

Karbon Nanotüp Sentezi için Metan Gazının Kullanımı

Melek CUMBUL ALTAY, Şerafettin EROĞLU

İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul
e-posta: mcumbul@istanbul.edu.tr, seref@istanbul.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.10.1012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Anahtar kelimeler
Karbon Nanotüp;
Kimyasal Buhar
Birikirme; Metan;
Fe₃O₄

Bu çalışmada, Fe₃O₄ oksit parçacık ve metan gazı kullanarak kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle çok cidarlı karbon nanotüp sentezleri için optimum şartlar araştırılmıştır. Proses parametreleri olarak sıcaklık (ön ısıtma ve büyütme sıcaklığı) ve süre seçilmiştir. Karbon kaynağı olarak nispeten ucuz, bol ve çevre dostu olan metan (doğal gazın ana bileşeni) kullanılmıştır. Karbon nanotüp oluşum şartlarını tahmin etmek ve sentez prosesinin termokimyasını anlamak için Gibbs serbest enerji minimizasyon yöntemiyle termodinamik analizler gerçekleştirilmiştir.

The Use of Methane Gas for Carbon Nanotube Synthesis

Abstract

Key words
Carbon Nanotube;
Chemical Vapor
Deposition; Methane;
Fe₃O₄

In this study, optimum conditions of multi-walled carbon nanotube synthesis using Fe₃O₄ oxide particles and methane by chemical vapor deposition method were investigated. Temperature (preheating and growth temperature) and time were chosen as process parameters. Methane, which is the main component of natural gas, was used as a carbon source because it is relatively cheap, abundant and environmentally favorable. Thermodynamic analysis was carried out by the method of minimization Gibbs' free energy in order to predict the conditions for carbon nanotube formation and to understand thermochemistry of the synthesis process.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Günümüzde karbon nano tüpler (KNT) bilim dünyasında olağanüstü elektronik, termal, mekanik, optik ve kimyasal özellikleri nedeniyle önem arz etmekte ve dikkat çekmektedir. Bu özellikler esas alınarak büyük çeşitlilikte araştırma ve önemli uygulamalar öne sürülmüştür. Nanoyapılı karbon malzemeler, kimyasal sensör, alan emisyon malzemeleri, katalizör taşıyıcı, elektronik ve enerji depolama alanlarında potansiyel kullanım alanlarına sahiptir (Mamalis et al. 2004)(Paradise and Goswami 2007).

Karbon nano tüplerin üretimi için ark deşarj, lazer kazıma ve kimyasal buhar biriktirme (Chemical vapor deposition, CVD) yöntemleri en sık kullanılan yöntemlerdir (Kuchibhatla et al.2007). Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (KBB), karbon içeren gazın katalizör partiküllerin yüzeyinde parçalanacağı reaksiyon odasına taşınması temeline dayanmaktadır [19]. KBB yöntemi, ark deşarj ve lazer kazıma yöntemleri ile

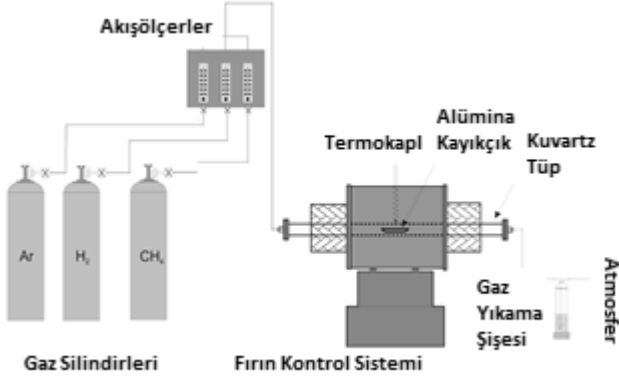
karşılaştırıldığında çok daha düşük sıcaklıklarda KNT büyümesine olanak sağlamaktadır. Karbon kaynağı olarak genellikle hidrokarbon gazlar (C₂H₂, CH₄, C₂H₄ vs.) kullanılmaktadır (Godard et al. 2003) (Yang, 2003).

Bu çalışmada, karbon nanotüp sentezi için KBB yöntemi kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak doğal gazın ana bileşeni olan CH₄ nispeten ucuz, bol miktarda ve çevre dostu olmasından dolayı tercih edilmiştir. Deneysel çalışmalarla proses parametrelerinin ürün morfolojilerine etkisi araştırılarak nano tüp oluşumuna yol açan optimal koşulların belirlenmesi hedeflenmiştir. Süre ve sıcaklık (ön ısıtma ve büyütme sıcaklığı) deneysel parametre olarak seçilmiştir. Ayrıca, sentez prosesinin anlaşılmasına ve C oluşum şartlarını öngörülmesine yardımcı olması için termodinamik analizler yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Mevcut çalışmada kullanılan deney düzeneği (Şekil 1) esas olarak SiC ısıtıcı elementli sıcak cidarlı

fırın, kuvars tüp (20 mm çapında) ve gaz akış ölçerlerden oluşmaktadır. Deneysel çalışmada katalizör olarak <50 nm boyutlarında Fe_3O_4 tozu kullanılmıştır. Katalizör partiküller, etanol/katalizör süspansiyonuna daldırılmak suretiyle ultrason yardımıyla <100> yönüne sahip Si altlık üzerinde dağıtılmıştır. Sentez çalışması için karbon kaynağı olarak metan (%99,5), reaksiyon öncesi ve sonrasında inert atmosfer sağlamak amacıyla yüksek safiyette argon (%99,999) kullanılmıştır.



Şekil 1. Kimyasal buhar biriktirme reaktörü şematik resmi.

Bu çalışmada, ön ısıtılmamış ve ön ısıtılmış metan gazı kullanılarak iki seri sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İlk seride, ön ısıtmasız çalışmada, altlık 1200 K fırın merkez sıcaklığına yerleştirilmiştir. İkinci seri, ön ısıtmalı deneylerde, 1200 K' de fırın merkezinden metan gazı geçirilerek reaktör tüpünün çıkış tarafına yerleştirilmiş olan daha düşük sıcaklıklardaki altlık üzerinde karbon büyütme yapılmıştır. Bu deneylerde altlık (büyütme) sıcaklık aralığı 1050-1150 K olarak seçilmiştir. Her iki seride sabit CH_4 gaz akış hızında ($13,4 \text{ cm}^3.\text{dak}^{-1}$) sıcaklığa ve süreye (15-60 dak) bağlı olarak karbon büyütme deneyleri yapılmıştır. C sentez çalışmaları için $T_{\text{Merkez}}/T_{\text{Büyütme}}/CH_4$ gaz akış hızı/süre şeklinde kısaltmalar kullanılarak optimum deneysel şartlar ifade edilmiştir.

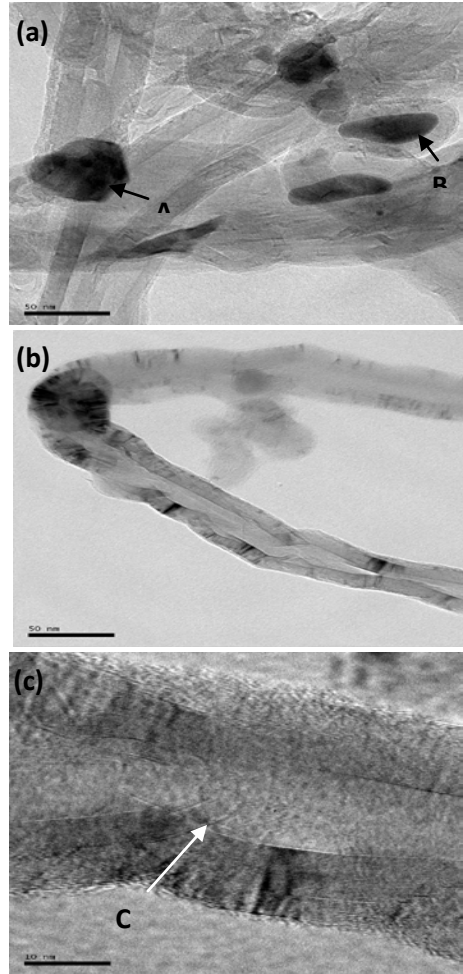
Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM Jeol 5600, FEG-SEM Jeol 6335F) ve Yüksek Çözünürlüklü Geçirim Elektron Mikroskobunda (HR-TEM Jeol 2100) incelenmiştir. Termodinamik hesaplamalar $Fe_3O_4-CH_4$ sisteminde serbest enerji minimizasyon yöntemiyle 1000 – 1300 K sıcaklık aralığında yapılmıştır (Eroglu and

Bakan 2004). Hesaplamalarda 40 gaz faz (ör. CH_4 , CH_3 , C_2H_6) ve 6 katı faz (C, Fe, Fe_3C , FeO, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4) bileşenleri göz önüne alınmıştır.

3. Bulgular

3.1. Ön ısıtılmamış metan gazı ile sentez çalışması

Ön ısıtılmamış metan gazı kullanılarak 1200 K' de 30 dakika büyütme süresinde elde edilen numuneye ait Şekil 2 (a-c)' de verilen HR-TEM resimleri ürün morfolojisinin tüpsü yapıda olduğunu göstermektedir. Şekil 2(a), düzgün çeperli tüplerle beraber katalizör partiküller de (şekilde A ve B ile işaretlenmiş) açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, boğumsu yapılar da rastlanmıştır (Şekil 2(b)). Boğumların ince kısımlarında tüp çapı daralmakta ve grafit düzlemleri tüp içine doğru kavis (C) yapmaktadır (Şekil 2 (c)). Ayrıca tüpün her iki cidarındaki tüp eksenine paralel grafit tabaka sayılarının eşit (35 tabaka) olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2. Ön ısıtılmamış metan gazı kullanılarak 1200 K' de 30 dak büyütme sonrasında elde edilen ürünün HR-TEM görüntüleri.

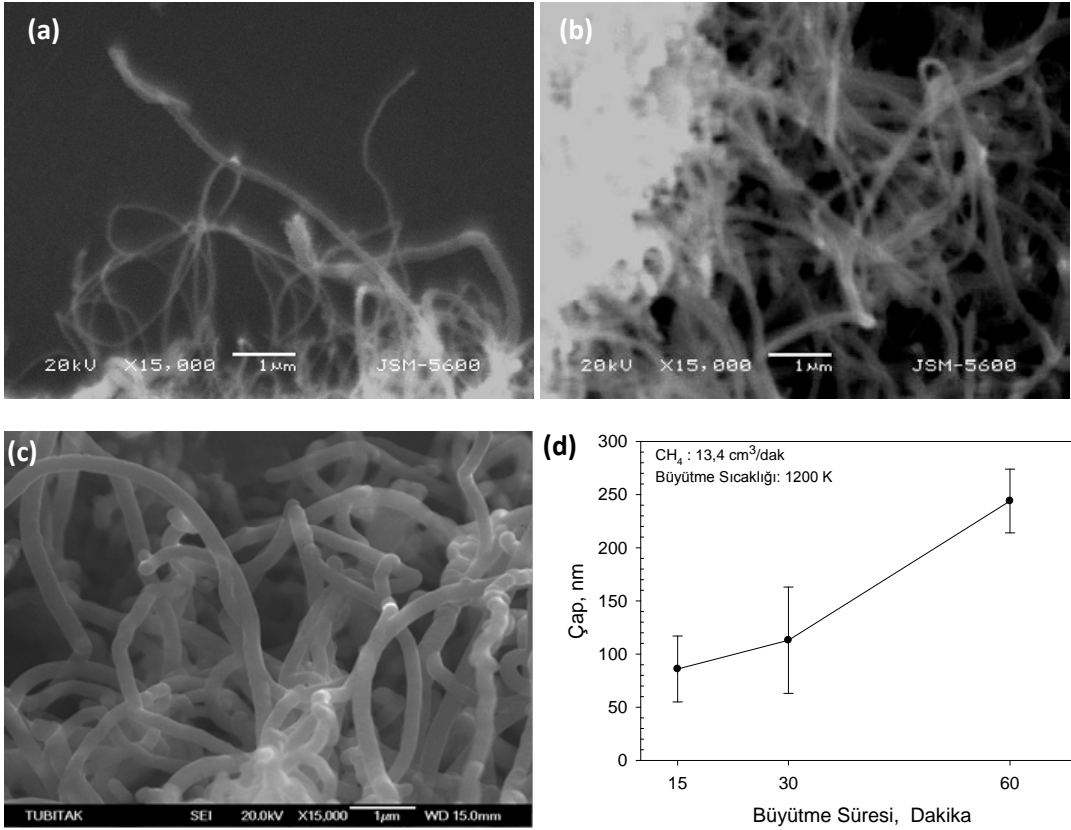
Şekil 3 (a-c), 1200 K fırın merkez sıcaklığında, 15, 30 ve 60 dak büyütme sürelerinde sentezlenen numunelerin altlık üzerindeki SEM görüntülerini göstermektedir. Şekilden görüldüğü üzere ürün morfolojileri iç içe giren uzun nanotüplerden oluşmaktadır. Görüntülerden ölçülen ürün çap boyutları süreye bağlı olarak Şekil 3 (d)' de grafik olarak verilmiştir. Ortalama ürün çapları artan süre ile 86 nm' den, 244 nm' ye yükseldiği grafikten görülmektedir.

3.2. Ön ısıtılmış metan gazı ile sentez çalışması

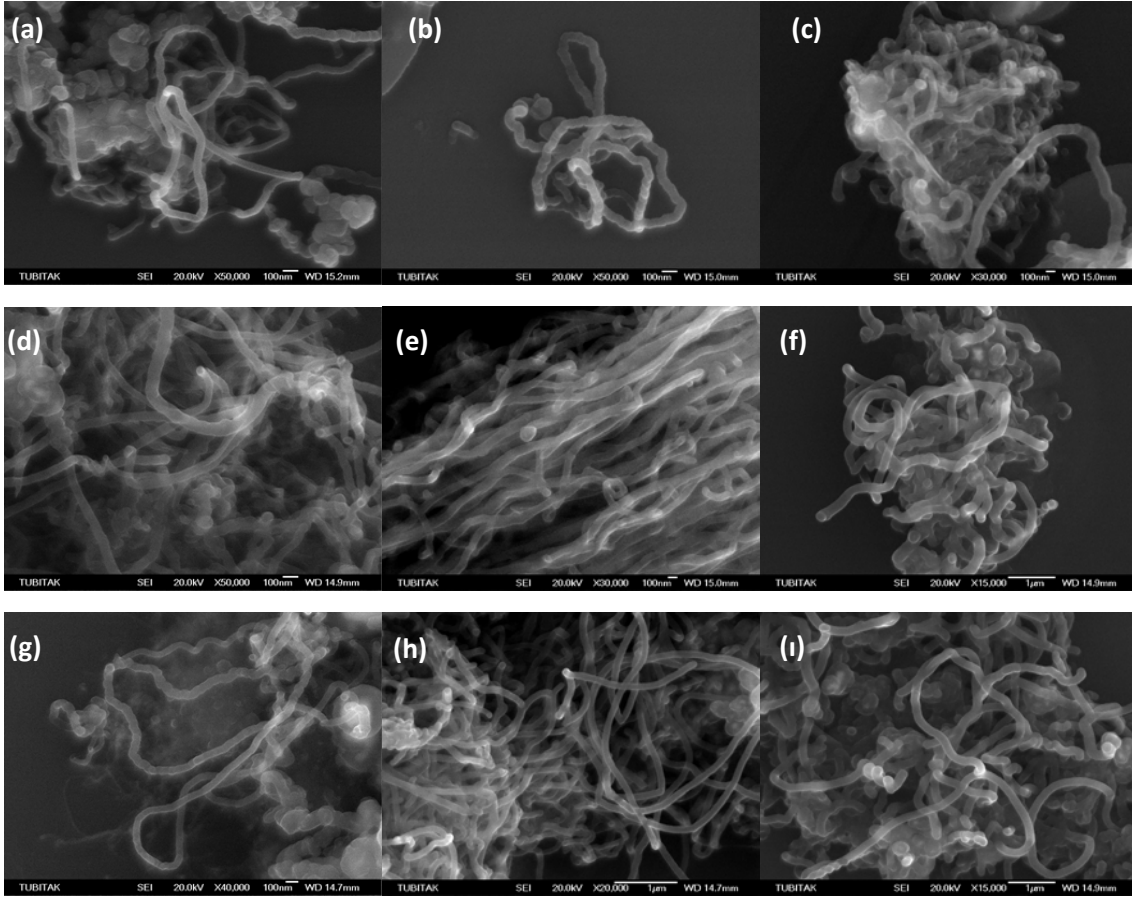
1200 K merkez sıcaklığında sırasıyla 1050, 1100 ve 1150 K büyütme sıcaklıklarında elde edilen ürünlere ait SEM görüntüleri Şekil 4 (a-l)' da gösterilmektedir. Ön ısıtılmış ürün morfolojilerinde ön ısıtılmamış numunelere kıyasla belirgin değişiklik

olmadığı SEM resimlerinden görülmektedir. Ancak, büyütme sıcaklıkları düşük olduğu için çaplar genellikle 1200 K merkez sıcaklığında büyütülmüş olan ürünlerinkinden daha küçüktür.

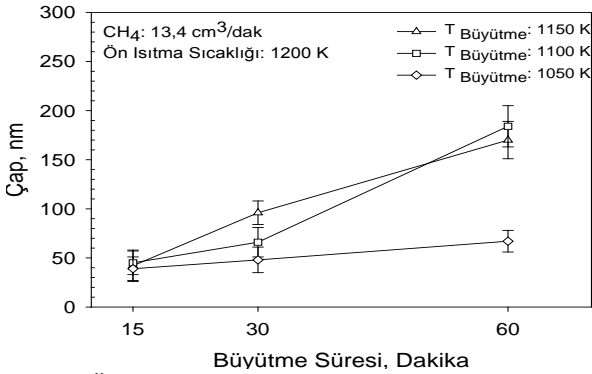
Ürünlerin çap boyutlarına reaksiyon süresinin etkisini gösteren grafik ise Şekil 5' te verilmiştir. Ortalama çap boyutları 1050 K' de 15, 30 ve 60 dak' da sırasıyla ~ 39, 48 ve 67 nm' dir. 1100 K ve 1150 K' de ise sırasıyla 15 dak' da ~45 ve 42 nm, 30 dak' da ise ~66 ve 96 nm' dir. Bu bulgular, 15 dak için büyütme sıcaklığının çap boyutuna belirgin bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Süre 60 dak olduğunda ise büyütme sıcaklığının ürün çap boyutuna bariz etkisi bulunmakta ve sıcaklık 1050 K' den 1100-1150 K' e yükseldiğinde ürün çap boyutları yaklaşık 200 nm seviyesine ulaşmaktadır.



Şekil 3. Ön ısıtılmamış metan gazı kullanılarak 1200 K' de a) 15 dak, b) 30 dak, c) 60 dak' da elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri ve d) ürünlerin tüp çap boyutuna büyütme süresinin etkisi.



Şekil 4. Ön ısıtılmış (1200 K) metan gazı kullanılarak 1050 K (a-c), 1100 K (d-f), 1150 K (g-i) büyütme sıcaklığında 15 dak (a,d,g), 30 dak (b,e,h) ve 60 dak (c,f,i) büyütme sonrası elde edilen numunelere ait FEG-SEM görüntüleri.

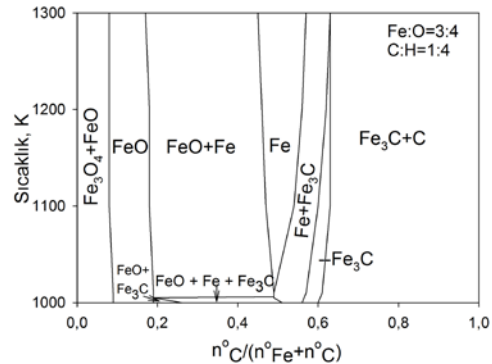


Şekil 5. Ön ısıtılmış (1200 K) metan gazı kullanarak değişik büyütme sıcaklıkları için büyütme süresinin tüp çap boyutuna etkisi.

3.3. Termodinamik Analiz

$Fe_3O_4-CH_4$ sistemi için yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda elde edilen katı faz denge diyagramları sırasıyla Şekil 6' da verilmektedir. Burada faz alanları, C mol kesrine ($n_C/(n_{Fe}+n_C)$) ve sıcaklığa (1000-1300K) bağlı olarak gösterilmektedir. Diyagramdan görüldüğü üzere, tüm sıcaklıklar için, yaklaşık 0,1 C mol kesrine kadar artan CH_4 ile sadece Fe_3O_4+FeO faz alanı bulunmaktadır. Bu faz alanından sonra 1005-1300 K

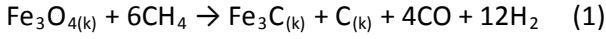
sıcaklık aralığında artan CH_4 miktarıyla FeO , $FeO+Fe$, Fe , $Fe+Fe_3C$, Fe_3C ve Fe_3C+C faz alanları görülmektedir.



Şekil 6. Sıcaklık ve C mol kesrine bağlı olarak denge katı hal diyagramı.

Ayrıca, 1000 K' de diğer sıcaklıklarda bulunan faz alanlarına ek olarak $FeO+Fe_3C$ ikili faz ile $FeO+Fe_3C+Fe$ üçlü faz alanları oluşmaktadır.

Termodinamik analiz sonucu elde edilen denge katı hal diyagramı göz önüne alınarak $Fe_3O_4-CH_4$ sisteminde Fe_3C+C oluşumu için önemli genel reaksiyon Denklem 1 ile ifade edilebilir.



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

4. Tartışma ve Sonuç

Karbon nano tüp sentezinde CH₄ gazının parçalanma derecesi veya sentez sıcaklığı önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle CH₄ gazının parçalanma derecesini artırmak için gaz 1200 K'de ön ısıtma işlemine tabi tutulduktan sonra daha düşük sıcaklıklarda (1050-1150 K) altlık üzerinde C büyütme işlemleri yapılmıştır. Ön ısıtılmış CH₄ gazı kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, ürün morfolojisinin ön ısıtılmamış şartlardaki morfolojiyle aynı olduğu belirlenmiştir. Artan sentezleme sürelerinde ise elde edilen ürünlerin morfolojik özellikleri değişmemiş, sadece önceden oluşan tüp üzerinde pirokarbon birikmesi nedeniyle tüp çaplarında zamana bağlı olarak artış meydana gelmiştir. Deneysel bulgular nano tüp sentezi için optimum şartların 1200 K/1200 K/13,4 cm³.dak⁻¹/15-30 dak, 1200 K/1050-1150 K/13,4 cm³.dak⁻¹/15-30 dak ve 1200 K/1050 K/13,4 cm³.dak⁻¹/60 dak olduğunu göstermiştir. HR-TEM analizi, sentezlenen tüplerin çok cidarlı olduğunu sergilemiştir. Cidar sayısı katalizör partikülünün boyutlarıyla ilişkilendirilmektedir (Ando et al. 2004). Mevcut çalışmada kullanılan Fe₃O₄ tozunun ortalama partikül boyutunun <50 nm olması nedeniyle çok cidarlı nanotüpler elde edilmiştir. Fe₃O₄-CH₄ sisteminde 1000-1300 K sıcaklık aralığında atmosferik basınç altında yapılan termodinamik hesaplar, Fe₃O₄' in saf CH₄ atmosferi altında Fe' e indirgenişini ve artan CH₄ miktarıyla serbest C' un da oluştuğunu göstermektedir. Deneysel çalışmalar, serbest C' un olduğu alan içinde kalacak şekilde (diyagramlarda sağ alt bölgede) gerçekleştirilmiş olup çalışılan sıcaklıklarda katalitik etkiyle metanın parçalandığı bu çalışmada teyit edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, İ.Ü. Araştırma Projeleri Birimi tarafından 1459 numarası ile desteklenen proje ile M. C. Altay' ın doktora tezinin bir bölümüdür.

Kaynaklar

- Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T., Kumar, M., 2004. Growing Carbon Nanotubes. *Materials Today*, **7**, 22-29.
- Chow, L., Zhou, D., Hussain, A., Kleckley, S., Zollinger, K., Schulte, A., Wang, H., 2000. Chemical vapor deposition of novel carbon materials. *Thin Solid Films*, **368**, 193-197.
- Eroglu, S. and Bakan, H., 2004. Chemical Vapor Reaction, Mo₂C Powder Synthesis, Thermodynamic Analysis. *Key Engineering Materials*, **264-268**, 121-124.
- Goddard, W. A., Brenner, D. W., Lyshevski, S. E., Lafrate, G. J., 2003. Handbook of nano engineering and technology, CRC Press.
- Kuchibhatla, S. V. N. T., Karakoti, A. S., Bera, D., Seal, S., 2007. One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science*, **52**, 699-913.
- Mamalis, A. G., Vogtländer, L. O. G. and Markopoulos, A., 2004. Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. *Precision Engineering*, **28**, 16-30.
- Paradise, M., Goswami, T., 2007. Carbon nanotubes-production and industrial applications. *Materials & Design*, **28**, 1477-1489
- Yang, P., 2003. The Chemistry of nanostructured materials, World Scientific Publishing.