli olduğunu gösterir. Dar ve şiddetli (002) piki, düzenli ve iyi kristalleşmiş grafit yapısını ifade ederken, geniş ve düşük şiddetli pik amorf karbon ve kusurlu yapılardan kaynaklanır. ÇDKNT’lerde, bu pikin genişlemesi çok katmanlı yapıyı ve katmanlar arasındaki düzensizlikleri gösterir. Bu pik, grafen düzlemleri arasındaki mesafe olan d_{002} ’yi hesaplamak için kullanılır.

Düşük d_{002} değeri, elektriksel iletkenliği ve mekanik mukavemeti artıran yüksek grafitleşme derecesi anlamına gelir [185]. Saf grafit için d_{002} değeri 0,335 nm’dir, ancak KNT’lerde bu değer küçük sapmalar gösterebilir. d_{002} , Bragg Yasası kullanılarak (002) düzleminin tepe noktasından Denklem 2.5 ile hesaplanır.

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2 \cdot \sin(\theta_{002})} \quad (2.5)$$

Burada; d_{002} düzlemler arası mesafe, n yansıma sırası (genellikle $n=1$), λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, θ_{002} tepe noktasına karşılık gelen kırınım açısıdır.

Bunun dışında, (002) pikinin şiddeti ve genişliğinden " L_a " (grafit tabakalarının boyutu) hesaplanır. L_a , Scherrer Denklemi kullanılarak Denklem 2.6’te görüldüğü gibi yarı yükseklikteki pik genişliği (full width at half maximum, FWHM) hesaplanır.

$$L_a = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta_{002})} \quad (2.6)$$

Burada; K Scherrer parametresi (genellikle 0,9), β radyan cinsinden d_{002} pikinin FWHM'sidir [186]. Büyük L_a değerleri, daha az kusurlu ve daha düzenli grafen tabakaları olduğunun göstergesidir.

XRD ayrıca, KNT üretiminde kullanılan katalizörün metalik fazlarını ve metal oksitleri de tespit etmek için kullanılır. XRD deseninde bu metalik fazlar farklı tepe noktaları oluşturur ve safsızlıkların belirlenmesini sağlar.

XRD, KNT'lerin kristal yapısını, grafitleşme derecesini, düzlemler arası mesafeyi ve metalik safsızlıkları belirlemek için kullanışlı bir yöntemdir. Ancak, çap veya duvar sayısı gibi karakterizasyonlar için yetersiz olduğundan, genellikle TEM ve Raman gibi diğer karakterizasyon yöntemleri ile birleştirilir.

2.7.4. Termo-Gravimetrik analiz

Termo-gravimetrik (TG) analiz, malzemenin kütle kaybının sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve termal özelliklerinin belirlendiği yöntemdir. Özellikle malzemenin termal kararlılığını, bozunma sıcaklığını ve kompozisyonunu belirlemek için kullanılır. TG analizinde, malzeme belirli bir atmosfer (hava veya inert gaz) altında sabit hızla ısıtılır ve kütle değişimi termo-gravimetrik analizör ile kaydedilir. Analiz sırasında sıcaklık, genellikle oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar yükseltilir ve bozunma, oksidasyon veya buharlaşma gibi reaksiyonlar gözlemlenir [187].

KNT'lerin karakterizasyonunda TG analizi hem safsızlıkların belirlenmesinde hem de KNT türünün analiz edilmesinde kullanılır. Örneğin; amorf karbon yüksek termal kararlılığa sahip KNT'lerden daha düşük sıcaklıkta (~400°C) oksitlenir [188]. Bu sayede, amorf karbon ve miktarı analiz edilir. Amorf karbondan sonra sırası ile TDKNT'ler ve ÇDKNT'ler oksitlenir. Amorf karbon ile TDKNT'lerin oksidasyon sıcaklıkları arasındaki fark, TDKNT'lerin kalitesini belirlemede kullanılır [189]. Tablo 2.6'de, KNT'lerin kütle kaybı sıcaklık aralıkları ve nedenleri gösterilmektedir.

Tablo 2.6. KNT'lerin TG ile analiz edilen kütle kaybı sıcaklık aralıkları ve nedenleri [4]

Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı Nedeni
200-400	Amorf karbonun oksidasyonu
400-600	Yarı kristalize karbonun bozunması
600-800	KNT'lerin oksidasyonu ve kütle kaybı
>800	Metal oksitlerin ayrılması

TG analizi, aynı zamanda KNT'lerin türü hakkında bilgi sağlar. ÇDKNT'ler, duvarları arasındaki güçlü van der Waals etkileşimi nedeni ile TDKNT'lere göre daha yüksek oksidasyon sıcaklığına sahiptir. Bu etkileşim ÇDKNT'leri daha kararlı hale getirir ve oksidasyon için daha yüksek sıcaklık gerekir. TDKNT'ler, genellikle 500-600°C aralığında oksidasyona uğrarken, ÇDKNT'lerin oksidasyon sıcaklığı 600°C'den 800°C'ye kadar çıkabilir. Çap ve kusur miktarı da oksitlenme sıcaklığını etkileyen önemli faktörlerdir. Daha küçük çaplı veya yüksek kusurlu KNT'ler daha düşük sıcaklıkta oksitlenir [190].

Ek olarak, tüm KNT'ler ve amorf karbon oksidasyona uğradıktan sonra kalan kütle katalizör kütesidir. Kalan katalizör kütesi üzerinden KNT verimi hesaplanabilir [187]. Sonuç olarak, TG analizleri, KNT'lerin termal kararlılığını, oksidasyon davranışını ve verimini belirlemek için kullanılır. Ayrıca, KNT'lerin türü ve kalitesi hakkında bilgi sağlar.

2.7.5. Atomik kuvvet mikroskobu

KNT karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerden bir diğeri taramalı prob mikroskobu türlerinden olan atomik kuvvet mikroskobu (AFM)'dir. Malzeme yüzeyine çok ince bir prob ile yaklaşılr, prob ile yüzey arasındaki etkileşim kuvvetleri ölçülerek yüksek çözünürlüklü görüntüler oluşturulur. Bu teknik, probun malzeme yüzeyini tararken oluşan sapmaların dedektör aracılığıyla kaydedilmesi ve görselleştirilmesi prensibine dayanır. Bu sayede malzemenin atomik düzeydeki topografyası elde edilir ve yüzey özellikleri hakkında bilgi sağlanır [191], [192].

AFM, özellikle KNT'lerin morfolojik, elektriksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesinde kullanılır. Bu yöntem ile KNT'lerin aşağıdaki karakterizasyonlarını gerçekleştirebilir:

Morfoloji: KNT'lerin topografik özelliklerinin yüksek çözünürlükte incelenmesini sağlar. SEM'e kıyasla, KNT'ler kümelenmiş yapılar halinde değil, her bir nanotüpün çapı, uzunluğu ve yüzey kusurları ayrı ayrı incelenebilir. Bu sayede, KNT'lerin yüzey yapısı, homojenliği ve morfolojik kusurları hakkında ayrıntılı bilgi edinilir.

Elektriksel Özellikler: İletken prob kullanılarak KNT'lerin elektriksel özelliklerinin ölçülmesinde de kullanılır. İletkenlik haritalaması yapılarak, tek bir nanotüpten geçen akım ölçülür ve KNT'ün iletkenliği belirlenir. Bu, KNT'lerin

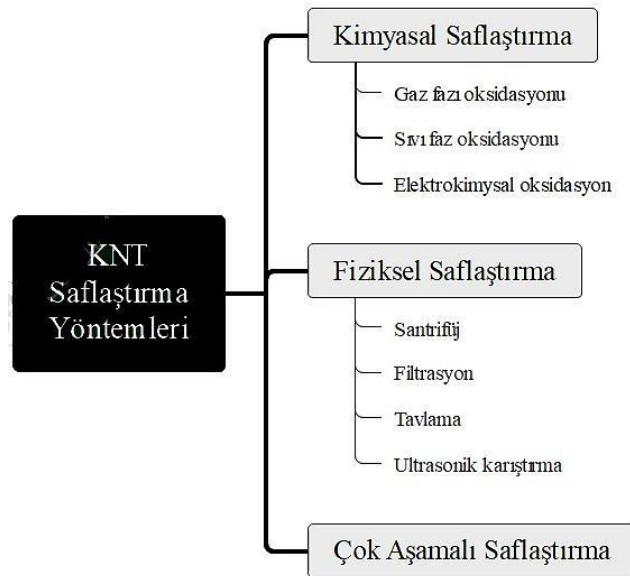
nanoelektronik cihazlardaki potansiyel uygulamaları hakkında önemli bilgiler sağlar [193].

Mekanik Özellikler: KNT'lerin mekanik özelliklerinin nano ölçekte incelenmesini sağlar. Young modülü ve çekme mukavemeti gibi mekanik parametrelerin belirlenmesi, KNT'lerin elastikiyetini ve dayanıklılığını anlamada kullanılır. Bu mekanik özelliklerin belirlenmesi, KNT'lerin kompozit malzeme üretimi gibi mühendislik uygulamalarındaki performanslarını optimize etmek için önemlidir [194].

Özetle, AFM, KNT'lerin morfolojik, elektriksel ve mekanik özelliklerini incelemesinde, özellikle diğer yöntemlerle elde edilemeyen nano ölçekli analizlerin gerektiği durumlarda kullanılır.

2.8. Karbon Nanotüp Saflaştırma Prosesleri

KNT'lerin sentezi sonrasında elde edilen ürünler, kullanılan sentez yöntemine ve karbon kaynağına bağlı olarak çeşitli safsızlıklar içerir. Bu safsızlıklar katalizör kaynaklı metalik bileşenler ile amorf karbon, fulleren ve karbon nanopartiküller gibi karbonlu yan ürünlerdir [195]. Safsızlıkların varlığı, KNT'lerin hem karakterizasyonunu hem de uygulama alanlarını olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle, KNT kalitesini artırmak ve kullanıma uygun hale getirmek için saflaştırma prosesi, KNT üretiminde kritik adımdır. Şekil 2.20'de görüldüğü gibi, KNT'ler için saflaştırma yöntemleri, kimyasal, fiziksel ve çok aşamalı saflaştırma olmak üzere üçe sınıfa ayrılır [196].



Şekil 2.20. KNT saflaştırma yöntemleri

2.8.1. Kimyasal saflaştırma

Kimyasal saflaştırma, genellikle metalik ve karbon safsızlıkların giderilmesinde yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntem, karbon safsızlıkların KNT'lerden daha hızlı oksitlenmesi ve metalik safsızlıkların seçici oksidasyon yoluyla çözünmesi prensibine dayanır [196]. Burada en önemli kriter; KNT'lerin yapısına zarar vermeden etkin saflaştırma sağlamaktır [195]. Kimyasal saflaştırma, gaz fazı ve sıvı fazı oksidasyonu olarak ikiye ayrılır. Her iki yöntem de farklı oksidatif süreçler ve reaktifler kullanılır [197].

2.8.1.1. Gaz faz oksidasyonu

Gaz fazı oksidasyonu, genellikle karbon safsızlıkların giderilmesinde kullanılır. Bu proseste, KNT'ler belirli bir sıcaklıkta oksitleyici atmosfer altında işleme tabii tutulur. Kullanılan oksitleyiciler arasında hava [198], oksijen (O_2), hidrojen sülfür (H_2S) [199], [200] ve argon (Ar) gibi gazlar bulunur [195], [197]. Oksitleyici türü ve oksidasyon sıcaklığı, KNT'lerin ve safsızlıkların türüne göre belirlenir. Örneğin; hava, özellikle amorf karbonun uzaklaştırılmasında sık tercih edilen oksitleyicidir ve oksidasyon sıcaklığı 225 ila 760°C aralığındadır [196]. Ayrıca, brom ve oksijen kullanılarak yapılan saflaştırmalarda, TDKNT'lerin neredeyse tamamı yok olurken, H_2S kullanıldığında yaklaşık %20-50 verim ve %95 saflık elde edilmektedir [201], [202]. Ancak, oksidasyon sıcaklığının artması KNT'lerin yapısına zarar verir; 750 °C'de yapılan çalışmalarda KNT'lerin yaklaşık %90-98'inin yok olduğu ve yapısal bütünlüğünün bozulduğu gözlemlenmiştir [203]. Bu nedenle, gaz fazı oksidasyonunda sıcaklık kontrolü, KNT'lerin yapısının bozulmaması için oldukça önemlidir.

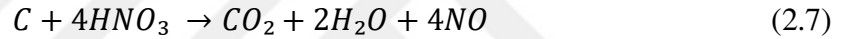
Gaz fazı oksidasyonu, karbon safsızlıkların giderilmesinde etkili olsada, metalik safsızlıkları ve büyük grafit parçaları uzaklaştırmada yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, metal katalizörlerin kullanılmadığı ark deşarj yöntemi ile üretilen ÇDKNT'lerin saflaştırılmasında tercih edilir. Diğer sentez yöntemleri ile üretilen KNT'lerin saflaştırılmasında ise gaz fazı oksidasyonu genellikle diğer saflaştırma yöntemleri ile kullanılır [196].

2.8.1.2. Sıvı faz oksidasyonu

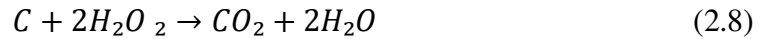
Gaz fazı oksidasyonunun metalik safsızlıkları uzaklaştırmada yetersiz kalması nedeniyle hem karbon hem de metalik safsızlıkları gideren sıvı faz oksidasyonu geliştirilmiştir [196]. Bu yöntemde, KNT'ler konsantre asitler veya güçlü oksitleyici

çözeltilerle işleme tabii tutulur ve KNT'lerin yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarla safsızlıklar uzaklaştırılır [195]. Yaygın kullanılan reaktifler arasında nitrik asit (HNO₃) [204], sülfürik asit (H₂SO₄) [205], hidrojen peroksit (H₂O₂) [206], sodyum hidroksit (NaOH) [207] ve potasyum permanganat (KMnO₄) [208] yer almaktadır.

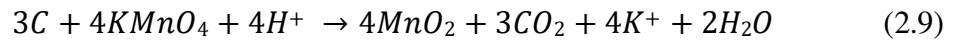
Asitler, sıvı faz oksidasyonunda en çok kullanılan reaktiflerdir. Özellikle HNO₃, hafif oksidatif özelliği sayesinde KNT'lerin saflaştırılmasında sıklıkla tercih edilir. Hem karbon hem de metalik safsızlıkların giderilmesinde etkili olmasının yanı sıra, en önemli avantajlarından biri, saflaştırma sonucunda ikincil safsızlıkların oluşmamasıdır [196]. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık, yüksek asit konsantrasyonu ve uzun proses süresi, KNT'lerin yapısında hasarlara neden olabilir. Bu konuda yapılan bir çalışmada, 16 M HNO₃ ile 12 saat süren saflaştırma işleminde TDKNT'ler tamamen yok olurken, 3 M HNO₃ ile 12 saat ve 7 M HNO₃ ile 6 saat süren proseslerde en yüksek verim elde edilmiştir [209]. HNO₃ ile karbonlu safsızlıkların uzaklaştırılması aşağıdaki reaksiyonla gerçekleşir [195]:



H₂O₂, düşük maliyetli ve hafif bir oksidan olduğundan KNT'lerin yüzeyine daha az zarar vererek safsızlıkları giderir. Ancak, tek başına metal safsızlıkları gidermekte yetersiz kaldığı için genellikle hidrojen klorür (HCl) ile kullanılır [210]. Denklem 2.8, hidrojen peroksit ile gerçekleştirilen saflaştırma reaksiyonunu göstermektedir [195]:



KMnO₄ sıvı faz oksidasyonunda güçlü oksidan olarak kullanılır. Güçlü bir oksidan olmasına rağmen, özellikle alkali çözeltisinde, KNT yapılarına zarar vermez [205]. Ancak Denklem 2.9'da görüldüğü gibi oksidasyon sonucu oluşan MnO₂'nin uzaklaştırılması için ek adım gerekmesi, bu reaktifin kullanımını sınırlar [195].



Sıvı faz oksidasyonunda kullanılan bir diğer reaktif grubu ise alkalilerdir; NaOH bu grupta en çok kullanılan reaktiftir. NaOH, metalik safsızlıkları etkin bir şekilde giderirken KNT'lerdeki yapısal bozulmaları en aza indirir [195], [197].

Sıvı faz oksidasyonunda, oksidatif etkiyi artırmak için HNO₃/HCl, H₂SO₄/H₂O₂, H₂O₂/HCl ve H₂SO₄/HNO₃ gibi çeşitli asit ve oksidan çözeltileri kullanılmaktadır. Bu çözeltiler arasında, H₂SO₄/HNO₃, güçlü oksidatif özelliği sayesinde hem karbon hem de metalik safsızlıkları etkili şekilde gidermesi ile öne çıkmaktadır. Ayrıca, H₂SO₄/HNO₃

çözeltisi ile HNO_3 yöntemi karşılaştırıldığında, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ çözeltisi ile daha yüksek verim elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ çözeltisinin KNT yapısında istenmeyen modifikasyonlara neden olmaması önemli bir avantajdır [195], [197], [211].

Sıvı faz oksidasyonu aynı zamanda, KNT'lerin duvarlarında yüzey modifikasyonları yaratarak, KNT'lerin kimyasal aktivitesini ve çözünürlüğünü artırır. Bu yüzey modifikasyonları, KNT'lerin mekanik olarak güçlendirilmiş kompozitler, hassas mikroskop uçları ve elektronik malzemeler gibi farklı uygulama alanlarında kullanılma potansiyelini artırır [197].

Sonuç olarak, kimyasal saflaştırma yöntemleri ile her iki tür safsızlık büyük ölçüde giderilmektedir. Ancak, kullanılan asit ve oksitleyici reaktiflerin KNT yapılarına zarar vermesi, özellikle küçük çaplı TDKNT'lerin neredeyse tamamen yok olmasına ve KNT'lere oksijenli fonksiyonel grupların (-OH, -C=O ve -COOH) eklenmesine neden olabilmektedir [212]. Oksidasyon sırasında KNT'lerin duvarlarında meydana gelen bu kimyasal modifikasyonlar, bazı durumlarda istenen özellikleri kazandırırken, diğer durumlarda KNT yapısında hasarlara neden olabilir. Bu nedenle; kimyasal saflaştırma yöntemlerinin uygulanması sırasında, sıcaklık, reaktif türü, konsantrasyon ve süre gibi proses parametrelerin optimize edilmesi ve KNT'lerin uygulama alanına uygun seçilmesi gerekmektedir [213].

2.8.2. Fiziksel saflaştırma

Kimyasal saflaştırmanın KNT yapılarına zarar vermesi ve yüzey özelliklerini değiştirmesi, özellikle KNT'lerin doğal fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırıldığı çalışmalarda istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle, oksidatif işlemler içermeyen saflaştırma yöntemleri tercih edilir. Fiziksel saflaştırma, KNT'lerin çap, yoğunluk, çözünürlük ve manyetik özellikleri gibi fiziksel özelliklerinden yararlanarak, karbon safsızlıkları uzaklaştırır. En yaygın kullanılan fiziksel saflaştırma yöntemleri arasında santrifüj, filtrasyon ve tavlama bulunmaktadır.

2.8.2.1. Santrifüj ile saflaştırma

Santrifüj ile saflaştırma, yoğunluk farkından yararlanarak safsızlıkların uzaklaştırıldığı yöntemidir. Santrifüj hızı ve süresi, safsızlık türüne göre belirlenir. Aynı zamanda bu parametreler KNT'lerin hangi fazda kalacağını etkiler. Örneğin, düşük hızlı santrifüjleme (2000 g) amorf karbonu uzaklaştırmak için kullanılırken, TDKNT ve karbon nanopartiküller alt faza çöker. Buna karşılık, yüksek hızlı santrifüjlemede (20000

g) TDKNT'ler üst fazda kalır ve karbon nanopartiküller alt fazda toplanır [196]. Santrifüj yöntemi, KNT'lere minimal zarar veren yöntemlerden biri olmasına rağmen, büyük ölçekli uygulamalarda zaman ve maliyet açısından dezavantajlıdır [214].

2.8.2.2. Filtrasyon ile saflaştırma

Filtrasyon, boyut farkından yararlanarak safsızlıkların giderildiği yöntemdir. Bu yöntemde, KNT'ler, belirli gözenek boyutuna sahip filtre veya membrandan geçirilir. İşlem sırasında çözücü olarak genellikle karbon disülfür (CS_2) ve toluen gibi organik çözücüler kullanılır. Küçük boyutlu ve çözelti içerisine çözünen maddeler filtreden geçerken, KNT'ler filtre üzerinde tutulur. Nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon gibi farklı filtrasyon teknikleri, kullanılan filtre malzemesine ve gözenek boyutuna bağlı olarak seçilir. Filtrasyon, sentez sırasında oluşan büyük grafit parçalarının, amorf karbonun ve katalizör uzaklaştırılmasında etkilidir. Ancak, KNT'lerin ve büyük boyuttaki safsızlıkların filtreyi tıkkama ihtimali vardır. Bu durumu önlemek için genellikle yüzey etkin malzemeler ve ultrasonik işlemler ile desteklenir [215].

2.8.2.3. Tavlama ile saflaştırma

KNT'lerin biyomalzeme gibi uygulamalarında metal safsızlıklarının tamamen giderilmesi önemlidir. Ancak, metal safsızlıklar, karbon katmanları ile kaplandığında sıvı faz oksidasyonu ile gidermek zorlaşır. Tavlama işlemi, karbon ve metallerin farklı fiziksel özelliklerinden yararlanarak, yüksek sıcaklıkta ($>1400\text{ }^{\circ}C$) inert atmosfer veya yüksek vakum altında gerçekleştirilir. Hem TDKNT'ler hem de ÇDKNT'ler için metal safsızlıklar buharlaşma sıcaklığının üstüne çıkarılarak uzaklaştırılır. Özellikle $1800\text{ }^{\circ}C$ ve üzeri sıcaklıklarda %99,9 yüksek saflıkta KNT'lerin elde edildiği bilinmektedir [216], [217], [218].

Yüksek sıcaklıkta tavlama, yüksek saflık sağlamanın yanında KNT'lerin mekanik dayanıklılığını ve termal kararlılığını da artırır. Bu yöntemin dezavantajı, karbonlu safsızlıkların giderilememesi ve yüksek sıcaklık nedeni ile grafitleşen karbonun uzaklaştırılmasının daha zor hale gelmesidir. Bu nedenle, bu yöntem, metal içermeyen KNT'ler üretiminde veya diğer tekniklerle saflaştırılmış KNT'lerin kalan metal safsızlıklarını gidermek için kullanılır [196].

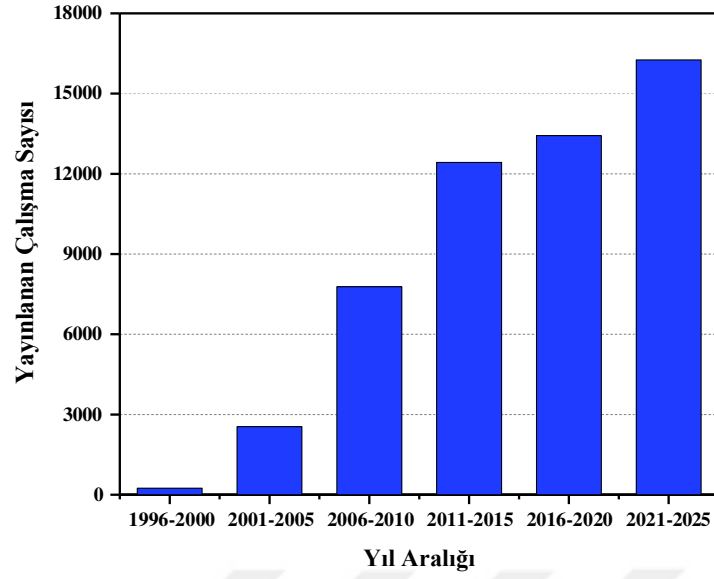
2.8.2.4. Çok aşamalı saflaştırma

Yukarıda bahsedildiği gibi, gaz fazı oksidasyonu, karbonlu safsızlıkların uzaklaştırılmasında etkili olmasına rağmen, KNT kayıplarına neden olmakta ve metal safsızlıklarının giderilmesinde yetersiz kalmaktadır. Güçlü oksidanlarla gerçekleştirilen sıvı faz oksidasyonunda ise, karbonlu ve metalik safsızlıklar aynı anda uzaklaştırılırken KNT'lerin yapısında hasarlara neden olabilir. Bu nedenle, yüksek saflık elde etmek ve KNT'lerin yapılarını korumak için kimyasal ve fiziksel saflaştırma yöntemlerin kombinasyonları üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

Farklı ihtiyaçlara yönelik olarak çeşitli çok aşamalı saflaştırma yöntemleri mevcuttur. Örneğin, ark deşarjı veya lazer aşındırma ile sentezlenen KNT'lerde bulunan grafit partiküllerinin kimyasal oksidasyonla uzaklaştırılması zor olduğu için filtrasyon ile desteklenir. Benzer şekilde, gaz faz oksidasyonunda TDKNT'lerin verimini düşürdüğünden, bu yöntemin asit muamelesi ile birleştirilmesi daha etkili saflaştırma sağlamaktadır [219], [220], [221], [222].

2.9. Karbon Nanotüp Uygulama Alanları

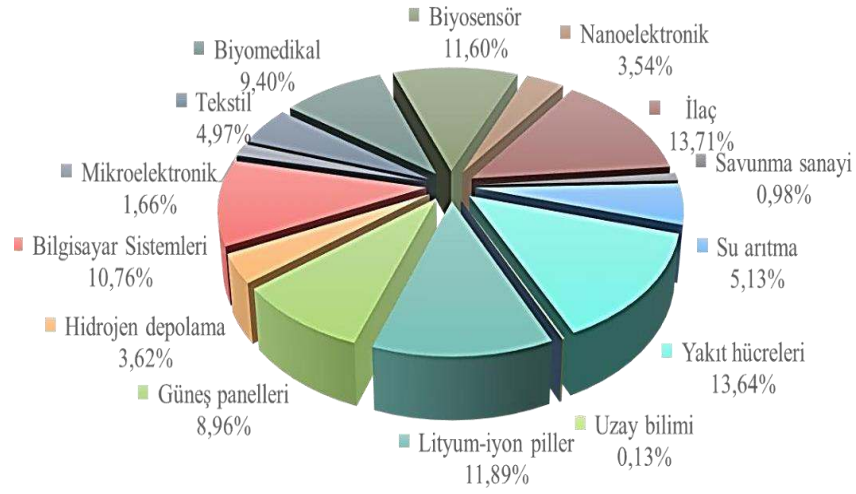
KNT'lerin 1991 yılında keşfedilmesinden bu yana, geniş bir uygulama alanına sahip olduğu anlaşılmış ve KNT'ler önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. 1996-2025 yılları arasında, KNT'lerin çeşitli uygulama alanlarına yönelik toplam 52.685 makale yayınlanmıştır. Şekil 2.21, bu dönemde KNT'lerin uygulama alanları üzerine yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımını göstermektedir.



Şekil 2.21. KNT uygulamalarının yayınlanan makaleler açısından yıllara göre değişimi (05.09.2024 tarihinde Scopus veri tabanından alınan bilgilere göre düzenlenmiştir)

Şekil 2.21’de görüldüğü gibi, KNT’lerle ilgili çalışmaların sayısı zaman içerisinde istikrarlı şekilde artmaktadır. 2001-2010 yılları arasında, KNT’lerin uygulama alanlarının keşfedilmesiyle bu alandaki araştırmalar hız kazanmıştır. 2010 sonrası dönemde ise; KNT’lerin farklı disiplinlerde kullanımının artması, çalışmaları daha da hızlandırmıştır. Bu yıllarda, KNT’ler, biyomedikal uygulamalardan enerji depolamaya kadar birçok alanda araştırılmıştır. Özellikle, 2021-2025 yıllarında, KNT’lerin ticari ve endüstriyel uygulamalara entegrasyonu ile KNT’lere olan bilimsel ilgi daha da artmış, bu dönemde toplam 16.261 makale yayımlanarak çalışmalar zirveye ulaşmıştır. Bu veriler, KNT’lerin gelecekte daha da fazla araştırma konusu olacağını ve yeni uygulama alanlarının keşfedileceğini göstermektedir.

Daha önce Bölüm 2.4’te detaylandırıldığı gibi, KNT’ler mekanik, elektriksel ve termal özelliklerin benzersiz kombinasyonuna sahiptir. Bu özelliklerin nano ölçekteki boyutlar ile birleşmesi, KNT’leri askeri sektörden uzay teknolojilerine, biyosensörlerden enerji uygulamalarına kadar çeşitli alanlarda kullanımını cazip hale getirmektedir. Şekil 2.22, KNT’lerin bu geniş uygulama alanları özetlenmektedir.



Şekil 2.22. KNT'lerin farklı uygulama alanlarındaki dağılımı

Şekil 2.22'de, KNT'lerin en büyük uygulama alanının enerji sektörü olduğu görülmektedir. Hidrojen depolama, yakıt hücreleri, lityum-iyon pilleri ve güneş pilleri gibi enerji uygulamalarında gözenekli yapıları, düşük yoğunlukları ve geniş yüzey alanları KNT'leri popüler hale getirmiştir. Özellikle kriyojenik sıcaklıklarda (77 K) ve yüksek basınçlarda (>10 MPa), saf KNT'in hidrojen depolama kapasitesi, ABD Enerji Bakanlığı tarafından belirlenen $\%a/a6,5$ ve üzeri değerlere ulaşabilmektedir [223], [224], [225], [226]. Ancak, oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta, saf KNT'lerin hidrojen depolama kapasiteleri $\%a/a1$ 'in altındadır [227], [228]. KNT'lerin yüksek yüzey alanı, hidrojen yakıt hücrelerinde de yaygın kullanımına olanak sağlar [229]. Hidrojen depolama hem gaz fazında hem de elektrokimyasal mekanizmalar ile gerçekleştirilir [230], [231]. Hidrojen, gaz fazında Van der Waals kuvvetleriyle fizisorpsiyon veya kovalent bağlarla kemisorpsiyon yoluyla KNT'lerde depolanır [232]. Kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon ile yapılan deneysel çalışmalarda, depolama kapasitesi açısından farklı sonuçlar elde edilmiştir [229], [233], [234], [235]. Lityum-iyon pillerde ise; KNT'ler genellikle anot malzemesi olarak kullanılır. KNT'ler anotun yüzey alanını artırarak elektrotların arasında daha yüksek elektriksel temas sağlar [236], [237]. Ayrıca, döngü sırasında kapasiteyi önemli ölçüde iyileştirir ve iç direnci azaltır [238], [239].

Enerji uygulamalarının yanı sıra, KNT'lerin yüksek yüzey alanı süperkapasitör tasarımında da kullanılmaktadır. Süperkapasitörlerde KNT kullanımı, elektrodun küçülmesini ve elektrot-elektrolit temas alanının artmasını sağlar, bu da cihaz ağırlığını azaltarak gravimetrik performansı iyileştirir [240], [241], [242].

İlaç sektörü, KNT'lerin yüksek (%16) ilgi gördüğü bir diğer alandır. İşlevselleştirilmiş KNT'lerin hücre zarından geçebildiği tespit edilmiştir. Nanoboyutları sayesinde, hücre içerisine rahatça girebilmekte ve ilaç dağıtımı için taşıyıcı olarak kullanılmaktadır [243], [244]. Bunun yanı sıra, gen tedavisi alanında da KNT'lerin kullanımına yönelik çalışmalar bulunmaktadır [245], [246], [247], [248]. Ayrıca, X-ray cihazlarında katot olarak kullanılan KNT'ler, radyasyon onkolojisinde ve biyosensörlerde de yüksek hassasiyetleri ile öne çıkmaktadır [249].

KNT'lerin biyosensörlerde kullanımı da yoğun araştırma konusudur (%13). Sensörlerde güç tüketiminin azaltılması ve cihaz boyutlarının küçültülmesi ihtiyacı, KNT'ler gibi yüksek yüzey alanına sahip malzemelerin elektroaktif alanın artırması ile sağlanmaktadır. Bu malzemeler mevcut elektrokimyasal biyosensörlerden bin kat elektroaktif alan oluşturmaktadır [250], [251], [252].

KNT'lerin üstün mekanik özellikleri, tekstil ve savunma endüstrisinde de dikkat çekmektedir [253]. Tekstil endüstrisinde yeni nesil kompozit malzemelerin geliştirilmesinde, savunma endüstrisinde ise zırh tasarımı için kullanılmaktadır [254]. Ayrıca, KNT'lerin mekanik özellikleri, uzay asansörü projelerinde de önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir [255], [256].

2.10. Plastiklerden Karbon Nanotüp Üretim Literatür Çalışmaları

Plastiklerden KNT üretimi üzerine yapılan çalışmalar genel olarak plastik türleri, katalizör çeşitleri ve reaksiyon sıcaklığı üzerine odaklanmaktadır. Literatürde tek aşamalı ve iki aşamalı reaktör sistemleri kullanılarak plastiklerden KNT üretimi çalışmaları mevcuttur. Bu çalışmalar, birçok parametrenin KNT verimini ve kalitesini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir [159]. Tablo 2.7'de son yıllarda plastiklerden KNT üretimi üzerine yapılan çalışmalar ve önemli parametreler listelenmektedir.

Tablo 2.7. *Plastiklerden KNT üretimi çalışmaları*

Plastik Türü	Reaktör tipi	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (dk)	Katalizör	CNT Türü	Verim (g/g _{kat})	Ref
LDPE	İki aşamalı	700	240	Co-Mo/MgO	KNT	22,7	[257]
PP	İki aşamalı	900	60	Bioçar	KNT	0,0156	[258]
LDPE	Tek aşamalı	600	120	Co(NO ₃) ₂	KNT	0,59	[6]
PP	Tek aşamalı	700	30	Ni-Mo/MgO	ÇDKNT	87,0	[2]
PE	Tek aşamalı	600	120	FeNi	KNT	20,0	[5]
HDPE, LDPE ve PP karışımı	İki aşamalı	800	15	Ni-Fe/Al ₂ O ₃	KNT	0,574	[7]
LDPE	İki aşamalı	750	120	Fe-Mo/MgO	KNT	9,76	[259]
LDPE	İki aşamalı	650	-	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	ÇDKNT	5,8	[173]
HDPE	İki aşamalı	650	-	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	ÇDKNT	5,0	[173]
PET	İki aşamalı	650	-	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	ÇDKNT	0,52	[173]
PS	Piroliz	650	-	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	ÇDKNT	0,2	[173]
LDPE	İki aşamalı	800	30	Ni/CaCO ₃	ÇDKNT	0,21	[260]
PP	İki aşamalı	800	30	Ni/CaCO ₃	ÇDKNT	0,32	[260]

Tablo 2.7. (Devam) Plastiklerden KNT üretimi çalışmaları

LDPE,PP ,PS ve PET karışımı	İki aşamalı	800	30	Ni/CaCO ₃	ÇDKNT	0,03	[260]
PP	İki aşamalı	700	30	NiO	ÇDKNT	0,74	[261]
LDPE	İki aşamalı	800	30	Ni/Al ₂ O ₃	ÇDKNT	0,0457	[262]
LDPE	İki aşamalı	800	30	Co/Al ₂ O ₃	ÇDKNT	0,068	[262]
LDPE	İki aşamalı	800	30	Cu/Al ₂ O ₃	ÇDKNT	0,047	[262]
PP	İki aşamalı	800	20	FeNi	ÇDKNT	0,9	[4]
PP	İki aşamalı	800	50	Fe-Ni/Al ₂ O ₃	KNT	29	[175]
PP	İki aşamalı	700	30	Ni	KNT	3,934	[263]
PE	İki aşamalı	800	30	Ni/ZSM-5	KNT	0,6474	[264]
PP	İki aşamalı	-	60	Mn-Fe/MgO	KNT	0,470	[265]
PE	İki aşamalı	800	30	Ni/Al ₂ O ₃	ÇDKNT	0,25	[266]

^a HDPE: Yüksek yoğunluklu Polietilen, LDPE: Düşük yoğunluklu Polietilen, PET: Polietilen tereftalat, PP: Polipropilen, PS: Polistren

Çalışmalar plastik türlerinin KNT üretiminde önemli rol oynadığı göstermektedir. Bu durumun temel nedeni plastiklerin termal dönüşüm sürecinde açığa çıkan gaz ürünün konsantrasyonundaki farklılıklardır. Plastik türlerinin KNT üretimi üzerindeki etkilerini inceleyen çalışmalarda genellikle PP, PE, PS ve PET kullanılmıştır. Örneğin, Cai ve ark. Fe/Al₂O₃ katalizörü varlığında farklı plastiklerin KNT üretimindeki etkilerini araştırmıştır. PE ve PP ile daha yüksek saflıkta KNT elde edilirken, PS kullanıldığında yüksek miktarda amorf karbon üretildiğini rapor etmişlerdir [267]. Benzer bir çalışmada,

Graves ve ark. ise PP'nin PS'ye kıyasla daha yüksek grafitleşme derecesine sahip, daha kusursuz KNT'ler üretildiğini bildirmişlerdir [268]. Ancak, Teblum ve ark., PS içerisinde bulunan stiren bileşiğinin KNT üretimini olumlu etkilediğini belirterek PS'nin de KNT üretiminde kullanılabileceğini savunmuşlardır [269]. PS'nin KNT üretiminde kullanımına yönelik bu farklı görüşlerin, kullanılan reaktör ve katalizör tipi gibi deney koşullarındaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. PE, PP ve PS plastik türlerinin KNT üretiminde karşılaştırıldığı araştırmalarda, en yüksek verim ve saflığın LDPE ve PP ile elde edildiği görülmüştür. Buna karşın, PS ve PET kullanıldığında düşük kalitede KNT'ler elde edilmiştir. Bu fark, hidrokarbon gaz verimi yüksek olan plastiklerden daha yüksek kaliteli KNT üretilbileceği teorisi ile açıklanmaktadır [270]. Bu teoriyi destekleyen başka bir çalışmada, HDPE, LDPE, PP, PET ve PS plastik türlerinin KNT üretimine etkileri incelenmiş ve gaz veriminin sırasıyla LDPE> PP> HDPE> PET> PS şeklinde olduğu, dolayısıyla en yüksek KNT veriminin hidrokarbon gaz verimi en yüksek olan LDPE ve PP ile sağlandığı görülmüştür. PET ve PS ise düşük gaz verimi ile düşük kalitede KNT üretimine yol açmıştır [270]. Yakın zamanda yapılan bir başka çalışmada ise Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak PE, PP, PS ve PET'in KNT üretimine etkileri incelenmiş ve PE ile PP'nin termal dönüşümleri sırasında daha fazla CH₄ ve C₂+ gazları üretildiği, bu gazların KNT'lerin büyümesini teşvik ettiği bildirilmiştir. Bunun sonucunda, PE ve PP plastiklerinden daha yüksek verimle daha saf ÇDKNT üretilmiştir. Buna karşın, PS kullanıldığında yüksek miktarda amorf karbon oluşurken, PET'in yüksek oksijen içeriği nedeni ile KNT büyümesine elverişli olmadığı belirtilmiştir [266]. Farklı plastikler ile yapılan çalışmaların sonucunda, farklı plastiklerin termal dönüşümlerinden elde edilen gaz kompozisyonlarının KNT verimi ve kalitesini doğrudan etkilediği görülmektedir. Özellikle, PP ve PE'nin daha yüksek gaz verimi ve CH₄, C₂+ ve hidrojen üretim kapasitesi nedeniyle bu plastik türlerinden daha saf ve yüksek kaliteli KNT üretildiği gözlemlenmiştir [270].

Katalizör, KNT verimini ve kalitesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Literatürde Ni, Fe, Co gibi geçiş metalleri yaygın olarak kullanılan katalizörler arasında yer almaktadır. Geçiş metallerinin kullanılmasında başlıca nedenlerden biri, daha ulaşılabilir olmaları ve soy metaller kadar maliyetli olmamalarıdır. Bu geçiş metallerinin KNT verimi açısından aktivite sıralamaları Fe > Co > Ni olarak bildirilmiştir [271]. Ni katalizörü, düşük maliyeti ve karbon-karbon bağlarını kırma yeteneği sayesinde plastiklerden KNT üretilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır [272], [273]. Wang ve ark. PP

kullanarak yaptıkları çalışmada, Ni katalizörünün diğer metallerden daha yüksek KNT verimi sağladığını rapor etmişlerdir. Ni/ZSM-5 katalizörü ile gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise PE'den yaklaşık 289 mg/gPE gibi yüksek verimde KNT elde edilmiştir [274]. Sivakumar ve ark., Ni katalizörü ile üretilen KNT'lerin Fe katalizörü ile üretilenlerden daha yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu bildirmişlerdir [275]. Bunun yanı sıra, Fe daha yüksek karbon çözünürlüğü, karbon difüzyon hızı ve metal-destek etkileşimi nedeni ile KNT üretiminde sıklıkla tercih edilmektedir [276], [277]. Fe ve Ni'nin aktivitesini kıyaslayan başka bir çalışmada, Fe/Al₂O₃ katalizörü ile Ni/Al₂O₃'e kıyasla daha yüksek KNT verimi (195 mg/gplastik) elde edilmiştir. Lee ve ark.'nın Fe, Co ve Ni katalizörlerinin etkilerini kıyasladıkları çalışmada ise KNT'lerin Ni katalizörü ile Fe'den neredeyse iki kat daha fazla büyüme hızı gösterdiğini, ancak Fe katalizörünün üretilen KNT'lerin en yüksek kristallik derecesini sağladığı görülmüştür [278]. Ni, Co ve Fe katalizörlerin etkisinin kıyaslandığı farklı bir çalışmada Ni ve Co katalizörle karşılaştırıldığında Fe katalizörü daha yüksek karbon verimi elde edilmiştir. Ayrıca, Fe ve Ni katalizörlerinin, ne Co katalizörler kadar çok güçlü ne de Cu katalizörler kadar çok zayıf metal-destek etkileşimine sahip olduğu, bu nedenle; en yüksek KNT verim sağladığı bildirilmiştir. Bu durum aynı zamanda metal destek etkileşiminin KNT üretiminde önemli bir faktör olduğunu göstermektedir [277].

Çeşitli çalışmalarda, bimetallik katalizörlerdeki metallerin sinerjik etkileri nedeni ile KNT verimi ve kalitesi üzerinde önemli etkileri olduğu belirtilmiştir. Mn-Fe/Al₂O₃ katalizöründe Mn yüklemesinin metal ve destek arasında güçlü etkileşim yarattığı ve karbon oluşumuna yardımcı olduğu öne sürülmüştür. Sonuçlara göre, %a/a10 Mn yüklü Fe/Al₂O₃ daha yüksek karbon verimine (~%40) sahip olmasına rağmen, %a/a5 Mn yüklü katalizör ile daha fazla miktarda KNT sentezlemiştir. Ayrıca, Mn yüklemesinin artırılması KNT'lerin çaplarını artmasına neden olmuştur [279]. Aboul-Enein ve ark., LDPE ve PP plastiklerinden Ni-Mo/Al₂O₃ katalizörü kullanarak yüksek verimde ÇDKNT üretmişlerdir [280]. Diğer çalışmalarında ise, Co-Mo/MgO ve Fe-Mo/MgO katalizörlerinin KNT üretimine etkilerini araştırmışlardır [281], [282]. Fe: Mo oranının KNT büyümesini ve morfolojisini büyük ölçüde etkilediği görülmüştür [281]. Doustan ve ark. Fe ve Ni'in etkilerini bimetallik katalizörde kıyaslamak için Fe-Co/TiO₂ ve Ni-Co/TiO₂ katalizörleri ile çalışma yürütmüşlerdir. Fe-Co/TiO₂ katalizörü üzerinde oluşan demir ve kobalt metal oksit partiküllerinin nikel ve kobalt oksit partiküllerine göre daha küçük boyutta olduğunu ve bunun sonucunda Ni-Co/TiO₂ katalizörüne kıyasla katalitik

aktivitenin ve karbon veriminin artırdığını bildirmişlerdir [283]. Son çalışmalar Ni-Co, Ni-Fe ve Ni-Cu gibi bimetalik katalizörlerin aktivasyon enerjisini düşürerek ve büyüme hızını artırarak katalitik aktivite arttırdığını göstermektedir [284], [285]. Yao ve ark. tarafından Ni: Fe oranının KNT kalitesi üzerindeki etkilerini incelemiş ve yüksek Fe içeriğine sahip katalizörler ile daha yüksek karbon verimi sağlanmıştır. Bunun yanı sıra Ni'nin Fe katalizöre dahil edilmesinin, KNT'lerin grafitleşme derecesini ve termal kararlılığını iyileştirdiği bildirilmiştir. Çalışmanın sonucunda 3:1 Ni: Fe molar oranı ile en yüksek kalitede KNT üretildiği rapor edilmiştir [286]. KNT üretiminde kullanılan tüm bu katalizör çalışmaları değerlendirildiğinde, farklı katalizörlerin kullanılmasının KNT özelliklerini ve verimini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Bimetalik katalizörde metallerin sinerjik etkileri sayesinde katalizör özellikleri gelişmektedir. Özellikle Fe-Ni bimetalik katalizörünün yüksek kalite ve verimde KNT üretimine katkı sağladığı çalışmalarda görülmektedir.

Katalizör destek malzemesinin KNT üretimi üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmalarda mevcuttur. Örneğin; Modekwe ve ark., Ni-Mo katalizörü ile MgO, CaO, TiO₂ ve CaTiO₃ destek malzemelerinin PP'den KNT üretimindeki etkisini incelemiş ve destek malzemesinin katalizörün stabilitesi ve KNT verimi üzerinde etkili olduğu gözlemlemiştir. Destek malzemesinin kullanıldığı NiMo katalizörler ile daha iyi grafitleşmiş ve yüksek kaliteli KNT'ler üretilmiş ve en yüksek karbon verimi CaTiO₃ desteği ile elde edilmiştir [287]. Alümina, plastiklerden KNT üretiminde önemli bir yere sahiptir. Yüksek yüzey alanı sayesinde aktif metallerin homojen dağılımını sağladığından KNT üretiminde sıkça tercih edilmektedir [288], [289], [290], [291]. MgO, grafen malzemelerin sentezlenmesi için etkili bir başka destek malzemesidir. Düşük maliyetli olması, diğer destek malzemelerine kıyasla kolay saflaştırılabilmesi MgO'yu KNT üretimi için daha cazip hale getirmektedir [2], [174], [257], [273], [292], [293].

Plastiklerden KNT üretimi üzerine yapılan çalışmalarda genellikle iki farklı reaktör tipi kullanılmıştır. Bu reaktör tipleri, tek aşamalı ve iki aşamalı sistemlerdir. Tek aşamalı reaktörlerde piroliz ve kataliz süreçleri aynı reaktörde gerçekleştirilirken, iki aşamalı reaktörlerde bu süreçler birbirinden ayrılmış, proses parametreleri kontrol edilmiştir. Bu iki yaklaşımın her birinin farklı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Tek aşamalı reaktörler daha basit bir işlem sunarken, iki aşamalı reaktörler proses kontrolünde daha fazla hassasiyet ve yüksek kaliteli ürün elde edilmesine olanak sağlar.

Reaksiyon sıcaklığı da KNT üretiminde en sık araştırılan parametrelerden biridir. Kukovitskii ve ark tarafından 420-450°C sıcaklıkta PE'den yapılan çalışmada düşük kaliteli, kusurlu KNT'ler elde edilmiştir. Sonraki çalışmalarında katalizör sıcaklığının 700-800 °C'ye yükseltilmesi ile KNT'lerin kalitesinin ve veriminin arttığını bildirmişlerdir [294]. Sıcaklık artışının KNT üretimindenolumlu etkileri diğer çalışmalarla da desteklenmektedir. Örneğin, Bajad ve ark., sıcaklığının 450 °C'den 700 °C'ye çıkarılmasının KNT'lerin üretimini artırdığını ortaya koymuştur. Maksimum KNT verimi 700°C'de 0,201 g_{KNT}/g_{PE} bulunmuştur [295]. Benzer şekilde, Shen ve ark., Ni-Al katalizörü ile PP'den ÇDKNT üretmiş ve sıcaklık artışının KNT verimini artırdığını göstermişlerdir [296]. Yao ve ark. tarafından yapılan çalışmada, Ni-Fe katalizörü ile KNT üretiminde 700 °C üzerindeki sıcaklıkların KNT verimi üzerinde olumlu etkileri olduğu rapor edilmiştir [297]. Mishra ve ark., PP ile farklı sıcaklıkların (600-800°C) KNT sentezi üzerindeki etkisini incelemiştir. 800 °C'de 50 µm'den daha küçük çaplı saf KNT'ler elde etmişlerdir [298]. Liu ve ark., 500-800 °C sıcaklıklarda Ni katalizörü varlığında PP'den ÇDKNT üretimi gerçekleştirmiş ve 700 °C'de maksimum KNT verimi elde edildiğini bulmuşlardır. Sıcaklık artışının katalizör üzerinde karbon birikimini artırdığı ve bu nedenle daha fazla KNT üretildiği belirtilmiştir [299]. Ni/La katalizörü üzerinde 600, 700 ve 800 °C olmak üzere farklı reaksiyon sıcaklıkları çalışılarak sıcaklığın karbon malzemelerin yapısı ve verimi üzerindeki etkisi gözlenmiştir. 600 °C'de yüksek miktarda karbon küresi elde edilirken, 800°C'de ağırlıklı olarak karbon nano-iyonları oluşmuştur. Çalışmaya göre, ÇDKNT üretimini maksimize etmek için optimum koşulu 700 °C olarak belirlenmiştir [300]. Veksha ve ark. iki farklı KBÇ sıcaklığı (500 ve 800 °C) üzerine çalışmıştır. 500 °C'de LDPE, PP ve plastik karışımları ile üretilen KNT'lerin I_D/I_G oranı yaklaşık 1,24 iken, 800 °C'de bu üç plastik türünün ortalama I_D/I_G oranı 0,5 olarak bulunmuştur. Böylece yüksek sıcaklıkların yüksek grafitleşme sağladığı bildirilmiştir [301].

Özetle, literatür taramasında plastiklerden KNT üretiminde kullanılan plastik türün, katalizör çeşidi ve sıcaklık gibi parametrelerin KNT verimi ve kalitesi üzerinde önemli etkilere sahip olduğu görülmektedir. Plastiklerden KNT üretimi için kullanılan yöntemler çeşitli olmasına rağmen, her yöntem ile farklı verim ve kalite KNT üretilmektedir. Bu da KNT üretimini etkileyen birden çok parametre olduğunu göstermektedir. PP ve PE gibi plastikler, KNT üretiminde yüksek verim ve saflık sağlaması nedeniyle en çok tercih edilen plastik türleri arasında yer alırke, Ni, Fe ve Co bazlı katalizörler, KNT verimini

artırmada önemli bir rol oynamaktadır. Destek malzemesi olarak farklı metal oksitler üzerine çalışmalar yapılırsa da alümina ve MgO en yaygın kullanılan destek malzemeleridir.

Katalizör çalışmalarında yaşanan en büyük sorunun kullanılan başlangıç materyallerinin yüksek maliyetleri olduğu ve yukarıdaki literatür taraması göz önüne alındığında, bu çalışmada KNT üretimi için Fe-Ni/Olivin katalizörü seçilmiştir. Aktif metal olarak seçilen Fe ve Ni; diğer metallere kıyasla daha düşük maliyetli, kolay ulaşılabilir ve KNT üretiminde yüksek aktivite göstermeleri nedeni ile seçilmiştir [302], [303]. Ayrıca Fe ve Ni'nin KNT sentezinde sinerjik etki yarattığı ve Fe'nin karbon ayrışmasını hızlandırırken, Ni'nin grafitleşme sürecini desteklediği böylece Fe-Ni bazlı katalizörlerin KNT sentezinde yüksek verim sağladığı ve düşük kusur oranına sahip KNT üretildiği bilinmektedir [4], [297]. Katalizör maliyetini düşürmek için son zamanlarda katalizör çalışmaları dolomit, kaolin ve olivin gibi doğal minerallere yönelmiştir. Bu kapsamda Fe/Kaolin katalizörleri ile KNT çalışmaları bulunmaktadır [304], [305]. Bu çalışmada ise, destek materyali olarak seçilen olivin düşük maliyetli olmasının yanı sıra birçok avantajı sahiptir. Bunlardan ilki; KNT üretiminde kullanılan katalizör destek materyallerini içeren bileşime sahip olmasıdır. Olivin; genel olarak MgO, SiO₂ ve demir oksit oluşur [306], [307], [308]. İçeriğinde bulunan MgO, KNT üretimi sırasında, amorf yapı oluşumunu azaltması, partikül aglomerasyonunun önlemesi ve saflaştırma işlemlerinde kolay uzaklaştırılması gibi avantajlara sahiptir. SiO₂ ise yüksek yüzey alanı ve metal dağılımına olanak sağlarken, düşük alümina içeriği, KNT'lerin seçici büyümesine, iyi metal dağılımına ve güçlü metal destek etkileşimine katkıda bulunur [304]. Ayrıca, olivin çok yüksek erime noktasına (~1800°C) sahip olduğundan aşınmaya, yüksek sıcaklıklara karşı direnç özelliğine sahiptir [308][309].

KBÇ yöntemi kullanılarak plastiklerden KNT üretimi ve deney tasarımı kullanılarak reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, azot akış hızı ve Fe: Ni oranı gibi proses parametrelerinin optimizasyonu ve KNT verimi üzerinde etkisi tam olarak araştırılmadığından proses parametrelerinin etkileri ve bu parametrelerin etkileşimleri için optimizasyon çalışmaları yürütülmesine karar verilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan materyal, yöntem ve ekipmanların detayları verilmektedir. Deneysel çalışmalar temel olarak aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır.

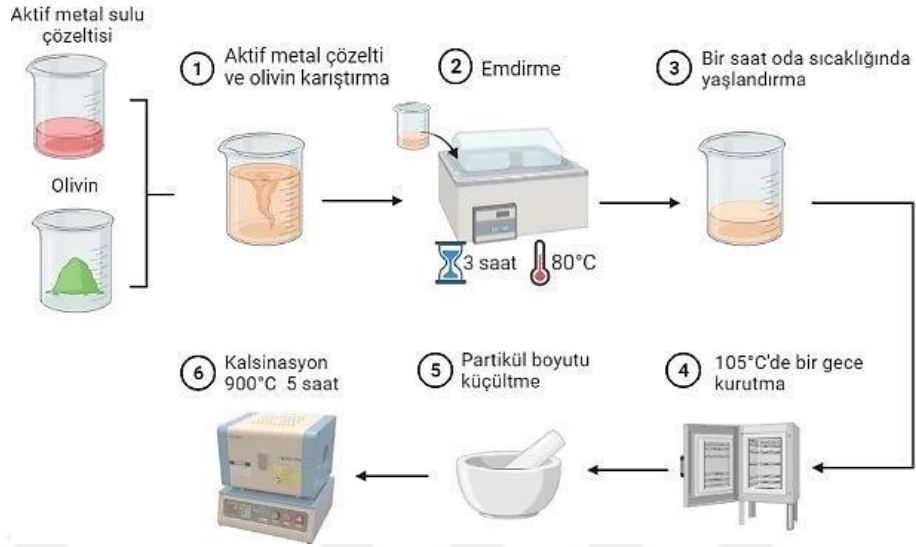
1. Katalizör sentezi
2. Katalizör karakterizasyonu
3. KNT üretimi
 - a. KNT üretim koşullarının optimizasyonu
 - b. KNT üretiminin modellenmesi
4. KNT'lerin karakterizasyonu
5. Saflaştırma prosesleri
6. Saflaştırma sonrası KNT'lerin karakterizasyonu

3.1. Katalizör Sentezi

KNT üretimi üzerinde aktif metal türü, destek malzemesinin partikül boyutu ve aktif metal yükleme oranının etkisini incelemek amacıyla olivin destekli katalizörler sentezlenmiştir. Bu kapsamda;

- **Aktif metal türünün etkisi:** Fe-Ni/Olivin, Fe-Mo/Olivin ve Ni-Mo/Olivin katalizörleri emdirme yöntemi kullanılarak ağırlıkça (%a/a) toplam %15 aktif metal yüklemesi ile hazırlanmıştır.
- **Olivin destek malzemesinin partikül boyutunun etkisi:** 0,12 mm (küçük), 0,50 mm (orta) ve 1,50 mm (büyük) olmak üzere üç farklı boyutta öğütülmüş olivin kullanılmıştır. Ağırlıkça %15 aktif metal yüklemesi ve 4:1 Fe:Ni oranı sabit tutularak, Fe-Ni/Olivin katalizörleri emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Farklı partikül boyutlarına sahip katalizörler sırasıyla “Fe-Ni/K.OL” (küçük), “Fe-Ni/O.OL” (orta) ve “Fe-Ni/B.OL” (büyük) olarak kodlanmıştır.
- **Aktif metal yükleme oranının etkisi:** %15 aktif metal yüklemesi sabit tutulmuş ve farklı Fe:Ni oranları (%a/a 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 ve 5:1) kullanılarak Fe-Ni/Olivin katalizörleri sentezlenmiştir.

Başlangıç malzemeleri olarak nikel (II) nitrat hekza hidrat (>%97,00, Sigma Aldrich), demir (III) nitrat nonahidrat (≥%99,95, Sigma Aldrich) ve olivin (Eryas Madencilik) kullanılmıştır. Olivin destek malzemesi, partikül boyutlarının etkisini değerlendirebilmek amacıyla öğütülerek farklı boyutlarda hazırlanmıştır. Katalizör sentez basamakları Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Katalizör sentez basamaklarının şematik gösterimi

Katalizör sentez basamakları şu şekildedir;

1. Hesaplanan miktarda metal nitrat tuzları sulu çözelti halinde hazırlanarak olivin destek malzemesine eklenmiştir.
2. 80 °C’de, 3 saat boyunca karıştırıcılı su banyosunda emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir.
3. Emdirme sonrası karışım oda sıcaklığında 1 saat yaşlandırılmış ve 105 °C’de bir gece etüvde kurutulmuştur.
4. Kurutulan katalizörler, hava ortamında 5 °C/dk ısıtma hızı ile 900 °C’de 5 saat kalsine edilmiştir [306], [307].

Bu aşamalar sonucunda sentezlenen katalizörler, KNT üretiminde kullanılarak farklı parametrelerin etkisi değerlendirilmiştir.

3.2. Katalizör Karakterizasyonu

KNT üretiminde kullanılan katalizörlerin karakterizasyonu, farklı partikül boyutlarında sentezlenen katalizörlerin ve farklı Fe:Ni oranlarının yapısal, morfolojik ve kimyasal özelliklerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları XRF, XRD, BET, SEM-EDS ve TG analizleri ile yapılmıştır. Aşağıda, analizlerde kullanılan cihaz, yöntem ve koşullar detaylandırılmaktadır.

3.2.1. XRF analizi

Katalizörlerin ve olivin destek malzemesinin elementel kompozisyonu, Rigaku ZSX XRF cihazı ile belirlenmiştir. Analizler, olivinin kimyasal kompozisyonunu ve Fe ile Ni'in yüklenme oranlarını doğrulamak amacıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. XRD analizi

Katalizörlerin ve olivinin kristal yapısı, Rigaku Rint 2200 model XRD ile incelenmiştir. Taramalar, $0,02^\circ$ tarama açısında, $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında ve $10-90^\circ$ aralığında yapılmıştır. X-ışını kaynağı olarak Cu-K α radyasyonu kullanılmıştır (40 kV, 30 mA). XRD analizleri ile, metal fazları ve yapısal özelliklerin yanı sıra, Debye-Scherrer formülüyle ortalama kristal boyutları belirlenmiştir. Ayrıca, metal dispersiyonu, Cortazar ve ark.'nın metodolojisi [302] kullanılarak $D (\%) = 0,971/d$ (nm) denklemi ile hesaplanmış, Fe ve Ni atomlarının benzer boyutlara sahip olduğu varsayılmıştır.

3.2.3. TG analizi

Fe-Ni/Olivin katalizörünün termal stabilitesi ve bozunma davranışları TG analizi ile belirlenmiştir. Analizler, $40-800^\circ\text{C}$ 'de inert atmosfer altında, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Termal analizler ile katalizörün ısıl bozunma ve oksidasyon özellikleri incelenerek KNT üretimi sırasında yüksek sıcaklıklara karşı stabilitesini değerlendirilmiştir.

3.2.4. SEM-EDS analizi

Fe-Ni/Olivin ve olivinin yüzey morfolojisi ZEISS-SUPRA 50 VP marka yüksek çözünürlüklü SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. Analizler, 20 kV voltaj ve 10^{-6} torr vakum altında gerçekleştirilmiştir. Görüntüler, morfolojik özellikleri değerlendirmek için 5000 ve 75000X büyütme oranlarında alınmıştır. Metal dağılımını ve olivin destek materyali üzerindeki aktif metal fazları belirlemek için EDS ile tarama yapılmıştır. EDS analizleri, daha geniş alan üzerinde tarama yapmak amacıyla 750X büyütmede gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. N₂ Adsorpsiyon- Desorpsiyon analizi

Yüzey özellikleri, Micromeritics ASAP 2020 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizden önce, numuneler 300°C 'de 3 saat degaz işlemine tabi tutulmuştur. Spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemiyle, gözenek hacmi ve çapı ise Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodu ile hesaplanmıştır.

3.3. Karbon Nanotüp Sentezi

KNT sentez çalışmaları, OTF-1200X model yatay fırın ve kuvars tüp reaktörden oluşan tek aşamalı KBÇ ünitesinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Reaktör olarak kullanılan kuvars tüp, 50 mm dış çap, 44 mm iç çap ve 600 mm uzunluğundadır.



Şekil 3.2. OTF-1200X model yatay kuvars reaktör sistemi

KNT sentezinde aktif metal türü, karbon kaynağı türü, katalizör tipi ve katalizör oranı gibi parametrelerin etkisini incelemek için ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel ön çalışma koşulları Tablo 3.1'de özetlenmektedir.

Tablo 3.1 KNT üretiminde parametrik çalışma koşulları

Parametre		Sabit Koşullar				
		Katalizör Tipi	Hammadde Miktarı (g)	N ₂ Akış Hızı (m ³ /sa)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
Aktif metal türü	Fe	Fe-Ni/Olivin	3	0,006	700	30
	Mo	Fe-Mo/Olivin	3	0,006	700	30
	Ni	Ni-Mo/Olivin	3	0,006	700	30
Karbon kaynağı türü	PET	Fe-Ni/Olivin	3	0,006	700	30
	Nitril eldiven					
	LDPE					

Tablo 3.1. (Devam) KNT üretiminde parametrik çalışma koşulları

Destek malzemesi partikül boyutu	Büyük partiküllü olivin	Fe-Ni/Olivin	3	0,006	700	30
	Orta partiküllü olivin					
	Küçük partiküllü olivin					
Katalizör oranı (%)	5	Fe-Ni/Olivin	3	0,006	700	30
	8					
	17					

Deney prosedüründe,

- KNT sentezi için belirlenen katalizör, kuvars tekne içerisinde reaktörün merkezine yerleştirilmiştir.
- Sentez öncesinde katalizör, %10 H₂ - %90 N₂ gaz karışımı atmosferinde 700 °C’de 2 saat boyunca indirgeme işlemine tabi tutulmuştur.
- İndirgeme işleminin tamamlanmasının ardından reaktör, 10 °C/dk ısıtma hızı ile belirlenen reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmıştır.
- Reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında karbon kaynağı, katalizörün birkaç santimetre uzağına yerleştirilmiştir.
- Reaksiyon, belirlenen sıcaklık ve süre boyunca devam ettirilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda reaktör, azot atmosferi altında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

3.4. Karbon Nanotüp Üretiminin Deney Tasarımı, Optimizasyonu ve Modellenmesi

KNT üretim sürecinin optimizasyonu için deney tasarımı, Design Expert yazılımı kullanılarak merkezi kompozit tasarım (Central Composite Design, CCD) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon ve matematiksel modelleme çalışmaları ise yanıt yüzey metodolojisi (Response Surface Methodology, RSM) ile yürütülmüştür. Bu

bölümde, KNT sentezinde kullanılan proses parametreleri “faktör”, elde edilen deney sonuçları ise “yanıt” olarak ifade edilmiştir.

CCD, karmaşık proseslerde faktörlerin etkilerini ve etkileşimlerini belirlemek için geliştirilmiş deney tasarım yöntemidir. Faktörlerin hem etkilerini hem de etkileşimlerini analiz etmek için düşük seviye, yüksek seviye ve merkez noktası deneylerinin yanı sıra faktörlerin seviyeleri dışında ek deneyler içerir. CCD ile oluşturulan deneyler gerçekleştirildikten sonra, elde edilen verilere göre RSM ile parametrelerin optimizasyonu ve matematiksel modellenmesi yapılmıştır. Bu yöntem sayesinde, tam faktöriyel tasarımın avantajları korunurken, faktörler arasındaki etkileşimler ve doğrusal olmayan etkilerde incelenmiştir.

3.4.1. Karbon nanotüp üretimi için deney tasarımında faktörlerin belirlenmesi

Deney tasarımında "faktör" terimi, prosesin çıktısını etkileyen bağımsız değişkenleri ifade eder. KNT üretim sürecini etkileyen temel reaksiyon parametreleri; karbon kaynağı, katalizör tipi, katalizör oranı, sıcaklık, reaksiyon süresi ve taşıyıcı gaz akış hızıdır. Yapılan ön çalışmaların sonucunda karbon kaynağı olarak LDPE, katalizör olarak Fe-Ni/Olivin kullanımı kararlaştırılmış, 6 g LDPE ve 0,5 g katalizör miktarı sabit tutulmuştur.

KNT sentez sürecini analiz etmek üzere dört ana faktör belirlenmiştir: reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, azot akış hızı ve katalizör Fe:Ni oranı. Bu faktörlerin seviyeleri ön deneysel çalışmalar ve literatür doğrultusunda belirlenmiş olup, yanıt olarak karbon verimi seçilmiştir. ÇDKNT verimi, Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır [149], [303], [304], [305].

$$\text{ÇDKNT Verimi} = \frac{w_t - w_k}{w_k} \quad (3.1)$$

Burada;

W_t , sentez sonrası katalizör ve ÇDKNT’lerin toplam ağırlığını,

W_k , sentez öncesi katalizörün ağırlığını ifade etmektedir.

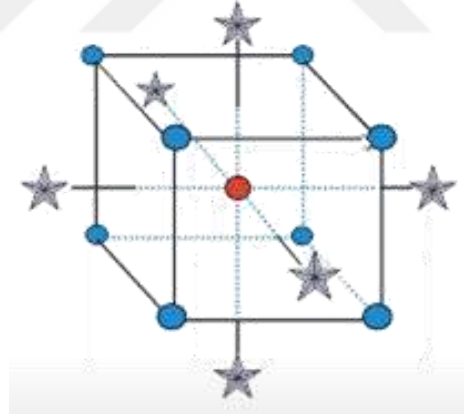
Tablo 3.2’de deney tasarımı için belirlenen faktörlerin seviyeleri verilmiştir.

Tablo 3.2. KNT üretimi deney tasarımı için seçilen faktörlerin seviye değerleri

Faktörler	Birim	Düşük Seviye	Yüksek Seviye
Sıcaklık	°C	700	800
Süre	dk	20	30
N ₂ akış hızı	m ³ /sa	0,0045	0,0075
Fe: Ni oranı	%a	2:1	4:1

3.4.2. Merkezi kompozit tasarım ile karbon nanotüp üretim deney tasarımı

CCD kullanılarak belirlenen deneysel seti, minimum deney sayısı ile maksimum bilgi sağlar ve faktörler arasındaki etkileşimler kapsamlı şekilde değerlendirilir. CCD tasarımı Şekil 3.3'te görüldüğü gibi düşük, merkez ve yüksek seviyelerin yanı sıra faktörlerin her birinin merkezi noktalardan belirli bir mesafede bulunan eksenel noktaları içerir.



Şekil 3.3. CCD tasarım matrisi

Bu tasarım sayesinde deney setini kapsamlı hale getirerek faktörlerin tek ve etkileşimli etkilerinin analiz edilir. Toplam deney sayısı ise Denklem 3.2 ile hesaplanır:

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (3.2)$$

Bu formülde N, toplam deney sayısını; k, faktör sayısını ve n_0 ise merkez nokta deney sayısını ifade eder. Çalışma kapsamında CCD ile belirlenen deney seti Tablo 3.3'de sunulmaktadır.

Tablo 3.3. CCD deney tasarımı ile oluşturulan deney seti

Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4
A: Sıcaklık	B: Süre	C: N ₂ Akış Hızı	D: Fe:Ni Oranı
(°C)	(dk)	(m ³ /sa)	(%a/a)
750	25	0,006	3:1
700	20	0,0045	4:1
700	30	0,0075	2:1
750	25	0,003	3:1
750	25	0,006	3:1
800	20	0,0075	4:1
700	20	0,0075	2:1
650	25	0,006	3:1
800	30	0,0075	2:1
750	25	0,006	3:1
750	25	0,006	5:1
800	30	0,0045	4:1
750	25	0,006	3:1
700	20	0,0075	4:1
700	30	0,0045	4:1
750	35	0,006	3:1
800	30	0,0045	2:1
750	25	0,006	3:1
700	20	0,0045	2:1
750	15	0,006	3:1
800	20	0,0045	4:1
800	30	0,0075	4:1
750	25	0,006	1:1
700	30	0,0045	2:1
700	30	0,0075	4:1
800	20	0,0075	2:1
800	20	0,0045	2:1
850	25	0,006	3:1
750	25	150	3:1
750	25	100	3:1

3.4.3. Yanıt yüzey metodolojisi ile karbon nanotüp üretim optimizasyonu ve modellenmesi

Faktörlerin yanıtlar üzerindeki etkisi, RSM kullanılarak modellenmiş ve optimize edilmiştir. Optimizasyon ve modelleme sürecinde elde edilen veriler varyans analizi (ANOVA) ile yapılmış ve model geçerliliği doğrulanmıştır. Ayrıca, optimum koşullarda yapılan deneylerle model doğruluğu test edilmiştir.

3.4.3.1. Karbon nanotüp üretiminin modellenmesinin ANOVA analizi ile istatistiksel değerlendirilmesi

ANOVA analizi, faktörlerin etkilerini, etkileşimlerini ve modelin geçerliliğini değerlendirmek için kullanılmıştır. Bu analizde, p-değeri, F-değeri, Lack of Fit, R^2 ve adjust R^2 ($AdjR^2$) parametreleri incelenmiştir.

p-değeri ve F-değeri modelin genel anlamlılığı ve faktörlerin yanıt üzerindeki etkisini değerlendirmek için kullanılır. F-değeri, faktör seviyeleri arasındaki farkların büyüklüğünü ifade ederken, düşük p-değeri ($<0,05$) faktörlerin yanıt üzerindeki etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterir.

Modelin verilerle uyumu Lack of Fit ile değerlendirilmiştir. Bu testteki yüksek p-değeri ($p \geq 0,05$), modelin verilerle uyumlu olduğunu ve güvenilir sonuç sağladığını gösterir. Lack of Fit testi, modelin hata payının sistematik eğilimden kaynaklanmadığını doğrulamak açısından önemlidir.

Modelin genel güvenilirliği ise R^2 ve Adjusted R^2 ($AdjR^2$) değerleri ile değerlendirilmiştir. R^2 değeri, modelin verilere ne kadar uyum sağladığını gösterir ve 0 ile 1 arasında değer alır; değer 1'e yakın olması, modelin iyi olduğunu gösterir. Ancak, yalnızca R^2 değerinin 1'e yakın olması yeterli değildir. Aynı zamanda $AdjR^2$ değeri de R^2 ile değerlendirilmelidir. $AdjR^2$, modeldeki gereksiz parametrelerin etkisini ortadan kaldırarak daha doğru uyum değerlendirmesi sağlar.

3.4.3.2. Karbon nanotüp üretim modellemesi için kullanılan ikinci derece denklem

Deneylerde elde edilen veriler, faktörlerin hem doğrusal hem de doğrusal olmayan etkilerini ve faktörler arası etkileşimlerini açıklayan ikinci dereceden denklemle modellenmiştir. Denklem 3.3'te gösterildiği üzere, yanıt (Y), faktör ve faktörlerin etkilerinin bir kombinasyonu ile ifade edilir:

$$Y = \beta_0 + \beta_{AA} + \beta_{BB} + \beta_{CC} + \beta_{AAA}A^2 + \beta_{BBB}B^2 + \beta_{CCC}C^2 + \beta_{AB}AB + \beta_{AC}AC + \beta_{BC}BC + \epsilon \quad (3.3)$$

Burada; A, B ve C harfleri sırasıyla farklı faktörleri ifade ederken, A², B² ve C² terimleri faktörlerin kendi içindeki ikinci dereceden etkilerini göstermektedir. AB, AC ve BC gibi etkileşim terimleri ise iki faktör arasındaki etkileşimleri ifade etmektedir. Örneğin, sıcaklık (A) ve süre (B) arasındaki etkileşim, denklemde AB olarak yer alır.

β katsayıları, faktörlerin bağımlı değişken üzerindeki etkisinin büyüklüğünü ve yönünü belirtir. Pozitif β değeri, faktörün artışıyla yanıtın da artacağını, negatif β değeri ise faktörün artışıyla yanıtın azalacağını gösterir. β_0 sabit terimi, tüm faktörlerin sıfır olduğu durumdaki karbon verimini temsil ederken, ϵ ise modelin açıklayamadığı rastgele hataları tanımlamaktadır.

Modelin doğruluğu ve güvenilirliği, optimize edilmiş koşullarda yapılan üç tekrarlı deneyler ile test edilmiştir. Bu çalışmaları, modelin hem doğruluğunu hem de deneysel sonuçlarla uyumunu göstermektedir.

3.5. Sentezlenen Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

Sentezlenen ve saflaştırılan KNT'lerin yapısal ve kimyasal karakterizasyonu XRD, TPO, SEM, TEM ve Raman analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. XRD analizi

KNT'lerin kristal yapısını ve grafitleşme derecesini belirlemek amacıyla Rigaku Rint 2200 cihazı ile XRD analizleri yapılmıştır. Tarama, 10-80° aralığında, 0,02° tarama açısında ve 2°/dk hızında gerçekleştirilmiştir. XRD analizden elde edilen veriler, Debye-Scherrer denklemi kullanılarak yapısal parametreler açısından değerlendirilmiştir:

$$L_c = \frac{0,90\lambda}{\beta_{002} \cdot \cos \theta_{002}} \quad (3.4)$$

$$N = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (3.5)$$

Burada;

d_{002} katmanlar arası mesafesi

L_c c eksen boyunca ortalama kristal boyutu

β yarı maksimum noktasındaki tepe genişliği (radyan veya teta cinsinden)

N grafen tabakalarının sayısıdır [310].

3.5.2. TG analizi

TG analizleri, KNT'lerin oksidasyon özelliklerini ve biriken karbon miktarını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu analizler, Perkin Elmer STA 6000 cihazı

kullanılarak, hava atmosferinde 30 °C'den 800 °C'ye kadar, 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

3.5.3. Raman analizi

KNT'lerin yapısal özellikleri ve kusurları Raman analizleri ile değerlendirilmiştir. 532 nm dalga boyuna sahip Raman cihazı kullanılarak 500-3200 cm⁻¹ aralığında yapılan taramalarda, G, D ve 2D bantları incelenmiştir.

3.5.4. SEM analizleri

KNT'lerin yüzey morfolojisini incelemek için 20 kV'da ZEISS-SUPRA 50 VP marka SEM cihazı kullanılmıştır. Analizler, 20 kV hızında, 30000 ve 50000X büyütmede gerçekleştirilmiş olup KNT'lerin yüzey yapısı ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

3.5.5. TEM analizleri

KNT'lerin iç yapısını ve duvar sayısını incelemek için TEM analizleri Hitachi HT7800 TEM cihazı ile yapılmıştır. Bu analizler ile yüksek çözünürlükte görüntü sağlayarak KNT'lerin yapısal detayları analiz edilmiştir.

3.6. Üretilen Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması

Üretilen KNT'lerin saflığını artırmak amacıyla sıvı faz oksidasyonu yöntemi kullanılmıştır. Saflaştırma çalışmalarında farklı yöntemlerin etkinliği karşılaştırılmış ve Jiang ve ark. [311] ile Afolabi ve ark. [312] tarafından önerilen yöntemler temel alınmıştır. Kullanılan yöntemlerin detayları Tablo 3.4'te verilmektedir.

Tablo 3.4. Saflaştırma ön çalışma detayları

Kullanılan Asit	Derişim (M)	Çözelti Hacmi (mL)	Çözelti Oranı (% v)	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	Yöntem
H ₂ SO ₄ :HNO ₃	1:1	100	3:1	Oda sıcaklığı	48	Manyetik karıştırıcı
H ₂ SO ₄ :HNO ₃	1:1	200	3:1	Oda sıcaklığı	48	Manyetik karıştırıcı
HNO ₃ :HCl	3:2	100	1:1	80	4	Ultrasonik su banyosu
HNO ₃ :HCl	3:2	100	1:1	80	4	Karıştırmalı ısıtıcı

Ön çalışmalar sonucunda, Jiang ve ark. [311] yöntemi kullanılarak farklı HNO₃:HCl oranlarının KNT saflığı üzerindeki etkisini incelemek için parametrik çalışmalar yapılmış, çalışma koşulları Tablo 3.5'te sunulmuştur.

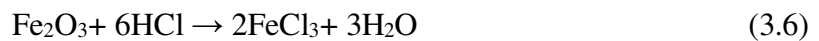
Tablo 3.5. Parametrik saflaştırma çalışma koşulları

HNO ₃ : HCl Oranı (M)	Saflaştırma Sıcaklığı (°C)	Saflaştırma Süresi (sa)
3:2	80	4
4:2	80	4
5:2	80	4
4:1	80	4
4:3	80	4

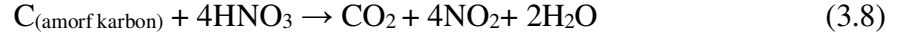
Saflaştırma basamakları;

- Asidik sulu çözeltiler belirlenen molaritede hazırlanmış ve eşit hacimsel oranda toplam 100 mL asit çözeltisi olarak hazırlanmıştır.
- Her bir deney için 0,3 g kompozit malzeme (ÇDKNT+katalizör) kullanılmıştır.
- KNT'ler, asidik sulu çözelti içinde 80 °C'de 4 saat boyunca sürekli karıştırılmıştır.
- Saflaştırma işlemi tamamlandıktan sonra, KNT'ler çözeltilerden ayrılmış ve pH'ı 7 seviyesine ulaşana kadar distile su ile yıkanmıştır.
- KNT'ler, etüvde 105°C'de kurutulmuştur.

HCl, KNT yapısına zarar vermeden metal oksitleri çözebilme özelliğine sahip olduğu için tercih edilmiştir. Fe₂O₃ ve NiO gibi metal oksitler, HCl ile reaksiyona girerek klorür bileşikleri oluşturur ve bu safsızlıklar çözeltiye geçerek uzaklaştırılır (Denklem (3.6) ve (3.7)).



Amorf karbon safsızlıklarının uzaklaştırılması için ise güçlü oksitleyici olan HNO₃ kullanılmıştır. HNO₃ ile amorf karbon oksitlenir, CO₂ ve gaz fazında ürünlere dönüştürülerek ortamdan uzaklaştırılır (Denklem (3.8)) [313].



Saflaştırılan KNT'lerin grafitleşme derecesi, kusur yoğunluğu ve kristal yapısı XRD analizleri ile değerlendirilmiştir. EDS analizleri ile KNT'lerin elementel kompozisyonunu belirlenerek safsızlıkların giderilmesi doğrulanmıştır. XRD ve EDS verileri ışığında en uygun saflaştırma koşulları belirlenmiş ve bu koşullarda elde edilen KNT'ler TG ve Raman analizleri ile detaylı şekilde karakterize edilmiştir.

4. SONUÇLAR

Bu bölümde, ÇDKNT üretiminde kullanılan Fe-Ni/Olivin katalizörünün yapısal, yüzey ve termal özellikleri ile katalitik performansı detaylı olarak incelenmiştir. Katalizörün karakterizasyonu XRF, XRD, TG, DT, SEM ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ile gerçekleştirilmiş; metal yüklemesinin olivin üzerindeki etkileri incelenmiştir. ÇDKNT sentez çalışmalarında ÇDKNT verimi, deneysel tasarım ve optimizasyon süreçleri ile analiz edilmiştir. ANOVA analizleri ile belirlenen etkin parametreler kullanılarak, üretim koşullarının optimizasyonu ve modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, farklı saflaştırma yöntemlerinin ve asit konsantrasyonlarının saflaştırma üzerindeki etkileri araştırılmış; saflaştırma sonrası ÇDKNT'lerin yapısal özellikleri XRD, Raman ve SEM analizleri ile belirlenmiştir.

4.1. Fe-Ni/Olivin Katalizörünün Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölümde, Fe-Ni/Olivin katalizörünün ve destek malzemesi olarak kullanılan olivinin XRF, XRD, TG, SEM ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizlerinin sonuçları sunulmaktadır.

4.1.1. XRF analiz sonuçları

Tablo 4.1'de olivin ve %a/a 4:1 Fe-Ni/K.Olivin katalizörünün elementel kompozisyonu verilmektedir.

Tablo 4.1. Olivin ve Fe-Ni/Olivin katalizörünün XRF sonuçları

Katalizör	Element (%a)								
	O	Mg	Si	Fe	Ni	Al	Ca	Cr	Mn
Olivin	44,50	27,83	19,51	6,15	-	0,98	0,60	0,31	0,10
Fe-Ni/K.Olivin	42,37	23,13	17,77	11,92	3,11	0,41	0,49	0,22	-

XRF analiz sonuçları, olivinin doğal mineral yapısına uygun olarak yüksek magnezyum (%27,83) ve silisyum (%19,51) içerdiğini göstermektedir. Olivinin yüksek Mg ve Si içeriği, termal kararlılık ve mekanik dayanıklılık gibi katalizör özelliklerini destekleyen önemli parametrelerdir. Bunun yanı sıra, olivin yapısında belirli miktarda demir (%6,15) ile eser miktarda alüminyum, kalsiyum, krom ve mangan tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar, literatürde olivin için bildirilen %41-45 oksijen, %20-32 magnezyum, %14-21 silisyum ve %5-7 demir içeriği ile uyumlu bulunmuştur [302], [307], [314], [315], [316].

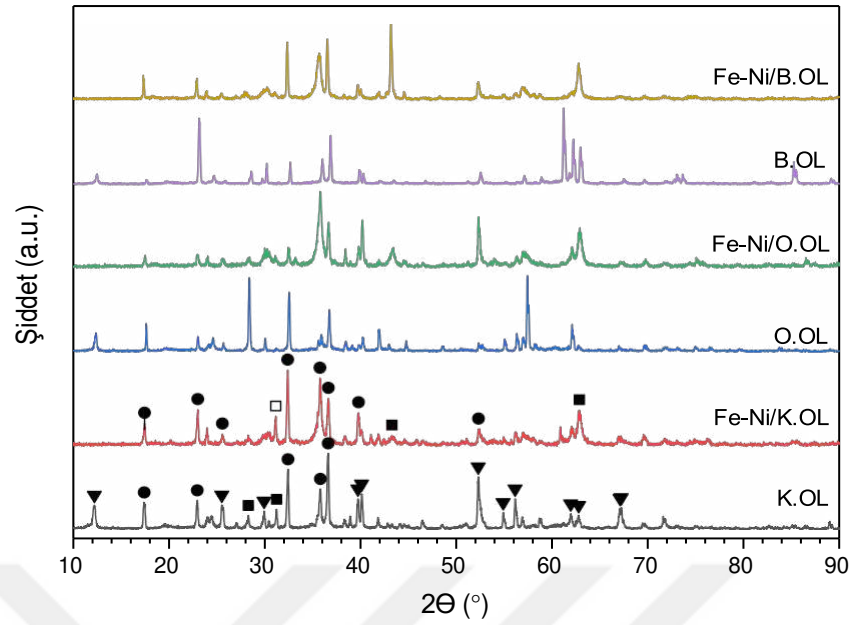
XRF analizi sonuçlarına dayanarak olivinin kimyasal formülü hesaplanmıştır. Olivin mineralinin genel kimyasal formülü $(Mg_xFe_{1-x})_2SiO_4$ şeklinde ifade edilmektedir. Yapılan hesaplama sonucunda, olivinin kimyasal formülü $(Mg_{0,9}Fe_{0,1})_2SiO_4$ olarak bulunmuş ve bu sonucun, literatürde Cortazar ve ark. tarafından belirtilen $((Mg_{1,81}Fe_{0,19})SiO_4)$ formülüyle ve Khun ve ark.'nın bildirdiği $(Mg_{0,918}Fe_{0,082})_2SiO_4$ ve $(Mg_{0,925}Fe_{0,075})_2SiO_4$ formülleri benzerlik gösterdiği görülmüştür [316], [317]. Bu benzerlik, kullanılan olivinin literatürde tanımlanan kimyasal yapı ile uyumlu olduğunu kanıtlamaktadır.

Fe-Ni/K.Olivin katalizörünün XRF analiz sonuçları, demir oranının %11,92'ye, nikel oranının ise %3,11'e yükseldiğini göstermektedir. Bu değerler, teorik olarak hesaplanan %12 demir ve 3 nikel oranlarına oldukça yakındır. Elde edilen sonuçlar, katalizör sentezi sırasında Fe ve Ni yüklemesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Analiz sonuçları ile, hem olivinin literatürle uyumlu kimyasal yapıya sahip olduğu hem de Fe-Ni/Olivin katalizörünün sentez prosedürünün doğruluğu ispatlanmıştır.

4.1.2. XRD analiz sonuçları

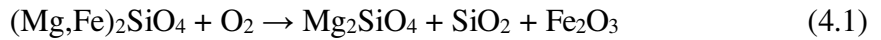
Olivin destek malzemesinin ve emdirme, kalsinasyon, indirgeme sonrası kristal yapıdaki değişiklikleri incelemek amacıyla XRD analizleri 10-90° tarama aralığında, 0,02° tarama açısı ve 2°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de farklı partikül boyutuna sahip destek materyalleri ve kalsine edilmiş Fe-Ni/Olivin katalizörlerinin XRD kırınım desenleri verilmektedir.



Şekil 4.1. Farklı partikül boyuna sahip olivin ve kalsine Fe-Ni/Olivin katalizörlerin XRD kırınım deseni (▼ : Olivin; ● : Mg_2SiO_4 ; ■ : $MgSiO_3$; □ : Fe_2O_3)

Destek malzemesinin XRD kırınimleri incelendiğinde, ana kristal fazın $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})_2SiO_4$ formülüne oldukça yakın olan $(Mg_{1.81}Fe_{0.19})SiO_4$ olivin fazı olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, Cortazar ve ark. tarafından Fe/Olivin katalizörü ile yapılan çalışmalarda bildirilen olivin fazıyla uyumludur [302]. Ayrıca, 17,42, 22,96, 32,42, 35,80 ve 36,62°'de Mg_2SiO_4 'e ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Üçüncü faz olarak literatürle uyumlu şekilde 28,28° ve 31,22°'de $MgSiO_3$ tespit edilmiştir [306], [318].

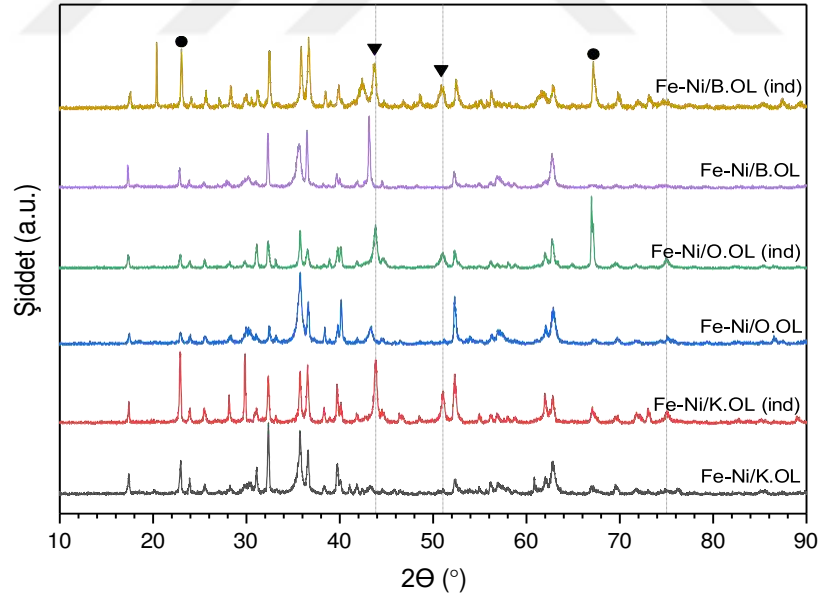
Katalizörler destek malzemesiyle kıyaslandığında, katalizörlerde olivin fazına ait piklerin yoğunluğunda azalma gözlenirken, 22,96 ve 32,42°'de Mg_2SiO_4 pik şiddetlerinde artış görülmüştür. Bu durum, olivinin kalsinasyon sırasında kristal yapısının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Literatürde 900 °C'de kalsinasyon sonrası olivin yapısının Mg_2SiO_4 'e dönüştüğü rapor edilmiştir [306]. Bu dönüşüm Denklem 4.1 ile açıklanmaktadır [307].



Buna ek olarak, katalizörlerde 31,14, 43,26 ve 62,84° civarında Fe_2O_3 'e ait karakteristik kırınımalar gözlenmiştir. Literatürde belirtildiği gibi Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 , benzer kırınımalar sergilediklerinden ayrımları zordur. Ancak bu çalışmada uygulanan 900°C kalsinasyon sıcaklığı göz önünde bulundurulduğunda, oluşan oksit fazın Fe_2O_3 olduğu düşünülmektedir [319].

Sentezlenen üç katalizör karşılaştırıldığında, küçük partikül boyutuna sahip destek malzemesi ile sentezlenen katalizör, diğer katalizörlere göre daha düşük şiddette kırınım pikleri sergilemiştir. Bu durum, küçük partikül boyutu ile daha küçük kristal boyutuna sahip katalizörler elde edildiğini göstermektedir [316]. Özellikle 43° civarındaki Fe_2O_3 pikinin genişliği ve şiddeti, katalizör partikül boyutuna göre farklılık göstermektedir. Küçük partikül boyutunda daha geniş ve düşük şiddette kırınım gözlenirken, partikül boyutu arttıkça pik şiddeti artmış, genişlik azalmıştır. Bu durum, küçük partikül boyutlu katalizörlerin daha küçük demir oksit kristal boyutuna ve daha güçlü metal-destek etkileşimine sahip olduğunu göstermektedir [320]. Bu sonuçlar, küçük partikül boyutlu katalizörün daha yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu verilerle de desteklenmektedir (Tablo 4.3).

Katalizörlerin indirgeme sonrası kristal yapı değişimlerini incelemek amacıyla indirgenmiş katalizörlerin XRD analizleri gerçekleştirilmiş, kalsine edilmiş katalizörler ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.2’de farklı partikül boyutlarına sahip Fe-Ni/Olivin katalizörlerinin XRD kırınım desenleri sunulmaktadır.



Şekil 4.2. Kalsine ve indirgenmiş Fe-Ni/Olivin katalizörlerin XRD kırınım deseni (●: Mg_2SiO_4 ; ▼: Fe^0)

Şekil 4.2 incelendiğinde, indirgeme işleminden sonra katalizörlerin ana kristal fazlarının Mg_2SiO_4 ve MgSiO_3 olduğu gözlenmiştir. Kalsine katalizörler ile karşılaştırıldığında, indirgeme sonrası özellikle 23° ve 67° ’deki Mg_2SiO_4 piklerinin

şiddetinde belirgin artış tespit edilmiştir. Kırınımların daha yüksek şiddette olması, kristal yapının daha düzenli hale geldiğini göstermektedir [316]. Böylece, indirgeme işlemi sonrası katalizör kristallğinde belirli iyileşme olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, indirgenmiş katalizörlerde 43, 51 ve 75° civarında metalik demir (Fe°) fazına ait karakteristik pikler tespit edilmiştir. Fe₂O₃'e ait kırınım pikleri ise analizlerde gözlenmemiştir. Bu durum, demir oksit fazlarının tamamen Fe° dönüştüğünü göstermektedir [316]. Metalik Ni pikleri ise hem düşük yoğunlukları hem de Fe° ile yakın kırınım derecelerine sahip olmaları nedeniyle tespit edilememiştir.

ÇDKNT üretimini etkileyen en önemli parametrelerden biri katalizör kristal boyutudur. Katalizörlerin kristal boyutları Scherrer denklemi kullanılarak, metal dağılımları ise $D(\%) = 0,971/d$ (nm) denklemi ile hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.2'de sunulmuştur [302].

Tablo 4.2. Olivinin ve Fe-Ni/Olivinin indirgeme öncesi ve sonrası metal kristal boyutu

Katalizör	K.OL	Fe-Ni/K.OL	Fe-Ni/O.OL	Fe-Ni/B.OL	Fe-Ni/K.OL (ind)	Fe-Ni/O.OL (ind)	Fe-Ni/B.OL (ind)
Kristal boyut* (nm)	34,60	31,99	34,43	45,49	20,10	21,85	27,77
Fe dağılımı (%)	-	3,04	2,82	2,13	4,83	4,44	3,50

* Olivinin kristal boyutu olivin (111) olivin piki ile, kalsine katalizörlerin (110) Fe₂O₃ piki ile, indirgenmiş katalizörlerin ise Fe° (111) hesaplanmıştır.

Tablo 4.2'ye göre kalsine edilmiş katalizörlerin kristal boyutları 31,99-45,49 nm aralığında değişmektedir. Olivin partikül boyutu küçüldükçe katalizörlerin kristal boyutlarında da azalma gözlenmiştir. Bu durum, destek malzemesinin yüzey alanının metal faz dağılımı üzerinde belirleyici bir rol oynadığını göstermektedir [302].

İndirgeme sonrasında tüm katalizörlerin kristal boyutlarında %36-38 oranında azalma gerçekleşmiştir. En küçük Fe° kristal boyutu (20,10 nm) ve en yüksek metal dağılımı (%4,83) küçük partikül boyutlu Fe-Ni/K.OL katalizöründe elde edilmiştir. Meng ve ark. tarafından ağırlıkça %5 Fe ve %5 Ni oranında sentezlenen Fe-Ni/Olivin katalizörü için 55,8 nm Fe° kristal boyutu rapor edilmiştir [321]. Bu çalışmada elde edilen değer (20,10 nm) literatürden %64 daha düşüktür.

Fe-Ni/Olivin katalizörü için literatürde sınırlı çalışma bulunduğundan, benzer çalışmalarla kıyaslamak amacı ile Fe/Olivin katalizörleri incelenmiştir. Literatürde Fe/Olivin katalizörleri için Fe^o dağılımının %1,4, kristal boyutlarının ise 34-97,6 nm aralığında olduğu belirtilmiştir [302], [318], [322], [323]. Bu verilerle karşılaştırıldığında, bu çalışmada sentezlenen Fe-Ni/Olivin katalizörlerinin daha küçük kristal boyutlu ve daha yüksek metal dağılımına (%4,83) sahip olduğu görülmüştür.

XRD sonuçları, küçük partikül boyutlu olivin desteğinin metal partiküllerinin daha homojen şekilde dağılmasını sağladığını ve bu sayede katalizör performansını artırabileceğini göstermektedir. Ayrıca, indirgeme işlemi sonrası nda demir oksit fazlarının tespit edilmemesi, indirgeme koşullarının yeterli olduğunu göstermektedir.

4.1.3. N₂ adsorpsiyon- desorpsiyon sonuçları

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları, BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı açısından değerlendirilmiştir. Analiz öncesi katalizörler, yüzeyde adsorblanmış nemi uzaklaştırmak amacıyla 300 °C’de 3 saat degaz işlemine tabi tutulmuştur. Spesifik yüzey alanı BET yöntemi, gözenek hacmi ve çapı BJH metodu ile hesaplanmıştır. Tablo 4.3’te analiz sonuçları verilmektedir.

Tablo 4.3. Olivin ve Fe-Ni/Olivinin N₂ adsorpsiyon- desorpsiyon analiz sonuçları

	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
Olivin	4,07	0,011	13,64
Fe-Ni/K.OL	6,75	0,074	35,13
Fe-Ni/O.OL	4,08	0,035	31,74
Fe-Ni/B.OL	3,59	0,026	27,56

Tablo 4.3’e görüldüğü gibi, olivinin yüzey alanı 4,07 m²/g, gözenek hacmi 0,011 cm³/g ve gözenek çapı 13,64 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler olivinin düşük yüzey alanına sahip, gözeneksiz bir malzeme olduğunu göstermektedir. Fe-Ni/K.Olivin katalizöründe ise yüzey alanı 6,75 m²/g’ye, gözenek hacmi 0,074 cm³/g’ye ve gözenek çapı 35,13 nm’ye yükselmiştir. Fe-Ni/K.Olivin katalizöründe gözlenen yüzey alanındaki %65,95’lik artış, gözenek hacmindeki %572’lik artış ve gözenek çapındaki yaklaşık üç kat artış, Fe ve Ni metal yüklemesinin olivinin yüzeyinde ve yapısında önemli

değişikliklere yol açtığını göstermektedir. Bu durum, metal yükleme ve kalsinasyon sırasında olivinin gözenek yapısında meydana gelen çökmeler ile ilişkilendirilmektedir [302]. Metal yüklemesinin etkisi, literatürde bildirilen benzer çalışmalarla da tutarlıdır. Örneğin, Phusuwan ve ark. [306], başlangıç yüzey alanı 0,5 m²/g olan olivine %5 ve 10 oranında demir yüklemesi sonrasında yüzey alanında ve gözenek hacminde belirgin artış gözlemlemişlerdir. Benzer şekilde, Ghosal ve ark. [324], olivin üzerine demir yüklemesi ile yüzey alanında ve gözenek yapısında iyileşme olduğunu bildirmiştir. Tablo 4.4'de literatür kıyaslaması daha detaylı şekilde verilmektedir.

Tablo 4.4. *Olivin ve Fe-Ni/Olivin N₂ adsorpsiyon- desorpsiyon analiz literatür kıyaslaması*

	BET Yüzey Alanı (m²/g)	Gözenek Hacmi (cm³/g)	Gözenek Çapı (nm)	Kaynak
Olivin	4,07	0,011	13,64	Bu çalışma
Olivin	0,50-12,58	0,0010-0,0020	4,3-12,37	[4], [302], [306], [314], [325], [326]
Fe-Ni/Olivin	6,75	0,074	35,13	Bu çalışma
Fe-Ni/Olivin	5,89-7,78	-	11,06-11,67	[321], [327]

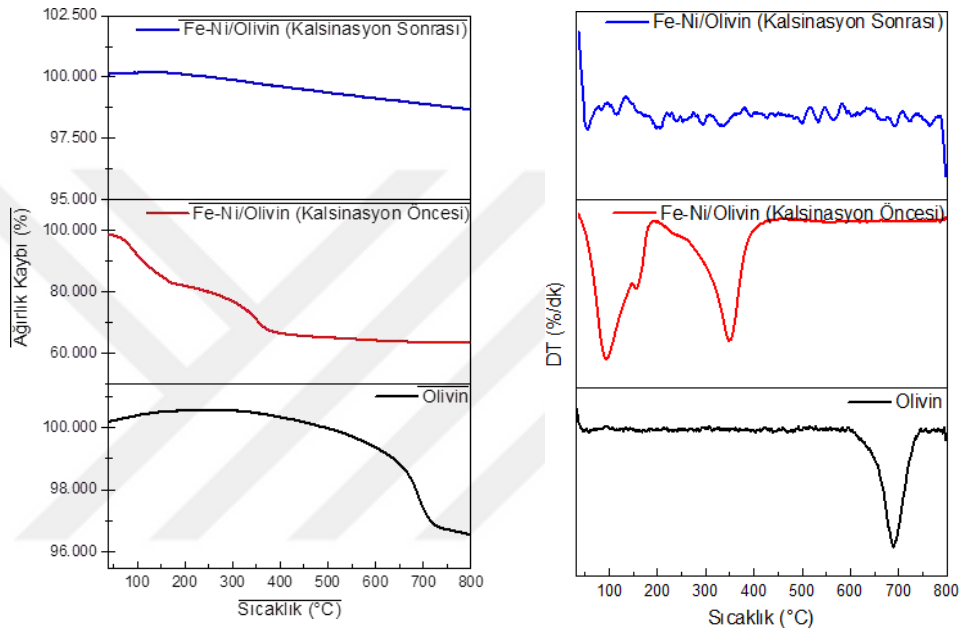
Tablo 4.4 incelendiğinde, olivinin yüzey alanı için literatürde bildirilen değerlerin 0,50-12,58 m²/g arasında değiştiği, bu çalışmada elde edilen 4,07 m²/g değerinin ise bu aralıkla uyumlu olduğu görülmektedir [4], [302], [306], [314], [325], [326]. Gözenek çapı açısından ise literatürde belirtilen 4,3-12,37 nm değerlerine yakın sonuç (13,64 nm) elde edilmiştir. Gözenek çapı ve hacminde görülen farklılıkların, olivinin doğal yapısından ve kullanılan hazırlık yöntemlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Fe-Ni/Olivin katalizörünün BET yüzey alanı 6,75 m²/g olarak belirlenmiş ve literatürde bildirilen 5,89-7,78 m²/g aralığıyla uyumlu bulunmuştur [321], [327]. Elde edilen gözenek çapı (35,13 nm) ise literatürde verilen 11,06-11,67 nm aralığından daha yüksek bulunmuştur. Bu farklılık, metal yükleme oranı, sentez koşulları ve kalsinasyon sırasında meydana gelen yapısal değişikliklerle ilişkilendirilmektedir.

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analiz verileri, Fe ve Ni metal yüklemesinin olivin yüzey özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiğini ve bu durumun ÇDKNT sentezi sırasında katalitik aktiviteyi artırabileceğini göstermektedir.

4.1.4. TGA sonuçları

Yapılan XRD ve N₂ adsorpsiyon- desorpsiyon sonuçlarına bağlı olarak karakterizasyonlara olivinin ve Fe-Ni/K.Olivin katalizörünün kalsinasyon öncesi ve sonrası TG analizleri, 40-800 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilerek sıcaklığa bağlı kütle kaybı ve termal davranışları incelenmiştir. Bu analizlerin sonuçları Şekil 4.3'de sunulmaktadır.



Şekil 4.3. Olivinin ve Fe-Ni/K.Olivinin kütle kaybı, termal davranışları

Olivinin TG grafiği incelendiğinde, yaklaşık 700 °C'ye kadar minimal bir kütle kaybı (%2,62) gözlenmiştir. Bu kayıp, adsorplanmış suyun ve nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 700 °C'nin üzerinde belirgin bir kütle kaybının olmaması, olivinin termal olarak oldukça kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. DTA grafiğinde 700 °C civarında gözlemlenen endotermik pik, kristal yapıdaki suyun uzaklaştırılmasıyla ilişkilendirilmektedir [317].

Fe-Ni/K.Olivin katalizörünün kalsinasyon öncesi TG sonuçlarında, iki belirgin kütle kaybı aşaması gözlenmiştir. İlk olarak, 200 °C'ye kadar olan kütle kaybının, katalizör yüzeyindeki adsorplanmış suyun uzaklaştırılması ile ilişkilendirilmektedir [305]. Bu sıcaklık aralığında DTA analizinde gözlenen endotermik pik, suyun uzaklaştırılmasını doğrulamaktadır. İkinci aşama, 200-400 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmiş olup, bu kaybın nitrat tuzlarının metal oksit fazlarına dönüşmesinden veya

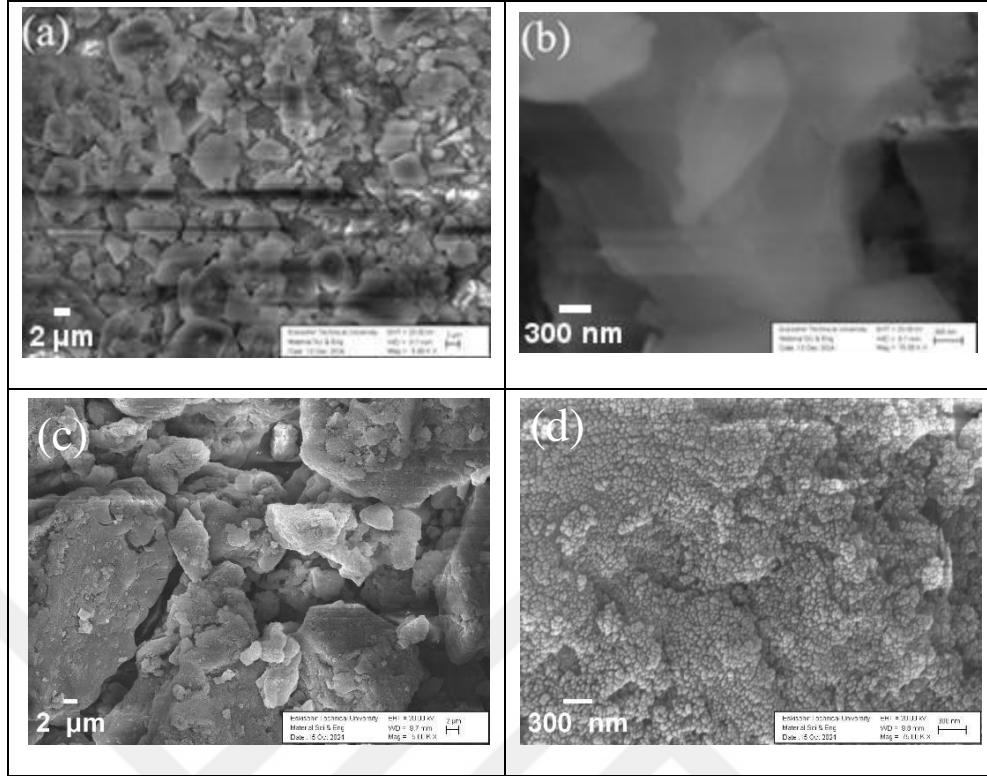
olivinin yapısında bulunan uçucu organik bileşiklerin ayrışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [305]. DTA verileri bu aralıkta da endotermik süreçlerin etkili olduğunu göstermektedir. 400 °C'nin üzerindeki kütle kayıpları ihmal edilebilir düzeydedir ve metal oksit fazlarının oluşumu ve termal stabilitenin artışı ile ilişkilendirilmektedir. 500 °C'nin üzerindeki stabilite, Fe ve Ni yüklemesinin olivinin termal dayanıklılığını güçlendirdiği kanıtlanmaktadır.

900°C'de 5 saat kalsinasyon sonra Fe-Ni/K.Olivin katalizöründe, olivine kıyasla daha az kütle kaybı (%1,32) gözlenmiştir. Ayrıca, DTA grafiğinde herhangi belirgin bir termal olayın görülmemesi, kalsinasyon işlemi ile nemin, adsorplanmış gazların ve uçucu organik bileşiklerin tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir.

TG ve DTA analizleri, olivinin termal olarak kararlı yapıya sahip olduğunu ve Fe-Ni yüklemesiyle termal stabilitenin daha da arttığını doğrulamaktadır. Fe-Ni/K.Olivin katalizörünün kalsinasyon sonrası sergilediği kararlı yapı ve yüksek termal dayanıklılık, katalizörün ÇDKNT üretimi gibi yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar için uygun olduğunu göstermektedir.

4.1.5. SEM-EDS sonuçları

Olivinin ve Fe-Ni/K.Olivin katalizörünün yüzey morfolojisini ve metal dağılımını belirlemek amacı ile SEM-EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 4.4'te 5000 ve 75000X büyütme ile SEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 4.4. (a)-(b) olivin ve (c)-(d) Fe-Ni/K.Olivin SEM görüntüleri (a-c: 5000 ve b-d: 75000X)

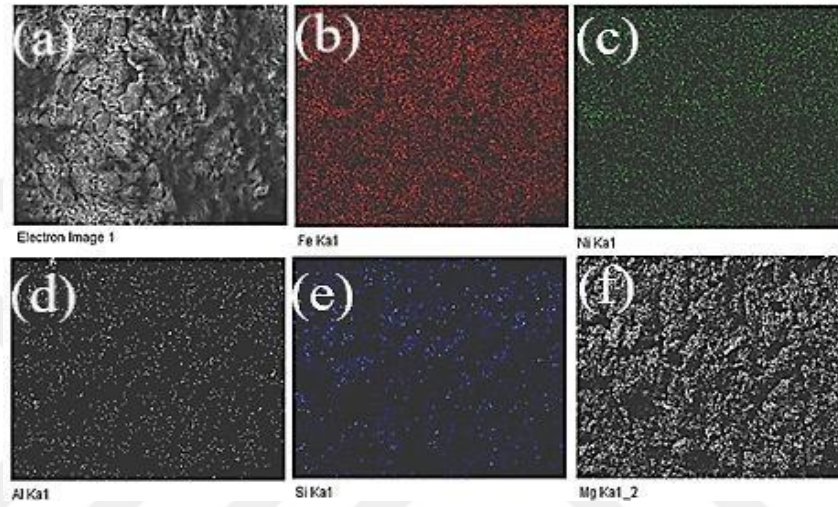
Şekil 4.4 (a) ve (b)'de, olivinin heterojen ve pürüzlü yüzey yapısına sahip olduğu görülmektedir. Olivin yüzeyinde, doğal mineral yapısından kaynaklanan belirgin pürüzler ve mikroskopik çatlaklar gözlenmiştir. Bu morfolojik yapı, olivinin düşük yüzey alanına sahip ve gözeneksiz malzeme olduğunu göstermektedir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizinde elde edilen düşük yüzey alanı (4,07 m²/g), gözlemlenen bu morfolojik özellikleri desteklemektedir. Ayrıca, olivinin SEM görüntülerinden elde edilen yapısal özellikler, literatürde bildirilen olivin yapılarıyla da tutarlıdır [315], [328].

Fe ve Ni yüklemesi sonrası (Şekil 4.4 (c)-(d)), olivin yüzeyinde belirgin değişiklikler gözlenmiştir. Özellikle Şekil 4.4 (d)'de yüzeyde küçük, düzgün ve homojen olarak dağılmış metal oksit partiküllerinin olduğu dikkat çekmektedir. Fe-Ni yüklemesi sonrası yüzey alanının arttığı ve daha düzenli yapı oluştuğu görülmektedir. Bu düzenli yapı, BET yüzey alanı artış (%65,95) ve gözenek hacmi artışı (%572) ile uyumludur.

Ayrıca, gözenek çapındaki artış (13,64 nm'den 35,13 nm'ye) SEM görüntülerinde gözlemlenen morfolojik değişikliklerle paralellik göstermektedir. Bu yapısal iyileşmeler, katalitik performansı olumlu yönde etkilemektedir. Literatürde de benzer şekilde, metal yüklemesi sonrası olivin yüzeyinin daha düzenli yapı kazandığı ve yüzey alanının arttığı bildirilmiştir. Phusuwan ve arkadaşları, %10 Fe yüklemesi yapılan olivinde daha

gözenekli yapı elde edildiğini SEM analizleriyle doğrulamışlardır [306]. Bu durum, metal oksitlerin olivin yüzeyiyle güçlü etkileşim gösterdiğini ve homojen bir dağılım sağladığını göstermektedir [314], [318].

Şekil 4.5 ise Fe-Ni/K.Olivin katalizörünün EDS haritalama sonuçlarını sunmaktadır. Bu analizler, yüzeydeki elementlerin homojen dağılımını değerlendirmek için 750X büyütmede gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5. Fe-Ni/K.Olivinin EDS haritalama sonuçları (a) SEM görüntüsü (b) Fe (c) Ni (d) Al (e) Si (f) Mg dağılımı

Fe ve Ni elementlerinin EDS haritaları (Şekil 4.4-(b)-(c)), yüzeyde herhangi bir aglomerasyon veya topaklanma olmadan metallerin homojen dağılım sergilediğini göstermektedir. Böylece, Fe-Ni yüklemesinin kontrollü şekilde gerçekleştiği ve aktif metal fazlarının iyi dispersiyon sağladığı kanıtlanmıştır. Homojen dağılımın sağlanması, katalizör etkinliği açısından kritik öneme sahiptir. Homojen dağılımın sağlanamaması durumunda, aktif metal fazlar kümelenme eğilimi gösterir ve bu durumun yüzey alanında azalmalara ve daha kolay sinterlenmeye yol açarak katalizörün katalitik aktivitesinin azalacağı literatürde belirtilmiştir [329].

Mg, Si ve Al elementleri ise olivinin doğal bileşenleri olarak eşit bir şekilde dağılmıştır. Si ve Mg haritaları, olivinin doğal yapısının Fe-Ni yüklemesi sonrası büyük ölçüde korunduğunu ve katalizör stabilitesi için önemli destek görevi gördüğünü ortaya koymaktadır. Doğal bileşenlerin korunması, aktif bileşenlerin homojen dağılımını desteklemekte ve katalizör performansını artırmaktadır.

SEM ve EDS analiz sonuçları, Fe-Ni yüklemesi sonrası olivin yüzeyinin morfolojik özelliklerinde önemli değişiklikler meydana geldiğini, yüzeyin daha homojen yapıda olduğunu göstermektedir. Metal fazlarının homojen şekilde dağılması, katalizörün yüzey aktif alanını ve termal dayanıklılığını artırmaktadır. EDS haritalama sonuçları, yükleme ve sentez prosedürlerinin etkinliğini ve aktif metal fazların homojen dağılımını doğrulamaktadır.

4.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Üretiminde Ön Çalışma Sonuçları

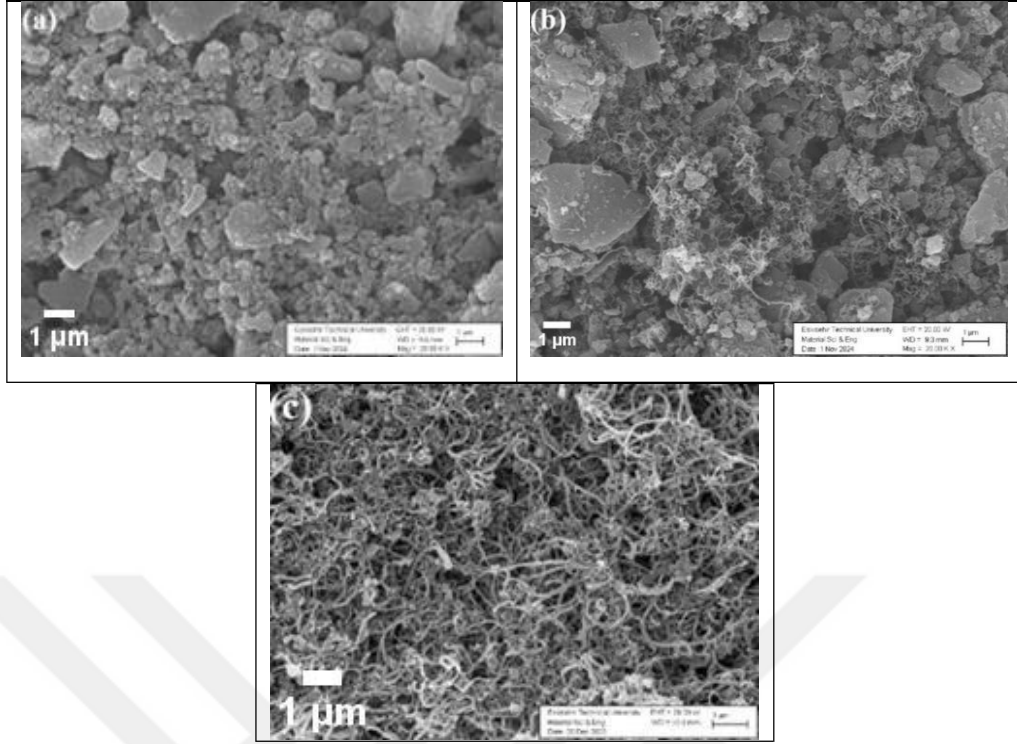
Bu bölümde, KBÇ yöntemiyle ÇDKNT üretiminde kullanılan karbon kaynağı, destek malzemesi partikül boyutu, katalizör tipi ve katalizör oranı gibi parametrelerin ÇDKNT sentezi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan ön çalışmaların sonuçları, katalizör ve proses koşullarının optimizasyon çalışmaları için temel oluşturmuştur.

4.2.1. Çok duvarlı karbon nanotüp hammadde türünün etkisi

Bu bölümde, farklı karbon kaynaklarının KBÇ yöntemiyle ÇDKNT üretimindeki etkisi değerlendirilmiştir. Polimer bazlı hammaddeler (PET, LDPE ve nitril eldiven) ÇDKNT sentezi için değerlendirilmiş ve karbon verimi ile ürün morfolojisi üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır. Deneyler, 3 g hammadde, 0,006 m³/sa N₂ akış hızı, 700 °C reaksiyon sıcaklığı ve 30 dakika reaksiyon süresi sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.1. SEM analiz sonuçları

PET, LDPE ve nitril eldivenden üretilen ÇDKNT'lerin yüzey morfolojisi, 20000X büyütmede gerçekleştirilen SEM analizi ile incelenmiş ve farklı hammaddelerin ÇDKNT morfolojisi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Şekil 4.6'da üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri verilmektedir.



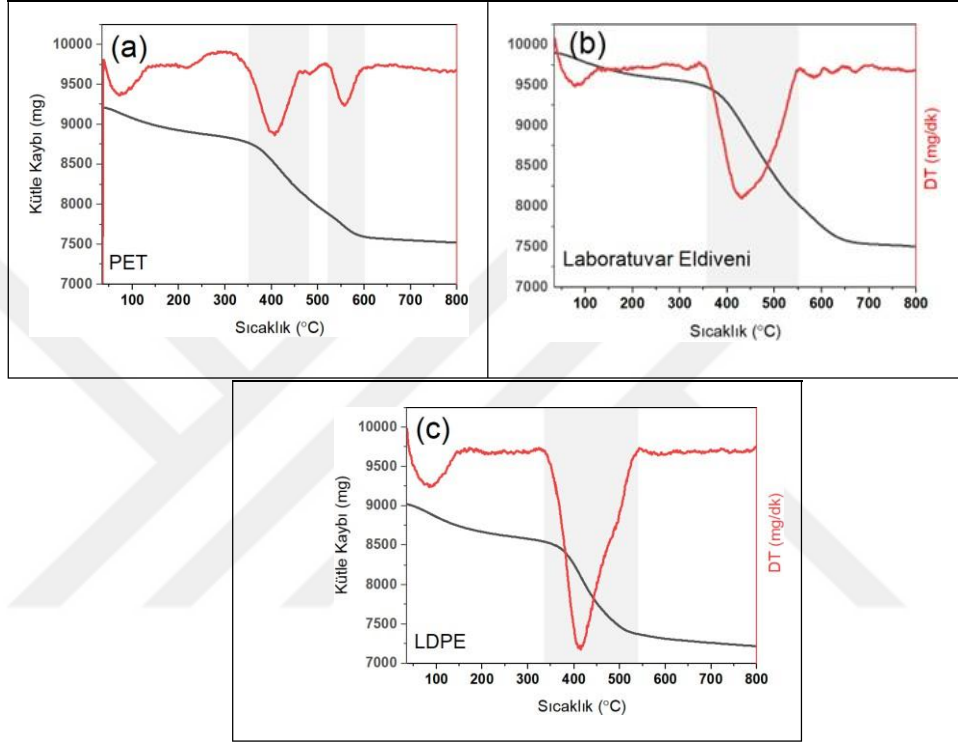
Şekil 4.6. ÇDKNT üretiminde hammadde türünün etkisi (a) PET (b) nitril eldiven (c) LDPE 20000X (3g plastik, 700°C, 30 dk, 0,006 m³/sa, 0,5g Fe-Ni/Olavin)

Şekil 4.6'da PET, LDPE ve nitril eldivenden üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri incelendiğinde, PET ile yapılan çalışmada ÇDKNT'lere özgü lifsi veya filamentli yapılara rastlanmamıştır. Bu durum, PET'in karbon içeriğinin daha düşük olması veya KBÇ sürecinde daha düşük verimde uçucu hidrokarbonlar üretmesi ile açıklanmaktadır [301]. Laboratuvar eldiveni ile yapılan çalışmada filamentli yapılar oluşmuş olsa da içeriğinde bulunan çeşitli katkı maddeleri (renklendirici, plastikleştirici, kükürt vb) nedeniyle verimin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Buna karşın, LDPE ile üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntülerinde yoğun, düzgün ve filamentli yapılar görülmektedir. LDPE'nin yüksek karbon içeriği, düzgün yapısal morfolojiye sahip ÇDKNT üretimini desteklemekte, ÇDKNT verimini ve kalitesini artırmaktadır. Literatürde de benzer şekilde LDPE'nin farklı plastikler türleri arasında daha yüksek verimle ÇDKNT üretimini desteklediği bildirilmiştir [280].

Sonuç olarak, PET'in ÇDKNT oluşumunu desteklemediği, laboratuvar eldiveninin karbon kaynağı olarak yetersiz olduğu, buna karşın LDPE'nin KBÇ yöntemiyle yüksek verimle ÇDKNT üretiminde etkin karbon kaynağı olduğu görülmüştür.

4.2.1.2. TG analiz sonuçları

PET, LDPE ve nitril eldivenden üretilen ÇDKNT'lerin oksidasyon davranışları, TG analizleri ile incelenmiştir. Elde edilen veriler karbon oksidasyon sıcaklığı, pik genişliği ve karbon birikimi açısından karşılaştırılmıştır. Şekil 4.7'de üretilen ÇDKNT'lerin TG analiz sonuçları sunulmaktadır.



Şekil 4.7. KBÇ yöntemi ile ÇDKNT üretiminde hammadde türünün etkisi (3g plastik, 700°C, 30 dk, 0,006 m³/sa N₂, 0,5g Fe-Ni/Olavin)

Şekil 4.7 incelendiğinde, PET ile yapılan çalışmada karbon oksidasyon sıcaklığının 350-600 °C, nitril eldiven ile 355-550 °C ve LDPE ile 335-540 °C aralığında olduğu görülmüştür. Elde edilen karbon birikimi ise sırasıyla %11,5, 20 ve 30 olarak hesaplanmıştır. DTG analizleri incelendiğinde, her üç hammadde türü için de 400 °C civarında pik gözlenmiştir. Ancak, PET şişe ile yapılan çalışmaya kıyasla, nitril eldiven ve naylon poşet ile yapılan çalışmalarda 400 °C'deki pik şiddeti daha yüksek bulunmuştur. Chen ve ark.'nın belirttiği gibi, yüksek sıcaklıkta başlayan oksidasyonun yanı sıra oksidasyon sürecindeki başlangıç ve bitiş sıcaklık farkının az ve pik şiddetinin yüksek olması, daha kaliteli ÇDKNT üretimine işaret etmektedir [330]. Buna göre, nitril eldiven ile yapılan çalışmada görülen pik genişliği, LDPE ile yapılan çalışmaya göre daha fazladır. Bu durum, nitril eldiven ile üretilen karbon yapılarıdaki çeşitliliğin daha fazla

olduğunu düşündürmektedir [4]. LDPE ile üretilen ÇDKNT'lerin daha dar pik genişliği ve daha yüksek pik şiddeti, karbon yapılarıdaki çeşitliliğin az ve ÇDKNT kalitesinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

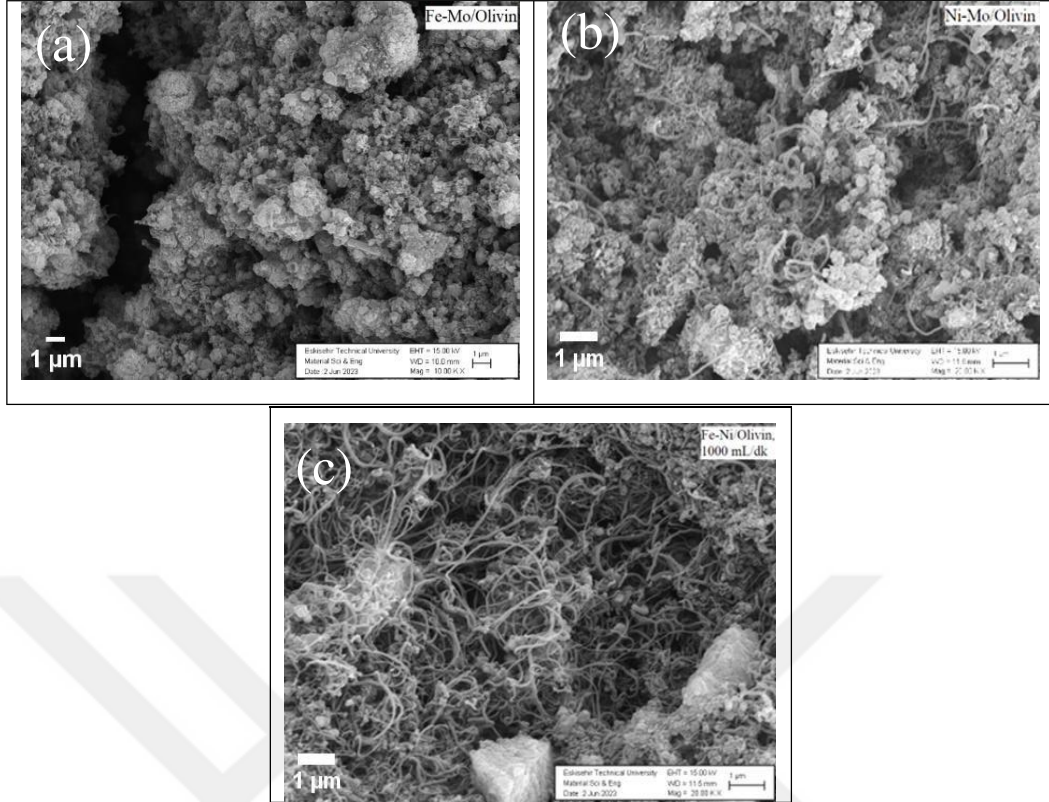
TG analizi göz önüne alındığında en yüksek karbon birikimi ve en düşük karbon çeşitliliği nedeniyle, LDPE KBÇ yöntemi ile ÇDKNT üretiminde en uygun karbon kaynağı olarak belirlenmiş ve sonraki çalışmalara bu hammadde ile devam edilmiştir.

4.2.2. Çok duvarlı karbon nanotüp üretiminde kullanılan katalizör aktif metal türünün etkisi

Bu bölümde, KBÇ yöntemi ile ÇDKNT üretiminde kullanılan katalizörlerde aktif metal türünün ÇDKNT sentezi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Fe, Ni ve Mo aktif metallerin kombinasyonları kullanılarak sentezlenen katalizörlerin aktivitesi, karbon verimi ve ürün morfolojisi açısından değerlendirilmiştir. Deneyler, 3 g LDPE, 0,006 m³/sa N₂ akış hızı, 700 °C reaksiyon sıcaklığı ve 30 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.1. SEM analiz sonuçları

Şekil 4.8'de, Fe-Mo/Olivin, Ni-Mo/Olivin ve Fe-Ni/Olivin katalizörleri kullanılarak üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri sunulmakta ve farklı aktif metal kombinasyonlarının ÇDKNT morfolojisi ile verimi üzerindeki etkileri karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.8. Farklı katalizörler ile üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri a) Fe-Mo/Olivin; b) Ni-Mo/Olivin; c) Fe-Ni/Olivin (3g LDPE, 700°C, 30 dk, 0,006 m³/sa N₂, 0,5g katalizör)

Fe-Mo/Olivin katalizörü kullanılarak üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüsü (Şekil 4.8-a) incelendiğinde, yoğun filamentli yapılar yerine amorf karbon birikimleri ve düzensiz morfolojik yapılar dikkat çekmektedir. Bu durum, Fe-Mo kombinasyonunun karbon çözünürlüğü ve katalitik aktivite açısından yetersiz kaldığını göstermektedir. Literatürde, Mo'nun karbon verimini artırdığı ve Fe bazlı katalizörlerle birlikte kullanıldığında istenmeyen demir bileşiklerinin oluşumunu engelleyerek katalitik aktiviteyi artırdığı belirtilmiştir [331], [332]. Ancak, bu çalışmada Fe ve Mo kombinasyonu kullanılarak plastiklerden ÇDKNT üretiminde istenilen morfolojik yapı elde edilememiştir.

Şekil 4.8-b'de, Ni-Mo/Olivin katalizörü ile üretilen ÇDKNT'lerde filamentli yapılar rastlanmasına rağmen, verimin düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ni'nin karbon çözünürlüğünün yüksek olması ve Mo'nun küçük partikül boyutlarının oluşumunu desteklediği dikkate alındığında, bu kombinasyonun plastiklerden ÇDKNT üretiminde yeterince etkili olmadığı sonucuna varılmıştır [333].

Fe-Ni/Olivin katalizörü kullanılarak üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüsünde (Şekil 4.8-c) ise, yoğun, düzgün ve filamentli yapılar görülmektedir. Homojen dağılım ve

yüksek verim, Fe-Ni kombinasyonunun plastiklerden ÇDKNT üretiminde yüksek katalitik aktivite gösterdiğini kanıtlamaktadır. Fe ve Ni'nin sinerjik etkisinin metal karbür oluşumunu artırarak amorf karbon birikimini baskılamakta ve yüksek karbon çözünürlüğü ile difüzyon sürecini optimize etmektedir [334]. Bu özellikler, düzgün morfolojiye sahip ÇDKNT'lerin oluşumunu desteklemektedir.

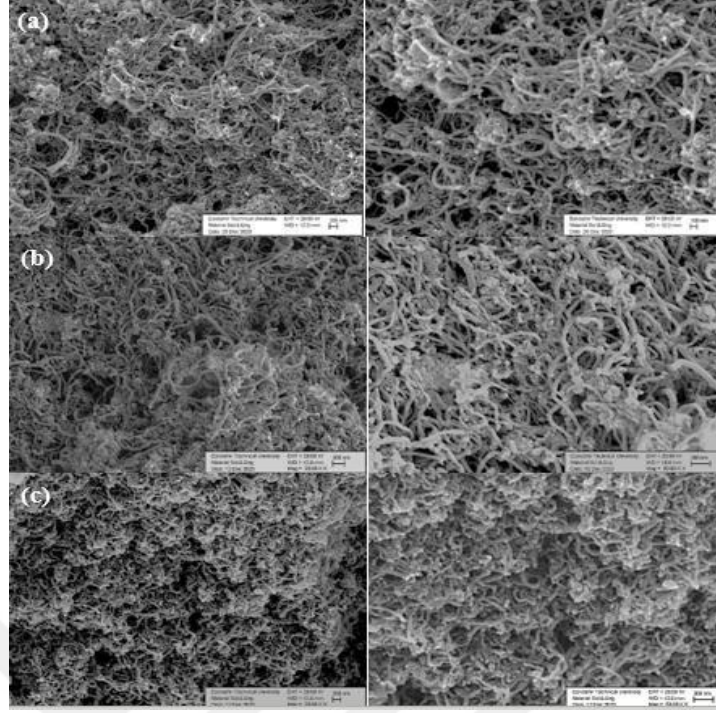
SEM görüntülerine bağlı olarak farklı katalizörlerin ÇDKNT morfolojisi üzerindeki etkileri karşılaştırıldığında, Fe-Ni/Olivin katalizörü ile en yüksek verim ve en düzgün filamentli yapılar elde edildiği belirlenmiştir.

4.2.3. Çok duvarlı karbon nanotüp katalizör destek materyalinin partikül boyutunun etkisi

Destek malzemesi, ÇDKNT sentezinde katalizör aktivitesini belirleyen önemli bir parametredir. Özellikle destek malzemesinin partikül boyutu, aktif metal dağılımını, metal-destek etkileşimini ve dolayısıyla ÇDKNT morfolojisini ve karbon verimini etkilemektedir. Bu bölümde, küçük (K.OL), orta (O.OL) ve büyük (B.OL) partikül boyutlarına sahip olivin kullanılarak sentezlenen Fe-Ni/Olivin katalizörleriyle ÇDKNT üretiminde destek materyalinin partikül boyutunun etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar, 3 g LDPE, 0,006 m³/sa N₂ akış hızı, 700 °C reaksiyon sıcaklığı ve 30 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.1. SEM analiz sonuçları

K.OL, O.OL ve B.OL boyutlarına sahip destek malzemeleriyle sentezlenen Fe-Ni/Olivin katalizörlerinin, ÇDKNT morfolojisi üzerindeki etkileri 30000 ve 50000X büyütmede yapılan SEM analizleri ile incelenmiştir. Şekil 4.9'da destekli Fe-Ni/K.OL, Fe-Ni/O.OL ve Fe-Ni/B.OL katalizörleri kullanılarak üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri verilmektedir.



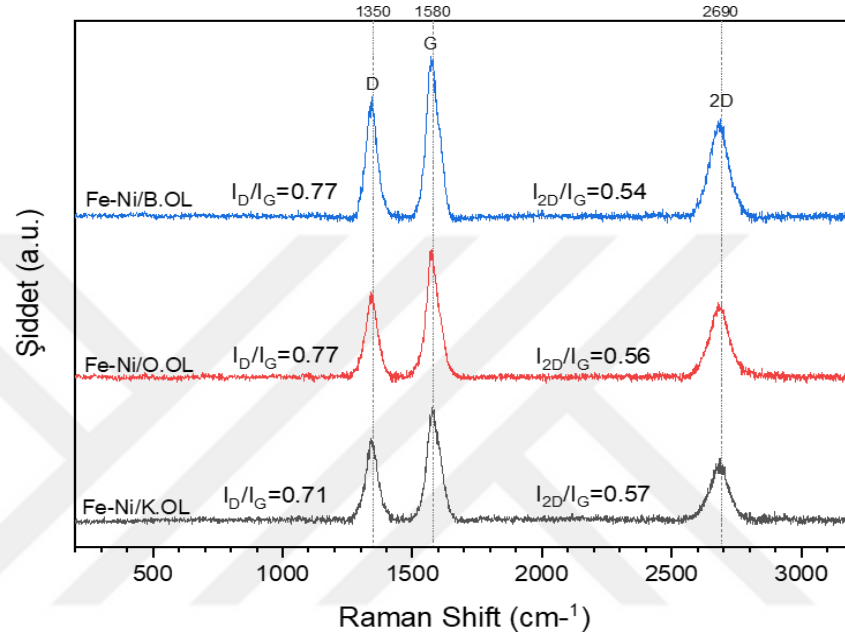
Şekil 4.9. Destek materyalinin partikül boyutunun ÇDKNT üretimine etkisi a) Fe-Ni/K.OL b) Fe-Ni/O.OL c) Fe-Ni/B.OL katalizör ile üretilen ÇDKNT'lerin SEM analizleri (30000 ve 50000X) (3g LDPE, 700°C, 30 dk, 0,006 m³/sa N₂, 0,5g katalizör)

Şekil 4.9-a'da, Fe-Ni/K.OL ile üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntülerinde yoğun filamentli yapıların olduğu görülmektedir. Filamentlerin homojen dağılımı ve morfolojik düzensizliklerin minimum düzeyde olması, küçük partikül boyutunun katalizör aktif yüzey alanını artırarak ÇDKNT oluşumunu desteklediğini ve morfolojik iyileşme sağladığını göstermektedir. Fe-Ni/O.OL katalizörü ile üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri (Şekil 4.9-b) incelendiğinde, filamentli yapılar görülmekle birlikte morfolojik düzensizliklerin arttığı tespit edilmiştir. Bu durum, orta partikül boyutunun katalizör metal dağılımında ve ÇDKNT büyüme mekanizmasında küçük partikül boyutuna göre daha az etkin olduğunu göstermektedir. Şekil 4.9-c'de Fe-Ni/B.OL ile üretilen ÇDKNT'lerde ise filamentli yapıların sayısının azaldığı ve amorf karbon oluşumunun arttığı gözlenmiştir. Büyük partikül boyutunun katalizör aktif yüzey alanını azalttığı ve ÇDKNT üretimini olumsuz etkilediği anlaşılmaktadır. Bu durum, literatürde küçük partikül boyutlu destek malzemelerinin, agregasyon davranışını iyileştirerek ve yapısal homojenliği artırarak ÇDKNT üretiminde daha yüksek aktivite sağladığını belirten çalışmalarla uyumludur [335].

SEM analizleri ile, küçük partikül boyutlu destek malzemesinin daha homojen, yoğun ve düzgün filamentli ÇDKNT üretiminde daha etkili olduğu görülmüştür.

4.2.3.2. Raman analiz sonuçları

Fe-Ni/K.OL, Fe-Ni/O.OL ve Fe-Ni/B.OL katalizörleri kullanılarak üretilen ÇDKNT'lerin yapısal özellikleri, Raman analizleri ile incelenmiştir. Şekil 4.10'da verilen Raman spektrumları ile I_D/I_G ve I_{2D}/I_G oranları değerlendirilmiş, ÇDKNT'lerin kristal yapısı ve kusurları analiz edilmiştir.



Şekil 4.10. Küçük, orta ve büyük partikül boyutlu olivin katalizör ile üretilen ÇDKNT'lerin RAMAN spektrumları (3g LDPE, 700°C, 30 dk, 0,006 m³/sa N₂, 0,5g katalizör)

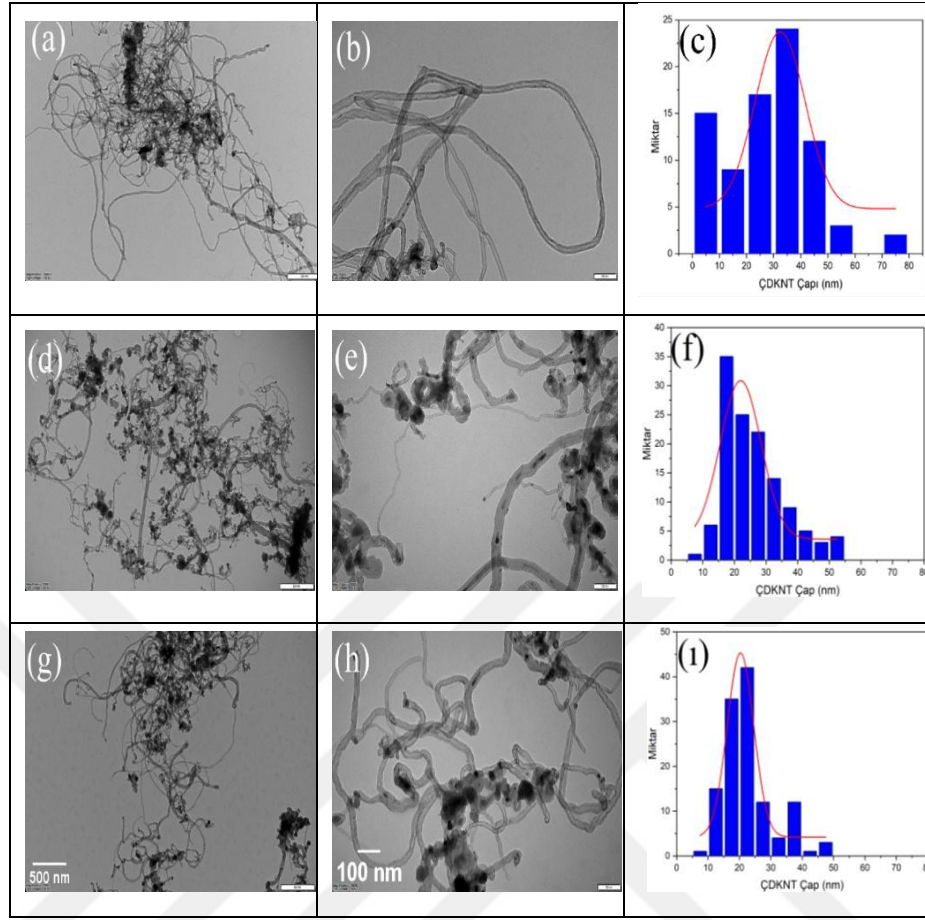
Raman spektrumunda gözlenen D bandı (1350 cm⁻¹) ÇDKNT'lerdeki kusurları ve amorf karbonu ifade ederken, G bandı (1580 cm⁻¹) sp² hibritleşmiş karbon atomlarının grafitik yapısını temsil etmektedir [173], [174], [175]. Ayrıca, 2D bandı (2690 cm⁻¹), grafen tabakalarının düzenini ve ÇDKNT'lerin yapısal özelliklerini değerlendirmek için kullanılmaktadır [336].

Şekil 4.10'da Fe-Ni/K.OL ile üretilen ÇDKNT'lerin Raman spektrumu incelendiğinde, I_D/I_G oranının 0,71 olduğu belirlenmiştir. Bu düşük oran, ÇDKNT'lerin az kusurlu yapıya ve yüksek grafitleşme derecesine sahip olduğunu göstermektedir [260]. Ayrıca, I_{2D}/I_G oranı 0,57 olarak hesaplanmış, küçük partikül boyutlu katalizörün düzenli grafit yapıların oluşumunu desteklediği görülmüştür. Fe-Ni/O.OL ile üretilen ÇDKNT'lerde ise I_D/I_G oranı 0,77 olarak belirlenmiştir. Bu oran, ÇDKNT'lerin kusur yoğunluğunun arttığını ve grafitleşme derecesinin azaldığını göstermektedir. I_{2D}/I_G oranı ise 0,56 olarak hesaplanmıştır. Orta partikül boyutunun ÇDKNT üretiminde küçük

partikül boyutuna kıyasla daha az etkin olduğu ve katalizör yüzey alanının yetersiz kaldığı düşünülmektedir. Fe-Ni/B.OL ile üretilen ÇDKNT'lerde ise I_D/I_G oranı yine 0,77 olarak belirlenmiş, ancak I_{2D}/I_G oranı 0,54 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, büyük partikül boyutunun aktif metal dağılımını olumsuz etkilediğini, katalizör parçacık dağılımında düzensizliklere neden olduğunu ve bunun da düzensiz ÇDKNT büyümesine yol açtığını göstermektedir [337]. Yapılan Raman analizlerinde, Fe-Ni/K.OL katalizörü ile üretilen ÇDKNT'lerin, daha düşük I_D/I_G oranı ve daha yüksek I_{2D}/I_G oranı ile kusur yoğunluğunun az, grafitleşme derecesinin ise yüksek olduğu belirlenmiştir.

4.2.3.3. TEM analiz sonuçları

Fe-Ni/K.OL, Fe-Ni/O.OL ve Fe-Ni/B.OL katalizörleri ile üretilen ÇDKNT'lerin TEM görüntüleri ve çap dağılım histogramları verilmiştir. Analizler, ÇDKNT'lerin iç yapısını ve morfolojik özelliklerini değerlendirmek amacıyla 3000 ve 100000X büyütmelemlerde yapılmıştır.



Şekil 4.11. a-b) Fe-Ni/K.OL c) Fe-Ni/K.OL için çap dağılım d-e) Fe-Ni/O.OL f) Fe-Ni/O.OL için çap dağılım g-h) Fe-Ni/B.OL ı) Fe-Ni/B.OL için çap dağılım katalizörü ile üretilen ÇDKNT'lerin TEM görüntüleri (3000 ve 100000X) (3g LDPE, 700°C, 30 dk, 0,006 m³/sa N₂, 0,5g katalizör)

TEM görüntüleri (Şekil 4.11), her üç katalizör ile üretilen filamentli yapıların içi boş ve ÇDKNT'ler olduğunu kanıtlamaktadır. ÇDKNT'lerin büyüme mekanizması, metal parçacıklarının tüplerin içindeki konumuna bağlı olarak uç büyümesi ve baz büyümesi olmak üzere iki temel mekanizma ile açıklanmaktadır [148]. Bu çalışmada üretilen ÇDKNT'lerin büyük bir kısmında tüplerin ortasında veya uçlarında katalizör parçacıklarının bulunması, uç büyümesinin bu sistemde baskın mekanizma olduğunu göstermektedir [147].

TEM görüntüleri kıyaslandığında, Fe-Ni/K.OL katalizörü ile üretilen ÇDKNT'lerde (Şekil 4.11(a)-(b)), yoğun ve düzgün filamentli yapılar görülmektedir. Çap dağılım histogramına (Şekil 4.11(c)) göre, ÇDKNT'lerin çap aralığı 15-60 nm, ortalama çap ise 30,45 nm olarak hesaplanmıştır. Homojen çap dağılımı ve düzenli filamentli yapılar, küçük partikül boyutunun katalizör yüzey alanını artırarak ÇDKNT'lerin yapısını iyileştirdiğini göstermektedir. Fe-Ni/O.OL katalizörü ile üretilen ÇDKNT'lerin TEM

görüntülerinde (Şekil 4.11(d)-(e)), benzer şekilde içi boş filamentli yapılar görüselde morfolojik düzensizlikler artmaktadır. Çap dağılım histogramı (Şekil 4.11(f)) incelendiğinde, çapların 10-60 nm arasında değiştiği ve ortalama çapın ise 35,65 nm olduğu belirlenmiştir. Ancak filamentli yapıların düzensizliği, orta partikül boyutunun katalizör aktif metal dağılımında homojenlik sağlayamadığını ve ÇDKNT büyümesini sınırladığını göstermektedir. Fe-Ni/B.OL katalizörü (Şekil 4.11(g)-(h)) incelendiğinde, çap aralığı 15-50 nm, ortalama çapı ise 40,80 nm olarak belirlenmiştir. Geniş ortalama çap, büyük partikül boyutunun katalizör aktif yüzey alanını azalttığını ve ÇDKNT büyüme mekanizmasını olumsuz etkilediğini göstermektedir.

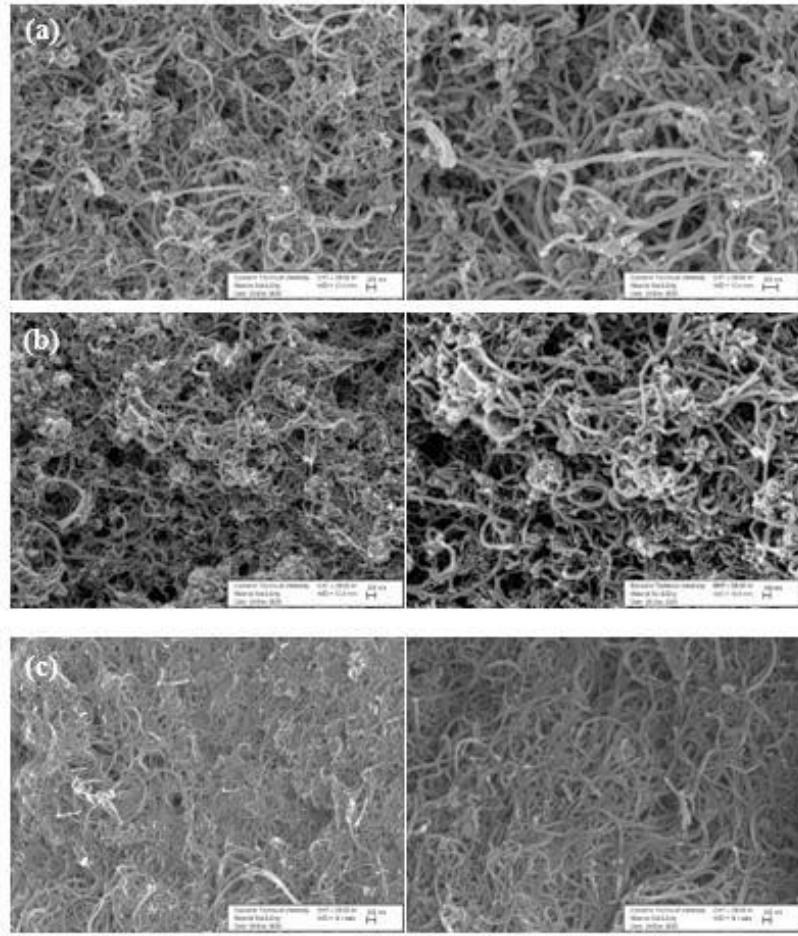
Genel olarak, Fe-Ni/K.OL katalizörü ile üretilen ÇDKNT'lerin daha homojen çap dağılımına ve daha düzgün morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Fe-Ni/O.OL ve Fe-Ni/B.OL katalizörlerle üretilen ÇDKNT'lerde ise çap varyasyonlarının genişlediği ve morfolojik düzensizliklerin arttığı gözlemlenmiştir.

4.2.4. Çok duvarlı karbon nanotüp üretiminde katalizör oranının etkisi

Bu bölümde, KBC yöntemiyle ÇDKNT üretiminde katalizör oranının etkisi incelenmiştir. Çalışmalar, 3 g LDPE, 0,006 m³/sa N₂ akış hızı, 700 °C reaksiyon sıcaklığı ve 30 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı kütlece %5, 8 ve 17 olarak belirlenmiş ve katalizör oranının ÇDKNT morfolojisi, kristal yapısı ve verimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

4.2.4.1. SEM analiz sonuçları

Katalizör oranının ÇDKNT morfolojisi üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla 30000 ve 50000X büyütmelemlerde gerçekleştirilen SEM analizleri Şekil 4.12'de sunulmuştur.



Şekil 4.12. Farklı katalizör oranında üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri (30000 ve 50000X) (a)%17 b) 8 c) 5 katalizör oranı (3g LDPE, 700°C, 30 dk, 0,006 m³/sa N₂, Fe-Ni/Olavin)

Şekil 4.12'de verilen görüntüler incelendiğinde, katalizör oranının artışıyla birlikte ÇDKNT morfolojisinin ve veriminin değiştiği görülmektedir. %17 katalizör oranı ile üretilen ÇDKNT'ler (Şekil 4.12-a), yoğun filamentli yapılara sahip olmakla birlikte düzensiz dağılım sergilemektedir. Bunun yanı sıra, amorf karbon birikiminin arttığı gözlenmiştir. Yüksek katalizör oranının sinterlenmeyi ve amorf karbon oluşumunu teşvik ettiği, dolayısıyla ÇDKNT üretim verimliliğini olumsuz yönde etkilediği anlaşılmaktadır. Ayrıca, yüksek katalizör oranları, plastikten ayrılan karbonun yetersiz kalmasına ve bu nedenle ÇDKNT oluşumunda düzensizliklerin artmasına neden olmuştur [338], [339]

Şekil 4.13-b'de %8 katalizör oranı ile üretilen ÇDKNT'lerin filamentli yapılarının daha homojen ve düzenli şekilde oluştuğu gözlenmiştir. Bu oranda, ÇDKNT büyümesi için yeterli miktarda aktif yüzey alanı sağlanmış ve amorf karbon oluşumu minimum

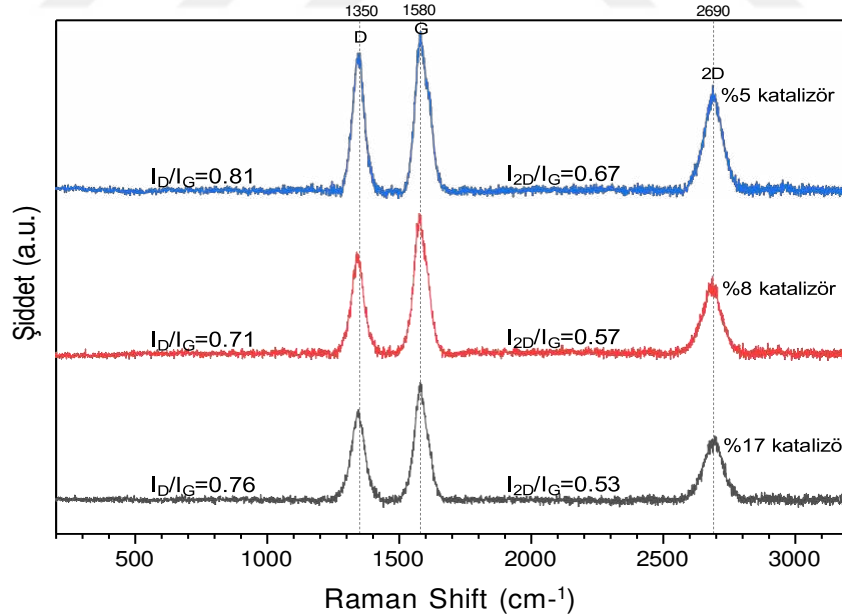
seviyeye indirilmiştir. Filamentlerin düzgün ve yoğun yapısı, %8 katalizör oranının ÇDKNT üretimi için en uygun koşul olduğunu göstermektedir.

%5 katalizör oranında üretilen ÇDKNT'lerde (Şekil 4.13-c), filamentli yapılar belirgin şekilde azalmış ve yüzeydeki düzensizlikler artmıştır. Bu düşük katalizör oranı, aktif metal yüzey alanının yetersiz kalmasına ve ÇDKNT büyümesinin sınırlı olmasına neden olmuştur.

SEM analizlerine göre, %8 katalizör oranı, düzenli filamentli yapılar ve yüksek verim sağlayarak optimum performans sergilemiştir. Daha yüksek katalizör oranları, amorf karbon oluşumuna ve düzensiz ÇDKNT yapısına yol açarken, düşük oranlar ise büyüme mekanizmasını yeterince destekleyememiştir.

4.2.4.2. Raman analiz sonuçları

Farklı katalizör oranlarında üretilen ÇDKNT'lerin Raman analiz spektrumları, D (1350 cm^{-1}) ve G (1580 cm^{-1}) bantlarının şiddetleri açısından değerlendirilmiştir. Şekil 4.13'te I_D/I_G ve I_{2D}/I_G oranları, katalizör oranlarının ÇDKNT kusur yoğunluğu ve grafitleşme derecesi üzerindeki etkilerini göstermektedir.



Şekil 4.13. Farklı katalizör oranında üretilen ÇDKNT'lerin RAMAN spektrumları (3g LDPE, 700°C, 30 dk, 0,006 m³/sa N₂, Fe-Ni/Olavin)

Şekil 4.13'te görüldüğü gibi %5 katalizör oranı ile üretilen ÇDKNT'lerde I_D/I_G oranı 0,81 olarak belirlenmiştir. Bu yüksek oran, ÇDKNT'lerdeki kusur yoğunluğunun

fazla olduğunu ve grafitleşme derecesinin düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca, I_{2D}/I_G oranı 0,67 olarak hesaplanmış olup, düşük katalizör miktarının düzenli grafit yapıların oluşumunu sınırladığı ve ÇDKNT büyüme mekanizmasını olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır.

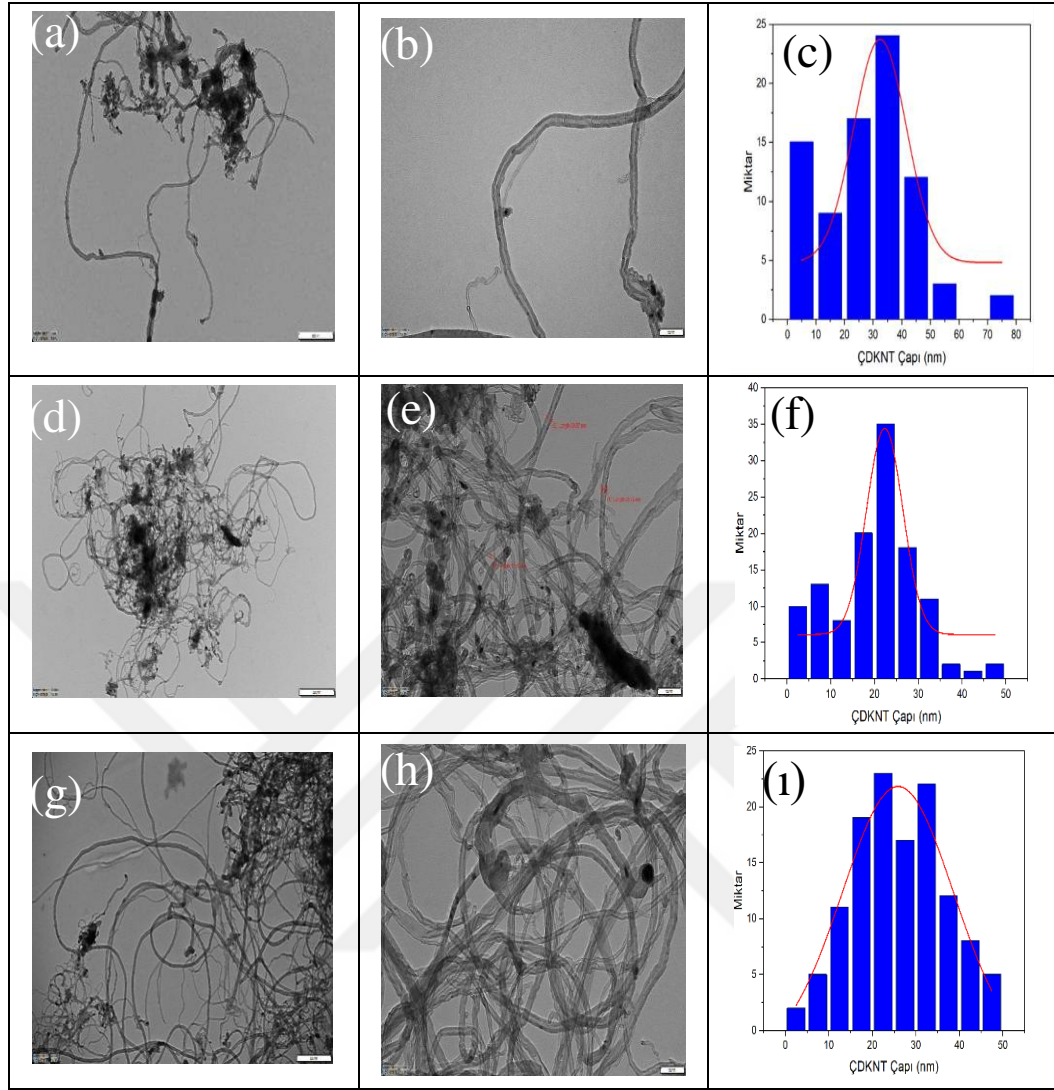
%8 katalizör oranı ile üretilen ÇDKNT’lerde I_D/I_G oranı 0,71 olarak belirlenmiştir. %5 katalizör oranına kıyasla kusurların azaldığını ve grafitleşme derecesinin arttığını göstermektedir. I_{2D}/I_G oranı ise 0,57 olarak hesaplanmıştır; bu değer, grafitleşme derecesinde iyileşme olduğunu ancak filamentli yapılarda hala bazı düzensizliklerin mevcut olduğunu işaret etmektedir.

%17 katalizör oranında I_D/I_G oranı 0,76 olarak ölçülmüş, %8 katalizör oranına göre kusur yoğunluğunun yeniden arttığı ve grafitleşme derecesinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca, I_{2D}/I_G oranı 0,53 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, %17 katalizör oranının ÇDKNT büyüme mekanizmasını olumsuz etkilediğini ortaya koymaktadır. Özellikle SEM analizlerinde gözlemlenen amorf karbon oluşumunun artması, grafitleşme derecesindeki düşüşü ve kusur yoğunluğundaki artışı desteklemektedir. Bu durum, yüksek katalizör oranının ÇDKNT büyümesini sınırlaması ile açıklanmaktadır.

Sonuç olarak, %8 katalizör oranı, en düşük kusur yoğunluğu ve en yüksek grafitleşme derecesi ile ÇDKNT üretimi için en uygun katalizör oranı olarak belirlenmiştir. Daha düşük (%5) veya daha yüksek (%17) katalizör oranlarının ÇDKNT kalitesini olumsuz etkilediği görülmüştür. Bu sonuçlar, literatürde belirtilen, katalizör oranının belirli bir eşiğe kadar ÇDKNT üretim verimini artırdığı ancak çok yüksek oranlarda kusurlara ve verim kaybına neden olduğu sonuçlarla uyumludur [339].

4.2.4.3. TEM analiz sonuçları

Şekil 4.14’de TEM görüntüleri ve çap dağılım histogramları, farklı katalizör oranlarında üretilen ÇDKNT’lerin morfolojik özellikleri ve çap dağılımları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 4.14. (a-b) %17 (c) %17 çap dağılım histogramı (d-e) %8 (f) %8 çap dağılım histogramı (g-h) %5 katalizör oranı ile üretilen ÇDKNT'lerin TEM görüntüleri (3000 ve 200000X) (i) %5 çap dağılım histogramı (3g LDPE, 700°C, 30 dk, 0,006 m³/sa N₂, Fe-Ni/Olavin)

Tüm TEM görüntülerinde filamentli yapıların içi boş tüpler olduğu ve yüzlerce mikron uzunluğunda ÇDKNT'ler olduğu görülmektedir. %17 katalizör oranıyla üretilen ÇDKNT'lerin çap dağılım histogramı incelendiğinde (Şekil 4.14-c), çapların 10-80 nm arasında değiştiği ve ortalama çapın 40,2 nm olarak hesaplandığı görülmektedir. Metal parçacıklarının büyük boyutlu olması, ÇDKNT'lerin çaplarını genişletmiş ve homojenliğini azaltmıştır. Bu durum, yüksek katalizör oranının metal-metal etkileşimlerini artırarak sinterleşmeye yol açtığını göstermektedir.

%8 katalizör oranıyla üretilen ÇDKNT'lerin TEM görüntülerinde ÇDKNT'lerin daha homojen yapıda olduğu görülmektedir. Çap dağılım histogramı incelendiğinde, çapların 10-60 nm arasında değiştiği ve ortalama çapın 30,8 nm olduğu belirlenmiştir. Bu

sonuçlar, uygun katalizör oranının sinterleşmeyi minimum düzeyde tutarak ÇDKNT büyümesini desteklediğini ve ÇDKNT'lerin düzgün yapıda oluşumu sağladığını göstermektedir.

Şekil 4.14-(g-h)'da verilen %5 katalizör oranıyla üretilen ÇDKNT'lerin TEM görüntülerinde ÇDKNT'lerin düzensiz yapıda oluştuğu görülmektedir. Çap dağılım histogramında, çapların 10-50 nm arasında değiştiği ve ortalama çapın 25,5 nm olduğu görülmektedir. Bu durum, düşük katalizör oranının aktif metal bölgelerin azalmasına yol açarak ÇDKNT büyüme mekanizmasını sınırladığını ve düzensiz yapıların oluşmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır.

Genel olarak, %8 katalizör oranı ile üretilen ÇDKNT'lerin daha homojen çap dağılımına ve yoğun filament yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. %17 oranında sinterleşme nedeniyle çap dağılımı genişlemiş, %5 oranında ise yetersiz aktif metal bölgeler nedeniyle düzensizlikler artmıştır. Bu sonuçlar, uygun katalizör oranının ÇDKNT üretiminde morfolojik ve yapısal düzeni etkilediğini göstermektedir.

4.3. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Üretiminde Optimizasyon ve Modelleme Sonuçları

Bu bölümde, KBÇ yöntemi ile ÇDKNT üretiminde verim üzerinde etkili olan faktörler ve bu faktörler arasındaki etkileşimler incelenmiştir. ANOVA sonuçları ve istatistiksel modelleme, parametrelerin ÇDKNT verimi üzerindeki etkilerini değerlendirmek için kullanılmıştır. Ayrıca, bu faktörlerin doğrusal olmayan etkileri ve birbirleriyle olan etkileşimleri, matematiksel modelleme ve grafiksel analizlerle incelenmiştir. Çalışma sonucunda, en yüksek ÇDKNT verimin elde edildiği optimum koşul belirlenmiştir.

4.3.1. Çok duvarlı karbon nanotüp üretiminde etki eden faktörlerin belirlenmesi

KBÇ yöntemiyle KNT üretimi optimizasyonunda, ÇDKNT veriminde etkili olan faktörlerin önem derecesi ANOVA analiziyle belirlenmiştir. Tablo 4.5'te analiz sonuçları özetlenmektedir.

Tablo 4.5. ÇDKNT üretim optimizasyonuna etki eden parametrelerin değerlendirilmesi

Source	Sum of Squares	F-değeri	p-değeri
A-Sıcaklık	0,3065	28,87	< 0.0001
C-N ₂ Akış Hızı	0,0099	0,9346	0,3447
D-Fe:Ni Oranı	0,6055	57,03	< 0.0001
AC	0,1624	15,30	0,0008
AD	0,0471	4,44	0,0474
A ²	0,3104	29,24	< 0.0001
C ²	0,1361	12,82	0,0018
D ²	0,1861	17,53	0,0004

Tablo 4.5 incelendiğinde, Fe: Ni oranının 57,03 F-değeri ve <0,0001 p-değeri ile ÇDKNT verimi üzerindeki en etkin parametre olduğu belirlenmiştir. Bu, Fe: Ni oranının katalizörün aktif bölgelerinin yapısını ve karbon çökmesini doğrudan etkilediğini göstermektedir. Sıcaklık ise 28,87 F-değeri ve <0,0001 p-değeri ile ikinci en önemli parametre olarak ortaya çıkmıştır. Sıcaklığın, karbon çözünürlüğü ve grafitizasyon süreçleri üzerindeki kritik rolü, bu bulguları desteklemektedir [340], [341]. Buna karşın, N₂ akış hızı 0,93 F-değeri ve 0,3447 p-değeri ile anlamlı bir etki göstermemiştir. Yüksek p-değeri, taşıyıcı gaz akış hızının ÇDKNT verimi üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir düzeyde olduğunu göstermektedir. Ancak, diğer faktörlerle etkileşimi anlamlı bulunduğu için modele dahil edilmiştir.

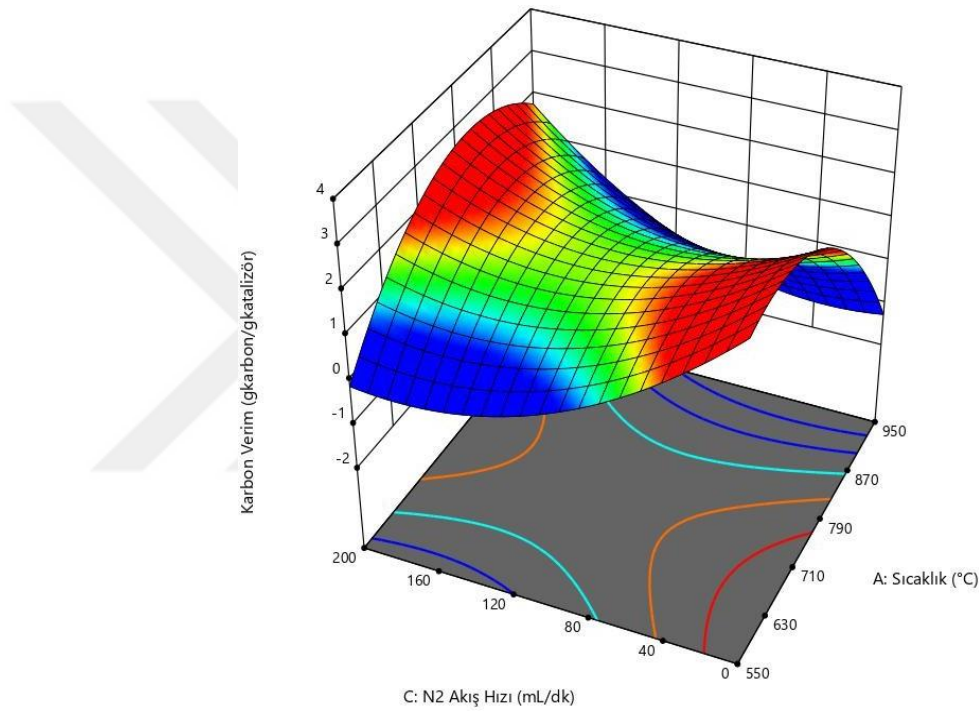
Faktörlerin ÇDKNT verimi üzerindeki etkileşimleri değerlendirildiğinde, sıcaklık ve N₂ akış hızı (AC) etkileşiminin 15,30 F-değeri ve 0,0008 p-değeri ile en yüksek etkileşimi sergilediği görülmektedir. Bu durum, taşıyıcı gaz akış hızının sıcaklıkla birlikte ÇDKNT büyüme kinetiğini etkileyebileceğini göstermektedir. Benzer şekilde, sıcaklık ve Fe:Ni oranı (AD) etkileşimi de anlamlı bulunmuştur (4,44 F-değeri ve 0,0474 p-değeri). Bu sonuç, bu iki faktörün birlikte optimize edilmesi gerektiğine işaret etmektedir.

Faktörlerin ikinci derece etkileri değerlendirildiğinde, sıcaklık (A²), 29,24 F-değeri ve <0,0001 p-değeri ile doğrusal olmayan etki göstermiştir. Bu, optimum karbon çökme sıcaklığının belirli bir aralıkta olduğunu ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, C² (N₂ Akış Hızı), 12,82 F-değeri ve 0,0018 p-değeri ile gaz akış hızının doğrusal olmayan etkilerinin dikkate alınması gerektiğini göstermektedir. Fe:Ni oranı (D²), 17,53 F-değeri ve 0,0004

p-değeri ile bu parametrenin optimum aralığın dışına çıktığında katalizör veriminin azaldığını göstermektedir.

4.3.2. Çok duvarlı karbon nanotüp üretiminde faktörlerin ve etkileşimlerinin karbon verimine etkisi

Bu bölümde, 3D yüzey grafikleri ve eşitlik eğrileri ile faktörler ve faktörler arasındaki etkileşimler değerlendirilmiştir. Şekil 4.15’de ÇDKNT veriminin sıcaklık ve N₂ akış hızı faktörlerine bağlı değişimi gösterilmektedir.

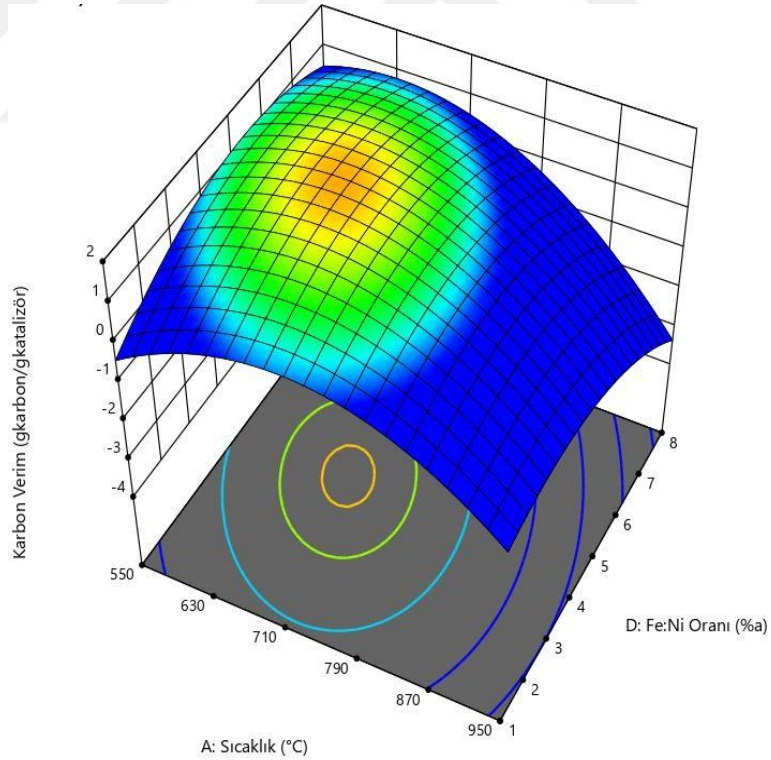


Şekil 4.15. Sıcaklık ve azot akış hızı etkileşiminin ÇDKNT verimine etkisi (25 dk reaksiyon süresi, 4:1 Fe:Ni oranı)

Şekil 4.15 incelendiğinde, sıcaklık arttıkça ÇDKNT veriminin başlangıçta arttığı, ancak belirli bir sıcaklıktan sonra azaldığı görülmektedir. ÇDKNT veriminin en yüksek değerlere ulaştığı sıcaklık aralığı 700-850 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık aralığının katalizör aktif fazlarının karbon çözünürlüğünü artırdığı ve grafitizasyon sürecini desteklediği düşünülmektedir. Düşük sıcaklıklarda (~550 °C) katalizörün aktivesi sınırlı olduğundan karbon verimi düşüktür. Sıcaklık 850 °C’nin üzerine çıktığında, katalizörün deaktivasyonu nedeniyle ÇDKNT veriminde azalma meydana gelmiştir. Sonuçlar, literatürde 700-850 °C’nin ÇDKNT sentezi için optimal sıcaklık aralığı belirlenen çalışmalarla uyumludur [342], [343].

N_2 akış hızı incelendiğinde, düşük akış hızlarında ($0-0,003 \text{ m}^3/\text{sa}$) ÇDKNT veriminin düşük olduğu, orta seviyelerde ($0,0045 -0,006 \text{ m}^3/\text{sa}$) ise arttığı gözlenmiştir. Ancak, N_2 akış hızı $0,006 \text{ m}^3/\text{sa}$ 'nın üzerine çıktığında ÇDKNT veriminde düşüş gözlenmiştir. Bu durum, yüksek akış hızlarında gaz fazındaki reaktiflerin katalizör ile temas süresinin kısalması nedeniyle ÇDKNT verimi azalması ile açıklanmaktadır. Literatürde de düşük taşıyıcı gaz akış hızlarının ÇDKNT sentezi için daha yüksek verim sağladığı bildirilmiştir [344], [345].

Sıcaklık ve N_2 akış hızı arasındaki etkileşim ise doğrusal bir etki göstermemektedir. Bu durum ÇDKNT verimi optimizasyonunda faktörlerin birbiriyle etkileşimlerinin dikkate alınması gerektiğini vurgulamaktadır. Taşıyıcı gaz akış hızın uygun seviyede olduğu koşullarda, sıcaklık artırıldığında ÇDKNT veriminin maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Bu grafikten elde edilen verilere göre optimum koşullar, sıcaklık için $700-850 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığı, N_2 akış hızı için ise $0,0045 -0,006 \text{ m}^3/\text{sa}$ aralığı olarak belirlenmiştir. Şekil 4.16'da ÇDKNT veriminin sıcaklık ve Fe: Ni oranına bağlı değişimi incelenmektedir.



Şekil 4.16. Sıcaklık ve Fe:Ni oranı etkileşiminin ÇDKNT verimine etkisi (25 dk reaksiyon süresi, $0,0045 \text{ m}^3/\text{sa}$)

Şekil 4.16’da görüldüğü üzere, ÇDKNT veriminin hem sıcaklık hem de Fe:Ni oranı ile doğrusal olmayan bir ilişki sergilemektedir. Sıcaklık faktörü incelendiğinde, ÇDKNT veriminin 750-850 °C aralığında maksimum değere ulaştığı gözlenmiştir. 850 °C üzerindeki sıcaklıklarda ise ÇDKNT veriminde düşüş gözlemlenmiştir. Bu, katalizörün termal stabilitesinin azalması ve katalizörün deaktive olması ile ilişkilendirilmektedir.

Fe: Ni oranının etkisi ise sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Oran arttıkça ÇDKNT veriminde artış gözlenmiş, ancak bu etkinin yüksek sıcaklıklarda azaldığı görülmüştür. Özellikle, Fe:Ni oranının 2:1 ile 4:1 arasında olduğu durumlarda ÇDKNT veriminin maksimum seviyelere ulaştığı belirlenmiştir. Bu, katalizördeki metal oranlarının aktif bölgelerin yapısını optimize ederek karbon atomlarının verimli çökmesini sağladığını göstermektedir. Bununla birlikte, Fe:Ni oranının 4:1’in üzerine çıktığında ÇDKNT veriminde azalma gözlenmiştir. Bu durum, metal yükleme miktarının artmasıyla katalizör yüzeyinde aktif bölgelerdeki dengesizlikler ve metal partikül aglomerasyonunun artmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık ve Fe: Ni oranı arasındaki etkileşim sonucunda, optimum ÇDKNT veriminin 750-850 °C sıcaklık aralığında ve 4:1 Fe: Ni oranında elde edildiği tespit edilmiştir.

4.3.3. Çok duvarlı karbon nanotüp üretiminde modelin belirlenmesi ve değerlendirilmesi

ÇDKNT üretiminde verimi tahmin etmek ve optimize etmek için oluşturulan matematiksel model, aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.

$$\begin{aligned} \text{ÇDKNT Verimi} = & -16,96614 + (0,056106 * \text{Sıcaklık}) - (0,083572 * \text{N}_2 \text{ Akış Hızı}) + \\ & (1,46180 * \text{Fe:Ni Oranı}) + (0,000081 * \text{Sıcaklık} * \text{N}_2 \text{ Akış Hızı}) - (0,001085 * \text{Sıcaklık} * \\ & \text{Fe:Ni Oranı}) - (0,000042 * \text{Sıcaklık}^2) + (0,000112 * \text{N}_2 \text{ Akış Hızı}^2) - (0,081536 * \text{Fe:Ni} \\ & \text{Oranı}^2) \end{aligned}$$

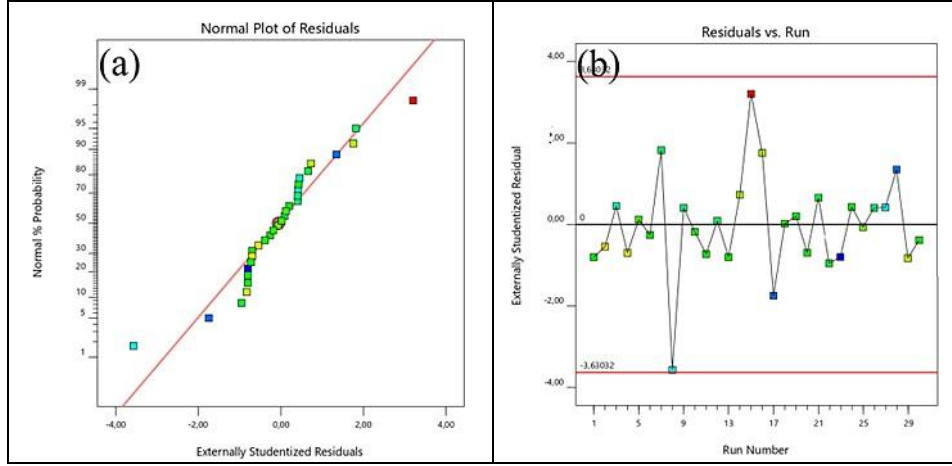
Bu model, ÇDKNT verimi üzerindeki sıcaklık, N₂ akış hızı ve Fe: Ni oranının doğrusal, doğrusal olmayan ve etkileşimsel etkilerini kapsamaktadır. Analiz sonuçlarına göre, sıcaklık ve Fe: Ni oranı ÇDKNT verimini pozitif yönde etkilerken, N₂ akış hızındaki artışın ÇDKNT verimini azalttığı görülmüştür. Tablo 4.6’da verilen ANOVA sonuçları, modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ve model parametrelerinin ÇDKNT verimi üzerindeki etkilerini doğru yansıttığını ortaya koymaktadır.

Tablo 4.6. ÇDKNT veriminin modellenmesi için ANOVA analiz sonuçları

Source	Sum of Squares	F-değeri	p-değeri
Model	1,81	21,32	< 0.0001
Parametre		Değer	
R ²		0,8904	
AdjR ²		0,8486	
Predicted R ²		0,7031	
Adeq Precision		17,3153	

Tablo 4.6 incelendiğinde, modelin F-değeri 21,32 ve p-değeri <0,0001 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ve ÇDKNT verimi üzerinde etkili parametrelerin doğru şekilde belirlendiğini göstermektedir. R², AdjR², Predicted R² gibi diğer model metrikleri, modelin tahmin performansı ve güvenilirliği hakkında ek bilgiler sunmaktadır. Modelin tahmin gücünü ifade eden R² değeri 0,8904 olup, ÇDKNT verimindeki değişkenliğin %89,04'ünün model tarafından açıklandığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, Adjusted R² değeri 0,8486 olarak hesaplanmış, modelin gereksiz parametreler içermediği ve modelin doğru şekilde optimize edildiği doğrulanmıştır. Predicted R² değeri ise 0,7031 olup, modelin gerçek deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermektedir. Adjusted R² ile Predicted R² arasındaki farkın 0,2'den düşük olması, modelin güvenilirliğini artırmaktadır. Ayrıca, Adeq Precision değeri 17,3153 olarak belirlenmiş ve bu değer 4'ün üzerinde olması, modelin sinyal-gürültü oranının yeterli olduğunu ve güvenilir tahminler sağlayabileceğini kanıtlamaktadır. ANOVA analiz sonuçları ve model parametreleri birlikte değerlendirildiğinde, oluşturulan modelin ÇDKNT verimini optimize etmek için yeterli doğruluk ve güvenilirlik sağladığı görülmüştür.

ANOVA analizlerinin yanı sıra, modelin geçerliliğini ve güvenilirliğini doğrulamak için modelin artıkları (hataları) değerlendirilmiştir. Bu amaçla, modelin varsayımlarını doğrulamak için artıkların normallik dağılımı grafiği ve deney koşullarından kaynaklanan sistematik hataları incelemek için artıkların deney sırasına göre dağılım grafikleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17. (a) Artıkların normallik dağılımı (Normal Plot of Residuals) (b) artıkların deney sırasına göre dağılımı (Residuals vs. Run)

Artıkların normallik dağılımı grafiği modelin artıklarının normal dağılıma uyup uymadığını değerlendirmek için kullanılır. Şekil 4.17-(a) incelendiğinde artıkların çoğunun kırmızı diyagonal çizgi boyunca hizalandığı görülmektedir. Bu durum, modelin oluşturduğu tahminlerle ölçülen değerler arasındaki farkların normal bir dağılıma sahip olduğunu ve modelin güvenilir olduğunu göstermektedir. Ancak birkaç veri noktasının diyagonal çizgiden sapması dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, bu sapmalar $\pm 3,63$ sınırları içinde kalmaktadır ve bu da modelde aşırı uç olmadığını ve bağımsız değişkenlerin etkilerinin doğru bir şekilde temsil edildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, ANOVA analizindeki yüksek R^2 ve $Adj-R^2$ değerleri ile de uyumludur. Dolayısıyla, CDKNT verimi üzerinde etkili olan sıcaklık, N_2 akış hızı ve Fe: Ni oranı faktörlerinin etkilerinin regresyon denkleminde doğru bir şekilde modellenmiş olduğu kanıtlanmıştır.

Şekil 4.17-(b)'te görülen artıkların dağılım grafiği deney sırasına göre artıkların rastgele dağılıp dağılmadığını göstermektedir. Artıkların 0 yatay eksenini etrafında rastgele ve homojen şekilde dağılması, modelin sistematik hata içermediğini ve deney koşullarından bağımsız olarak güvenilir tahminler sunduğunu göstermektedir. Grafik üzerinde düzenlilik veya sistematik bir desen gözlenirse, modelde eksik faktörlerin olduğu ya da deneysel tasarımda bir sorun bulunduğu sonucuna varılır. Şekil 4.17-(b)'de, artıkların büyük çoğunluğunun 0 eksenini çevresinde rastgele dağıldığı ve sadece iki veri noktasının $\pm 3,63$ sınırlarına yakın olduğu görülmektedir. Ancak, bu noktalar sınırların dışında değildir. Bu durum, deneysel hataların sistematik bir etkiden kaynaklanmadığını ve modelin zaman veya deney sırasına bağlı hatadan etkilenmediğini doğrulamaktadır.

Artıkların normallik dağılımı ve artıkların deney sırasına göre dağılımı grafikleri birlikte değerlendirildiğinde, modelin doğruluğu ve güvenilirliği bir kez daha kanıtlanmıştır. Artıkların normalliği ve rastgele dağılımı, modelde kullanılan faktörlerin ÇDKNT verimi üzerindeki etkisinin doğru şekilde tahmin edildiğini ve modelin sistematik bir hata içermediğini göstermektedir. Modeldeki sapmaların sınırlar içinde kalması, tahmin edilen sonuçların güvenilir olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, yüksek R^2 (0,8904) ve $Adj-R^2$ (0,8486) değerleriyle desteklenmektedir. Sonuç olarak, oluşturulan modelin, LDPE'den ÇDKNT veriminin optimizasyonu için güvenilir ve bilimsel olarak uygun olduğu söylenebilir.

4.4. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Üretimi için Belirlenen Optimum Koşullar

Tablo 4.7'de, KBÇ yöntemi ile LDPE'den üretilen ÇDKNT veriminin optimize edilmiş üretim koşulları özetlemektedir.

Tablo 4.7. KBÇ ile ÇDKNT üretiminde optimum koşullar

Faktör	Optimum Değer
Sıcaklık (°C)	700
Süre (dk)	25
N ₂ Akış Hızı (m ³ /sa)	0,0045
Fe:Ni oranı (a/a %)	4:1

Sıcaklık, karbon çözünürlüğünü ve katalizör üzerindeki grafitizasyon sürecini doğrudan etkileyen kritik bir parametredir. 700 °C, katalizörün aktif fazlarının stabilitesini koruyarak maksimum ÇDKNT veriminin sağlandığı sıcaklık olarak belirlenmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda katalizörün aktivitesi sınırlı kalırken, daha yüksek sıcaklıklarda ise katalizör deaktivasyonu gözlenmiştir. 25 dakika olarak belirlenen reaksiyon süresi, karbon çökmesinin maksimum düzeyde gerçekleşmesi için yeterli süre olarak tespit edilmiştir. Sürenin artırılmasının ÇDKNT verimine etkisi olmazken, daha kısa süreler karbon çökmesini tamamlamak için yetersiz kalmaktadır. N₂ gaz akış hızı, karbonun katalizör ile temas süresini etkileyerek ÇDKNT verimini doğrudan belirleyen faktördür. 0,0045 m³/sa'lık azot akış hızı, optimum karbon çökmesi için ideal koşulları sağlamaktadır. Daha yüksek akış hızları, karbonun katalizörle temas süresini kısaltarak

ÇDKNT veriminde düşüşe neden olmuştur. Fe: Ni oranı, katalizörün aktif bölgelerinin yapısında kritik rol oynamaktadır. 4:1 Fe: Ni oranı, katalizör yüzeyinde homojen dağılım ve yüksek karbon çözünürlüğü sağlayarak maksimum ÇDKNT verimi sağlanmıştır.

Sonuç olarak, Tablo 4.7’de sunulan optimum koşullar, ÇDKNT veriminin maksimize edildiği ve KBÇ ile ÇDKNT üretiminin yüksek verimle gerçekleştirildiği parametrelerdir.

4.5. Model Doğrulama Test Sonuçları

Tablo 4.8’de tahmin edilen ÇDKNT verim değerinin gerçek deneysel sonuçlarla karşılaştırılması verilmektedir. Bu karşılaştırma, modelin güvenilirliği açısından önemlidir. Deneysel çalışmalar optimum koşul olarak belirlenen 700 °C reaksiyon sıcaklığı, 25 dk reaksiyon süresi, 0,0045 m³/sa N₂ akış hızında ve 4:1 Fe: Ni oranında katalizör kullanılarak üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.8. Modelleme ile tahmin edilen ve deneysel ÇDKNT verim karşılaştırması

Deney No	Modelleme ile tahmin edilen ÇDKNT verimi (g _{karbon} /g _{katalizör})	Deneysel çalışma ile elde edilen ÇDKNT verimi (g _{karbon} /g _{katalizör})	Hata (%)
1	1,768	1,733	1,97
2	1,768	1,747	1,19
3	1,768	1,724	2,49

Tablo 4.8’de modelleme ile tahmin edilen ÇDKNT verimi 1,768 g_{karbon}/g_{katalizör} olarak verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen ÇDKNT verimleri ise 1,733, 1,747 ve 1,724 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, modelleme verileriyle genel olarak uyumludur. Hata oranlarının ise sırasıyla %1,97, 1,19 ve 2,49 olduğu görülmüştür. Bu hata oranları oldukça düşük olup, modellemenin deneysel sonuçlarla büyük ölçüde örtüştüğünü göstermektedir. Özellikle %2’nin altında kalan hata oranı, modelin yüksek doğrulukla çalıştığını göstermektedir. Üçüncü deneyde hata oranının %2,49’ya yükselmesi dikkat çekmektedir. Bu durum, deney koşullarında olası bir değişkenlik, ölçüm hatası ile ilişkilendirilmektedir. Ancak hata oranı hala kabul edilebilir düzeydedir.

Modelin tahmin performansı, düşük hata oranları ve tahmin edilen değerlerin gerçek verilere yakınlığıyla desteklenmektedir. Hata oranlarının %5’in altında olması,

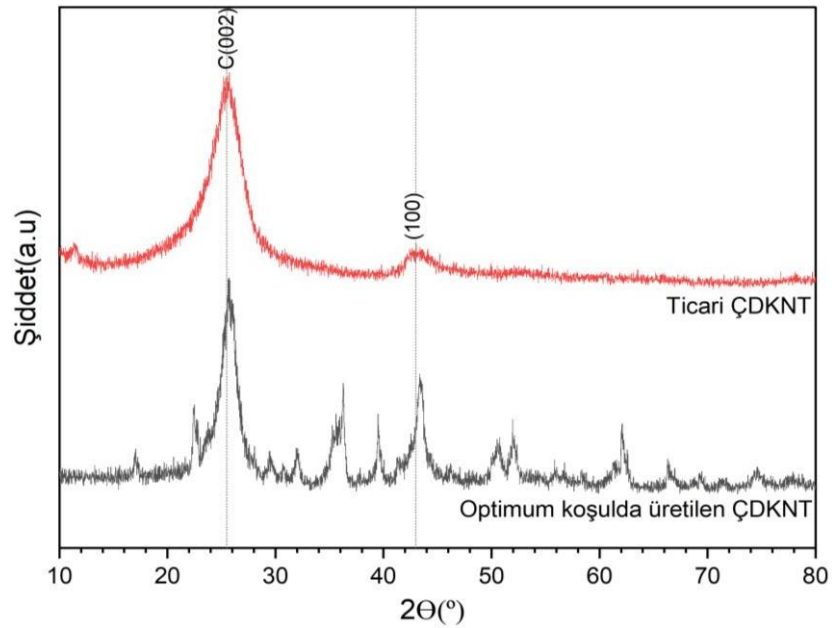
modellemenin doğruluk ve güvenilirlik açısından uygun olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca, modelin R^2 ve $Adj-R^2$ değerlerinin yüksek olması (Tablo 4.6), tahminlerin doğruluğunu ve modelin genel geçerliliğini desteklemektedir. Elde edilen sonuçlar, modelin KBÇ ile ÇDKNT üretiminde optimize edilmiş koşullarda güvenilir tahminler sağlayabileceğini ve üretim süreçlerinin verimliliğini artırabileceğini göstermektedir.

4.6. Optimum Koşulda Üretilen Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölümde, optimum koşullarda (700 °C reaksiyon sıcaklığı, 25 dk reaksiyon süresi, 0,0045 m³/sa N₂ akış hızı ve 4:1 Fe: Ni oranı) üretilen ÇDKNT'lerin yapısal ve morfolojik özellikleri değerlendirilmiştir. Üretilen ÇDKNT'lerin morfolojisi, kristal yapısı ve grafitleşme derecesi XRD, TPO, SEM, TEM ve Raman analizleri ile incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin yapısal özellikleri ticari ÇDKNT'ler ile kıyaslanarak detaylı şekilde tartışılmıştır.

4.6.1. XRD analiz sonuçları

Optimum koşullarda üretilen ÇDKNT'lerin ve ticari ÇDKNT'lerin grafit yapısı ve kristal düzeni 10-80° tarama aralığında, 0,02° tarama açısı ve 2°/dk tarama hızında gerçekleştirilen XRD analizleri ile incelenmiştir. Optimum koşullarda üretilen ÇDKNT ile ticari ÇDKNT'nin XRD kırınım desenleri Şekil 4.18'de verilmektedir.



Şekil 4.18. Optimum koşulda üretilen ÇDKNT ve Ticari ÇDKNT'lerin XRD kırınım desenleri

C(002) piki, ÇDKNT'lerin grafit yapısını ve düzenli sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının varlığını, (100) düzlemine ait pik ise ÇDKNT duvarlarının düzenini temsil etmektedir. Şekil 4.18 incelendiğinde, ticari ÇDKNT'nin kırınım deseninde C(002) ve (100) düzlemlerine ait pikler sırasıyla 2θ 25,5 ve 43° 'de görülmektedir [257], [346]. Bu sonuçlar, literatürde bildirilen ticari ÇDKNT kırınım desenleriyle uyumludur [347]. Optimum koşulda üretilen ÇDKNT deseninde de 25° civarında güçlü C(002) piki ve 43° civarında (100) düzlemine ait piki tespit edilmiştir. Ancak, optimum koşullarda üretilen ÇDKNT ait (002) piki ticari ÇDKNT'nin kıyasla daha dardır. Bu durum, üretilen ÇDKNT'nin daha yüksek grafitleşme derecesine ve daha az kusura sahip olduğunu göstermektedir.

Optimum koşullarda üretilen ÇDKNT'nin XRD kırınım deseninde, ticari ÇDKNT'den farklı olarak 43° , 51° ve 75° civarında metalik Fe^0 fazlarına ait piklere rastlanmıştır. Bu durum, ÇDKNT'lerin saflaştırma işleminin uygulanmamasından kaynaklandığı gibi, indirgenmiş Fe'nin kısmen karbonize edildiğini de göstermektedir [336]. Diğer kırınımlar ise katalizörün ana bileşenleri olan Mg_2SiO_4 ve $MgSiO_3$ fazlarına karşılık gelmektedir. Böylece, destek malzemesinin reaksiyon sonrasında da yapısını büyük ölçüde koruduğu anlaşılmaktadır. Literatürde benzer çalışmalarda, reaksiyon sonrası kalan metalik fazların ve destek malzemesi kırınımlarının sıkça görüldüğü bilinmektedir [320], [336]. XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar ile ÇDKNT'lerin katmanlar arası mesafe (d_{002}), kristal boyut (L_c) ve grafitik katman sayısı (N) hesaplanmış ve Tablo 4.9'da özetlenmiştir.

Tablo 4.9. ÇDKNT'lerin XRD analiz sonuçları

	2Teta ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	d-spacing, d_{002} (nm)	Kristal boyut, L_c (nm)	Grafitik katman sayısı, N
Ticari ÇDKNT	25,50	3,40	0,349	2,40	7
Optimum koşulda üretilen ÇDKNT	25,68	1,65	0,347	4,97	14

d_{002} ; ÇDKNT'lerin katmanlar arası mesafedir, ÇDKNT yapılarındaki kusurlar ve duvar eğriliği gibi morfolojik özellikler hakkında bilgi vermektedir [173]. Büyük d_{002} değerleri, kusurlu ÇDKNT yapılarına işaret ederken daha düşük değerler, katmanlar arası mesafenin az ve grafit yapının düzenli olduğunu gösterir [4]. Optimum koşullarda üretilen

ÇDKNT'nin d_{002} değeri (0,347 nm), ticari ÇDKNT'den (0,349 nm) daha düşük olup katmanlar arası mesafesinin daha az, grafit yapının daha düzenli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, grafitin d_{002} ideal değeri olan 0,335'e oldukça yakın değer elde edilmiştir, bu da üretilen ÇDKNT'lerin yüksek grafitleşme derecesine sahip olduğunu göstermektedir [257]. Literatürde plastiklerden üretilen ÇDKNT'ler için d_{002} değerlerinin genellikle 0,335-0,346 nm aralığında olduğu bildirilmektedir. Bu bağlamda, bu çalışmada elde edilen d_{002} değerinin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [173], [175], [257], [282], [320].

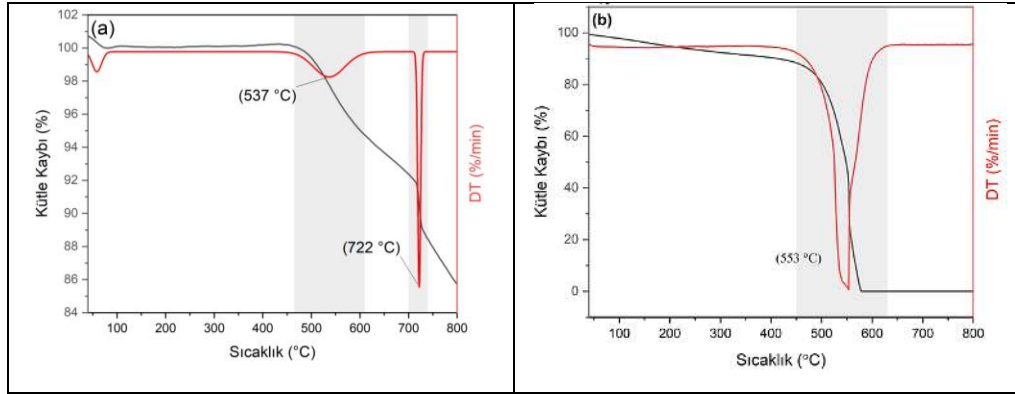
Lc, grafitik yapının düzeni ve büyüklüğü ile ilişkilidir. Ticari ÇDKNT'nin Lc değeri 2,40 nm olarak belirlenirken, optimum koşullarda üretilen ÇDKNT'de bu değer 4,97 nm olarak hesaplanmıştır. Daha yüksek Lc değeri, üretilen ÇDKNT'nin daha düzenli ve daha büyük kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

N ise ÇDKNT'lerin duvar sayısını temsil eder [175]. Ticari ÇDKNT'de N değeri 7 olarak hesaplanmışken, optimum koşullarda üretilen ÇDKNT'de bu değer 14 olarak bulunmuştur. Literatürde 9-18 katman sayısına sahip yapılar ÇDKNT olarak sınıflandırıldığı dikkate alındığında üretilen ÇDKNT'nin sınıflandırmaya uyduğu sonucuna varılmaktadır [175], [320]. Ayrıca, bu sonuçlar TEM analizleri (Şekil 4.23) ile de desteklenmektedir.

Optimum koşullarda üretilen ÇDKNT'nin d_{002} değeri, kristal boyutu ve grafitik katman sayısı değerlendirildiğinde, ticari ÇDKNT'ye kıyasla daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle daha düşük d_{002} değeri ve daha yüksek Lc değeri, optimum koşullarda üretilen ÇDKNT'nin yapısal olarak ticari ÇDKNT'ler ile rekabet edebilecek kalitede olduğunu göstermektedir.

4.6.2. TG analiz sonuçları

TG analizleri, ÇDKNT'lerin oksidasyon özelliklerini belirlemek amacıyla hava ortamında 30-800 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Üretilen ÇDKNT'lerin termogramı, kıyaslama yapmak amacıyla ticari ÇDKNT'lerin termogramı ile birlikte Şekil 4.19'da verilmektedir.



Şekil 4.19. (a) Optimum koşullarda üretilen ÇDKNT (b) Ticari ÇDKNT'lerin termogramları

Optimum koşullarda üretilen ÇDKNT'lerin TG eğrisinde üç farklı kütle kaybı bölgesi tespit edilmiştir. İlk bölge, 80°C'ye kadar olan %0,74'lük ihmal edilebilir kütle kaybı adsorplanmış nemin uzaklaştırılmasına bağlanmaktadır. İkinci bölge olan 470-600 °C aralığında %5,01 oranında kütle kaybı gözlenmiştir. Bu kayıp, kusurlu KNT'lerin oksidasyonu ile ilişkilendirilmektedir [4]. Literatürde, amorf karbonun oksidasyon sıcaklığının 400°C'nin altında olduğu, KNT'lerin ise 450°C'den sonra oksitlendiği bildirilmektedir. Bu durum, amorf karbon bulunmadığını göstermektedir [257]. Üçüncü ve en yüksek kütle kaybı ise 700-750 °C aralığında gerçekleşmiş ve ÇDKNT'lerin oksidasyonu göstermektedir.

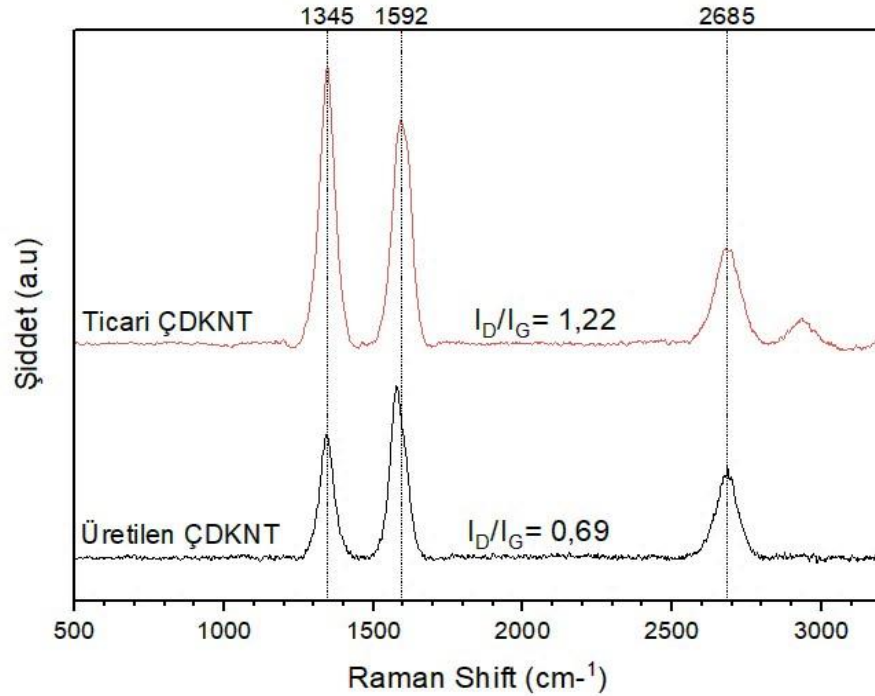
DTG verilerinde farklı karbon türlerinin oksidasyon sıcaklıklarının farklılık gösterdiği bilinmektedir. Literatürde, KNT oksidasyon sıcaklıklarının 450-800 °C arasında değiştiği, ÇDKNT'lerin ise genellikle 537-652 °C aralığında oksitlendiği belirtilmektedir [257], [280], [348]. Ticari ÇDKNT'lerin termogramında oksidasyon pik sıcaklığı 553°C olarak belirlenmiştir. Bu değer, ticari ÇDKNT'lerin yüksek kristal yapıya ve termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, optimum koşullarda sentezlenen ÇDKNT'lerde oksidasyon sıcaklığı 722 °C olarak belirlenmiştir. Oksidasyon sıcaklığının daha yüksek değerlere kayması, sentezlenen ÇDKNT'lerin grafitleşme derecesinin yüksek olduğunu ve daha düzenli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, üretilen ÇDKNT'lerin ticari ÇDKNT'lere kıyasla daha yüksek termal kararlılık gösterdiğini ortaya koymaktadır. 450°C'nin altındaki oksidasyon sıcaklıkları amorf karbon varlığının göstergesidir [257], [348]. Bu bağlamda, üretilen ÇDKNT'lerde amorf karbon bulunmaması, sentez koşullarının etkinliğini desteklemektedir. Üretilen ÇDKNT'lerde oksidasyon sıcaklığının 722 °C'ye ulaşması, ÇDKNT'lerin termal olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Bu bulgu, literatürde 700–800 °C aralığında elde edilen

yüksek kaliteli ÇDKNT'ler ile uyumludur [4], [280]. Bunun yanı sıra, ticari ÇDKNT'lerin oksidasyon piki genişliğinin daha fazla olması, karbon yapıların çeşitliliğinin daha yüksek olduğunu gösterirken, optimum koşullarda sentezlenen ÇDKNT'lerde görülen dar pik, karbon yapılarının daha homojen ve daha yüksek kalitede olduğunu işaret etmektedir [4], [280].

TG analiz sonuçlarında, optimum koşullarda üretilen ÇDKNT'lerin ticari ÇDKNT'lere kıyasla daha yüksek oksidasyon sıcaklığı ve daha dar pik sergilemesi, termal kararlılığının yüksek ve karbon çeşitliliğinin düşük olduğunu kanıtlamaktadır [4], [349]. Bu bulgular, üretilen ÇDKNT'lerin yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılabilirliğini desteklemektedir.

4.6.3. Raman analiz sonuçları

ÇDKNT'lerin kusur yoğunluğunu ve grafitleşme derecesini değerlendirmek için Raman analizleri 500-3200 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiş ve ticari ÇDKNT'ler ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.20'de optimum koşullarda üretilen ÇDKNT'ler ve ticari ÇDKNT'lerin Raman spektrumları ve D, G ve 2D bantları incelenmiştir.



Şekil 4.20. Ticari ve optimum koşulda üretilen ÇDKNT Raman spektrumu

Şekil 4.20’de verilen iki spektrumda da karakteristik D bandı ($\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$), G bandı ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) ve 2D bandı ($\sim 2685 \text{ cm}^{-1}$) pikleri gözlemlenmiştir. D bandı, ÇDKNT’lerin yapısındaki kusurlara, amorf karbon varlığına ve düzensiz karbon yapılarına karşılık geldiği bilinmektedir [174], [175], [280].

Ticari ÇDKNT’lerde D bandının şiddeti yüksekken, optimum koşulda sentezlenen ÇDKNT’lerde bu bandın şiddetinin daha düşük olması, kusur oranının az ve karbon yapılarının daha düzenli olduğunu göstermektedir. G bandı, grafitik yapının varlığının, KNT kalitesinin ve kristalitesinin göstergesidir [175], [257]. Şekil 4.20’de hem ticari hem de optimum koşulda sentezlenen ÇDKNT’lerde belirgin G bandı gözlenmiştir. Ancak, optimum koşulda üretilen ÇDKNT’lerin G bandının daha keskin ve güçlü olması, grafitleşme derecesinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. ÇDKNT’lerin karakteristik piki olan 2D bandının, optimum koşulda üretilen ÇDKNT’lerde belirgin ve keskin olması, üretilen KNT’lerin ÇDKNT olduğunu ve yüksek kristalit yapı gösterdiğini kanıtlamaktadır [279]. Ayrıca, daha Ticari ÇDKNT’lerde de bu bant gözlenmiştir; ancak şiddeti ve keskinliği optimum koşulda üretilen ÇDKNT’lere göre daha düşüktür.

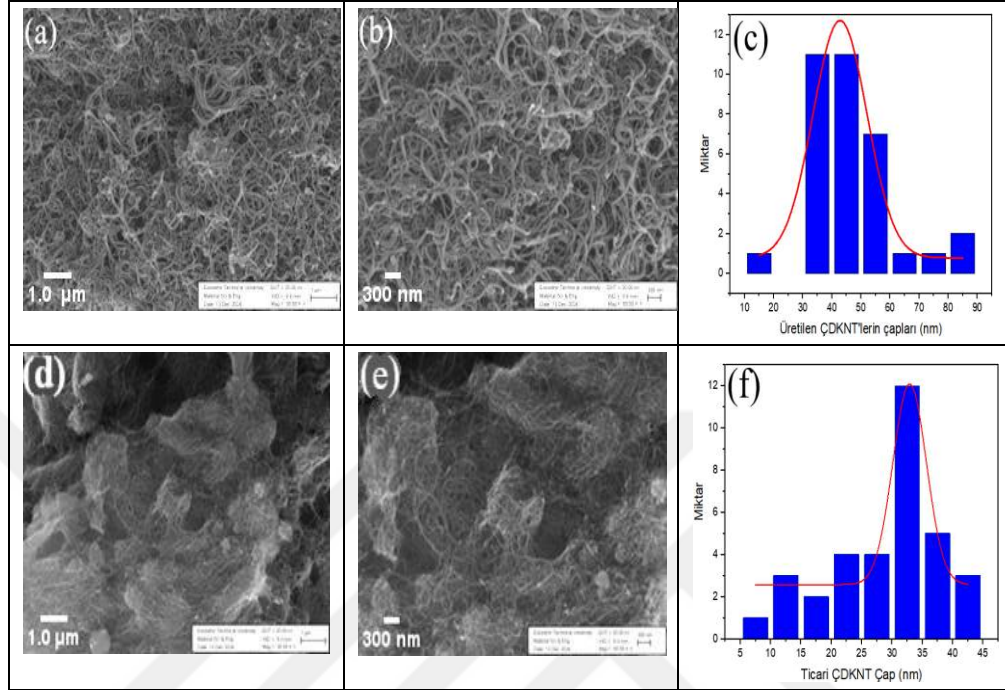
I_D/I_G oranı, kusur yoğunluğunun ölçütü olarak kullanılmaktadır [175]. Optimum koşulda üretilen ÇDKNT’ler için I_D/I_G oranı 0,69 olarak belirlenmiştir. Bu oran, kusur oranının düşük ve yapısal düzenin yüksek olduğunu göstermektedir. Ticari ÇDKNT’ler için I_D/I_G oranı 1,22 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, ticari ÇDKNT’lerde kusur yoğunluğunun daha fazla olduğunu ve amorf karbon içeriğinin üretilen ÇDKNT’lere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Literatürde plastiklerden üretilen ÇDKNT’lerin I_D/I_G oranının 0,52–1,74 aralığında olduğu bildirilmiştir [4], [148], [175], [280], [320], [350]. Literatür ile kıyaslandığında, optimum koşullarda sentezlenen ÇDKNT’lerin kalitesinin yüksek olduğu doğrulanmaktadır.

Raman analiz sonuçları, optimum koşulda üretilen ÇDKNT’lerin daha düşük kusur oranına, daha yüksek grafitleşme derecesine sahip olduğunu göstermektedir. Ticari ÇDKNT’ler ile karşılaştırıldığında, sentezlenen ÇDKNT’lerin kalitesi daha yüksek olması Fe: Ni oranının ve sentez koşullarının doğru şekilde optimize edildiğinin kanıtıdır.

4.6.4. SEM analiz sonuçları

ÇDKNT’lerin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla SEM analizleri 30000 ve 50000X büyütme oranlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.21’de optimum koşulda üretilen

ÇDKNT'ler ve ticari ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri ile çap dağılım histogramları birlikte sunulmaktadır.



Şekil 4.21. (a)- (b) Optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri (c) Optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin çap dağılım histogramı (d)-(e) Ticari ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri (f) Ticari ÇDKNT'lerin çap dağılım histogramı

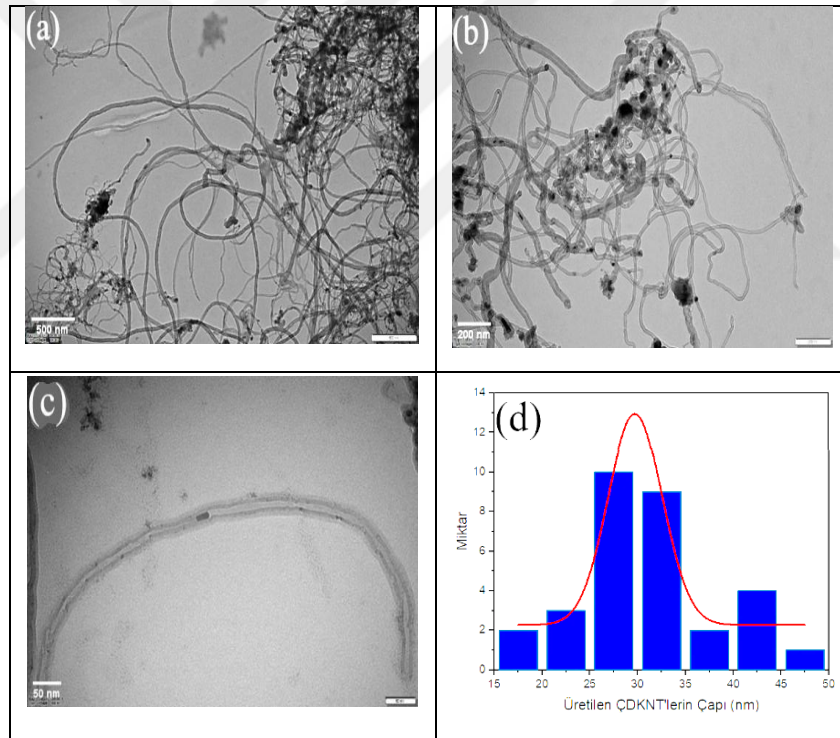
Optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri (Şekil 4.21-(a)-(b)) incelendiğinde, yoğun ve filamentli ÇDKNT oluşumu gözlenmiştir. Nanotüplerin yüzey morfolojisi incelendiğinde, lifsi yapıda oldukları ve büyük ölçüde birbirine dolandıkları görülmektedir. Yüksek miktarda ÇDKNT oluşumu üretim sürecinin başarılı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.21-(c)'deki çap dağılım histogramına göre, optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin çap dağılımı 20-90 nm arasında değişmektedir ve ortalama çap 46,21 nm olarak hesaplanmıştır.

Ticari ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri (Şekil 4.21-(d)-(e)) incelendiğinde, nanotüplerin daha homojen yapıya sahip olduğu ve birbirine dolanma durumunun minimum seviyede olduğu gözlemlenmiştir. Yüzey morfolojisinin daha düzenli olması, kullanılan katalizör partikül boyutlarının daha iyi kontrol edilmesi ve sentez koşullarının optimize edilmesinden kaynaklanabilir. Şekil 4.21-(f)'deki çap dağılım histogramına göre, ticari ÇDKNT'lerin çapları 10-45 nm arasında değişmektedir ve ortalama çap 30,35 nm olarak belirlenmiştir. Bu durum, ticari örneklerin daha dar çap dağılımına sahip olduğunu göstermektedir.

Optimum koşulda üretilen ÇDKNT'ler ile ticari ÇDKNT'ler karşılaştırıldığında, ticari ÇDKNT'lerin daha homojen çap dağılımı ve düzenli yüzey morfolojisi sergilediği görülmüştür. Buna karşılık, optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin çap dağılımının daha geniş olduğu ve ortalama çapın daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak, SEM görüntülerinde gözlenen yoğun ÇDKNT oluşumu, üretim sürecinin genel olarak başarılı olduğunu göstermektedir.

4.6.5. TEM analiz sonuçları

ÇDKNT'lerin yapısal özelliklerini detaylı şekilde incelemek ve iç yapıları hakkında bilgi sağlamak amacıyla 3000, 6000 ve 200000X büyütmede TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.22'de optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin TEM görüntüleri ve çap dağılım histogramı sunulmaktadır.



Şekil 4.22. Optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin TEM görüntüleri (a) 3000X (b) 6000X (c) 200000X (d) Çap dağılım histogramı

3000 ve 6000X büyütmelerde alınan Şekil 4.22-(a)-(b) görüntüleri incelendiğinde, üretilen ÇDKNT'lerin lifsi yapısı ve düzgün morfolojisi belirgin olarak görülmektedir. Görüntülerde, birbirine dolanmış ÇDKNT'lerin olduğu net bir şekilde gözlemlenmiştir. Ayrıca, bazı nanotüplerin uç bölgelerinde metal katalizör parçacıklarının yer aldığı dikkat çekmektedir. 200000X büyütmede incelenen ÇDKNT'lerin iç yapıları detaylı şekilde

görüntülenmiş (Şekil 4.22-(c)), nanotüplerin içi boş, çok duvarlı yapıya sahip olduğu ve duvarların düzenli şekilde oluştuğu görülmüştür. ÇDKNT'lerin düzenli yapısı, sentez koşullarının optimize edilmesiyle elde edilen yüksek kristal yapıyı ve katalizör etkinliğini doğrulamaktadır.

Şekil 4.22-(d) histogramında, optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin çaplarının 20-50 nm aralığında değiştiği, ortalama çapın ise 30,58 nm olduğu görülmektedir. Bu sonuç, literatürde Yao ve ark. tarafından yapılan benzer çalışmalarda plastik atıklardan Fe-Ni/MgO katalizörü ile üretilen KNT'lerin 30-50 nm arasında rapor edilen çap aralığıyla uyumludur [351]. Ayrıca, SEM analizinden elde edilen çap histogramındaki 20-90 nm geniş aralığına kıyasla TEM analizlerinde çap dağılımının daha dar olması, TEM'nin yüksek çözünürlükte daha doğru çap ölçümü yapılması ile açıklanmaktadır.

Optimum koşulda üretilen ÇDKNT'lerin TEM analiz sonuçlarında, üretilen nanotüplerin çok duvarlı, düzenli ve homojen yapıya sahip olduğunu görülmektedir. Çaplarının dar dağılım (20-50 nm) göstermesi, üretilen ÇDKNT'lerin yüksek kalitede ve ticari ÇDKNT'lerle rekabet edebilecek düzeyde olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgular, optimize edilen sentez koşullarının ve katalizörün, ÇDKNT üretiminde etkin olduğunu desteklemektedir.

4.7. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Saflaştırma Sonuçları

Bu bölümde, KBÇ yöntemiyle üretilen ÇDKNT'lerin saflık oranlarının artırılması amacıyla uygulanan saflaştırma yöntemlerinin sonuçları verilmektedir. Saflaştırma proseslerinde farklı prosedürler ve farklı asit konsantrasyonları kullanılmış, XRD, SEM-EDS, Raman, TPO karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmiştir.

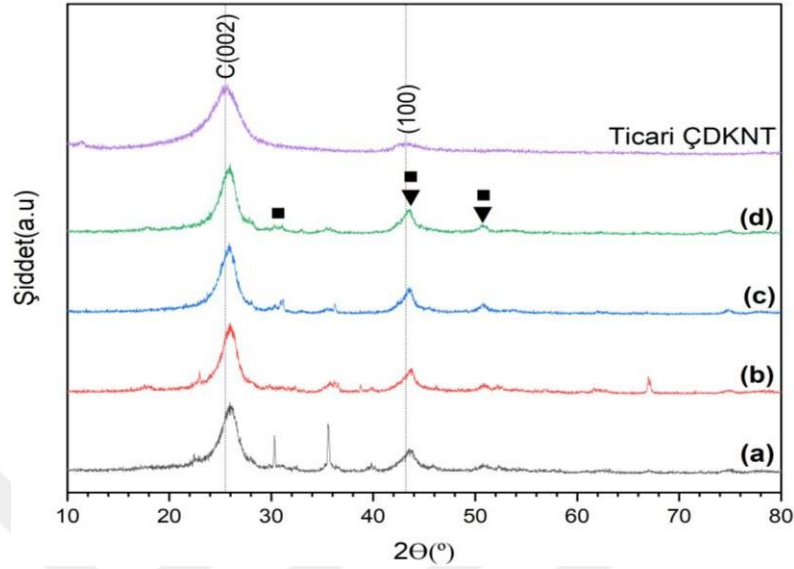
4.7.1. Saflaştırma yöntemlerinin etkisi

Saflaştırma yöntemlerinin etkisini incelemek için çeşitli saflaştırma yöntemleri uygulanmış, kullanılan ekipman, asit türleri ve konsantrasyonlarının ÇDKNT'lerin özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.7.1.1. XRD analiz sonuçları

Farklı saflaştırma yöntemlerine tabi tutulan ÇDKNT'lerin XRD analiz 10-80° tarama aralığında, 0,02° tarama açısı ve 2°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. H₂SO₄ ve HNO₃ çözeltileriyle manyetik karıştırıcı altında yapılan işlemler ile HNO₃ ve HCl çözeltileri kullanılarak ultrasonik ve karıştırmalı ısıtıcıda yapılan işlemler karşılaştırılmış,

ticari ÇDKNT referans olarak kullanılmıştır. Elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 4.23’de verilmiştir.



Yöntem	2θ (°)	FWHM	d ₀₀₂
a	26,02	1,94	0,3422
b	25,99	1,75	0,3426
c	25,95	1,90	0,3431
d	25,98	1,84	0,3427

Şekil 4.23. Farklı saflaştırma yöntemlerinin XRD kırınım desenleri ve detayları (a) H_2SO_4 ve HNO_3 (3:1 %v), 100 mL asit çözeltisi, Oda sıcaklığı, 48 saat, Manyetik Karıştırıcı (b) H_2SO_4 ve HNO_3 (3:1 %v), 200 mL asit çözeltisi, Oda sıcaklığı, 48 saat, Manyetik Karıştırıcı (c) HNO_3 ve HCl (3:2 %M), 100 mL, 80°C, 4 saat, Ultrasonik Su Banyosu (d) HNO_3 ve HCl (3:2 %M), 100 mL, 80°C, 4 saat, Karıştırmalı ısıtıcı (▼:Ni ■: Fe_2O_3)

Farklı saflaştırma yöntemlerinin ÇDKNT’lerin üzerindeki etkisi, değerlendirildiğinde, H_2SO_4 ve HNO_3 (3:1 %v) çözeltisi ile oda sıcaklığında yapılan ilk saflaştırma işleminde (Şekil 4.23-(a)), grafit yapının kusurlu olduğu ve metal oksit piklerinin belirgin olduğu görülmektedir. C(002) pikinin geniş ve düşük şiddette olması, grafitleşme derecesinin düşük olduğunu göstermektedir [352]. 0,3422 nm d₀₀₂ değerinin ideal grafit değerinden (0,335 nm) uzak olması kristal yapının düzensiz olduğunu işaret etmektedir. Aynı çözeltinin hacmi artırılarak yapılan ikinci saflaştırma işleminde (Şekil 4.23-(b)), C(002) pikinde daralma ve şiddetinde artış gözlenmiş, ancak metal oksit pikleri halen görülmektedir. d₀₀₂ değeri ise 0,3426 nm olarak hesaplanmış, FWHM değerindeki azalma, kristal yapıda kısmi iyileşme olduğunu göstermiştir [352].

HNO₃ ve HCl (3:2 %M) çözeltisi kullanılarak ultrasonik su banyosunda gerçekleştirilen saflaştırmada, grafitleşme derecesinde artış gözlenmiş, C(002) pikinin şiddeti artmış ve genişliği daralmıştır. Ancak, metal oksit fazlarının tamamen ortadan kalkmadığı görülmüştür. Ayrıca, 0,3431 nm d₀₀₂ değeri kristal yapının tamamen düzenli hale gelmediğini göstermektedir.

Şekil 4.23-(d)'de verilen HNO₃ ve HCl çözeltisi ile karıştırmalı ısıtıcıda yapılan son saflaştırma işleminde C(002) piki dar ve yüksek şiddette olup grafitleşme derecesinin maksimum seviyeye ulaştığı görülmektedir. Metal oksit fazlarının neredeyse tamamen ortadan kalkması, bu yöntemin safsızlıkları giderme açısından en etkili yöntem olduğunu kanıtlamaktadır. d₀₀₂ değeri 0,3427 nm ile ideal grafit yapıya en yakın sonuçlardan biri elde edilmiştir.

Genel olarak, HNO₃ ve HCl kullanılarak karıştırmalı ısıtıcıda yapılan saflaştırma işlemi, ÇDKNT'lerin kristal yapısını iyileştirmek ve safsızlıkları gidermek açısından en etkili yöntemdir. Diğer yöntemlerde metal oksit fazlarının tamamen giderilememiş ve grafitleşme derecesi tam olarak sağlanamamıştır.

4.7.1.2. SEM-EDS analiz sonuçları

Saflaştırılan ÇDKNT'lerin morfolojik yapısını incelemek için SEM analizleri 30000X büyütmede, elementel kompozisyonunu değerlendirmek amacıyla EDS analizleri 750X büyütmede gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.24'de farklı saflaştırma yöntemleri uygulanmış ÇDKNT'lerin SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları verilmiştir.

çözeltilinin hacminin artırıldığı ve aynı koşulların kullanıldığı (Şekil 4.24-(b)) yöntemde ise yüzey morfolojisinde kısmi bir iyileşme sağlansa da düzensizliklerin tam anlamıyla giderilemediğini görülmektedir. Buna karşılık, HNO_3 ve HCl (3:2 %M) çözeltisiyle 80°C 'de 4 saat süreyle gerçekleştirilen ultrasonik su banyosu (Şekil 4.24-(c)) ve karıştırmalı ısıtıcı (Şekil 4.24-(d)) yöntemleriyle saflaştırılan ÇDKNT'lerde homojen ve düzenli yapı elde edilmiştir.

EDS analiz sonuçlarına göre, ilk iki yöntemde (Şekil 4.24-(a)-(b)) metal oksitlerin tam olarak uzaklaştırılamadığı ve Fe ile Ni oranlarının nispeten yüksek seviyelerde kaldığı belirlenmiştir. Üçüncü yöntemde (Şekil 4.24-(c)) Fe oranı %0,90 ve Ni oranı %0,18 seviyesine düşmüş metal safsızlıkların azaldığı görülmüştür. Ancak, en etkili sonuç dördüncü yöntem (Şekil 4.24-(d)) ile elde edilmiştir. Bu yöntemde karbon içeriği %88,17'ye yükselmiş, oksijen oranı %8,16'ya düşmüş ve metal oksitlerin büyük ölçüde giderildiği görülmüştür. Fe oranı %1,10 seviyesinde kalırken, Ni oranı %0,27'ye yükselmiştir, bu da safsızlıkların minimize edildiğini ancak katalizör kalıntılarının tamamen uzaklaştırılamadığını göstermektedir.

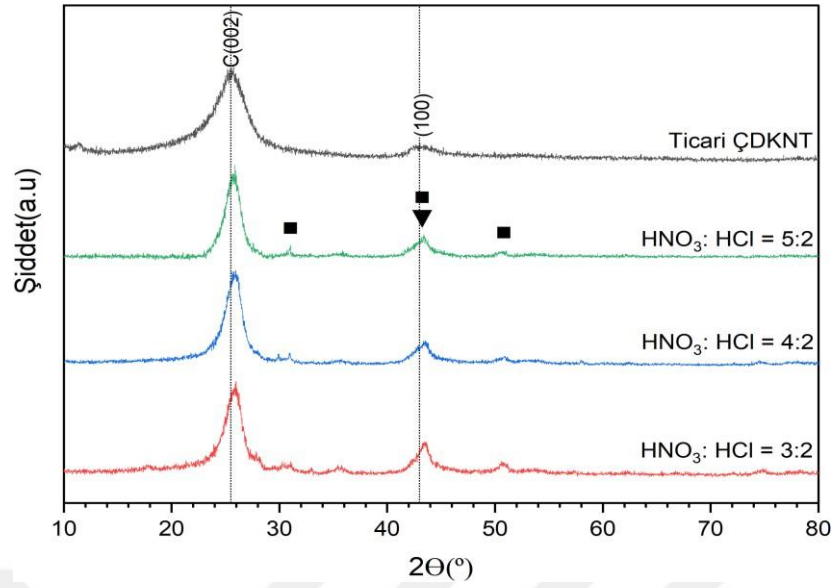
HNO_3 ve HCl (3:2 %M), 100 mL, 80°C , 4 saat, karıştırmalı ısıtıcı yöntemi, hem SEM görüntülerinde görülen homojen ve düzenli yapı hem de EDS verilerindeki yüksek karbon içeriği ve düşük safsızlık oranlarıyla en etkili saflaştırma yöntemi olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, diğer saflaştırma parametrik çalışmalarına bu yöntem ile devam edilmiştir.

4.7.2. Asit konsantrasyonunun etkisi

Bu bölümde, farklı $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ konsantrasyonlarının (3:2, 4:2, 5:2, 4:1 ve 4:3) saflaştırma verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Saflaştırma işleminin etkinliği, safsızlıklarının uzaklaştırılması ile ÇDKNT'lerin morfolojik özelliklerindeki değişimler açısından değerlendirilmiştir.

4.7.2.1. XRD analiz sonuçları

Farklı $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ oranlarında saflaştırılmış ÇDKNT'lerin özellikleri, XRD analizi ile $10-80^\circ$ tarama aralığında, $0,02^\circ$ tarama açısı ve $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında incelenmiş ve sonuçlar ticari ÇDKNT ile karşılaştırılmıştır. HNO_3 konsantrasyonunun safsızlıkların giderilmesindeki etkisini belirlemek amacıyla 3:2, 4:2 ve 5:2 oranlarında saflaştırma işlemleri yapılmış, kırınım desenleri Şekil 4.25'te sunulmuştur.



HNO ₃ : HCl	2θ (°)	FWHM	d ₀₀₂
3:2	25,98	1,84	0,3427
4:2	25,91	1,78	0,3436
5:2	25,84	1,80	0,3445
Ticari ÇDKNT	25,50	3,40	0,3490

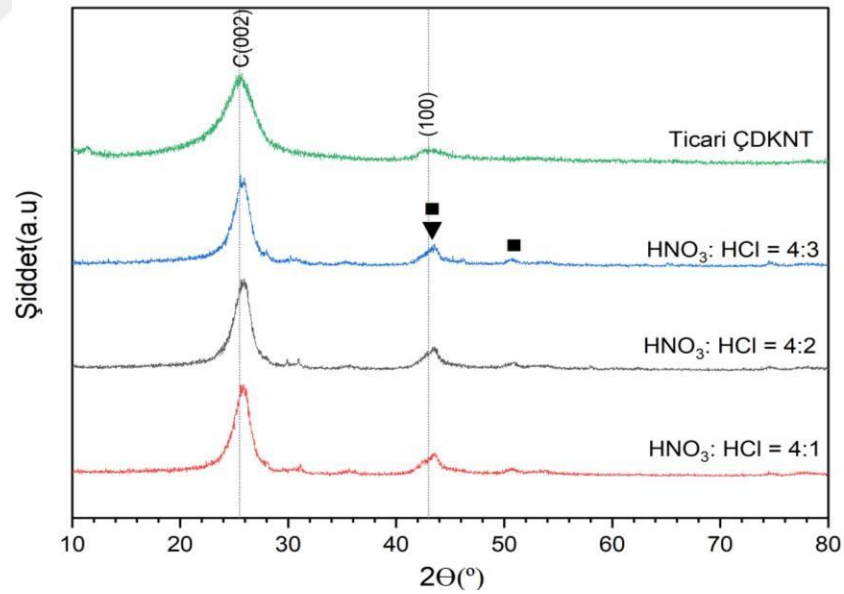
Şekil 4.25. Saflaştırma sonrası ÇDKNT'lerin XRD kırınım deseni HNO₃ konsantrasyonunun saflaştırmaya etkisi (▼:Ni ■: Fe₂O₃)

Şekil 4.25'te farklı HNO₃: HCl oranlarında saflaştırılan ÇDKNT'lerin XRD kırınım desenleri incelendiğinde her üç saflaştırmada grafit yapıyı gösteren C(002) piki gözlenmiş, ancak pikin konumunda ve şiddetinde farklılıklar görülmüştür. Piklerin şiddeti ve genişliği grafitleşme derecesindeki değişimi yansıtmaktadır. Özellikle HNO₃: HCl 4:2 oranında saflaştırılan ÇDKNT'lerde pik şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu durum, grafit yapının önemli hasara uğramadan asitle oksitlendiğini gösterir [352]. Ayrıca, metalik safsızlıklara (Ni ve Fe₂O₃) ait karakteristik piklerin şiddetinin, 4:2 HNO₃: HCl oranında azaldığı, diğer oranlarda ise daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu, metal safsızlıklarının en etkili şekilde 4:2 oranında saflaştırıldığını göstermektedir.

2θ, FWHM ve d₀₀₂ değerleri karşılaştırıldığında, 3:2, 4:2 ve 5:2 oranlarında 2θ değerleri sırasıyla 25,98, 25,91 ve 25,84° olarak belirlenmiştir. Saflaştırılmış tüm ÇDKNT'lerde C(002) piki, ticari ÇDKNT'ye (25,50°) göre daha yüksek açılarda gözlenmiştir. Bu, üretilen ÇDKNT'lerin ticari ÇDKNT'den daha yüksek kristaliteye sahip olduğunu göstermektedir [353]. FWHM değerleri, pikin genişliğini ifade eder ve FWHM

değeri arttıkça kristallite azalmaktadır [352]. 4:2 HNO₃: HCl oranında FWHM değeri (1,78), diğer oranlara göre daha düşük olup, daha düzenli ve yüksek kristal yapıya işaret etmektedir. d₀₀₂ değerleri, HNO₃: HCl oranına göre sırasıyla 0,3427 nm, 0,3436 nm ve 0,3445 nm olarak hesaplanmıştır. Ticari ÇDKNT'nin d₀₀₂ değeri ise 0,3490 nm'dir. 4:2 oranı, grafit yapının ideal değeri olan 0,335 nm'ye daha yakın sonuçlar vermiştir.

4:2 HNO₃: HCl oranında gerçekleştirilen saflaştırma işlemi, daha düşük FWHM değeri, yüksek C(002) piki şiddeti ve düşük d₀₀₂ değerine sahiptir. Hem metal safsızlıkların uzaklaştırılmasında hem de grafit yapının iyileştirilmesinde en etkili yöntem olarak belirlenmiştir. 3:2 ve 5:2 HNO₃: HCl oranlarında ise grafit yapıda kısmi iyileşmeler gözlenmiş, ancak metal oksit safsızlıklarının tam anlamıyla giderilemediği belirlenmiştir. 4:2 oranında yapılan saflaştırma işlemi ile safsızlıklar büyük ölçüde giderilmiş ve ticari ÇDKNT'lere benzer kalitede nanotüpler elde edilmiştir. HCl konsantrasyonunu saflaştırmaya etkisini incelemek için 4:1, 4:2 ve 4:3 HNO₃: HCl oranında çalışmalar yapılmış ve saflaştırma sonrası ÇDKNT'lerin XRD kırınım deseni Şekil 4.26'da verilmiştir.



HNO ₃ : HCl	2θ (°)	FWHM	d ₀₀₂
4:1	25,88	1,89	0,3440
4:2	25,91	1,78	0,3436
4:3	25,89	2,18	0,3439
Ticari ÇDKNT	25,50	3,40	0,3490

Şekil 4.26. Saflaştırma sonrası ÇDKNT'lerin XRD kırınım deseni HCl konsantrasyonunun saflaştırmaya etkisi (▼:Ni ■: Fe₂O₃)

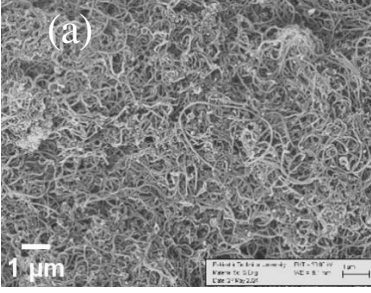
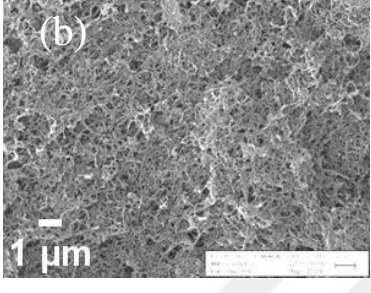
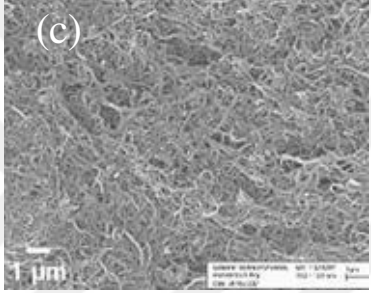
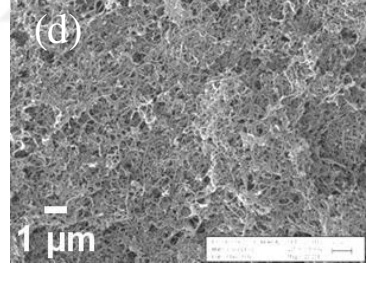
Şekil 4.26’da görüldüğü gibi, 4:1, 4:2 ve 4:3 HNO₃: HCl oranlarında saflaştırılmış ÇDKNT’lerin tümünde, grafitik yapıya işaret eden C(002) düzlemine ait 25,6° civarında kırınım gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, 43,7° civarında görülen (100) düzlemine ait tepe, grafitik düzenin arttığını göstermektedir. Tüm kırınım desenlerinde metalik safsızlıklara ait zayıf yoğunluklu pikler bulunmaktadır, bunlar Fe₂O₃ (~36,2°) ve Ni (~44,5°) varlığı ile ilişkilendirilmektedir.

Tablo incelendiğinde, HCl konsantrasyonunun artışı ile C(002) düzlemine ait FWHM değerinde küçük dalgalanmalar gözlenmiştir. En düşük FWHM değeri olan 1,78, 4:2 oranında elde edilmiş, böylece düzenli ve yüksek kristal yapı sağlanmıştır [354]. Bununla birlikte, d₀₀₂ değerleri minimal değişiklik göstererek 0,3436-0,3440 nm aralığında sabit kalmıştır; bu KNT’lerin yapısal bütünlüğünün korunduğunu ortaya koymaktadır. Saflaştırma işlemleri sırasında kullanılan tüm H₂SO₄: HCl oranlarında 2θ değerlerinin ticari ÇDKNT’lere kıyasla daha yüksek olması, grafit yapının iyileşmesine bağlı olarak d₀₀₂ değerlerinde azalma meydana geldiğini göstermektedir [354].

Sonuç olarak, 4:2 oranındaki H₂SO₄: HCl ile gerçekleştirilen saflaştırma işlemi, ÇDKNT’lerin kristal yapısında en yüksek düzenliliği ve grafitleşme derecesini sağlamış, bu sayede ticari ÇDKNT’lere kıyasla daha iyi yapısal özellikler elde edilmiştir.

4.7.2.2. SEM-EDS analiz sonuçları

HNO₃ ve HCl asitlerinin farklı oranlardaki etkileri SEM-EDS analizleri ile incelenmiş, yüzey morfolojisi ve elementel kompozisyon değişimleri değerlendirilmiştir. SEM görüntüleri, saflaştırma sonrası ÇDKNT’lerin yapısal değişimini incelemek için kullanılırken, EDS analizleri karbon içeriği ile metal safsızlıkların belirlenmesinde kullanılmıştır. Şekil 4.27’de, HNO₃ konsantrasyonunun saflaştırma sürecine etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen SEM-EDS analiz sonuçları sunulmaktadır.

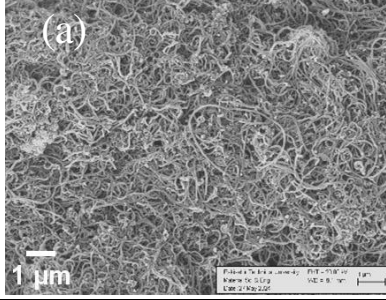
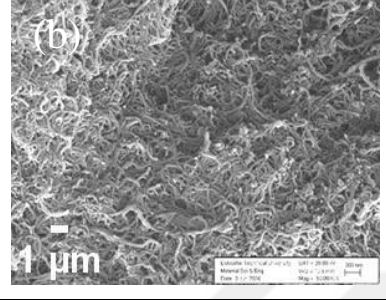
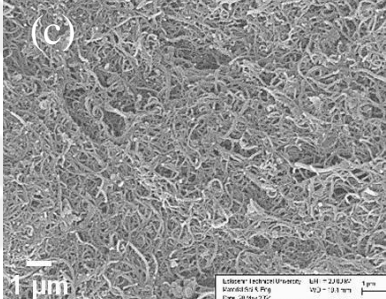
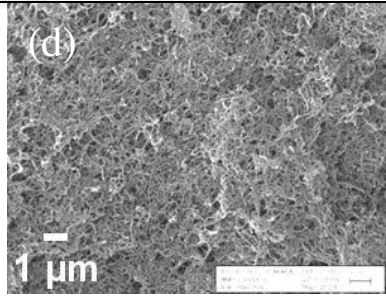
	Element	Atomik %
	C	85,59
	O	8,83
	Mg	1,76
	Al	0,15
	Si	1,05
	Fe	1,97
	Ni	0,65
	Toplam	100
	Element	Atomik %
	C	89,17
	O	7,16
	Mg	0,53
	Al	0,00
	Si	1,77
	Fe	1,10
	Ni	0,27
	Toplam	100
	Element	Atomik %
	C	92,51
	O	5,16
	Mg	0,37
	Al	0,00
	Si	1,23
	Fe	0,55
	Ni	0,18
	Toplam	100
	Element	Atomik %
	C	90,77
	O	6,31
	Mg	0,47
	Al	0,00
	Si	1,54
	Fe	0,64
	Ni	0,27
	Toplam	100

Şekil 4.27. *Saflaştırma sonrası ÇDKNT'lerin SEM-EDS sonuçları HNO₃ konsantrasyonun saflaştırmaya etkisi a) saflaştırma öncesi b) 3:2 HNO₃: HCl c) 4:2 HNO₃: HCl d) 5:2 HNO₃: HCl*

Şekil 4.27 incelendiğinde, HNO₃ konsantrasyonunun ÇDKNT'lerin morfolojisi ve safsızlıklar üzerindeki etkisi görülmektedir. Saflaştırma öncesi SEM görüntülerinde yoğun metalik partiküller gözlenmiştir. EDS analizinde ise, karbon miktarı %85,59 olup, Fe ve Ni gibi metal safsızlıkların oranı yüksektir. Saflaştırma sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde, 3:2 HNO₃: HCl oranıyla yapılan saflaştırma sonucunda karbon içeriği %89,17'ye yükselmiş ve metal oksit içeriğinde azalma meydana gelmiştir. Ancak metalik safsızlıkların hala gözlenmesi, bu yöntemin safsızlıkları tamamen gidermede yetersiz kaldığını göstermektedir. SEM görüntülerinde ise ÇDKNT yapılarının korunduğu

görülmüştür. 4:2 HNO₃:HCl oranında gerçekleştirilen saflaştırma işlemi ile en yüksek karbon içeriği (%92,52) sağlanmış ve metal oksit oranları önemli ölçüde azalmıştır. Fe içeriği %0,55'e, Ni oranı ise %0,18'e düşmüştür. SEM görüntülerinde daha homojen ve düzenli bir yapı elde edildiği görülmektedir. Bu durum, 4:2 oranında metal oksitlerin etkin bir şekilde uzaklaştırıldığını ve ÇDKNT'lerin yapısının korunduğunu göstermektedir. 5:2 HNO₃: HCl oranında yapılan saflaştırma sonucunda karbon içeriğinde hafif bir düşüş gözlenmiş (%90,77), Fe ve Ni oranlarında artış meydana gelmiştir. Karbon oranındaki bu düşüş ve metalik safsızlıkta artış, fazla miktarda HNO₃'nin ÇDKNT yapısını bozarak bazı kalıntıların yüzeyde kalmasına neden olduğunu göstermektedir. SEM görüntülerinde ise düzensiz yapı dikkat çekmekte, aşırı asit kullanımının ÇDKNT yapısına zarar verdiği görülmektedir [355].

SEM-EDS analizleri sonucunda, 4:2 HNO₃: HCl oranında gerçekleştirilen saflaştırma işleminde, ÇDKNT'lerin en homojen ve düzenli morfoloji gösterdiği belirlenmiştir. EDS analizleri de bu yöntemin en düşük metal içeriğini ve en yüksek karbon oranını sunduğunu doğrulamaktadır. Bu nedenle, 4 M HNO₃ oranı en uygun oran olarak belirlenmiş ve diğer parametrik çalışmalar bu oran kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.28'de HCl konsantrasyonunu saflaştırmaya etkisini incelemek için 4:1, 4:2 ve 4:3 HNO₃:HCl oranlarında gerçekleştirilen saflaştırma işlemlerinin SEM-EDS sonuçları verilmektedir.

	Element	Atomik%
	C	85,59
	O	8,83
	Mg	1,76
	Al	0,15
	Si	1,05
	Fe	1,97
	Ni	0,65
	Toplam	100
	Element	Atomik%
	C	88,17
	O	8,16
	Mg	0,53
	Al	0,00
	Si	1,77
	Fe	1,10
	Ni	0,27
	Toplam	100
	Element	Atomik%
	C	92,51
	O	5,16
	Mg	0,37
	Al	0,00
	Si	1,23
	Fe	0,55
	Ni	0,18
	Toplam	100
	Element	Atomik%
	C	89,87
	O	7,31
	Mg	0,49
	Al	0,00
	Si	1,54
	Fe	0,58
	Ni	0,21
	Toplam	100

Şekil 4.28. *Saflaştırma sonrası ÇDKNT'lerin SEM-EDS sonuçları HCl konsantrasyonunun saflaştırmaya etkisi a) saflaştırma öncesi b) 4:1 HNO₃: HCl c) 4:2 HNO₃: HCl d) 4:3 HNO₃: HCl*

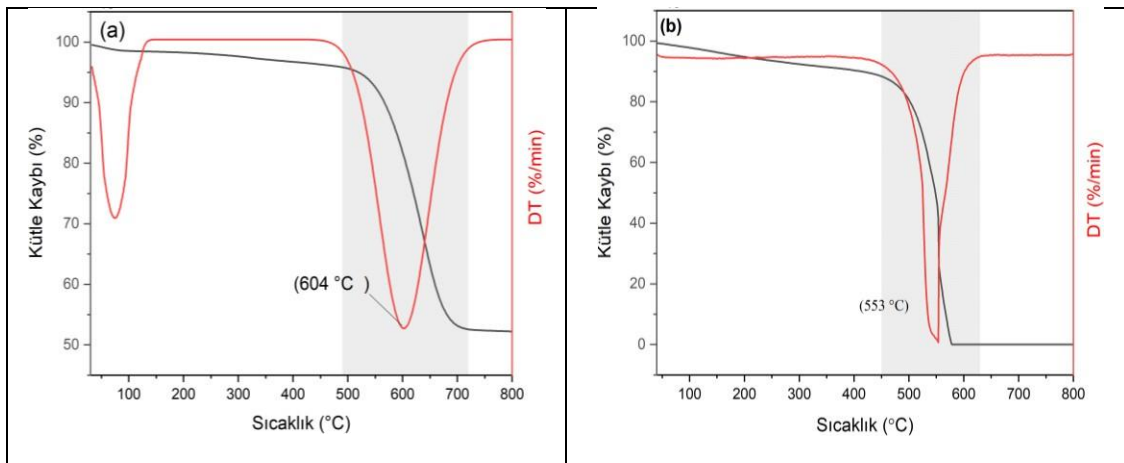
Şekil 4.28 incelendiğinde, HCl konsantrasyonunun saflaştırma sürecine etkisi belirgin şekilde görülmektedir. 4:1 HNO₃:HCl oranında kullanıldığı saflaştırma işleminde, karbon içeriğinde artış gözlenmiş ve %88,17 seviyesine ulaşmıştır. Metalik safsızlıkların azaldığı görülmekle birlikte, Fe içeriği %1,10 ve Ni içeriği %0,27 seviyesinde kalmıştır. SEM görüntülerinde ÇDKNT yapısının korunmuş olduğu ancak bazı metalik partiküllerin hala mevcut olduğu görülmektedir. Bu durum, 4:1 HNO₃:HCl oranının metal oksitleri tamamen uzaklaştırmada yetersiz kaldığını göstermektedir.

HNO₃: HCl konsantrasyonunun 4:2 oranında artırılması ile karbon içeriği en yüksek seviyeye ulaşmış (%92,51), metal safsızlık oranları ise en düşük değerlere inmiştir. Fe içeriği %0,55 ve Ni içeriği %0,18 olarak belirlenmiştir. SEM görüntülerinde daha homojen ve düzenli yapı gözlenmekte, metal partiküllerin büyük oranda uzaklaştırıldığı görülmektedir. Bu sonuçlar, 4:2 HNO₃:HCl oranının ÇDKNT saflaştırmada en etkili yöntemlerden biri olduğunu göstermektedir. HCl konsantrasyonunun 4:3 oranına çıkarılması ile karbon içeriğinde hafif bir düşüş gerçekleşmiş ve %89,87 seviyesine gerilemiştir. Aynı zamanda, Fe içeriği %0,58 ve Ni içeriği %0,21 oranında kalmıştır. SEM görüntülerinde ise önceki duruma kıyasla daha düzensiz yapı gözlenmektedir. Bu durum, aşırı HCl kullanımının ÇDKNT yapısına zarar verebileceğini veya belirli bir konsantrasyondan sonra etkinliğinin azaldığını göstermektedir [356].

Genel olarak değerlendirildiğinde, 4:2 HNO₃: HCl oranında gerçekleştirilen saflaştırma işlemi, en yüksek karbon içeriğini ve en düşük metal safsızlık seviyelerini sağlamıştır. SEM görüntülerindeki düzenli yapı ve EDS analiz sonuçları, bu yöntemin safsızlıkları gidermede en etkili koşul olduğunu göstermiştir.

4.7.3. TG analiz sonuçları

Saflaştırma işlemlerinin ÇDKNT'lerin termal oksidasyon davranışları üzerindeki etkileri TG analizleri ile değerlendirilmiştir. En iyi saflaştırma koşulu olarak belirlenen 4:2 HNO₃: HCl oranında saflaştırılan ÇDKNT'lerin termogramı, ticari ÇDKNT ile karşılaştırılarak incelenmiş ve Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29. a) 4:2 HNO₃: HCl oranında saflaştırılmış b) Ticari ÇDKNT'lerin termogramları

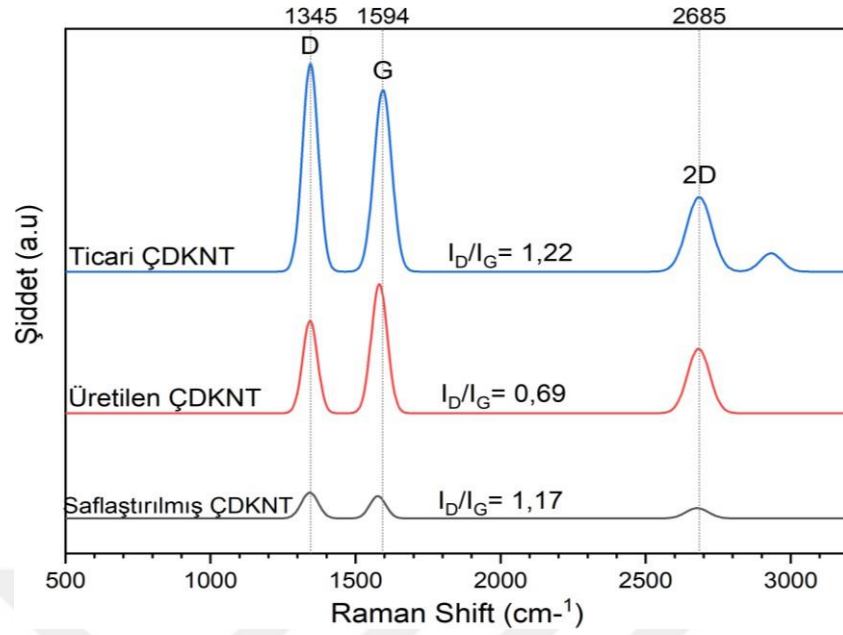
Şekil 4.29 incelendiğinde, saflaştırılmış ÇDKNT'lerin termogramında iki belirgin kütle kaybı bölgesi tespit edilmiştir. İlk kütle kaybı yaklaşık 50 °C civarında gözlenmiş olup, adsorplanmış suyun uzaklaştırılmasıyla ilişkilendirilmiştir. Pikin şiddeti, saflaştırma sonrası uygulanan kurutma işleminin suyun tamamen giderilmesinde yetersiz kaldığını göstermektedir. İkinci kütle kaybı ise 604 °C'de gerçekleşmiş ve ÇDKNT'lerin oksidasyon sıcaklığına karşılık gelmiştir. Bu yüksek oksidasyon sıcaklığı, saflaştırılmış nanotüplerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Saflaştırma işlemi sonrası oksidasyon sıcaklığında belirli bir düşüş gözlene de elde edilen değer, literatürde LDPE kullanılarak sentezlenen ÇDKNT'ler için rapor edilen 614 °C oksidasyon sıcaklığına oldukça yakın olup, sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [280].

Ticari ÇDKNT'lerin termogramında ise oksidasyon sıcaklığı 553 °C olarak tespit edilmiştir. Oksidasyon sıcaklığının saflaştırılmış ÇDKNT'lere kıyasla daha düşük olması, nanotüplerin daha fazla kusur içerdiğini veya grafitleşme derecesinin nispeten düşük olduğunu göstermektedir. Saflaştırılmış ÇDKNT'lerde ise kütle kaybının daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum, ÇDKNT'lerin daha heterojen bir yapıya sahip olduğunu ve farklı oksidasyon sıcaklıklarına sahip KNT'ler içerdiğini düşündürmektedir.

Genel olarak, saflaştırılmış ÇDKNT'lerin ticari ÇDKNT'lere kıyasla daha yüksek oksidasyon sıcaklığına sahip olması, daha iyi kristal yapıya sahip olduklarını doğrulamaktadır.

4.7.4. Raman analiz sonuçları

Raman analizlerinde, saflaştırma öncesi, saflaştırma sonrası ve ticari ÇDKNT'lerin spektrumları incelenmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.30'da sunulmuştur. Saflaştırma sürecinin etkileri I_D/I_G oranları ile değerlendirilmiştir.



Şekil 4.30. 4:2 HNO_3 : HCl oranında saflaştırılmış, saflaştırma öncesi ve ticari ÇDKNT'lerin Raman spekturmları

Saflaştırma öncesinde hesaplanan I_D/I_G oranı 0,69 iken, saflaştırma sonrasında 1,17'ye yükselmiştir. Bu artış, saflaştırma işlemi sırasında ÇDKNT yapılarında bazı kusurların oluştuğunu düşündürmektedir. Ancak; elde edilen bu değer halen literatürde plastiklerden üretilen ÇDKNT'lerin I_D/I_G oranı aralığında (0,52–1,74) olduğundan gözlemlenen kusurların grafit yapıyı önemli ölçüde bozmadığı anlaşılmaktadır [4], [148], [175], [280], [320], [350]. Bunun yanı sıra, ticari KNT'lerde belirlenen 1,22'lik I_D/I_G oranı, saflaştırılmış KNT'lere göre daha yüksek kusur yoğunluğuna ve daha düşük kristal düzenliliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, saflaştırma işlemi sonrası üretilen KNT'lerin, ticari KNT'lere kıyasla daha düzenli grafit yapıya ve dolayısıyla daha yüksek kaliteye sahip olduğu ortaya konmuştur. Bu durum, üretilen ve saflaştırılmış KNT'lerin üstün yapısal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

5. TARTIŞMA VE GELECEK ÇALIŞMALAR

5.1. Temel Bulguların Özeti

Bu çalışmada, Fe-Ni/Olivin katalizörü kullanılarak düşük yoğunluklu polietilenden (LDPE) kimyasal buhar çöktürme (KBÇ) yöntemi ile çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) üretimi gerçekleştirilmiş, üretim süreci optimize edilmiş ve elde edilen ÇDKNT'lerin detaylı karakterizasyonu yapılmıştır. Aynı zamanda, farklı HNO₃ ve HCl oranlarında uygulanan saflaştırma işlemleri sonucunda metal safsızlıkların giderilmesini sağlayan en uygun koşul belirlenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen temel bulgular şu şekilde özetlenmektedir:

İlk aşamada, Fe-Ni/Olivin katalizörleri emdirme yöntemi ile farklı Fe:Ni yükleme oranlarında sentezlenmiş ve karakterizasyonu XRF, XRD, BET, SEM-EDS ve TG analizleri ile yapılmıştır. XRF analizi, katalizördeki metal yükleme oranlarının hedeflenen değerlere uygun olarak gerçekleştiğini doğrulamıştır. XRD analizleri ile katalizörlerde Fe ve Ni'nin oksit formlarda bulunduğunu ve metal fazlarının dağılımı ortaya konmuştur. SEM-EDS analizlerinde, Fe ve Ni metallerinin olivin yüzeyinde homojen dağılım gösterdiği belirlenirken, TG analizinde katalizörün yüksek sıcaklıkta kararlılığını koruduğu ve ÇDKNT üretimi için uygun olduğu belirlenmiştir.

İkinci aşama olan ÇDKNT üretimi için katalizörün Fe: Ni oranı, sıcaklık, süre ve taşıyıcı gaz akış hızı gibi parametrelerin etkileri incelenmiş ve sentez süreci optimize edilmiştir. Merkezi kompozit tasarım (CCD) yöntemi ile gerçekleştirilen deneysel tasarım çalışmaları sonucunda, karbon verimi üzerinde en etkili parametrelerin Fe: Ni oranı ve sıcaklık olduğu belirlenmiştir. ANOVA analizi ile doğrulanan model sonucunda, optimum sentez koşulları 700 °C reaksiyon sıcaklığı, 25 dakika reaksiyon süresi, 0,0045 m³/sa N₂ taşıyıcı gaz akış hızı ve 4:1 Fe:Ni oranı olarak bulunmuştur. Modelleme sonucunda tahmin edilen karbon verimi 1,768 g_{karbon}/g_{katalizör} olarak hesaplanmış, deneysel olarak elde edilen karbon verimi (~1,734 g_{karbon}/g_{katalizör}) ile model doğrulanmıştır.

Optimum koşullarda sentezlenen ÇDKNT'lerin yapısal, termal ve morfolojik özellikleri detaylı olarak incelenmiş ve ticari ÇDKNT'lerle karşılaştırılmıştır. Termal analiz sonuçlarına göre, üretilen ÇDKNT'lerin oksidasyon sıcaklığı 732 °C olarak belirlenmiş olup, ticari ÇDKNT'lerin oksidasyon sıcaklığı olan 553 °C'den oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Raman spektroskopisi analizlerinde I_D/I_G oranı, üretilen ÇDKNT'ler için 0,69 olarak belirlenirken, ticari ÇDKNT'lerde bu oran 1,22 olarak

ölçülmüştür. Bu bulgular, üretilen ÇDKNT'lerin ticari ÇDKNT'lere kıyasla daha düzenli grafit yapıya ve daha düşük kusur yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Çap dağılımının geniş olması, katalizör partikül boyutlarının optimizasyonunun önemini ortaya koysa da genel olarak üretim sürecinin başarılı olduğu ve yüksek kaliteli ÇDKNT'lerin elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Son aşamada, sentezlenen ÇDKNT'lerin HNO_3 ve HCl çözeltileri kullanılarak saflaştırma işlemleri gerçekleştirilmiş ve farklı oranlardaki asit çözeltileri ile yapılan saflaştırma işlemlerinin etkileri XRD, TG, SEM-EDS ve Raman spektroskopisi analizleri ile incelenmiştir. SEM görüntüleri, HNO_3 ve HCl oranlarının artırılmasının metal oksit safsızlıklarını etkin şekilde uzaklaştırdığını, ancak aşırı asit kullanımının nanotüplerin yapısal bütünlüğünü bozabileceğini göstermiştir. EDS analizlerinde, en iyi saflaştırma koşulu olarak belirlenen 4:2 HNO_3 : HCl oranında karbon içeriğinin en yüksek seviyeye ulaştığı (%92,51) ve metal safsızlıklarının en düşük seviyeye indiği tespit edilmiştir. XRD analizleri, d_{002} değerlerinde azalma ile kristal yapının iyileştiğini göstermiştir. Raman analizlerinde, saflaştırma sonrası ID/IG oranında artış gözlenmiş, ancak ticari ÇDKNT'lere kıyasla daha düşük seviyede kaldığı belirlenmiştir. Bu durum, sentezlenen ÇDKNT'lerin ticari ÇDKNT'lerle benzer yapısal özellikler gösterdiğini, ancak saflaştırma sürecinin bazı kusurlara neden olabileceğini ortaya koymuştur.

Bu çalışmanın sonuçları, Fe-Ni/Olivin katalizörünün ÇDKNT üretimi için yüksek katalitik aktivite ve termal dayanıklılık sağladığını göstermiştir. Aynı zamanda, optimize edilen üretim süreci ile yüksek verimli ve sürdürülebilir ÇDKNT sentezi gerçekleştirilmiş ve endüstriyel ölçekli uygulamalar için potansiyel sağlanmıştır. Yapılan karşılaştırmalar, sentezlenen ve saflaştırılan ÇDKNT'lerin ticari ÇDKNT'lere kıyasla daha düzenli grafit yapıya ve dolayısıyla daha yüksek kaliteye sahip olduğunu ortaya koymuştur.

5.2. Alana Katkılar

Bu çalışma, olivin bazlı Fe-Ni katalizörünün ÇDKNT sentezinde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstererek, düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir alternatif olarak literatüre önemli bir katkı sunmaktadır. Plastiklerin, özellikle LDPE'nin, karbon kaynağı olarak kullanılması hem sürdürülebilirlik hem de ekonomik açıdan büyük bir avantaj sağlamaktadır. Çalışma, plastiklerden üretilen KNT'lerin yüksek saflıkta ve düzgün grafit yapıya sahip olabileceğini ortaya koyarak, atık yönetimi ve ileri malzeme sentezi arasındaki etkileşimi güçlendirmektedir. Bununla birlikte, ÇDKNT sentez optimizasyonu

ve saflaştırma sürecinin entegre edilmesi, bu alandaki mevcut bilgi birikimine önemli katkılar sağlamaktadır.

Fe-Ni/Olivin katalizörünün sentezi, karakterizasyonu ve ÇDKNT üretimindeki etkinliği detaylı olarak incelenmiş, deneysel tasarım ve optimizasyon süreçleri kullanılarak karbon verimi artırılmıştır. Yapılan modelleme ve ANOVA analizleri, Fe:Ni oranı ve sıcaklığın en önemli değişkenler olduğunu ortaya koyarak, üretim sürecinin verimliliğini maksimize etmiştir. Bu sayede, plastik atıklardan türetilen ÇDKNT'lerin sentez verimliliği iyileştirilmiş ve kontrollü bir üretim süreci geliştirilmiştir.

Saflaştırma sürecinde, HNO_3 ve HCl kullanılarak farklı asit oranlarının ÇDKNT'lerin yapısal özellikleri üzerindeki etkileri kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve en uygun saflaştırma oranı belirlenmiştir. Elde edilen bulgular, karbon nanotüplerin morfolojisi, kristal yapısı ve termal kararlılığı üzerindeki değişimleri detaylı olarak ortaya koymuş, bu süreçlerin etkinliğini artırmak için kritik parametreleri belirlemiştir. Çalışma sonucunda geliştirilen saflaştırma yöntemi, metal oksit safsızlıkların etkin bir şekilde giderilmesini sağlarken, yapısal bütünlüğünü korumasına ve yüksek kaliteli nanotüpler elde edilmesine olanak tanımıştır. Bu bulgular, endüstriyel ölçekte daha çevre dostu ve düşük maliyetli karbon nanotüp üretim süreçlerinin geliştirilmesine katkıda bulunarak, nanomalzemelerin geniş çapta uygulanabilirliğini desteklemektedir.

Genel olarak bu çalışma, plastik atıkların ileri fonksiyonel malzemelere dönüştürülmesini sağlayan etkin bir sentez ve saflaştırma süreci geliştirerek hem akademik hem de endüstriyel anlamda yeni açılımlar sunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, KNT'lerin büyük ölçekli üretimi, enerji depolama, katalizör destek malzemeleri ve kompozit malzemeler gibi birçok ileri teknoloji uygulaması için potansiyelini artırmaktadır.

KAYNAKÇA

- [1] Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., & De Heer, W. A. (2002). Carbon nanotubes--the route toward applications. *science*, 297(5582), 787-792.
- [2] Modekwe, H. U., Mamo, M., Moothi, K., & Daramola, M. O. (2020). Synthesis of bimetallic NiMo/MgO catalyst for catalytic conversion of waste plastics (polypropylene) to carbon nanotubes (CNTs) via chemical vapour deposition method. *Materials Today: Proceedings*, 33, 549–552.
- [3] Shah, A., Saha, G., & Mahato, M. (2022). Parameters involved in CVD growth of CNT: A review. *Tailored Functional Materials: Select Proceedings of MMETFP 2021*, 185-198.
- [4] Yao, D., & Wang, C. H. (2020). Pyrolysis and in-line catalytic decomposition of polypropylene to carbon nanomaterials and hydrogen over Fe- and Ni-based catalysts. *Applied Energy*, 265, 114819.
- [5] Li, K., Zhang, H., Zheng, Y., Yuan, G., Jia, Q., & Zhang, S. (2020). Catalytic preparation of carbon nanotubes from waste polyethylene using FeNi bimetallic nanocatalyst. *Nanomaterials*, 10(8), 1517.
- [6] Huang, Z., Wang, X., Zhang, Y., Wang, Y., Zhao, Y., & Li, Y. (2021). High-yield production of carbon nanotubes from waste polyethylene and fabrication of graphene-carbon nanotube aerogels with excellent adsorption capacity. *Journal of Materials Science & Technology*, 94, 90–98.
- [7] Yao, D., Zhang, Y., Williams, P. T., Yang, H., & Chen, H. (2018). Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from real-world waste plastics: Influence of catalyst composition and operational parameters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 584–597.
- [8] Bajad, G., Guguloth, V., Vijayakumar, R. P., & Bose, S. (2016). Conversion of plastic waste into CNTs using Ni/Mo/MgO catalyst—An optimization approach by mixture experiment. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 24(2), 162–169.
- [9] Bajad, G. S., Tiwari, S. K., & Vijayakumar, R. P. (2015). Synthesis and characterization of CNTs using polypropylene waste as precursor. *Materials Science and Engineering: B*, 194, 68–77.
- [10] Erkoç, Ş. (2007). *Nanobilim ve Nanoteknoloji*. ODTÜ Yayıncılık.
- [11] Pierson, H. O. (2012). *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew.
- [12] Mathur, R. B., Singh, B. P., & Pande, S. (2016). *Carbon nanomaterials: synthesis, structure, properties and applications*. Taylor & Francis.
- [13] Yılmaz, M. (2003). *Fullerenlerin yapısına Si ve Ge katkılanması* (Master's thesis, Akdeniz Üniversitesi).
- [14] Gogotsi, Y. (2006). *Nanotubes and Nanofibers*. CRC Press.
- [15] Tomita, S., Sakurai, T., Ohta, H., Fujii, M., & Hayashi, S. (2001). Structure and electronic properties of carbon onions. *Journal of Chemical Physics*, 114(17), 7477–7482.

- [16] Deck, C. P. (2009). *Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Applications* (Doktora Tezi, University of California, San Diego).
- [17] Mutlay, İ. (2007). *Sürekli karbon nanotüp üretimi*. Doctoral dissertation, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [18] Mathur, R. B., Singh, B. P., & Pande, S. (2016). *Carbon nanomaterials: synthesis, structure, properties and applications*. Taylor & Francis.
- [19] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Charlier, J. C., & Hernández, E. (2004). Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1823), 2065–2098.
- [20] Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T. W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review. *Composites Science and Technology*, 61(13), 1899–1912.
- [21] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Saito, R. (1995). Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7), 883–891.
- [22] Maheswaran, R., & Shanmugavel, B. P. (2022). A critical review of the role of carbon nanotubes in the progress of next-generation electronic applications. *Journal of Electronic Materials*, 51(6), 2786–2800.
- [23] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Eklund, P. C. (1996). *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. Elsevier.
- [24] Allen, C. S., Robertson, A. W., Brown, L., Lee, C., Kim, J., & Warner, J. H. (2010). Device fabrication with precisely placed carbon nanotubes of known chiral vector. *Journal of Physics: Conference Series*, 241, 012082.
- [25] Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T. W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review. *Composites Science and Technology*, 61(13), 1899–1912.
- [26] Harris, P. J. F. (2009). *Carbon nanotube science: Synthesis, properties and applications*. Cambridge University Press.
- [27] Péter, L. (2021). Nanostructures obtained with plasma discharge processes. In *Electrochemical methods of nanostructure preparation* (pp. 511–525). Cham: Springer International Publishing.
- [28] Subramoney, S. (2000). Book Review: The Science and Technology of Carbon Nanotubes,. K. Tanaka, T. Yamabe, and K. Fukui (Eds.), Elsevier, 1999, ISBN: 008 042 6964. Price 278 N Guilders. *carbon*, 38(10), 1525-1525.
- [29] Gogotsi, Y. (2006). *Nanotubes and nanofibers*. CRC Press.
- [30] Garg, A., Chalak, H. D., Belarbi, M. O., Zenkour, A. M., & Sahoo, R. (2021). Estimation of carbon nanotubes and their applications as reinforcing composite materials – An engineering review. *Composite Structures*, 272, 114234.
- [31] Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T. W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review. *Composites Science and Technology*, 61(13), 1899–1912.

- [32] Iijima, S. (2002). Carbon nanotubes: Past, present, and future. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1–4), 1–5.
- [33] Morgan, D. L., et al. (2019). NTP technical report on the toxicity studies of 1020 long multiwalled carbon nanotubes administered by inhalation to Sprague Dawley (Hsd:Sprague Dawley® SD®) rats and B6C3F1/N mice. *NTP Technical Report on the Toxicity Studies*, TOX-94, 1–120.
- [34] Madani, S. Y., Naderi, N., Dissanayake, O., Tan, A., & Seifalian, A. M. (2011). A new era of cancer treatment: Carbon nanotubes as drug delivery tools. *International Journal of Nanomedicine*, 6, 2963–2979.
- [35] Purohit, R., Purohit, K., Rana, S., Rana, R. S., & Patel, V. (2014). Carbon nanotubes and their growth methods. *Procedia Materials Science*, 6, 716–728.
- [36] Zhao, Q., Nardelli, M. B., & Bernholc, J. (2002). Ultimate strength of carbon nanotubes: A theoretical study. *Physical Review B*, 65(14), 144105.
- [37] Ahmad, M., & Tarefder, R. (2012). Sample size effect on HMA permeability and determination of 3D permeability. In *Proceedings of the 2nd Southwest Energy Science and Engineering Symposium* (pp. 9–10). University of Texas at El Paso.
- [38] Grobert, N. (2007). Carbon nanotubes—becoming clean. *Materials Today*, 10(1–2), 28–35.
- [39] Salvétat, J. P., Bonard, J. M., Thomson, N. H., Kulik, A. J., Forro, L., Benoit, W., & Zuppiroli, L. (1999). Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 69, 255–260.
- [40] Srivastava, D., Wei, C., & Cho, K. (2003). Nanomechanics of carbon nanotubes and composites. *Applied Mechanics Reviews*, 56(2), 215–230.
- [41] Chang, T., Guo, W., & Guo, X. (2005). Buckling of multiwalled carbon nanotubes under axial compression and bending via a molecular mechanics model. *Physical Review B*, 72(6), 064101.
- [42] Wang, Q., Hu, T., Chen, G., & Jiang, Q. (2005). Bending instability characteristics of double-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71(4), 045403.
- [43] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56–58.
- [44] Cao, G., & Chen, X. (2006). Buckling of single-walled carbon nanotubes upon bending: Molecular dynamics simulations and finite element method. *Physical Review B*, 73(15), 155435.
- [45] Takakura, A., Beppu, K., Nishihara, T., Homma, Y., & Chiashi, S. (2019). Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures. *Nature Communications*, 10(1), 3080.
- [46] Xiao, T., Ren, Y., Liao, K., Wu, P., Li, F., & Cheng, H. M. (2008). Determination of tensile strength distribution of nanotubes from testing of nanotube bundles. *Composites Science and Technology*, 68(14), 2937–2942.
- [47] Jhon, Y. I., Kim, C., Seo, M., Cho, W. J., Lee, S., & Jhon, Y. M. (2016). Tensile characterization of single-walled carbon nanotubes with helical structural defects. *Scientific Reports*, 6, 20324.

- [48] Li, F., Cheng, H. M., Bai, S., Su, G., & Dresselhaus, M. S. (2000). Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes. *Applied Physics Letters*, 77(20), 3161–3163.
- [49] Yu, M. F., Lourie, O., Dyer, M. J., Moloni, K., Kelly, T. F., & Ruoff, R. S. (2000). Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453), 637–640.
- [50] Kim, H. I., Wang, M., Lee, S. K., Kang, J., Nam, J. D., Ci, L., & Suhr, J. (2017). Tensile properties of millimeter-long multi-walled carbon nanotubes. *Scientific reports*, 7(1), 9512.
- [51] Ruoff, R. S., Qian, D., & Liu, W. K. (2003). Mechanical properties of carbon nanotubes: Theoretical predictions and experimental measurements. *Comptes Rendus Physique*, 4, 993–1008.
- [52] Yu, M. F., Files, B. S., Arepalli, S., & Ruoff, R. S. (2000). Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical Review Letters*, 84(24), 5552–5555.
- [53] Ruoff, R. S., Qian, D., & Liu, W. K. (2003). Mechanical properties of carbon nanotubes: Theoretical predictions and experimental measurements. *Comptes Rendus Physique*, 4(9), 993–1008.
- [54] Mohd Nurazzi, N., Asyraf, M. M., Khalina, A., Abdullah, N., Sabaruddin, F. A., Kamarudin, S. H., ... & Sapuan, S. M. (2021). Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: An overview. *Polymers*, 13(7), 1047.
- [55] Baek, J., Novak, T. G., Kim, H., Lee, J., Jang, B., Lee, J., & Jeon, S. (2017). Analysis of contact resistance in single-walled carbon nanotube channel and graphene electrodes in a thin film transistor. *Nano convergence*, 4, 1-6.
- [56] Collins, P. G., Hersam, M., Arnold, M., Martel, R., & Avouris, P. (2001). Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 86(14), 3128–3131.
- [57] Li, Q. W., Li, Y., Zhang, X. F., Chikkannanavar, S. B., Zhao, Y. H., Dangelewicz, A. M., ... & Zhu, Y. T. (2007). Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers. *Advanced Materials*, 19(20), 3358-3363.
- [58] Fu, Y. B., Ma, R. B., Chen, Y. M., Jiang, D. D., Zhang, Q. Y., & Ma, X. H. (2009). The effect of acidic treatment on the lithium storage capacity of multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20(8), 709–712.
- [59] Li, Q. W., Li, Y., Zhang, X. F., Chikkannanavar, S. B., Zhao, Y. H., Dangelewicz, A. M., ... & Zhu, Y. T. (2007). Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers. *Advanced Materials*, 19(20), 3358-3363.
- [60] Wilson, H., Ripp, S., Prisdrey, L., Brown, M. A., Sharf, T., Myles, D. J., ... & Minot, E. D. (2016). Electrical monitoring of sp³ defect formation in individual carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(3), 1971-1976.
- [61] Bachtold, A., Henny, M., Terrier, C., Strunk, C., & Schönenberger, C. (1998). Contacting carbon nanotubes selectively with low-ohmic contacts for four-probe electric measurements. *Applied Physics Letters*, 73(2), 274–276.

- [62] McEuen, P. L., Fuhrer, M. S., & Park, H. (2002). Single-walled carbon nanotube electronics. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 1(1), 78–85.
- [63] Osman, M. A., & Srivastava, D. (2001). Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 12(1), 21–24.
- [64] Chen, H., & McGaughey, A. J. H. (2011). Thermal conductivity of carbon nanotubes with defects. In *Proceedings of the ASME/JSME 2011 8th Thermal Engineering Joint Conference (AJTEC 2011)* (pp. 1–6).
- [65] Kwon, Y. K., & Kim, P. (2006). Unusually high thermal conductivity in carbon nanotubes. *High Thermal Conductivity Materials*, 227–265.
- [66] Che, J., Çağın, T., & Goddard, W. A. (2000). Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 11(2), 65–69.
- [67] Das, R., Shahnavaz, Z., Ali, M. E., Islam, M. M., & Abd Hamid, S. B. (2016). Can we optimize arc discharge and laser ablation for well-controlled carbon nanotube synthesis? *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 510.
- [68] Arora, N., & Sharma, N. N. (2014). Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and Related Materials*, 50, 135–150.
- [69] Farhat, S., Boudaden, J., & Boudaden, A. (2001). Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases. *The Journal of Chemical Physics*, 115(14), 6752–6759.
- [70] Saito, Y., & Uemura, S. (2000). Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources. *Carbon*, 38(2), 169–182.
- [71] Tang, D., Xie, S., Liu, W., Chang, B., Sun, L., Liu, Z., ... & Wang, S. (2000). Evidence for an open-ended nanotube growth model in arc discharge. *Carbon*, 38(3), 480–483.
- [72] Ebbesen, T. W., & Ajayan, P. M. (1992). Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358(6383), 220–222.
- [73] Cadek, M., Murphy, R., McCarthy, B., Drury, A., Lahr, B., Barklie, R. C., ... & Blau, W. J. (2002). Optimisation of the arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 40(6), 923–928.
- [74] Jung, S. H., Kim, M. R., Jeong, S. H., & Lee, S. M. (2003). High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen. *Applied Physics A*, 76(2), 285–286.
- [75] Journet, C., & Bernier, P. (1998). Production of carbon nanotubes. *Applied physics A: Materials science & processing*, 67(1).
- [76] Guo, T., Nikolaev, P., Rinzler, A. G., Tomanek, D., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1995). Self-assembly of tubular fullerenes. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(27), 10694–10697.
- [77] Kim, M., Osone, S., Kim, T., Higashi, H., & Seto, T. (2017). Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review. *KONA Powder and Particle Journal*, 34, 80–90.
- [78] Rafique, M. M. A., & Iqbal, J. (2011). Production of carbon nanotubes by different routes-a review. *Journal of encapsulation and adsorption sciences*, 1(2), 29–34.

- [79] Terrones, M. (2003). Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 33, 419–501.
- [80] Yan, Y., Miao, J., Yang, Z., Xiao, F. X., Yang, H. B., Liu, B., & Yang, Y. (2015). Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 44(10), 3295-3346.
- [81] Zhang, Q. (Ed.). (2012). Carbon nanotubes and their applications. CRC Press.
- [82] Yudasaka, M., Zhang, M., & Iijima, S. (2000). Porous target enhances production of single-wall carbon nanotubes by laser ablation. *Chemical Physics Letters*, 323(5–6), 549–553.
- [83] Maser, W. K., Muñoz, E., Benito, A. M., Martinez, M. T., De La Fuente, G. F., Maniette, Y., ... & Sauvajol, J. L. (1998). Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method. *Chemical Physics Letters*, 292(4-6), 587-593.
- [84] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical physics letters*, 243(1-2), 49-54.
- [85] Hirahara, K., Suenaga, K., Bandow, S., & Iijima, S. (2000). Boron-catalyzed multi-walled carbon nanotube growth with the reduced number of layers by laser ablation. *Chemical Physics Letters*, 324(1–3), 224–230.
- [86] Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., & Kizek, R. (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 15872-15884.
- [87] Zaytseva, O., & Neumann, G. (2016). Carbon nanomaterials: Production, impact on plant development, agricultural and environmental applications. *Chemistry, Biology, and Technology in Agriculture*, 3(1), 17.
- [88] Sinnott, S. B., Andrews, R., Qian, D., Rao, A. M., Mao, Z., Dickey, E. C., & Derbyshire, F. (1999). Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 315(1-2), 25-30.
- [89] Purohit, R., Purohit, K., Rana, S., Rana, R. S., & Patel, V. (2014). Carbon nanotubes and their growth methods. *Procedia materials science*, 6, 716-728.
- [90] Magrez, A., Seo, J. W., Smajda, R., Mionić, M., & Forró, L. (2010). Catalytic CVD synthesis of carbon nanotubes: towards high yield and low temperature growth. *Materials*, 3(11), 4871-4891.
- [91] Ghorannevis, Z., Kato, T., Kaneko, T., & Hatakeyama, R. (2010). Growth of single-walled carbon nanotubes from nonmagnetic catalysts by plasma chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(2), 02BA01.
- [92] Kato, T., & Hatakeyama, R. (2010). Direct growth of short single-walled carbon nanotubes with narrow-chirality distribution by time-programmed plasma chemical vapor deposition. *ACS Nano*, 4(12), 7395–7400.
- [93] Yanase, T., Miura, T., Shiratori, T., Weng, M., Nagahama, T., & Shimada, T. (2019). Synthesis of Carbon Nanotubes by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

Using Fe_{1-x}Mn_xO Nanoparticles as Catalysts: How Does the Catalytic Activity of Graphitization Affect the Yields and Morphology?. *C*, 5(3), 46.

- [94] Yabe, Y., Ohtake, Y., Ishitobi, T., Show, Y., Izumi, T., & Yamauchi, H. (2004). Synthesis of well-aligned carbon nanotubes by radio frequency plasma enhanced CVD method. *Diamond and Related Materials*, 13(4-8), 1292-1295.
- [95] Ho, G. W., Wee, A. T. S., Lin, J., & Tjiu, W. C. (2001). Synthesis of well-aligned multiwalled carbon nanotubes on Ni catalyst using radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 388(1-2), 73-77.
- [96] Valentini, L., Kenny, J. M., Lozzi, L., & Santucci, S. (2002). Formation of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition: Role of nitrogen and catalyst layer thickness. *Journal of Applied Physics*, 92(10), 6188-6194.
- [97] Croslyn, A. E., Smith, B. W., & Winefordner, J. D. (1997). A review of microwave plasma sources in atomic emission spectrometry: Literature from 1985 to the present. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 27(3), 199-255.
- [98] Jauberteau, J. L., Thomas, L., Aubreton, J., Jauberteau, I., & Catherinot, A. (1998). High reactivity of CH₂ radical in an Ar-CH₄ post-discharge. *Plasma chemistry and plasma processing*, 18(1), 137-151.
- [99] Schulz, U., Munzert, P., & Kaiser, N. (2001). Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion. *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 507-511.
- [100] Liu, Y., He, J., Zhang, N., Zhang, W., Zhou, Y., & Huang, K. (2021). Advances of microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition in fabrication of carbon nanotubes: A review. *Journal of Materials Science*, 56(16), 10059-10088.
- [101] Futaba, D. N., Hata, K., Namai, T., Yamada, T., Mizuno, K., Hayamizu, Y., Yumura, M., & Iijima, S. (2006). 84% catalyst activity of water-assisted growth of single-walled carbon nanotube forest characterization by a statistical and macroscopic approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(15), 8035-8038.
- [102] Futaba, D. N., Hata, K., Yamada, T., Mizuno, K., Yumura, M., & Iijima, S. (2005). Kinetics of water-assisted single-walled carbon nanotube synthesis revealed by a time-evolution analysis. *Physical Review Letters*, 95(5), 056104.
- [103] Yu, G., Gong, J., Wang, S., Zhu, D., He, S., & Zhu, Z. (2006). Etching effects of ethanol on multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 44(7), 1218-1224.
- [104] Unalan, H. E., & Chhowalla, M. (2005). Investigation of single-walled carbon nanotube growth parameters using alcohol catalytic chemical vapour deposition. *Nanotechnology*, 16(10), 2153-2163.
- [105] Li, Y., Xu, G., Zhang, H., Li, T., Yao, Y., Li, Q., & Dai, Z. (2015). Alcohol-assisted rapid growth of vertically aligned carbon nanotube arrays. *Carbon*, 91, 45-55.
- [106] Chen, W., Zhao, J., Zhang, J., Gu, L., Yang, Z., Li, X., Yu, H., Zhu, X., Yang, R., Shi, D., Lin, X., Guo, J., Bai, X., & Zhang, G. (2015). Oxygen-assisted chemical vapor deposition growth of large single-crystal and high-quality monolayer MoS₂. *Journal of the American Chemical Society*, 137(50), 15632-15635.
- [107] Liang, T., Luan, C., Chen, H., & Xu, M. (2017). Exploring oxygen in graphene chemical vapor deposition synthesis. *Nanoscale*, 9(11), 3719-3735.

- [108] Byon, H. R., Lim, H., Hyun, J. S., & Hee, C. C. (2007). A synthesis of high purity single-walled carbon nanotubes from small diameters of cobalt nanoparticles by using oxygen-assisted chemical vapor deposition process. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28(11), 2056–2060.
- [109] Mirabootalebi, S. O., & Akbari, G. H. (2017). Methods for synthesis of carbon nanotubes–Review. *International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials*, 6(2), 49–57.
- [110] Zhang, G., Mann, D., Zhang, L., Javey, A., Li, Y., Yenilmez, E., Wang, Q., McVittie, J. P., Nishi, Y., Gibbons, J., & Dai, H. (2005). Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(45), 16141–16145.
- [111] Yun, Y. H., Shanov, V., Tu, Y., Subramaniam, S., & Schulz, M. J. (2006). Growth mechanism of long aligned multiwall carbon nanotube arrays by water-assisted chemical vapor deposition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(47), 23920–23925.
- [112] Rafique, M., & Iqbal, J. (2011). Production of carbon nanotubes by different routes – A review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 1(1), 1–13.
- [113] Eatemadi, A., Daraee, H., & Moghaddam, S. K. (2014). Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 393.
- [114] Su, Y., & Zhang, Y. (2015). Carbon nanomaterials synthesized by arc discharge hot plasma. *Carbon*, 83, 90–99.
- [115] Yan, Y., Wang, X., & Li, Y. (2015). Carbon nanotube catalysts: Recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 44(9), 3295–3346.
- [116] Zhang, Q. (Ed.). (2012). Carbon nanotubes and their applications. CRC Press.
- [117] Danafar, F., Fakhru'l-Razi, A., Salleh, M. A. M., & Biak, D. R. A. (2009). Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes – A review. *Chemical Engineering Journal*, 155(1–2), 37–48.
- [118] Mamalis, A. G., Vogtländer, L. O. G., & Markopoulos, A. (2004). Nanotechnology and nanostructured materials: Trends in carbon nanotubes. *Precision Engineering*, 28(1), 16–30.
- [119] Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J. B., & Bernaerts, D. (1998). Catalytic synthesis of carbon nanotubes. In *Supercarbon: Synthesis, Properties and Applications* (pp. 81-97). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [120] Vahlas, C., Caussat, B., Serp, P., & Angelopoulos, G. N. (2006). Principles and applications of CVD powder technology. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 53(1–2), 1–72.
- [121] Yao, Y., Falk, L. K. L., Morjan, R. E., Nerushev, O. A., & Campbell, E. E. B. (2004). Synthesis of carbon nanotube films by thermal CVD in the presence of supported catalyst particles. Part II: The nanotube film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15(9), 583–594.

- [122] Shah, K. A., & Tali, B. A. (2016). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts, and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 67–82.
- [123] Chu, Z., Xu, B., & Liang, J. (2023). Direct application of carbon nanotubes (CNTs) grown by chemical vapor deposition (CVD) for integrated circuits (ICs) interconnection: Challenges and developments. *Nanomaterials*, 13(20), 2791.
- [124] Tibbetts, G. G. (1984). Why are carbon filaments tubular? *Journal of Crystal Growth*, 66(3), 632–638.
- [125] Liu, K., Jiang, K., Feng, C., Chen, Z., & Fan, S. (2005). A growth mark method for studying growth mechanism of carbon nanotube arrays. *Carbon*, 43(14), 2850–2856.
- [126] Chhowalla, M., Teo, K. B. K., Ducati, C., Rupesinghe, N. L., Amaratunga, G. A. J., Ferrari, A. C., ... & Milne, A. W. (2001). Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of applied physics*, 90(10), 5308-5317.
- [127] Wirth, C. T., Zhang, C., Zhong, G., Hofmann, S., & Robertson, J. (2009). Diffusion- and reaction-limited growth of carbon nanotube forests. *ACS nano*, 3(11), 3560-3566.
- [128] Xiang, R., Yang, Z., Zhang, Q., Luo, G., Qian, W., Wei, F., ... & Maruyama, S. (2008). Growth deceleration of vertically aligned carbon nanotube arrays: catalyst deactivation or feedstock diffusion controlled?. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(13), 4892-4896.
- [129] Wang, X., Feng, Y., Unalan, H. E., Zhong, G., Li, P., Yu, H., ... & Milne, W. I. (2011). The mechanism of the sudden termination of carbon nanotube supergrowth. *Carbon*, 49(1), 214-221.
- [130] Baker, R. T. K., Barber, M. A., Harris, P. S., Feates, F. S., & Waite, R. J. (1972). Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis*, 26(1), 51–62.
- [131] Mathur, R. B., Singh, B. P., & Pande, S. (2016). *Carbon nanomaterials: synthesis, structure, properties and applications*. Taylor & Francis.
- [132] Wang, X.-D., Vinodgopal, K., & Dai, G.-P. (2019). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. In *Perspective of Carbon Nanotubes* (pp. 1–20). IntechOpen.
- [133] Tomie, T., Inoue, S., Kohno, M., & Matsumura, Y. (2010). Prospective growth region for chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotube on C–H–O ternary diagram. *Diamonds and Related Materials*, 19(11), 1401–1404.
- [134] Kong, J., Cassell, A. M., & Dai, H. (1998). Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 292(4–6), 567–574.
- [135] He, D., Li, H., Li, W., Haghi-Ashtiani, P., Lejay, P., & Bai, J. (2011). Growth of carbon nanotubes in six orthogonal directions on spherical alumina microparticles. *Carbon*, 49(7), 2273-2286.

- [136] Wang, Z., Shen, D., Wu, C., & Gu, S. (2018). State-of-the-art on the production and application of carbon nanomaterials from biomass. *Green Chemistry*, 20(4), 1234–1248.
- [137] Titirici, M. M., White, R. J., Brun, N., Budarin, V. L., Su, D. S., Del Monte, F., ... & MacLachlan, M. J. (2014). Sustainable carbon materials chemical society reviews sustainable carbon materials. *Chem Soc Rev*.
- [138] Patra, T. K., & Sheth, P. N. (2015). Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 50–68.
- [139] Ma, P. C., & Zhang, Y. (2014). Perspectives of carbon nanotubes/polymer nanocomposites for wind blade materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 651–660.
- [140] Williams, P. T. (2021). Hydrogen and carbon nanotubes from pyrolysis-catalysis of waste plastics: A review. *Waste and Biomass Valorization*, 12(1), 1–28.
- [141] Zhagfarov, F. G., Grigor'Eva, N. A., & Lapidus, A. L. (2005). New catalysts of hydrocarbon pyrolysis. *Chemical Technology and Fuels Oils*, 41(2), 141–145.
- [142] Cassell, A., Raymakers, J., Kong, J., & Dai, H. (1999). Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(31), 6484–6492.
- [143] Takenaka, S., Kobayashi, S., Ogihara, H., & Otsuka, K. (2003). Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber. *Journal of catalysis*, 217(1), 79-87.
- [144] Deck, C. P. (2009). *Carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and applications* (Doctoral dissertation, University of California, San Diego). ProQuest Dissertations & Theses Global.
- [145] Wang, H., Li, Y., Zhang, L., & Zhang, Y. (2018). Selective synthesis of single-walled carbon nanotubes on metal (iron, nickel, or cobalt) sulfate-based catalysts. *Carbon*, 129, 128–136.
- [146] Gümüş, F., Yuca, N., & Karatepe, N. (2013). Carbon nanotube synthesis with different support materials and catalysts. In *Proceedings of SPIE* (Vol. 8814, pp. 11–18).
- [147] Yao, D., Zhang, Y., & Zhang, L. (2021). Carbon nanotubes from post-consumer waste plastics: Investigations into catalyst metal and support material characteristics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 280, 119413.
- [148] Cai, N., Zhang, Y., & Zhang, L. (2021). High-value products from ex-situ catalytic pyrolysis of polypropylene waste using iron-based catalysts: The influence of support materials. *Waste Management*, 136, 47–56.
- [149] Bajad, G., Guguloth, V., Vijayakumar, R. P., & Bose, S. (2016). Conversion of plastic waste into CNTs using Ni/Mo/MgO catalyst – An optimization approach by mixture experiment. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 24(2), 162–169.
- [150] Magrez, A., Smajda, R., Seo, J. W., Horvath, E., Ribic, P. R., Andresen, J. C., ... & Forro, L. (2011). Striking influence of the catalyst support and its acid–base

- properties: new insight into the growth mechanism of carbon nanotubes. *ACS nano*, 5(5), 3428-3437.
- [151] Yadav, P., Rastogi, V., Kumar Mishra, A., & Verma, A. (2014). Carbon nanotube: a versatile carrier for various biomedical applications. *Drug Delivery Letters*, 4(2), 156-169.
- [152] Goodhew, P. J., & Humphreys, J. (2000). *Electron microscopy and analysis*. CRC press.
- [153] Venables, J. A. (1975). Electron microscopy and analysis. *Physics Bulletin*, 26(8), 359.
- [154] Chattopadhyay, D., Galeska, I., & Papadimitrakopoulos, F. (2002). Complete elimination of metal catalysts from single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40(2), 213–223.
- [155] Yaguchi, T., Sato, T., Kamino, T., Taniguchi, Y., Motomiya, K., Tohji, K., & Kasuya, A. (2001). A method for characterizing carbon nanotubes. *Journal of Electron Microscopy*, 50(4), 321–324.
- [156] Mohamed, A. E. M. A., & Mohamed, M. A. (2020). Carbon nanotubes: synthesis, characterization, and applications. In *Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications* (pp. 21-32). Elsevier.
- [157] Chen, G., Yuan, Z., Wei, Y., Fu, X., & Jiang, K. (2024). Electron beam interaction with carbon nanotubes in scanning electron microscope: Mechanisms and applications. *Advanced Functional Materials*, 34, 2404682.
- [158] Singh, M. K., & Singh, A. (2022). Scanning electron microscope. In *Characterization of Polymers and Fibres* (pp. 387–419). Elsevier.
- [159] Dai, L., Karakas, O., Cheng, Y., Cobb, K., Chen, P., & Ruan, R. (2023). A review on carbon materials production from plastic wastes. *Chemical Engineering Journal*, 453, 139725.
- [160] Yue, N., Wang, L., He, X., Liu, H., & Zhang, W. (2021). Optimizing the SEM specimen preparation method for accurate microanalysis of carbon nanotube/nanocluster hybrids. *Journal of Microscopy*, 282(3), 267–273.
- [161] Florea, I., Sacco, L. N., Chatelet, M., & Cojocaru, C.-S. (2016). 2D-TEM investigations of CNTs synthesized within vertical-PAA templates for devices applications. In *European Microscopy Congress 2016: Proceedings* (Vol. 5, pp. 922–923). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [162] Eskandari, M. J., Asadabad, M. A., Tafrishi, R., & Emamalizadeh, M. (2017). Transmission electron microscopy characterization of different nanotubes. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 47(2), 197–201.
- [163] Chattopadhyay, D., Galeska, I., & Papadimitrakopoulos, F. (2002). Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40(2), 213–223.
- [164] Carneiro, Í., & Simões, S. (2020). Effect of morphology and structure of MWCNTs on metal matrix nanocomposites. *Materials*, 13(23), 5557.
- [165] Park, J. B., Cho, Y. S., Hong, S. Y., Choi, K. S., Kim, D., Choi, S. Y., ... & Cho, K. I. (2002). Cross-sectional transmission electron microscopy of carbon

- nanotubes–catalyst–substrate heterostructure using a novel method for specimen preparation. *Thin Solid Films*, 415(1-2), 78-82.
- [166] Yaguchi, T., Sato, T., Kamino, T., Taniguchi, Y., Motomiya, K., Tohji, K., & Kasuya, A. (2001). A method for characterizing carbon nanotubes. *Microscopy*, 50(4), 321-324.
- [167] Mikhonin, A. V., Nafie, L. A., & Dukor, R. K. (2016). Carbon Nanotube Characterization and Quality Control Using Portable Raman: 532-nm Versus 785-nm Laser Excitation.
- [168] Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A. K., & Mishra, R. K. (Eds.). (2017). *Spectroscopic methods for nanomaterials characterization* (Vol. 2). Elsevier.
- [169] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza Filho, A. G., & Saito, R. (2002). Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40(12), 2043–2061.
- [170] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Hofmann, M. (2007). The big picture of Raman scattering in carbon nanotubes. *Vibration Spectroscopy*, 45(2), 71–81.
- [171] Raman, C. V., & Krishnan, K. S. (1928). A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048), 501–502.
- [172] Jorio, A., Pimenta, M. A., Souza Filho, A. G., Saito, R., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2003). Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics*, 5(1), 139.
- [173] Aboul-Enein, A. A., Awadallah, A. E., Abdel-Rahman, A. A. H., & Haggag, A. M. (2018). Synthesis of multi-walled carbon nanotubes via pyrolysis of plastic waste using a two-stage process. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 26(7), 443–450.
- [174] Kim, P., & Lee, C. J. (2018). The reduction temperature effect of Fe–Co/MgO catalyst on characteristics of multi-walled carbon nanotubes. *Catalysts*, 8(9), 1–9.
- [175] Yao, D., Li, H., Dai, Y., & Wang, C. H. (2021). Impact of temperature on the activity of Fe-Ni catalysts for pyrolysis and decomposition processing of plastic waste. *Chemical Engineering Journal*, 408, 127268.
- [176] Kumar, V., Kumar, A., Lee, D. J., & Park, S. S. (2021). Estimation of number of graphene layers using different methods: A focused review. *Materials*, 14(16), 4590.
- [177] Mirershadi, S., Reyhani, A., Mortazavi, S. Z., Safibonab, B., & Khabazian Esfahani, M. (2011). The effects of bromine treatment on the hydrogen storage properties of multi-walled carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(24), 15622–15631.
- [178] Lee, Y. T., Park, J., Choi, Y. S., Ryu, H., & Lee, H. J. (2002). Temperature-dependent growth of vertically aligned carbon nanotubes in the range 800–1100 °C. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(31), 7614–7618.
- [179] Maultzsch, J., Reich, S., Thomsen, C., Webster, S., Czerw, R., Carroll, D. L., ... & Rego, C. A. (2002). Raman characterization of boron-doped multiwalled carbon nanotubes. *Applied physics letters*, 81(14), 2647-2649.

- [180] Büyüksırt, T., & Kuleaşan, H. (2014). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and utilization in food. *Gıda*, 43(4).
- [181] Quevedo, A. C., Guggenheim, E., Briffa, S. M., Adams, J., Lofts, S., Kwak, M., ... & Valsami-Jones, E. (2021). UV-Vis spectroscopic characterization of nanomaterials in aqueous media.
- [182] Abdolkarimi-Mahabadi, M., Bayat, A., & Mohammadi, A. (2021). Use of UV-Vis spectrophotometry for characterization of carbon nanostructures: A review. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 57(3), 191–198.
- [183] Saleh, H. E. D., & El-Sheikh, S. M. M. (Eds.). (2019). Perspective of Carbon Nanotubes. BoD–Books on Demand.
- [184] Theyab, E. J., Muhammed, M. N., Abdulrazzak, F. H., Ajobree, A. M., Jassem, Z. M., Radhi, I. M., ... & Ismail, A. A. (2023). X-ray diffraction analysis for main peaks and the noises of single and multi-walled carbon nanotubes. *Open Access Research Journal of Engineering and Technology*, 2023(02), 1–007.
- [185] Oddershede, J., Nielsen, K., & Stahl, K. (2007). Using X-ray powder diffraction and principal component analysis to determine structural properties for bulk samples of multiwall carbon nanotubes. *Zeitschrift für Kristallographie*, 222(3-4), 186–192.
- [186] Puech, P., Dabrowska, A., Ratel-Ramond, N., Vignoles, G. L., & Monthieux, M. (2019). New insight on carbonisation and graphitisation mechanisms as obtained from a bottom-up analytical approach of X-ray diffraction patterns. *Carbon*, 147, 602–611.
- [187] McKee, G. S. B., & Vecchio, K. S. (2006). Thermogravimetric analysis of synthesis variation effects on CVD generated multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(3), 1179–1186.
- [188] Itkis, M. E., Perea, D. E., Jung, R., Niyogi, S., & Haddon, R. C. (2005). Comparison of analytical techniques for purity evaluation of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(10), 3439–3448.
- [189] Li, Y. F., Lu, C. L., Kuo, S. L., Huang, S. C., Wei, B. Y., Chang, S. C., & Hsu, W. K. (2011). Useless carbonaceous impurities found to be useful in radiofrequency radiation absorption. *Journal of Materials Chemistry*, 21(7), 2178–2182.
- [190] Yao, N., Lordi, V., Ma, S. X. C., Dujardin, E., Krishnan, A., Treacy, M. M. J., & Ebbesen, T. W. (1998). Structure and oxidation patterns of carbon nanotubes. *Journal of materials research*, 13(9), 2432–2437.
- [191] Cui, A., Deng, M., Ye, Y., Wang, X., & Hu, Z. (2022). Principles and basic modes of atomic force microscopy. In *Atomic Force Microscopy for Energy Research* (pp. 1–43).
- [192] Bellucci, S., Gaggiotti, G., Marchetti, M., Micciulla, F., Mucciato, R., & Regi, M. (2007). Atomic force microscopy characterization of carbon nanotubes. *Journal of Physics: Conference Series*, 61(1), 021.
- [193] Kreta, A., Swillam, M. A., Guirguis, A., & Hassanien, A. (2023). Unbundling SWCNT mechanically via nanomanipulation using AFM. *Engineering Proceedings*, 56, 83.

- [194] Enrriques, A. E., Howard, S., Timsina, R., Khadka, N. K., Hoover, A. N., Ray, A. E., ... & Davis, P. H. (2022). Atomic force microscopy cantilever-based nanoindentation: mechanical property measurements at the nanoscale in air and fluid. *Journal of visualized experiments: JoVE*, (190), 10-3791.
- [195] Rathinavel, S., Priyadharshini, K., & Panda, D. (2021). A review on carbon nanotubes: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science and Engineering B*, 262, 115095.
- [196] Hou, P. X., Liu, C., & Cheng, H. M. (2008). Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 46(5), 899–910.
- [197] Ghazatloo, A., Rashidi, A. M., & Shariaty-Niasar, M. (2014). Effects of surface modification on the dispersion and thermal conductivity of CNT/water nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 54, 1-7.
- [198] Park, Y. S., Choi, Y. C., Kim, K. S., Chung, D. C., Bae, D. J., An, K. H., ... & Lee, Y. H. (2001). High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing. *Carbon*, 39(5), 655-661.
- [199] Jeong, T., Kim, T. H., Kim, W. Y., Lee, K. H., & Hahn, Y. B. (2002). High yield purification of carbon nanotubes with H₂SO₂ mixture. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19, 519-523.
- [200] Zimmerman, J. L., Bradley, R. K., Huffman, C. B., Hauge, R. H., & Margrave, J. L. (2000). Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes. *Chemistry of Materials*, 12(5), 1361–1366.
- [201] Berrada, N., Desforges, A., Bellouard, C., Flahaut, E., Gleize, J., Ghanbaja, J., & Vigolo, B. (2019). Protecting carbon nanotubes from oxidation for selective carbon impurity elimination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(23), 14725-14733.
- [202] Jeong, T., Kim, W. Y., & Hahn, Y. B. (2001). A new purification method of single-wall carbon nanotubes using H₂S and O₂ mixture gas. *Chemical physics letters*, 344(1-2), 18-22.
- [203] Ebbesen, T. W., Ajayan, P. M., Hiura, H., & Tanigaki, K. (1994). Purification of nanotubes. *Nature*, 367, 519.
- [204] Hu, H., Zhao, B., Itkis, M. E., & Haddon, R. C. (2003). Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(50), 13838–13842.
- [205] Zhang, J., Zou, H., Qing, Q., Yang, Y., Li, Q., Liu, Z., ... & Du, Z. (2003). Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(16), 3712-3718.
- [206] Li, S., Shang, Y., Zhao, W., Wang, Y., Li, X., & Cao, A. (2016). Efficient purification of single-walled carbon nanotube fibers by instantaneous current injection and acid washing. *RSC Advances*, 6(100), 97865–97872.
- [207] Raymundo-Piñero, E., Cacciaguerra, T., Simon, P., & Béguin, F. (2005). A single step process for the simultaneous purification and opening of multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 412(1–3), 184–189.

- [208] Hernadi, K., Siska, A., Thiên-Nga, L., Forró, L., & Kiricsi, I. (2001). Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes. In *Solid State Ionics* (pp. 203–209). Elsevier.
- [209] Hu, H., Zhao, B., Itkis, M. E., & Haddon, R. C. (2003). Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(50), 13838–13842.
- [210] Podlesny, B., Olszewska, B., Yaari, Z., Jena, P. V., Ghahramani, G., Feiner, R., ... & Janas, D. (2021). En route to single-step, two-phase purification of carbon nanotubes facilitated by high-throughput spectroscopy. *Scientific Reports*, 11(1), 10618.
- [211] Li, Y., Zhang, X., Luo, J., Huang, W., Cheng, J., Luo, Z., Li, T., Liu, F., Xu, G., Ke, X., Li, L., & Geise, H. J. (2004). Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments. *Nanotechnology*, 15(11), 047.
- [212] Niyogi, S., Hamon, M. A., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, P., Sen, R., Itkis, M. E., & Haddon, R. C. (2002). Chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 35(12), 1105–1113.
- [213] Liu, C., Chen, Y., Wu, C. Z., Xu, S. T., & Cheng, H. M. (2010). Hydrogen storage in carbon nanotubes revisited. *Carbon*, 48(2), 452–455.
- [214] Usta, S. (2016). *Bazı yeni metal-organik kafes yapıların sentez, karakterizasyon ve kataliz uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [215] Bandow, S., Rao, A. M., Williams, K. A., Thess, A., Smalley, R. E., & Eklund, P. C. (1997). Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration. *Journal of Physical Chemistry B*, 101(44), 8839–8842.
- [216] Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., & Dickey, E. D. (2001). Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures. *Carbon*, 39(9), 1535–1541.
- [217] Huang, W., Wang, Y., Luo, G., & Wei, F. (2003). 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. *Carbon*, 41(7), 1160–1165.
- [218] Wang, Y., Wu, J., & Wei, F. (2003). A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio. *Carbon*, 41(8), 1187–1194.
- [219] Moon, J. M., An, K. H., Lee, Y. H., Park, Y. S., Bae, D. J., & Park, G. S. (2001). High-yield purification process of singlewalled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(24), 5677–5681.
- [220] Mathur, R. B., Seth, S., Lal, C., Rao, R., Singh, B. P., Dhami, T. L., & Rao, A. M. (2007). Co-synthesis, purification and characterization of single- and multi-walled carbon nanotubes using the electric arc method. *Carbon*, 45(2), 235–242.
- [221] Chen, X. H., Chen, C. S., Chen, Q., Cheng, F. Q., Zhang, G., & Chen, Z. Z. (2002). Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD. *Materials Letters*, 56(16), 2697–2700.

- [222] Ramesh, P., Okazaki, T., Sugai, T., Kimura, J., & P., N. K. C. (2006). Purification and characterization of double-wall carbon nanotubes synthesized by catalytic chemical vapor deposition on mesoporous silica. *Journal of Materials Science Letters*, 25(18), 1269–1274.
- [223] Arepalli, S., Nikolaev, P., Holmes, W., & Scott, C. D. (2000). Diagnostic of laser-produced plume under carbon nanotube growth conditions. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 70(2), 125–133.
- [224] Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P., & R. S. A. P. A. (2001). Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 72(5), 573–580.
- [225] Ren, Z. F., Huang, Z., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegal, M. P., & Provencio, P. N. (1998). Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science*, 282(5391), 1105–1107.
- [226] Poirier, E., Chahine, R., Benard, P., Cossement, D., Lafi, L., Melancon, E., Bose, T. K., Desilets, S. (2004). Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 78(7), 961–967.
- [227] Pradhan, B. K., Stojkovic, D., Grossman, J. J., Zhang, P., Cole, M. M., Crespi, V., Goto, H., Fujiwara, J., & Eklund, P. P. (2002). Large cryogenic storage of hydrogen in carbon nanotubes at low pressures. *Journal of Materials Research*, 17(7), 1452–1459.
- [228] Cenger, Y. (2006). *Nanoteknoloji ve karbon nanoyapılar*. Bitirme Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- [229] Cheng, H. M., Yang, Q. H., & Liu, C. (2001). Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon*, 39(9), 1535–1541.
- [230] Züttel, A., Sudan, P., Mauron, P., Kiyobayashi, T., Emmenegger, C., & Schlapbach, L. (2002). Hydrogen storage in carbon nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(2), 203–212.
- [231] Nijkamp, M. G., Raaymakers, J. E. M. J., van Dillen, A. J., & de Jong, K. P. (2001). Hydrogen storage using physisorption—Materials demands. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 72(5), 619–623.
- [232] Daenen, M., De Jonge, S., Schoeters, B., Hantschel, T., Jordan, C., & Haesendonck, C. V. (2003). The wondrous world of carbon nanotubes: Electronic properties and applications. *Physics Reports*, 377(1), 1–64.
- [233] Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, K. S., Govindaraj, A., Satishkumar, B. C., & Rao, C. N. R. (2000). Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage. *Electrochimica Acta*, 45(20), 4115–4122.
- [234] Kibria, A. K. M. F., Mo, Y. H., Park, K. S., Nahm, K. S., & Yun, M. H. (2001). Electrochemical hydrogen storage behaviors of CVD, AD and LA grown carbon nanotubes in KOH medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(5), 527–531.
- [235] Li, X., Zhu, H., Ci, L., Xu, C., Mao, Z., Wei, B., Liang, J., & Wu, D. (2001). Hydrogen uptake by graphitized multi-walled carbon nanotubes under moderate pressure and at room temperature. *Carbon*, 39(14), 2077–2081.

- [236] Li, L., Zhang, D., Deng, J., Gou, Y., Fang, J., Cui, H., Zhao, Y., & Cao, M. (2021). Carbon-based materials for fast charging lithium-ion batteries. *Carbon*, 171, 360–386.
- [237] Zhu, S., & Ni, J. (2022). The critical role of carbon nanotubes in bridging academic research to commercialization of lithium batteries. *The Chemical Record*, 22(5), e202200125.
- [238] Shoukat, R., & Khan, M. I. (2021). Carbon nanotubes: A review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology. *Microsystem Technologies*, 27(10), 4183–4192.
- [239] Han, J. H., Shin, K. H., & Lee, Y. J. (2021). Scalable binder-free freestanding electrodes based on a cellulose acetate-assisted carbon nanotube fibrous network for practical flexible Li-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(5), 6375–6384.
- [240] Ma, W., Li, W., Li, M., Mao, Q., Pan, Z., Hu, J., Li, X., Zhu, M., & Zhang, Y. (2021). Unzipped carbon nanotube/graphene hybrid fiber with less "dead volume" for ultrahigh volumetric energy density supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 31(24), 2100195.
- [241] Izadi-Najafabadi, A., Yasuda, S., Kobashi, K., Yamada, T., Futaba, D. N., Hatori, H., Yumura, M. (2010). Extracting the full potential of single-walled carbon nanotubes as durable supercapacitor electrodes operable at 4 V with high power and energy density. *Advanced Materials*, 22(26), 2777–2781.
- [242] Sun, Y., Zhang, J., Huang, T., Liu, Z., & Yamada, A. (2013). Fe₂O₃/CNTs composites as anode materials for lithium-ion batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(18), 8001–8008.
- [243] Martin, C. R., & Kohli, P. (2003). The emerging field of nanotube biotechnology. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2(1), 29–37.
- [244] Pantarotto, D., Briand, J. P., Prato, M., & Bianco, A. (2004). Translocation of bioactive peptides across cell membranes by carbon nanotubes. *Chemical communications*, (1), 16–17.
- [245] Yang, X., Zhang, Z., Liu, Z., Ma, Y., Yang, R., & Chen, Y. (2008). Multi-functionalized single-walled carbon nanotubes as tumor cell targeting biological transporters. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(5), 815–822.
- [246] Liu, Y., Wu, D. C., Zhang, W. D., Jiang, X., He, C. B., Chung, T. S., ... & Leong, K. W. (2005). Polyethylenimine-grafted multiwalled carbon nanotubes for secure noncovalent immobilization and efficient delivery of DNA. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(30), 4782–4785.
- [247] Liu, Z., Winters, M., Holodniy, M., & Dai, H. (2007). siRNA delivery into human T cells and primary cells with carbon-nanotube transporters. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(22), 4107–4110.
- [248] Kam, N. W. S., Liu, Z., & Dai, H. (2005). Functionalization of carbon nanotubes via cleavable disulfide bonds for efficient intracellular delivery of siRNA and potent gene silencing. *Journal of the American Chemical Society*, 127(36), 12492–12493.

- [249] Yue, G. Z., Qiu, Q., Gao, B., Cheng, Y., Zhang, J., Shimoda, H., ... & Zhou, O. (2002). Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode. *Applied Physics Letters*, 81(2), 355-357.
- [250] Lahiff, E., Lynam, C., Gilmartin, N., O'Kennedy, R., & Diamond, D. (2010). The increasing importance of carbon nanotubes and nanostructured conducting polymers in biosensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398(4), 1575–1589.
- [251] Barsan, M., de Carvalho, R. W. F., Zhong, Y., Sun, X., & Brett, C. A. (2012). Carbon nanotube modified carbon cloth electrodes: Characterisation and application as biosensors. *Electrochimica Acta*, 85, 203–209.
- [252] Wu, X., Zhao, F., Varcoe, J. R., Thumser, A. E., Avignone-Rossa, C., & Slade, R. C. (2009). Direct electron transfer of glucose oxidase immobilized in an ionic liquid reconstituted cellulose–carbon nanotube matrix. *Bioelectrochemistry*, 77(1), 64-68.
- [253] Bilisik, K., & Syduzzaman, M. (2021). Carbon nanotubes in carbon/epoxy multiscale textile preform composites: A review. *Polymer Composites*, 42(4), 1670–1697.
- [254] Krishnan, S., Ambalam, M., Venkatesan, R., Mayandi, J., & Venkatachalapathy, V. (2021). Technical review: Improvement of mechanical properties and suitability towards armor applications–Alumina composites. *Ceramics International*, 47(5), 5586–5594.
- [255] Luo, S., Cui, N., Wang, X., Fan, Y., & Gu, H. (2022). The stability analysis of a tether for a segmented space elevator. *Aerospace*, 9(7), 376.
- [256] Saharudin, M. S., Sagar Iqbal, S., & Inam, F. (2022). Carbon nanotubes after 30 years of research, development and commercialisation. *Nanomedicine and nanotechnology journal*, 3(2).
- [257] Hagggar, A. M., Awadallah, A. E., Aboul-Enein, A. A., & Sayed, G. H. (2022). Non-oxidative conversion of real low density polyethylene waste into hydrogen and carbon nanomaterials over MgO supported bimetallic Co–Mo catalysts with different total Co–Mo contents. *Chemical Engineering Science*, 247, 117092.
- [258] Shah, K., Patel, S., Halder, P., Kundu, S., Marzbali, M. H., Hakeem, I. G., ... & Patel, T. (2022). Conversion of pyrolytic non-condensable gases from polypropylene co-polymer into bamboo-type carbon nanotubes and high-quality oil using biochar as catalyst. *Journal of Environmental Management*, 301, 113791.
- [259] Aboul-Enein, A. A., & Awadallah, A. E. (2018). Production of nanostructured carbon materials using Fe–Mo/MgO catalysts via mild catalytic pyrolysis of polyethylene waste. *Chemical Engineering Journal*, 354, 802–816.
- [260] Veksha, A., Giannis, A., & Chang, V. W. C. (2017). Conversion of non-condensable pyrolysis gases from plastics into carbon nanomaterials: Effects of feedstock and temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 16–24.

- [261] Liu, J., Jiang, Z., Yu, H., & Tang, T. (2011). Catalytic pyrolysis of polypropylene to synthesize carbon nanotubes and hydrogen through a two-stage process. *Polymer Degradation and Stability*, 96(10), 1711–1719.
- [262] Acomb, J. C., Wu, C., & Williams, P. T. (2016). The use of different metal catalysts for the simultaneous production of carbon nanotubes and hydrogen from pyrolysis of plastic feedstocks. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 497–510.
- [263] Eldahshory, A. I., Emara, K., Abd-Elhady, M. S., & Ismail, M. A. (2023). High quality and maximizing the production of CNTs from the pyrolysis of waste polypropylene. *Arab Journal of Science and Engineering*, 48(7), 8655–8666.
- [264] Li, Q. L., Shan, R., Wang, S. X., Li, H., Yuan, H. R., & Chen, Y. (2024). Production of carbon nanotubes via catalytic pyrolysis of polyethylene over Ni/ZSM-5 prepared by ethylene glycol assisted impregnation. *Fuel*, 357, 129747.
- [265] He, S., Li, C., Sun, H., Parlett, C. M., Qiao, Y., Wang, Y., ... & Wu, C. (2024). Promotion of manganese on Fe-based catalyst for the production of carbon nanotubes (CNTs) from plastics. *Chemical Engineering Journal*, 492, 152306.
- [266] Li, Q. L., Shan, R., Wang, S. X., Yuan, H. R., & Chen, Y. (2024). Production of carbon nanotubes via catalytic pyrolysis of waste plastics over Ni/Al₂O₃ catalyst: The influence of plastic types. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 177, 106318.
- [267] Cai, N., Li, X., Xia, S., Sun, L., Hu, J., Bartocci, P., ... & Chen, H. (2021). Pyrolysis-catalysis of different waste plastics over Fe/Al₂O₃ catalyst: High-value hydrogen, liquid fuels, carbon nanotubes and possible reaction mechanisms. *Energy Conversion and Management*, 229, 113794.
- [268] Graves, K. A., Higgins, L. J. R., Nahil, M. A., Mishra, B., & Williams, P. T. (2022). Structural comparison of multi-walled carbon nanotubes produced from polypropylene and polystyrene waste plastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 161, 105396.
- [269] Teblum, E., Itzhak, A., Shawat-Avraham, E., Muallem, M., Yemini, R., & Nessim, G. D. (2016). Differential preheating of hydrocarbon decomposition and water vapor formation shows that single ring aromatic hydrocarbons enhance vertically aligned carbon nanotubes growth. *Carbon*, 109, 727–736.
- [270] Aboul-Enein, A. A., Awadallah, A. E., Abdel-Rahman, A. A. H., & Haggag, A. M. (2018). Synthesis of multi-walled carbon nanotubes via pyrolysis of plastic waste using a two-stage process. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 26(7), 443–450.
- [271] Ago, H., Uehara, N., Yoshihara, N., Tsuji, M., Yumura, M., Tomonaga, N., & Setoguchi, T. (2006). Gas analysis of the CVD process for high yield growth of carbon nanotubes over metal-supported catalysts. *Carbon*, 44(14), 2912–2918.
- [272] Nahil, M. A., Wu, C., & Williams, P. T. (2015). Influence of metal addition to Ni-based catalysts for the co-production of carbon nanotubes and hydrogen from the thermal processing of waste polypropylene. *Fuel Processing Technology*, 130, 46–53.

- [273] Min, J., Zhang, S., Li, J., Klingeler, R., Wen, X., Chen, X., ... & Mijowska, E. (2019). From polystyrene waste to porous carbon flake and potential application in supercapacitor. *Waste Management*, 85, 333-340.
- [274] Wang, J., Shen, B., Lan, M., Kang, D., & Wu, C. (2020). Carbon nanotubes (CNTs) production from catalytic pyrolysis of waste plastics: The influence of catalyst and reaction pressure. *Catalysis Today*, 351, 50-57.
- [275] Sivakumar, V. M., Abdullah, A. Z., Mohamed, A. R., & Chai, S. P. (2011). Optimized parameters for carbon nanotubes synthesis over Fe and Ni catalysts via methane CVD. *Reviews on Advanced Materials Science*, 27, 25-30.
- [276] Yao, D., Wu, C., Yang, H., Zhang, Y., Nahil, M. A., Chen, Y., ... & Chen, H. (2017). Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of waste plastics on Ni-Fe bimetallic catalyst. *Energy Conversion and Management*, 148, 692-700.
- [277] Acomb, J. C., Wu, C., & Williams, P. T. (2016). The use of different metal catalysts for the simultaneous production of carbon nanotubes and hydrogen from pyrolysis of plastic feedstocks. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 497-510.
- [278] Lee, C. J., Park, J., & Yu, J. A. (2002). Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 360(3-4), 250-255.
- [279] He, S., Xu, Y., Zhang, Y., Bell, S., & Wu, C. (2021). Waste plastics recycling for producing high-value carbon nanotubes: Investigation of the influence of Manganese content in Fe-based catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123726.
- [280] Aboul-Enein, A. A., Awadallah, A. E., Abdel-Rahman, A. A. H., & Haggag, A. M. (2018). Synthesis of multi-walled carbon nanotubes via pyrolysis of plastic waste using a two-stage process. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 26(7), 443-450.
- [281] Aboul-Enein, A. A., & Awadallah, A. E. (2018). Production of nanostructured carbon materials using Fe-Mo/MgO catalysts via mild catalytic pyrolysis of polyethylene waste. *Chemical Engineering Journal*, 354, 802-816.
- [282] Aboul-Enein, A. A., & Awadallah, A. E. (2018). A novel design for mass production of multi-walled carbon nanotubes using Co-Mo/MgO catalyst via pyrolysis of polypropylene waste: Effect of operating conditions. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 26(9), 591-605.
- [283] Doustan, F., & Pasha, M. A. (2016). Growth of carbon nanotubes over Fe-Co and Ni-Co catalysts supported on different phases of TiO₂ substrate by thermal CVD. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 24(1), 25-33.
- [284] Aboul-Enein, A. A., Soliman, F. S., & Betiha, M. A. (2019). Co-production of hydrogen and carbon nanomaterials using NiCu/SBA15 catalysts by pyrolysis of a wax by-product: Effect of Ni-Cu loading on the catalytic activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(59), 31104-31120.
- [285] Chiang, W. H., & Sankaran, R. M. (2008). Synergistic effects in bimetallic nanoparticles for low temperature carbon nanotube growth. *Advanced Materials*, 20(24), 4857-4861.

- [286] Yao, D., Wu, C., Yang, H., Zhang, Y., Nahil, M. A., Chen, Y., ... & Chen, H. (2017). Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of waste plastics on Ni-Fe bimetallic catalyst. *Energy Conversion and Management*, 148, 692-700.
- [287] Modekwe, H. U., Mamo, M. A., Moothi, K., & Daramola, M. O. (2021). Effect of different catalyst supports on the quality, yield and morphology of carbon nanotubes produced from waste polypropylene plastics. *Catalysts*, 11(6), 692.
- [288] Tkachev, A. G., Melezhik, A. V., Smykov, M. A., Filatova, E. Y., Shuklinov, A. V., D'yachkova, T. P., ... & Ivanova, I. V. (2012). Synthesis of multi-walled carbon nanotube bundles on the Fe-Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 46, 406-412.
- [289] Cai, N., Xia, S., Li, X., Sun, L., Bartocci, P., Fantozzi, F., ... & Yang, H. (2021). Influence of the ratio of Fe/Al₂O₃ on waste polypropylene pyrolysis for high value-added products. *Journal of Cleaner Production*, 315, 128240.
- [290] Medeiros, R. L., Figueredo, G. P., Macedo, H. P., Oliveira, A. A., Rabelo-Neto, R. C., Melo, D. M., ... & Melo, M. A. (2021). One-pot microwave-assisted combustion synthesis of Ni-Al₂O₃ nanocatalysts for hydrogen production via dry reforming of methane. *Fuel*, 287, 119511.
- [291] Torres, D., Pinilla, J. L., & Suelves, I. (2020). Cobalt doping of α -Fe/Al₂O₃ catalysts for the production of hydrogen and high-quality carbon nanotubes by thermal decomposition of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38), 19313-19323.
- [292] Ali, I., AlGarni, T. S., Burakova, E., Tkachev, A., Tugolukov, E., Dyachkova, T., ... & Galunin, E. (2021). A new approach to the economic synthesis of multi-walled carbon nanotubes using a Ni/MgO catalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 261, 124234.
- [293] Setyoprato, P., Wulan, P. P. D. K., & Sudibandriyo, M. (2020). Carbon nanotubes synthesis using Fe-Co-Mo/MgO tri-metallic catalyst: Study the effect of reaction temperature, reaction time and catalyst weight. *International Journal of Nanomanufacturing*, 16(1), 1-20.
- [294] Kukovitskii, E. F., Chernozatonskii, L. A., L'vov, S. G., & Mel'nik, N. N. (1997). Carbon nanotubes of polyethylene. *Chemical Physics Letters*, 266(3-4), 323-328.
- [295] Bajad, G. S., Vijayakumar, R. P., Gupta, A. G., Jagtap, V., & Singh, Y. P. (2017). Production of liquid hydrocarbons, carbon nanotubes and hydrogen rich gases from waste plastic in a multi-core reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125, 83-90.
- [296] Shen, Y., Gong, W., Zheng, B., & Gao, L. (2016). Ni-Al bimetallic catalysts for preparation of multiwalled carbon nanotubes from polypropylene: Influence of the ratio of Ni/Al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 769-778.
- [297] Yao, D., Wu, C., Yang, H., Zhang, Y., Nahil, M. A., Chen, Y., ... & Chen, H. (2017). Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of waste plastics on Ni-Fe bimetallic catalyst. *Energy Conversion and Management*, 148, 692-700.

- [298] Mishra, N., Das, G., Ansaldo, A., Genovese, A., Malerba, M., Povia, M., ... & Sharon, M. (2012). Pyrolysis of waste polypropylene for the synthesis of carbon nanotubes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 91-98.
- [299] Liu, J., Jiang, Z., Yu, H., & Tang, T. (2011). Catalytic pyrolysis of polypropylene to synthesize carbon nanotubes and hydrogen through a two-stage process. *Polymer Degradation and Stability*, 96(10), 1711-1719.
- [300] Jia, J., Veksha, A., Lim, T. T., & Lisak, G. (2020). In situ grown metallic nickel from X–Ni (X = La, Mg, Sr) oxides for converting plastics into carbon nanotubes: Influence of metal–support interaction. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120633.
- [301] Veksha, A., Giannis, A., & Chang, V. W. C. (2017). Conversion of non-condensable pyrolysis gases from plastics into carbon nanomaterials: Effects of feedstock and temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 16-24.
- [302] Cortazar, M., Alvarez, J., Olazar, L., Santamaria, L., Lopez, G., Villafán-Vidales, H. I., ... & Olazar, M. (2022). Activity and stability of different Fe loaded primary catalysts for tar elimination. *Fuel*, 317, 123457.
- [303] Bankole, M. T., Mohammed, I. A., Abdulkareem, A. S., Tijani, J. O., Ochigbo, S. S., Abubakre, O. K., & Afolabi, A. S. (2018). Optimization of supported bimetallic (Fe-Co/CaCO₃) catalyst synthesis parameters for carbon nanotubes growth using factorial experimental design. *Journal of Alloys and compounds*, 749, 85-102.
- [304] Oyewemi, A., Abdulkareem, A. S., Tijani, J. O., Bankole, M. T., Abubakre, O. K., Afolabi, A. S., & Roos, W. D. (2019). Controlled syntheses of multi-walled carbon nanotubes from bimetallic Fe–Co catalyst supported on kaolin by chemical vapour deposition method. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44, 5411-5432.
- [305] Aliyu, A., Abdulkareem, A. S. A., Kovo, A. A. S., Abubakre, O. O. K., & Tijani, J. O. (2017). Synthesize multi-walled carbon nanotubes via catalytic chemical vapour deposition method on Fe-Ni bimetallic catalyst supported on kaolin. *Carbon Letters*, 21(1), 33-50.
- [306] Phusuwan, U., Atong, D., Nisamaneenate, J., & Sricharoenchaikul, V. (2021). Sustainable fuel production from steam reforming of waste motor oil over olivine-supported Fe catalyst. *Energy Reports*, 7, 579-590.
- [307] Quan, C., Xu, S., & Zhou, C. (2017). Steam reforming of bio-oil from coconut shell pyrolysis over Fe/olivine catalyst. *Energy Conversion and Management*, 141, 40-47.
- [308] Michel, R., Łamacz, A., Krzton, A., Djéga-Mariadassou, G., Burg, P., Courson, C., & Gruber, R. (2013). Steam reforming of α -methylnaphthalene as a model tar compound over olivine and olivine supported nickel. *Fuel*, 109, 653-660.
- [309] Kroll, H., Schmid-Beurmann, P., Sell, A., Büscher, J., Dohr, R., & Kirfel, A. (2019). Thermal expansion and thermal pressure in Co and Ni olivines: a comparison with Mn and Fe olivines. *European Journal of Mineralogy*, 31(2), 313-324.

- [310] Te Hsieh, C., Lin, Y. T., Lin, J. Y., & Wei, J. L. (2009). Synthesis of carbon nanotubes over Ni- and Co-supported CaCO_3 catalysts using catalytic chemical vapor deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 114(2-3), 702-708.
- [311] Jiang, J. J., Shu, Y., Xu, L., Li, W. P., Zhang, H., Liu, W. J., ... & Qu, M. Z. (2020). Preparation of high-yield multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of mixture of natural gas and propylene and their electrothermal properties. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(9), 745-751.
- [312] Afolabi, A. S., Abdulkareema, A. S., Mhlang, S. D., & Iyuke, S. E. (2011). Synthesis and purification of bimetallic catalysed carbon nanotubes in a horizontal CVD reactor. *Journal of Experimental Nanoscience*, 6(3), 248-262.
- [313] Zhao, N., He, C., Li, J., Jiang, Z., & Li, Y. (2006). Study on purification and tip-opening of CNTs fabricated by CVD. *Materials Research Bulletin*, 41(12), 2204-2209.
- [314] Meng, J., Zhao, Z., Wang, X., Wu, X., Zheng, A., Huang, Z., ... & Li, H. (2018). Effects of catalyst preparation parameters and reaction operating conditions on the activity and stability of thermally fused Fe-olivine catalyst in the steam reforming of toluene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(1), 127-138.
- [315] Bepari, S., Sarkar, J. J., & Pradhan, N. C. (2022). Kinetics of ethanol steam reforming over Ni/Olivine catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(72), 30843-30860.
- [316] Cortazar, M., Santamaria, L., Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2021). Fe/olivine as primary catalyst in the biomass steam gasification in a fountain confined spouted bed reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 99, 364-379.
- [317] Kuhn, J. N., Zhao, Z., Felix, L. G., Slimane, R. B., Choi, C. W., & Ozkan, U. S. (2008). Olivine catalysts for methane- and tar-steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81(1-2), 14-26.
- [318] Virginie, M., Courson, C., Niznansky, D., Chaoui, N., & Kiennemann, A. (2010). Characterization and reactivity in toluene reforming of a Fe/olivine catalyst designed for gas cleanup in biomass gasification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(1-2), 90-100.
- [319] Świerczyński, D., Courson, C., Bedel, L., Kiennemann, A., & Vilminot, S. (2006). Oxidation-reduction behavior of iron-bearing olivines $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ used as catalysts for biomass gasification. *Chemistry of Materials*, 18(4), 897-905.
- [320] Aboul-Enein, A. A., & Awadallah, A. E. (2019). Production of nanostructure carbon materials via non-oxidative thermal degradation of real polypropylene waste plastic using La_2O_3 supported Ni and Ni-Cu catalysts. *Polymer Degradation and Stability*, 167, 157-169.
- [321] Meng, J., Li, J., Zhang, J., Zhao, Z., & Wang, X. (2018). Comparative study on phenol and naphthalene steam reforming over Ni-Fe alloy catalysts supported on olivine synthesized by different methods. *Energy Conversion and Management*, 168, 60-73.
- [322] Meng, J., Zhang, J., Zhao, Z., & Wang, X. (2019). Steam reforming and carbon deposition evaluation of phenol and naphthalene used as tar model compounds

- over Ni and Fe olivine-supported catalysts. *Journal of the Energy Institute*, 92(6), 1765–1778.
- [323] Claude, V., Mahy, J. G., Douven, S., Pirard, S. L., Courson, C., & Lambert, S. D. (2019). Ni- and Fe-doped γ -Al₂O₃ or olivine as primary catalysts for toluene reforming. *Materials Today Chemistry*, 14, 100197.
- [324] Ghosal, P. S., Kattil, K. V., Yadav, M. K., & Gupta, A. K. (2018). Adsorptive removal of arsenic by novel iron/olivine composite: Insights into preparation and adsorption process by response surface methodology and artificial neural network. *Journal of Environmental Management*, 209, 176–187.
- [325] Constantinou, D. A., Fierro, J. L. G., & Efstathiou, A. M. (2010). A comparative study of the steam reforming of phenol towards H₂ production over natural calcite, dolomite, and olivine materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3-4), 255–269.
- [326] Morin, M., Nitsch, X., Pécate, S., & Hémati, M. (2017). Tar conversion over olivine and sand in a fluidized bed reactor using toluene as a model compound. *Fuel*, 209, 25–34.
- [327] Meng, J., Zhao, Z., Zhang, J., & Wang, X. (2022). Removal performance of biomass tar utilizing olivine catalytic decomposition and oily materials absorption. *Energy Technology*, 10(2), 2100657.
- [328] Pan, Y., Tursun, Y., Abduhani, H., Turap, Y., Abulizi, A., & Talifua, D. (2020). Chemical looping gasification of cotton stalk with bimetallic Cu/Ni/olivine as oxygen carrier. *International Journal of Energy Research*, 44(9), 7268–7282.
- [329] Cai, R. (2019). *Catalytic activity of physically deposited metal clusters and their atomic structure study*. Doctoral dissertation, University of Birmingham.
- [330] Chen, Y., Awasthi, A. K., Wei, F., Tan, Q., & Li, J. (2021). Single-use plastics: Production, usage, disposal, and adverse impacts. *Science of The Total Environment*, 750, 141772.
- [331] Yoshida, H., Shimizu, T., Uchiyama, T., Kohno, H., Homma, Y., & Takeda, S. (2009). Atomic-scale analysis on the role of molybdenum in iron-catalyzed carbon nanotube growth. *Nano Letters*, 9(11), 3810–3815.
- [332] Yeoh, W. M., Lee, K. Y., Chai, S. P., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). The role of molybdenum in Co-Mo/MgO for large-scale production of high-quality carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1-2), 539–543.
- [333] Li, G., Tan, S., Song, R., & Tang, T. (2017). Synergetic effects of molybdenum and magnesium in Ni-Mo-Mg catalysts on the one-step carbonization of polystyrene into carbon nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(41), 11734–11744.
- [334] He, L., Zhang, J., Wang, X., Ma, S., & Xu, H. (2020). Promoting effects of Fe-Ni alloy on co-production of H₂ and carbon nanotubes during steam reforming of biomass tar over Ni-Fe/ α -Al₂O₃. *Fuel*, 276, 118116.
- [335] Kim, S. W. (2018). Effect of particle size on carbon nanotube aggregates behavior in dilute phase of a fluidized bed. *Processes*, 6(8), 121.

- [336] He, S., Xu, Y., Zhang, Y., Bell, S., & Wu, C. (2021). Waste plastics recycling for producing high-value carbon nanotubes: Investigation of the influence of manganese content in Fe-based catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123726.
- [337] Algadri, N. A., Hassan, Z., Ibrahim, K., & Bououdina, M. (2017). Effect of ferrocene catalyst particle size on structural and morphological characteristics of carbon nanotubes grown by microwave oven. *Journal of Materials Science*, 52(21), 12772–12782.
- [338] Xu, D., Xiong, Y., Ye, J., Su, Y., Dong, Q., & Zhang, S. (2020). Performances of syngas production and deposited coke regulation during co-gasification of biomass and plastic wastes over Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst: Role of biomass to plastic ratio in feedstock. *Chemical Engineering Journal*, 392, 123728.
- [339] Shukrullah, S., Naz, M. Y., Mohamed, N. M., Ibrahim, K. A., Ghaffar, A., & AbdEl-Salam, N. M. (2019). Production of bundled CNTs by floating a compound catalyst in an atmospheric pressure horizontal CVD reactor. *Results in Physics*, 12, 1163-1171.
- [340] Rajarao, R., & Bhat, B. R. (2012). Study of effect of temperature on the synthesis of carbon nanotubes by floating catalyst method. *J. Metals, Materials and Minerals*, 22(2), 1-5.
- [341] Khavarian, M., Chai, S. P., Tan, S. H., & Mohamed, A. R. (2011). Effects of temperature on the synthesis of carbon nanotubes by FeCl₃ as a floating catalyst precursor. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 19(6), 575-583.
- [342] Muataz, A. A., Ahmadun, F., Guan, C., Mahdi, E., & Rinaldi, A. (2006). Effect of reaction temperature on the production of carbon nanotubes. *Nano*, 1(03), 251-257.
- [343] Hazan, M. A., Mohamad, S., Hamid, M. A., Liza, S., Mamat, S., Chan, K. F., & Yaakob, Y. (2020). Effect of reaction temperature on the growth of carbon nanotubes from waste natural rubber glove. *Pertanika J. Sci. Technol*, 28, 217-230.
- [344] Yang, Y., Zhang, H., & Yan, Y. (2019). Synthesis of CNTs on stainless steel microfibrinous composite by CVD: effect of synthesis condition on carbon nanotube growth and structure. *Composites Part B: Engineering*, 160, 369-383.
- [345] Shukrullah, S., Mohamed, N. M., Shaharun, M. S., & Naz, M. Y. (2016). Effect of ethylene flow rate and CVD process time on diameter distribution of MWCNTs. *Materials and Manufacturing Processes*, 31(12), 1537-1542.
- [346] Deokar, S. K., Bajad, G. S., Bhonde, P., Vijayakumar, R. P., & Mandavgane, S. A. (2017). Adsorptive removal of diuron herbicide on carbon nanotubes synthesized from plastic waste. *Journal of Polymers and the Environment*, 25(2), 165-175.
- [347] Vasanthakumar, V., Alsawalha, M., Alomayri, T., Allehyani, S., Hu, Y. B., Fu, M. L., & Yuan, B. (2022). MWCNT supported V₂O₅ quantum dot nanoparticles decorated Bi₂O₃ nanosheets hybrid system: Efficient visible light driven photocatalyst for degradation of ciprofloxacin. *Chemosphere*, 306, 135505.
- [348] Teeriniemi, J., Melander, M., Lipasti, S., Hatz, R., & Laasonen, K. (2017). Fe-Ni nanoparticles: A multiscale first-principles study to predict geometry, structure, and catalytic activity. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(3), 1667-1674.

- [349] Chen, T., Liu, H., Yang, C., Zhu, M., Li, Y., Wang, S., & Bie, R. (2019). Carbon nanotubes accelerated growth by iron nanoparticles under microwave heating. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 27(12), 920-927.
- [350] Yang, R. X., Chuang, K. H., & Wey, M. Y. (2015). Effects of nickel species on Ni/Al₂O₃ catalysts in carbon nanotube and hydrogen production by waste plastic gasification: Bench- and pilot-scale tests. *Energy & Fuels*, 29(12), 8178-8187.
- [351] Yao, D., Li, H., Mohan, B. C., Prabhakar, A. K., Dai, Y., & Wang, C. H. (2022). Conversion of waste plastic packings to carbon nanomaterials: Investigation into catalyst material, waste type, and product applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(3), 1125-1136.
- [352] Chiang, Y. C., Lin, W. H., & Chang, Y. C. (2011). The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. *Applied Surface Science*, 257(6), 2401-2410.
- [353] Dandekar, A., Baker, R. T. K., & Vannice, M. A. (1998). Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS. *Carbon*, 36(12), 1821-1831.
- [354] Khani, H., & Moradi, O. (2013). Influence of surface oxidation on the morphological and crystallographic structure of multi-walled carbon nanotubes via different oxidants. *Journal of Nanostructure Chemistry*, 3(1), 1-8.
- [355] Chiang, Y. C., Lin, W. H., & Chang, Y. C. (2011). The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. *Applied Surface Science*, 257(6), 2401-2410.
- [356] Sidi, B. M., Ben, M., Boussouari, B., & Baitoul, M. (2014). A comparative study of multi-walled carbon nanotubes purification techniques. *Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology*, 9(1), 1-15.

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0002-1216-9941

Ad Soyad : Vildan AKER

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- **2019 – 2025**, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temel İşlemler ve Termodinamik, Doktora
- **2016 – 2019**, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temel İşlemler ve Termodinamik, Yüksek Lisans (Tezli)

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- 2024, Kitap Bölümü, Ayas, N., Aker, V., From Methane to Hydrogen: A Comprehensive Evaluation of Steam Methane Reforming Methods.
- Ayas, N., & Aker, V. (2024). From methane to hydrogen: A comprehensive evaluation of steam methane reforming methods. In Dincer, I. (Ed.), Comprehensive Energy Systems (2nd ed.).
- Aker, V., Ayas, N. (2024). Valorization of microalgae oil via steam reforming for hydrogen-rich gas production over Ni/CeO₂-ZrO₂. *Fuel*, 357, 13.
- Aker, V., Ayas, N. (2023). Boosting hydrogen production by ethanol steam reforming on cobalt-modified Ni-Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(60), 22875–22888.
- Dönmez, F., Aker, V., Ayas, N. (2022). The evaluation of Ni-Co/Al₂O₃ via olive pomace pyrolysis to generate hydrogen-rich gas: Experimental and kinetic study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(45), 19538–19554.
- Aker, V., Ayas, N. (2019). Production of hydrogen-rich gas by bioethanol steam reforming over Co/ZnO catalyst. *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology*, 7(4), 34–3

- Aker, V., Ayas, N. (2019). Ni-Co bimetallic catalyst synthesis by co-impregnation method for hydrogen rich gas production from olive pomace. *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*, 7(1), 16–20.
- 2024, Sözlü Sunum, Effectiveness of Sunflower Seed Husk Biochar for Carbon Dioxide Adsorption, 4. Ulusal Karbon Konferansı (UKK4), 28-29 Mart, Türkiye.
- 2023, Poster Sunumu, Exploring Microwave-Assisted Carbon Nanomaterial Synthesis from Sunflower Seed Meal and Investigation of Surface Morphology, 26. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi, 20-23 Eylül, Türkiye.
- 2022, Tam Metin Bildiri, Renewable Hydrogen Production by Steam Reforming of Microalgae-Oil, 2nd International Conference on Energy, Environment and Storage of Energy, 01-03 Eylül, Türkiye.
- 2022, Tam Metin Bildiri, Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming Over Noble Metal-Free Catalyst, The Sixth International Hydrogen Technologies Congress, 23-26 Ocak, Türkiye.
- 2021, Özet Bildiri, The Catalytic Properties of Sepiolite Supported Catalysts and Assessment of Catalytic Activity for Hydrogen Production Via Methane-Steam Reforming, 4th International Symposium on Hydrogen Energy and Energy Technologies (HEET 2021), 19-20 Kasım, Türkiye.
- 2021, Tam Metin Bildiri, Kinetic Study of Ni-Co/Al₂O₃ Catalyst Used in Hydrogen Rich Gas Production from Olive Pomace with Thermogravimetric Analysis, 5th International Hydrogen Technologies Congress, 26-28 Mayıs, Türkiye.
- 2020, Sözlü Sunum, Characterization, Activity, Stability of Ni/CeO₂-ZrO₂ Catalyst via Bioethanol Steam Reforming for H₂ Production, 8th Global Webinar on Catalysis, Chemical Engineering & Technology, 21-22 Eylül, Online.
- 2019, Sözlü Sunum, Production of Hydrogen-Rich Gas by Bioethanol Steam Reforming Over Co/ZnO Catalyst, Academy of Science Technology Engineering and Management, 27-28 Temmuz, Online.