



Derleme Makale / Review Article

EĞRİLEBİLİR KARBON NANOTÜPLER VE BU ÖZEL LİFLERDEN ÜRETİLEN TEKNİK İPLİKLER

Fatma GÖKTEPE

Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Müh. Fak., Tekstil Müh. Böl., Çorlu-Tekirdağ, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 27.07.2015

Kabul Tarihi / Accepted: 14.12.2015

ÖZET: Karbon nanotüpler; yüksek mukavemet ve modül, yüksek elektriksel ve ısı iletkenlik, nispeten yüksek ve düşük sıcaklıklarda stabilite gibi birçok üstün özelliğe sahip olan düşük yoğunluklu ileri malzemelerdir. Bu malzemeler genellikle toz partikül halinde üretilmekle birlikte, dünyada sınırlı sayıda araştırma merkezinde daha özel bir formu olan eğrilebilir karbon nanotüp veya diğer bir ifadeyle karbon nanotüp elyaf halinde de üretilmektedir. Eğrilebilir karbon nanotüpler, son derece ince, mukavim ve iletken olmaları yanında doğrudan eğirme işlemiyle %100 karbon nanotüplerden oluşan iplik haline rahatlıkla dönüştürülebilmeleri bakımından özel bir yere sahiptir. Bu liflerden elde edilen karbon nanotüp iplikler, üstün özellikleri sayesinde aktüatörlerden güneş hücrelerine, esnek Li-iyon pilleri için dokunabilir anotlardan süper iletkenlere varıncaya dek çok farklı alanda teknik amaçlı kullanılabilir. Ancak eğrilebilir karbon nanotüpler ve bunlardan eğrilen iplik özellikleri hakkında bilinenler, dünyada olduğu gibi ülkemizde de sınırlıdır. Bu doğrultuda sunulan çalışmayla eğrilebilir karbon nanotüplerin üretimi, bu özel malzemelerin ipliğe dönüştürülme yöntemleri ve elde edilen teknik ipliklerin genel özellikleri incelenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Eğrilebilir karbon nanotüpler, karbon nanotüp lifler ve iplikler, teknik iplikler

SPINNABLE CARBON NANOTUBES AND TECHNICAL YARNS PRODUCED BY THESE SPECIAL FIBERS

ABSTRACT: Carbon nanotubes are highly special materials having low density but high strength and modulus, high electrical and thermal conductivity and stability at relatively low and high temperatures. While these materials are produced in powder particle form generally, there is also few research centers focusing on production of these advanced materials as spinnable nanofiber form, which is a specific form of carbon nanotubes. These materials, that can be named as spinnable carbon nanotubes or carbon nanotube fibers, are special not only for being extremely fine, having high strength and conductivity but also for their easy conversion into yarns that include 100% carbon nanotubes by spinning directly. Owing to their superior properties, once they spun as twisted yarns, then these materials would have many interesting application areas from actuators to solar cells, from weavable anodes for flexible Li-ion batteries to super conductors. However, available information on carbon nanotube fibers and yarns produced from these are limited both in the world and our country. Therefore, production of spinnable carbon nanotubes and conversion of these special materials into technical yarns along with their general properties are investigated in this work.

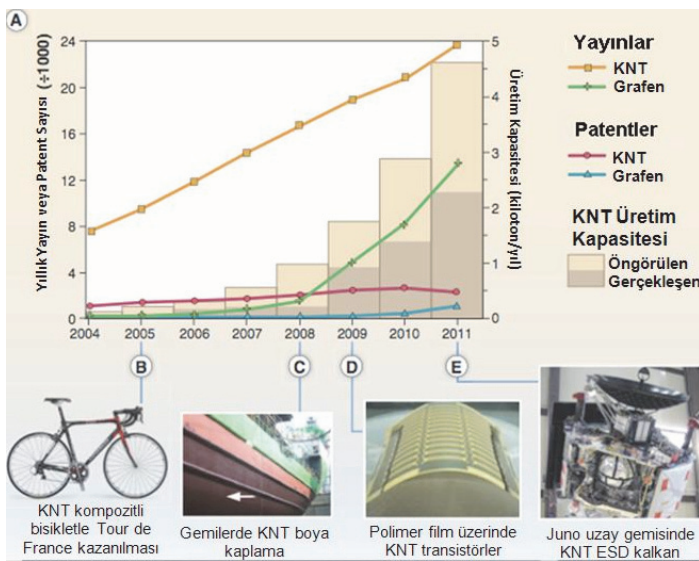
Keywords: Spinnable carbon nanotubes, carbon nanotube fibers and yarns, technical yarns

* **Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** fgoktepe@nku.edu.tr

DOI: 10.7216/1300759920152210001, www.tekstilmuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Karbon nanotüpler (kısaca KNTler), üstün özellikleri nedeniyle teknolojik olarak ilgi çeken ve son yıllarda üzerinde yoğun çalışılan ileri malzemelerdendir. Nitekim 1990'larda KNTler konusunda çalışmaların hızla artmasıyla birlikte, yayın ve patent sayısında önemli artış gözlenmektedir (Şekil 1). Bu gelişmelere paralel şekilde ticari anlamda KNT üretiminin esasında 2000'li yıllarda başladığını ve 2006 yılından itibaren dünyada KNT üretiminin 10 kat arttığını söyleyebiliriz [1]. Günümüzde KNTlerin çoğunlukla kompozit malzeme ya da ince film halinde üretimi söz konusu olmakla birlikte, bu malzemelerde KNTler tam anlamıyla oryante olmadığı için üstün özellikleri nihai ürüne tam olarak yansıtılmamakta, dolayısıyla elde edilen özellikler de sınırlı olmaktadır. Bu nedenle, normalde toz partikül halinde üretilen söz konusu üstün nano-malzemeler son yıllarda eğrilebilir formda da üretilmeye başlanmış, böylelikle bu üstün malzemelerin özelliklerini nispeten koruyarak fotovoltaiklerden aktüatörlere varıncaya dek üstün performanslı teknik ipliklere dönüştürülmesi mümkün hale gelmiştir. Sunulan bu çalışmada, dünyanın sadece belli başlı araştırma merkezinde gerçekleştirilen eğrilebilir KNTler ve söz konusu nanoliflerden iplik eğirme yöntemleri incelenmekte ve öne çıkan teknik özellikleri ortaya konmaktadır.

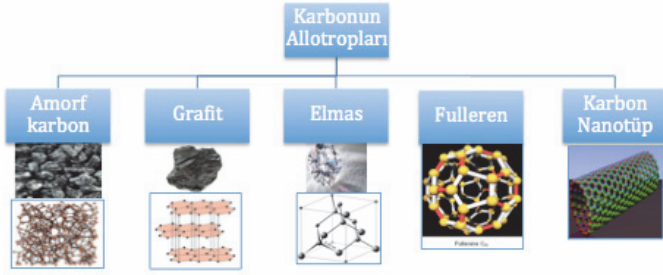


Şekil 1. Karbon nanotüplere yönelik yayın ve patent sayısında yıllar bazında artış [1]

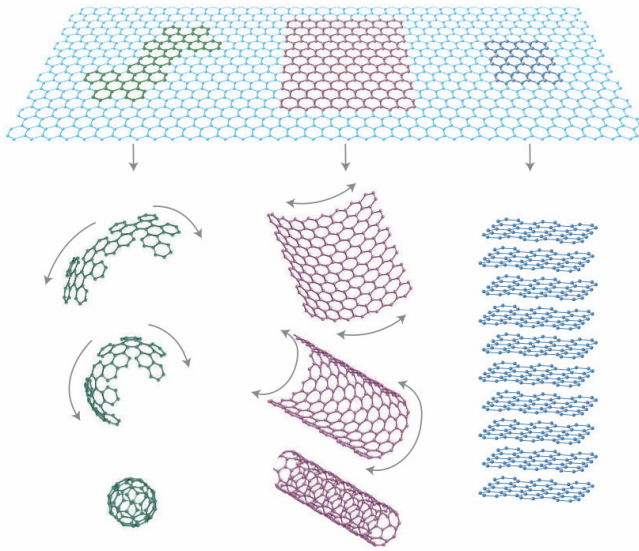
2. KARBON NANOTÜPLER

Karbon atomu, oluşturduğu farklı kristal biçimlerine göre doğada üç allotropik formda bulunmaktadır: Elmas, grafit ve amorf karbon (Şekil 2). Karbonun yapay allotropları arasında ise camsı karbon, fulerenler (buckyball) ve karbon nanotüpler yer almaktadır. Fuleren, tek tabakalı grafit yapısı olan grafen başlangıç maddesinden elde edilen, 60 adet karbon atomunun futbol topu şeklinde bir kafes yapı halini alarak oluşturduğu küresel molekül olup, ilk kez Rice Üniversitesi'nde (A.B.D.) H. Kroto ve arkadaşları tarafından 1985 yılında keşfedilmiştir. Nitekim 1 nm büyüklüğünde, çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen özellikteki bu molekülün keşfi, 1996 yılında Rice Üniversitesi'ne Nobel Kimya Ödülü'nü kazandırmıştır. Karbon nanotüpler ise 1991 yılında Japonya'da Nec firması çalışanlarından elektron mikroskobisti S. Iijima tarafından fuleren sentezi esnasında deneysel olarak keşfedilmiştir. Bununla birlikte esasında ilk kez 1952'de Rus bilimadamı Radushkevich tarafından keşfedildiğine dair iddialar da mevcuttur [2,3]. KNTler C60 molekülünün iki eşit parçaya bölünüp aralarına grafenden oluşan silindirin yerleştirilmesiyle meydana getirilmiştir. Bal peteği deseninde sıralanmış karbon atomlarının biraraya gelmesiyle oluşan örüntünün (grafit) kendi üzerinde döndürülerek sarıldığı ve kenarlarının birleştirildiği düşünülürse bir grafit tüpü yani karbon nanotüp oluşturulmuş olmaktadır (Şekil 3). Dolayısıyla, KNTler, grafitin, çapı bir kaç nm olan silindirik bir tüp formunda şekillenmesiyle oluşan, uzunluğu birkaç nm ile birkaç mikrometre aralığında değişebilen, karbon atomlarından meydana gelen yapılardır [4-6].

KNTlerin ucu açık ya da kapalı olabilmekte, uzunluk/çap oranları 10^6 kata ulaşabilmekte, uzunluk ve çap değerlerine göre fiziksel ve kimyasal özellikleri değişebilmektedir. Yüksek mukavemet ve modül, yüksek elektriksel ve ısıl iletkenlik, nispeten yüksek ve düşük sıcaklıklarda stabilite gibi birçok üstün özelliğe ve düşük yoğunluğa sahip olan KNTler iki boyutlu grafit tabakası olan grafenle birlikte pek çok bakımdan keşfedilen en sofistike malzemeler arasında addedilmektedir [7].



Şekil 2. Karbonun allotropları



Şekil 3. Grafenin nanotop, nanotüp ya da grafit formları [8]

2.1 Karbon Nanotüplerin Sınıflandırılması

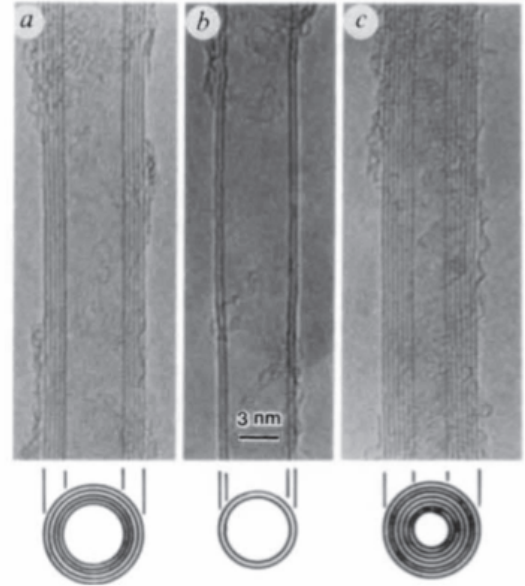
KNTler katman sayısına ve katlanma şekline göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır [4-6]:

a. Katman sayısına göre;

Bilindiği üzere KNTler grafitin doğası gereği tek veya çok katmanlı olmasına bağlı olarak tek veya çok duvarlı/katmanlı (sırasıyla SWNT ve MWNTler) olarak sınıflandırılmaktadır. MWNTler, çok sayıda SWNT içermektedir. Sonuç olarak MWNTlerin her bir katmanı farklı elektronik karakter ve kiraliteye sahip olabilir. MWNTler üzerindeki çalışmalar, elektriksel iletim özelliklerinin daha çok en dış katmanın iletkenliğine bağlı olarak değiştiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, yüzey fonksiyonlaştırma işleminin elektronik özellikleri neden ciddi anlamda değiştirdi-

ğini de açıklamaktadır. Şekil 4'te MWNTlere ait ilk görüntülere yer verilmiştir.

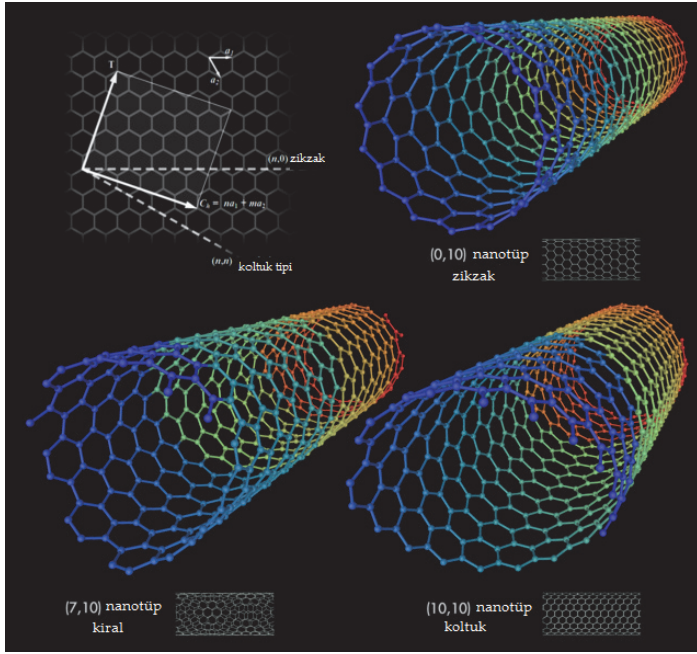
SWNT ve MWNTler tipik olarak sırasıyla 0.8-2nm ve 5-20nm çaplarında üretilenlikle birlikte 100nm üzerinde çapa sahip MWNT üretimi de mümkündür. Uzunlukları ise 100nm ve altında olabildiği gibi cm seviyelerine de çıkabilmektedir. Tipik olarak metalik özellikte olan MWNTler, 10^9 A cm^{-2} seviyesinde akım taşıyabilmektedir. Öte yandan SWNTler için ısıl iletkenlik oda sıcaklığında 3500 W/mK değerine ulaşabilmektedir [1].



Şekil 4. KNT örnekleri: (a) 5 duvar, 6.7nm çap; (b) 2 duvar, 5.5nm çap; (c) 7 duvar, 6.5nm çap [9]

b. Katlanma şekline göre;

KNTlerin katlanma şekline göre farklı türlerini anlamak için grafit yapının bir eksen etrafında dönerek silindir şeklinde katlandığını hayal etmek yardımcı olacaktır. Söz konusu grafit yapının boyutlarına ve nasıl katlandığına bağlı olarak nanotüplerin farklı çeşitleri mevcuttur (Şekil 5). Buna göre nanotüpler zig-zag, kiriş (armchair) veya kiral (chiral) formunda olabilmektedir. KNTler kiralitelerine bağlı olarak yarı iletken ya da metalik özellik göstermekte, çaplarındaki küçük bir değişiklik bile iletkenliklerinin metalikten yarı iletken hale dönüşmesine yol açmaktadır [10,11].



Şekil 5. Zig-zag, kiral ve kiriş KNTler [11]

2.2 Karbon Nanotüplerin Sentezlenmesi

KNTlerin sentezinde; yüksek saflıkta üretim talebi ve yüksek miktarda üretim gibi farklı amaçlar yıllar içerisinde farklı yöntemleri de beraberinde getirmiştir. Üretimde kullanılan malzemelerin hallerinden esinlenerek katı halde veya gaz halde karbondan sentezleme şeklinde iki temel yöntem ortaya çıkmış olup, söz konusu teknikler aşağıda kısaca özetlenmiştir [5].

Katı halde karbondan sentezleme:

- Lazerle aşındırma yöntemi
- Ark deşarj yöntemi
- Solar fırın yöntemi

Gaz halde karbondan sentezleme:

- Kimyasal buhar çökeltme (KBC, CVD)
- Isıl buhar çökeltme (IKBC, T-CVD)
- Plazmayla güçlendirilmiş kimyasal buhar çökeltme (PE-CVD)
- Mikrodalga plazmayla kimyasal buhar çökeltme (MWP-CVD)
- Buhar fazında büyüme

Bunların yanında hidrotermal ve elektroliz gibi daha farklı yöntemler de mevcut olmakla birlikte en yaygın

kullanılan yöntem kimyasal buhar çökeltme (CVD) tekniğidir. Bu arada kullanılan yöntemle ilgili olarak KNTlerin mukavemetleri farklılık gösterebilmektedir. Örneğin CVD ile üretilen MWNTler 10 GPa mukavemete sahipken, ark-deşarjla üretilmiş olanların 60 GPa mukavemete ulaşabildiği belirtilmektedir [7].

3. EĞRİLEBİLİR KARBON NANOTÜPLER (KARBON NANOTÜP LİFLER)

Günümüzde üretimi nispeten yaygınlaşmış olan toz partikül formundaki KNTlerin elyaf ya da iplik haline dönüştürülmesi kolay bir işlem değildir. Yüksek mukavemetli sentetik polimerlere toz SWNT ilavesi; yaygın bir yaklaşım olmasına ve bu yöntemle yüksek mukavemet elde edilebilmesine karşın elde edilen elektrik ve ısı iletkenlikler istenen düzeyde olamamaktadır. Sadece SWNT içeren solüsyon-spun eğirme yöntemi bir çözüm olarak düşünülse de bu kez mekanik özellikler yetersiz kalmaktadır. Alternatif olarak koagülasyon-spun tekniği ile %60 oranında SWNT içeren filamentlerin eğrilmesine yönelik çalışmalar olmakla birlikte bu kez de elektriksel iletkenlik yeterli düzeyde değildir [1]. Dolayısıyla temel problem KNTlerden hem mukavim, hem yüksek iletkenliğe sahip ipliklerin elde edilebilmesidir.

CVD tekniği ile eğrilebilir KNTlerin üretimi, yukarıda özetlenen problemlere çözüm getirmekte, KNT elyaf üretiminin ardından bu lifler iplik haline kolaylıkla dönüştürülebilmektedir.

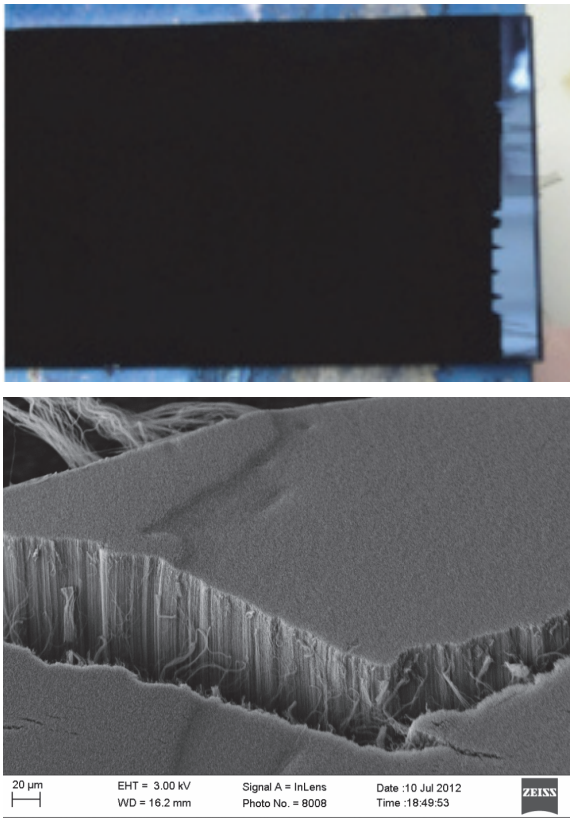
3.1 Eğrilebilir KNT Liflerinin Üretimi

Dünyada eğrilebilir MWNTlerin sentezlenmesine yönelik araştırmalar sınırlı sayıdadır [12-22]. Bekleneceği üzere üretim koşullarına bağlı olarak elde edilen liflerin özellikleri de önemli derecede değişmektedir [23].

Eğrilebilir KNT üretiminde CVD tekniği ile tipik üretim şekli şu şekilde özetlenebilir: Öncelikle silikon yongalar (altlık) 1-3nm kalınlıkta Fe katalizörle kaplanmaktadır. Ardından katalizör kaplı yongalar, kuantum tüplü fırınlarda Ar and H₂ gaz karışımı ile 700°C'de ısıtılmaktadır. Daha sonra bu gaz karışımına karbon prekürsör olarak He ile seyreltilmiş C₂H₂ gazı

verilerek silikon yonga üzerinde dikey halde yönlendirilmiş karbon nanotüp lif dizinlerinin oluşması sağlanmaktadır. Bu şekilde yaklaşık 350 mikron yükseklikte, ~9 nm çapında ve ~6 duvara sahip MWNT elyaf dizinleri üretilebilmektedir [13, 16, 22].

Metalik ya da silikon bir yonga üzerinde dikey yönlendirilmiş şekilde büyütülen MWNTlerden oluşan eğrilebilecek formdaki KNT elyaf dizinleri ise uluslararası literatürde “orman (forest)”, hatta bazı araştırmacılarca “halı (carpet)” şeklinde adlandırılmaktadır (Şekil 6).



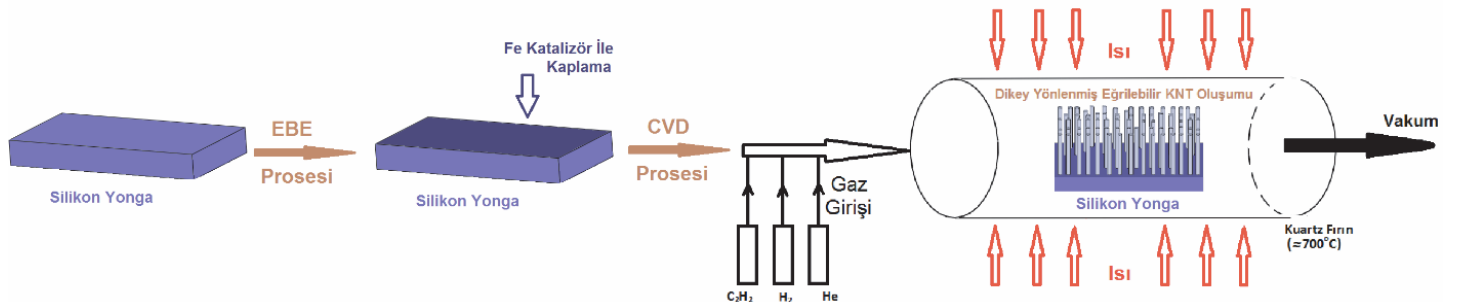
Şekil 6. KNT elyaf dizinleri (ormanı) ve dikey yönlendirilmiş KNT liflerine ait SEM görüntüsü

Sonuç olarak CVD tekniği ile eğrilebilir KNTlerin üretimi, aşağıda özetlenen temel üç aşamadan oluşmakta olup, bu adımlar ayrıca Şekil 7 ile şematize edilmiştir:

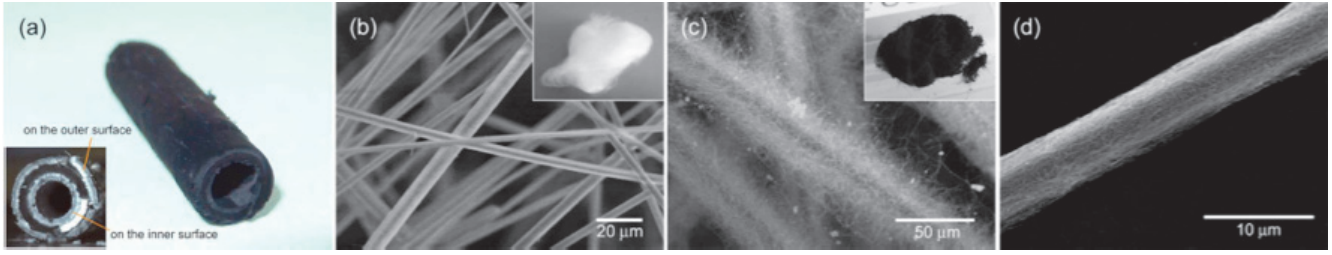
1. Elektron Beam Evaporation (EBE) ile silikon yonganın Fe katalizörle film halinde kaplanması (ykl. 5nm kalınlıkta),
2. Katalizör kaplı yongaların ısıtılması,
3. CVD tekniği ile yonga üzerinde lif formunda KNTlerin dikey yönlendirilmiş dizinler halinde oluşturulması/büyütülmesi.

Öte yandan eğrilebilir KNT elyaf sentezinde farklı yaklaşımlar da mevcuttur. Shizuoka Üniversitesi'nden (Japonya) Inoue ve arkadaşları tarafından sunulan kolay ve efektif bir yöntem buna örnek verilebilir [24]. Klorür ortamlı CVD olarak adlandırılan yöntemde katalizör hazırlığı için ön işlem gerekmeden sadece demir klorür tozları ve asetilen gazı kullanarak, uzunluğu mm boyutlarına erişebilen MWNT elyafı üretilmekte ve iplik eğirmenin de kolayca gerçekleştirildiği belirtilmektedir. Bu çalışmanın bir ilginç yönü de konvansiyonel lifler üzerine KNT liflerin hav/tüy formunda kaplanması, dolayısıyla bu yöntemin fonksiyonel kaplama için de kullanım potansiyelidir (Şekil 8).

Eğrilebilir KNTler, katalizör olarak Fe/Al₂O₃ kullanımıyla ekstra uzun (örneğin 1.5 mm) olarak da üretilebilmektedir [25]. Yakın zamanlarda Rice Üniversitesi'nden (A.B.D) bir grup araştırmacı ise özellikle elyaf uzunluğu bakımından yetersiz görülen yaş çekim yöntemini daha da geliştirerek, üstün mekanik ve elektriksel özelliklere sahip lifler üretmiştir [26].



Şekil 7. CVD tekniği ile eğrilebilir KNT elyaf dizinlerinin üretimi



Şekil 8. Kuartz bir tüpün dış ve iç yüzeyinin KNT liflerle kaplanması (a); Konvansiyonel liflerin (b) KNT liflerle kaplanması (c ve d) [24]

Eğrilebilir KNTlerin tipik özellikleri ise şu şekilde özetlenebilir: MWNTlerden oluşan eğrilebilir elyaf dizininde lif çapı 2-50nm, orman yüksekliği ise 70-400µm arasında değişebilmektedir [14]. KNTler için öne çıkan özelliklerinden birisi de özgül yüzey alanı olup, oldukça geniş bir aralık (50 ila 1315 m²/g) sunulmaktadır [27]. Öte yandan yaygın olarak 0.8-2nm çap aralığında üretilen SWNTler 50-500 GPa çekme mukavemeti ve 1 TPa elastik modüle sahip iken [28], eğrilebilir MWNTlerin mukavemetleri 10-100 GPa, elastik modülü ise 0.3-1 TPa civarındadır [1]. MWNTlerin yüksek mukavemetleri, endüstriyel tekstil lifleri ile karşılaştırmalı olarak da incelenmiştir [29]. Ayrıca KNT lifler yüksek elektriksel (10–30 kS/cm) ve ısıl (ykl. 2000 W/mK) iletkenliğe sahip malzemelerdir [16].

Yukarda belirtilen üstün özelliklere rağmen eğrilebilir KNTlerin üretiminde önemli kısıtlardan birisinin düşük üretim miktarı ve yüksek üretim maliyeti olduğu unutulmamalıdır. Üretim maliyetine örnek olarak 0.5\$/g [24] verilebilir. Ancak 2000’li yıllarda toz partikül KNTlerin maliyetinin 1500\$/g [3] seviyelerinden günümüzde saflaştırılmış MWNT için 100\$/kg seviyelerine (ticari karbon elyafının 1 ila 10 katı) gerilemiş olduğu düşünüldüğünde, geliştirilen yeni tekniklere bağlı olarak önümüzdeki yıllarda eğrilebilir KNT üretim miktarı ve maliyetinde de iyileşmeler beklenmelidir.

3.2 KNT Liflerden İplik Eğrilmesi

Daha önce belirttiği üzere KNT elyaf üretimi ve bunların ipliğe dönüştürülmesine yönelik çalışmalar dünyada belli sayıda araştırma merkezi tarafından yürütülmekte ve buna bağlı olarak literatürde sınırlı

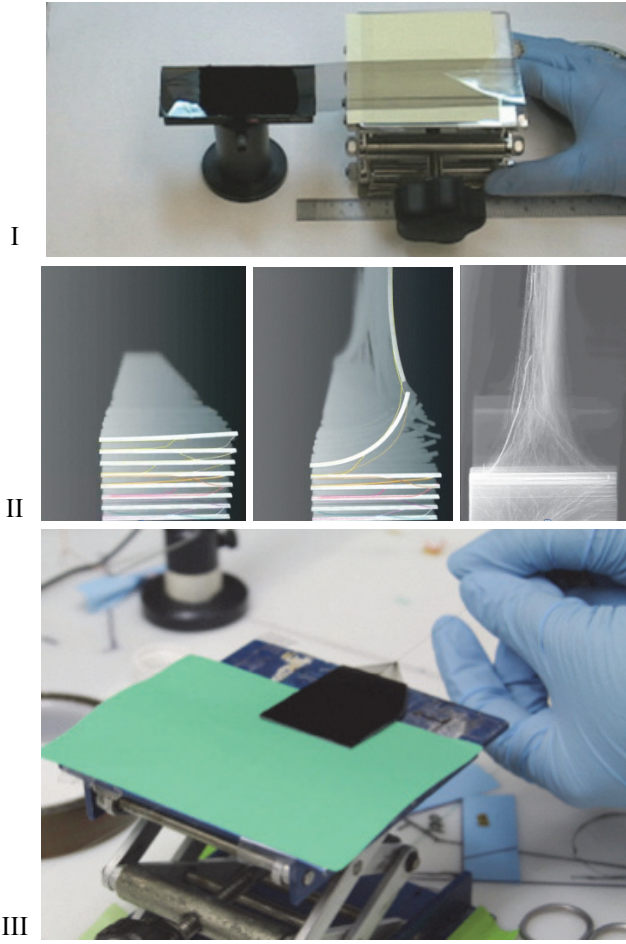
sayıda araştırma yer almaktadır [13-22, 24, 30]. Çalışmanın bu bölümünde KNT liflerinin iplik haline dönüştürülmesinde kullanılan yöntemler, kuru ve yaş yöntemler olmak üzere iki gruba ayrılarak incelenmekte ve aşağıda kısaca özetlenmektedir.

3.2.1 Kuru Eğirme ile KNT İplik Üretimi

CVD tekniği ile üretilen KNT elyaf dizinlerinin doğrudan ipliğe dönüştürülmesi işlemi literatürde “kuru eğirme” olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde; eğrilebilir KNT liflerinin üretimini takiben, konvansiyonel şapel iplik eğirmeye benzer şekilde çekim, büküm ve sarım aşamalarıyla iplik üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemle KNT iplik eğirme ilk kez Dallas Teksas Üniversitesi, Nanotech Enstitüsü’nde (A.B.D.) 2004 yılında gerçekleştirilmiştir [13]. Kuru eğirmeye ait temel adımlar Şekil 9 ile kısaca gösterilmektedir.

Sonuç olarak kuru eğirme sonrasında konvansiyonel iplik yapısına benzer helisel şekilde yönelmiş liflerden oluşmuş düzgün yapıda KNT iplikler elde edilmekte, iplik incelik ve bükümü arzu edilen şekilde kontrol edilebilmekte, ayrıca çok katlı ya da farklı iplik konfigürasyonları rahatlıkla ele edilebilmektedir (Şekil 10).

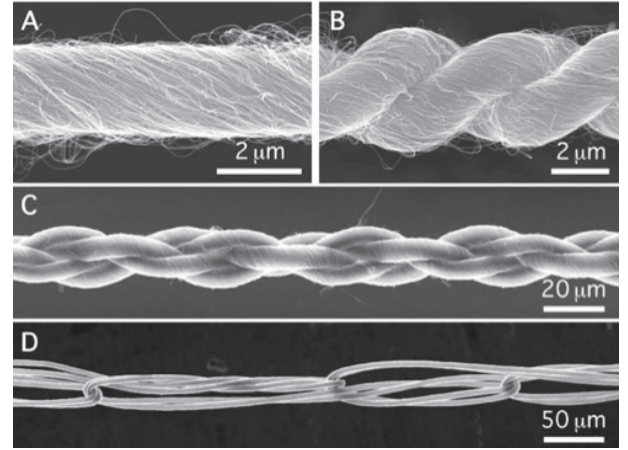
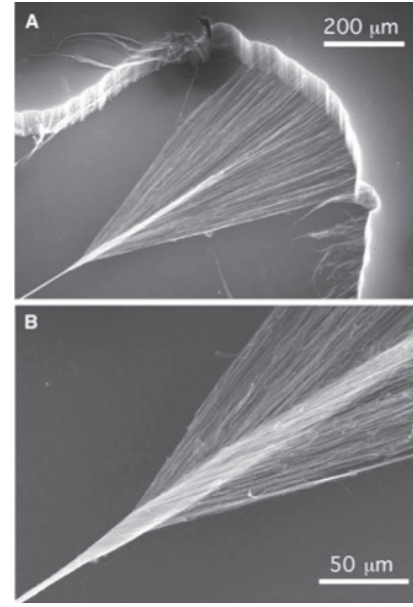
Bu yöntemle ilgili deneyimler, 1cm uzunluğundaki KNT ormanından yaklaşık 3m uzunluğunda elyaf şeridi çekilebildiğini göstermektedir. Öte yandan çekilen şerit yoğunluğunun tipik olarak 30 mg/m² civarında olduğu bilinmektedir [16]. Bu şekilde 1cm² alanına sahip bir KNT ormanından 10-50 m uzunluğunda iplik üretilmekte ve 10.000-100.000 t/m büküm aralığında, örneğin 1-10 µm çapa sahip son derece ince iplikler eğrilebilmektedir.



Şekil 9. (I) KNT ormanından liflerin şerit halinde çekilmesi, (II) Çekim esnasında KNT elyaf dizinlerinde van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle lif-lif kohezyonu, (III) KNT liflerini bükümlü iplik haline dönüştürme

Dallas Teksas Üniversitesi'nde gerçekleştirilen çalışmaların devamı niteliğinde Avustralya CSIRO'dan Tran ve arkadaşları ise kuru eğirme işlemini modifiye ederek iplik mukavemetinde belirgin bir iyileşme (daha önceki çalışmalara kıyasla iki kat daha yüksek mukavemet) gözlemiştir [21]. Sunulan yeni yöntemde, bölgesel kontrol ve ön ısıtma işlemi uygulanarak mukavemet özelliğinde iyileşme sağlanmaktadır (Şekil 11).

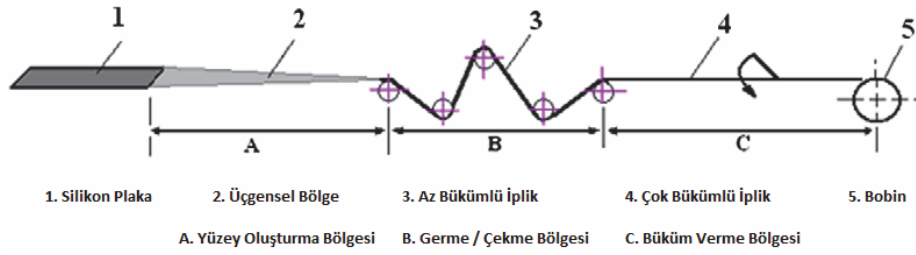
Daha farklı bir yaklaşımla 2006 yılında Zhang ve arkadaşları ise kuru eğirme esnasında KNT elyaf dizinlerini etanol içerisinden geçirmek suretiyle 20-30 μm çapında ipliklerin eğrilebileceğini, bu ipliğin kuru eğirmede olduğu gibi yine bir motor yardımıyla veya elle kolayca sarılabildiğini ve bu yöntemle KNT iplik mukavemetinin büyük ölçüde iyileştiğini belirtmektedir (Şekil 12) [30].



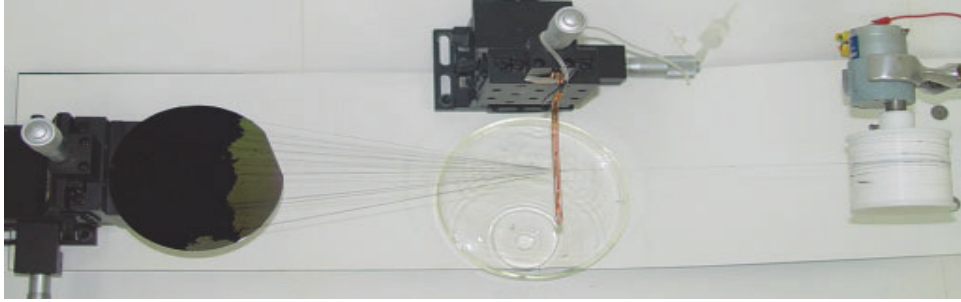
Şekil 10. KNT liflerin büküm verilerek ipliğe dönüştürülmesi; tek kat ve katlı KNT ipliklere örnekler [13]

Ayrıca Los Alamos Ulusal Laboratuvarı'ndan (A.B.D.) Zhang ve arkadaşları, bir mikroprobu iğ olarak kullanarak 0,65 mm yüksekliğindeki KNT lif ormanlarından 1500-2500 d/dk iğ devrinde, 5 cm/dk çekim hızı ile iplikler eğirildiğini, ek büküm veya polimer matris ilavesiyle iplik mukavemetinin daha da iyileştiğini belirtmektedir [31].

Öte yandan 2012 yılında Japonya'da Iijima ve arkadaşları, düşük çap varyasyonuna sahip dikey hizalanmış KNT ormanlarından iplik eğirme işlemini yakından inceleyerek, düzgün şekilde dikey yönlenmiş dizinlerden daha rahat eğirme yapılmasına karşın aktif katalizör partiküllerinin düşüklüğüne bağlı olarak kıvrımlı yapıya sahip KNT liflerin eğrilmesinin daha güç olduğunu belirtmektedir [22].



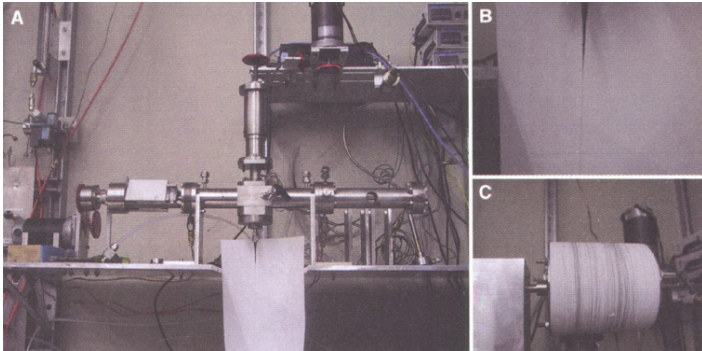
Şekil 11. Tran ve ark. tarafından sunulan eğirme sistemi [21]



Şekil 12. KNT Elyaf Dizinlerini Yaş İşlemden Geçirerek İplik Eğirme [30]

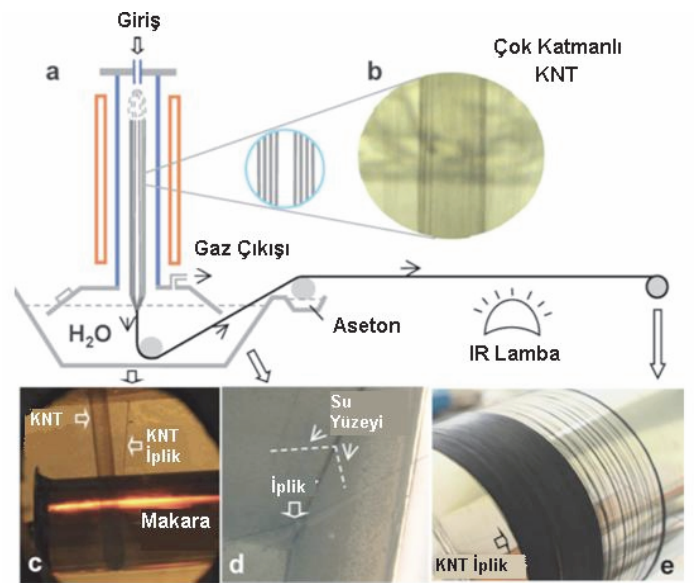
3.2.2 Yaş İşleme KNT İplik Üretimi

Yaş eğirmeyle üretime örnek olarak Rice Üniversitesi'nde (A.B.D.) başarıyla gerçekleştirilen kontinu halde SWNT iplik üretimi verilebilir. Bu proseste SWNTler %102'lik sülfürik asit içerisinde dispers edilmekte ve ardından dietil eter, %5 sülfürik asit ve su ile işleme tabi tutularak kontinu filament halinde iplikler üretilmektedir (Şekil 13). Araştırmada gerek nanotüp oryantasyonunun, gerekse elektrik ve ısı iletkenliklerin yüksek olduğu belirtilmektedir [32]. Ancak bu yöntemde çok uzun süre asitle muameleye bağlı olarak malzemede ortaya çıkan interkalasyon problemi ve korozyon riskinin özellikle endüstriyel üretimler için çok özel üretim ekipmanı ihtiyacına yol açtığı bir gerçektir [33].



Şekil 13. Yaş çekimle kontinu halde KNT iplik üretimi: (A) Düzenek (B) SWNT jeti (C) SWNT iplik [33]

Tianjin Üniversitesi'nden (Çin) Zhong ve arkadaşları ise CVD tekniğini yaş çekim işlemiyle birleştirerek özgün bir kontinu KNT iplik üretim yöntemi geliştirmiştir. MWNTlerin, karbon kaynağı olarak etanol ve aseton karışımı bir gaz akışı sırasında kendiliğinden birleşerek katmanlaşması bu çalışmanın esasını oluşturmaktadır (Şekil 14). Bu yöntemle elde edilen ipliklerin mukavemet değerlerinin kuru eğirme yöntemiyle karşılaştırılabilir olduğu belirtilmektedir [34].

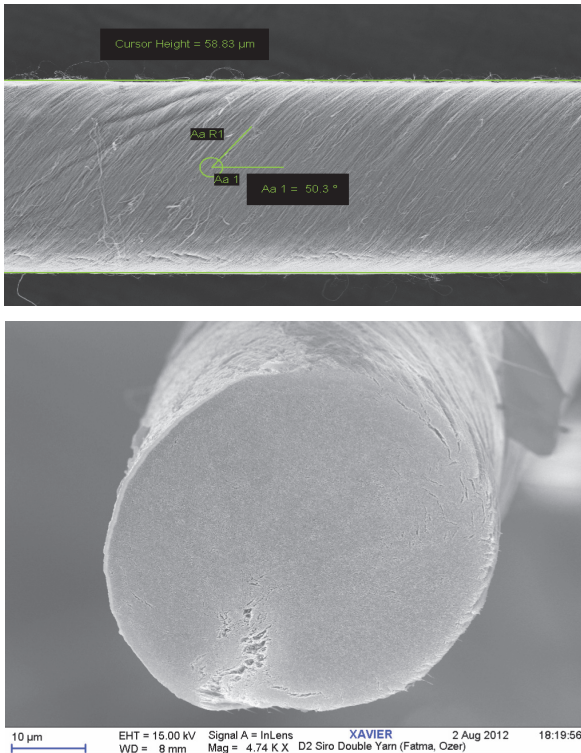


Şekil 14. CVD ve yaş çekimle kontinu halde KNT iplik üretimi [34]

3.3 KNT İpliklerin Genel Özellikleri

KNT ipliklerin yapısal ve teknik özellikleri, bir başka çalışmada kapsamlı bir şekilde incelenmeyi gerektiren kapsamlı bir konu olup, burada sadece genel özelliklerine yer verilmektedir.

Yukarda belirtildiği gibi, KNT liflerinden oldukça düzgün yapıda bükümlü iplikler eğrilebilmektedir (Şekil 15). Elde edilen ipliklerin çapları, kullanılan KNT ormanı genişliğine ve yoğunluğuna bağlı olarak 1 değerinden başlayarak 200 ve daha yüksek değerlere ulaşabilmektedir [13, 16, 26, 30, 34]. Konvansiyonel liflere kıyasla yaklaşık 1000 kat daha ince liflerden eğrilen KNT ipliklerin kesitinde yer alan lif sayısı ise örneğin 5 μm çapa sahip bir iplik için 100.000 adet civarındadır [13]. Esasında konvansiyonel ipliklerin enine kesitinde ortalama 30-100 arasında elyaf olduğu varsayılırsa, burada kullanılan liflerin inceliği daha net anlaşılacaktır. Benzer şekilde iplik bükümü de istenen seviyede ayarlanabilmekte olup, literatürde 1000 t/m değerinden başlayarak 80.000 t/m ve daha fazla değere ulaşan büküm seviyelerinin yer aldığı görülmektedir [13, 21, 35].



Şekil 15. Bükümlü KNT ipliğe ait tipik yüzey ve enine kesit görüntüsü

KNT ipliklerin mukavemetleri genel olarak 150-700 MPa arasında geniş bir aralıkta değişmekle birlikte [13, 16], mukavemetin daha da iyileştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir [30, 31, 34, 35]. Öte yandan mukavemet değerlerinin testlerde uygulanan parametrelere ve esas alınan yoğunluğa göre önemli varyasyonlar içerdiği de göz önüne alınmalıdır. KNT ipliklerin mukavemeti karbona benzer olup, kopma işleri yani toklukları (27 J/g) karbon lifinin yaklaşık iki katı iken elastik modülü ise nispeten daha düşüktür. Ayrıca %6 uzama ve 20 saat sonunda KNT ipliklerde sürünme davranışı gözlenmemekte, 1 saat süreyle 450 C'de mukavemet ve esneklik korunmaktadır [16].

KNT iplikler için dikkate değer bir diğer önemli özellik ise elektrik iletkenliğidir. Bükümsüz haldeki aerosol lif hüzmelerinin iletkenlikleri 0.93 S/m seviyelerinde iken bükümle birlikte 10^5 kat oranında önemli bir iyileşme sağlanmaktadır [37]. Yakın zamanda $1.5 \cdot 10^4$ ila $3.7 \cdot 10^4$ S/m aralığında elektrik iletkenliğe sahip KNT iplikler üretilmiş olup, ilginç şekilde iplik özgül iletkenlik değerinin iplik gözenek ve konstrüksiyonundan bağımsız olduğu belirtilmektedir [38]. Ayrıca yüksek ısı işlemlerinin elektriksel iletkenliği artırarak $5 \cdot 10^5$ S/m seviyelerine çıkardığı da aynı çalışmada ifade edilmektedir. KNT iplikler için ulaşılabilen en yüksek ısı iletkenlik ise $60 \pm 20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ olup, iplik çapı arttıkça ısı ve elektrik iletkenliğinin azaldığı belirtilmektedir [39].

KNT ipliklere nanopartikül ya da kimyasal madde ilave ederek kompozit yapıların üretilmesi ve daha üstün özelliklerin kazandırılması ise bu ipliklerle ilgili çalışmalarda öne çıkan bir başka yaklaşımdır. Graetzel güneş hücresi vb. uygulamalar için KNT ipliklere TiO_2 ilave ederek ışık absorpsiyonunun optimize edilmesi; MgB_2 ilavesiyle KNT ipliklerin süper iletken hale getirilmesi; grafen nanoribbon ilavesiyle esnek Li-iyon pilleri için dokunabilir anotların geliştirilmesi; LiFePO_4 ilavesiyle Li-iyon pillerinin katot materyali olarak kullanımı gibi birbirinden farklı ve özel uygulamalar bu konudaki çalışmalara örnek olarak verilebilir [40]. Ayrıca KNT ipliklerin farklı konfigürasyonlarda veya KNT liflerin polimerik esaslı malzemelerle kompozit halde üretimiyle tansiyonel/torsiyonel aktüatör ya da yapay kas olarak kullanı-

mına yönelik çalışmalar, bu malzemelerden mamül üstün teknik ipliklerin sahip olduğu potansiyeli ortaya koymaktadır [41, 42].

4. SONUÇ

Günümüzün sofistike malzemelerinden karbon nanotüpler (KNTler), genel olarak toz partikül formunda üretilmekte olup, daha çok polimer matrisler içerisinde ya da ince film yüzeylerin kaplanması için kullanılmaktadır. KNTlerin toz partikül yerine daha özel bir formda eğrilebilir lif formunda üretimi ise; bu malzemelerin üstün özelliklerini nispeten koruyarak kolaylıkla ipliğe dönüştürülebilmesini sağlayan, dolayısıyla kullanım alanını genişleten yeni bir üretim şeklidir. Bu doğrultuda 2000'li yılların başından itibaren dünyada sayılı araştırma merkezi, eğrilebilir KNTlerin üretimi, bunların ipliğe dönüştürülmesi ve uygulamaları konusunda ciddi çalışmalar yürütmektedir. Dallas Teksas Üniversitesi Nanotech Enstitüsü (A.B.D.) bu konuda öncü merkezlerden olup, sunulan çalışmada, söz konusu araştırma merkezinde yürütülen araştırmalar ışığında eğrilebilir KNTlerin (diğer ifade ile KNT liflerin) üretimi, bu üstün malzemelerin ipliğe dönüştürülme yöntemleri ve elde edilen ipliklerin genel özellikleri incelenmiştir.

KNT elyaf üretiminde kimyasal buhar çökeltme (CVD) tekniği yaygın kullanılan yöntemdir. Bu şekilde konvansiyonel liflere kıyasla ortalama 1000 kat daha ince (tipik olarak 2-50 nm çaplarında) ve çoğunlukla 10-50 uzunluğuna sahip MWNT lifler, silikon yongalar üzerinde dikey şekilde yanyana yönlendirilmiş ve KNT ormanı olarak adlandırılan elyaf dizinleri şeklinde üretilmektedir. Bu liflerin ipliğe dönüştürülmesinde kullanılan yaygın teknik ise kısaca KNT ormanından liflerin şerit formunda doğrudan çekilmesi ve büküm verilerek iplik halinde sarılması aşamalarını içeren "kuru eğirme" olarak adlandırılan yöntemdir. Bunun yanında yaş işleme de KNT iplik üretimi mevcuttur.

Kuru eğirme yöntemiyle MWNT elyaf dizinlerinden örneğin 1 çapında (ykl. 0,01 tex), diğer bir ifadeyle insan saçının yaklaşık 1/100 inceliğinde iplikler rahatlıkla eğrilebilmektedir. Elde edilen ipliklerin mukavemetleri 150-700 MPa, elektrik iletkenlikleri

1.5-3.7 10⁴ S/m, ısı iletkenlikleri ise 60±20 Wm⁻¹K⁻¹ aralığında değişmekte olup, söz konusu özellikler yeni araştırmalarla sürekli daha da iyileştirilmektedir.

Burada özetlenen yöntemlerle elde edilen KNT iplikler, esnek güneş hücrelerinden süper iletkenlere, Li-iyon pillerinin anot/katotlarından tansiyonel veya torsiyonel aktüatör ya da yapay kaslara varıncaya dek yeni ve pek çok özel alanda kullanılabilir. Bu üstün malzemelerle ilgili günümüzdeki temel kısıt ise karmaşık ve uzun üretim süreçleri, düşük üretim miktarı ve yüksek üretim maliyetleridir. Ancak yeni araştırmalarla bu yönde her geçen gün gelişme kaydedilmektedir. Dolayısıyla bu husustaki iyileşmelere bağlı olarak, KNT elyaf ve bu özel malzemelerden üretilen akıllı iplikleri yakın zamanda hayatımızın farklı alanlarında görmek mümkün olacaktır.

Teşekkür

Bu konudaki çalışma ve araştırmalar esnasında desteklerini esirgemeyen Dallas Teksas Üniversitesi, Nanoteknoloji Enstitüsü (A.B.D.) direktörü Prof. R. H. Baughman'a, NKU. BAP. 00.17. YL.10.32 No'lu proje ile destek sağlayan Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve bazı şekillere yapmış olduğu katkılar nedeniyle Arş.Gör. Volkan Yalı'ya teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

1. De Volder, M.F.L., Tawfick, S.H., Baughman, R.H., Hart, A.J., (2013), *Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications*, Science, 339, 535-539.
2. Monthieux, M., Kuznetsov, V.L., (2006), *Who Should Be Given The Credit For The Discovery Of Carbon Nanotubes?*, Carbon, 44, 1621-1622.
3. Erkoç, Ş., (2001), *Karbon Nanoyapılar: Toplar, Tüpler, Çubuklar, Halkalar*, TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi, Ocak Sayısı, 46-51.
4. Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., (2006), *Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları*, Tekstil ve Konfeksiyon, 3, 159-168.
5. Küçükıldırım, B.O., Eker, A.A., (2012), *Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları*, Mühendis ve Makina, 53, 630, 34-39.
6. Sarier, N., Önder, E., (2012), *Karbon Nano Tüplerin Eşsiz Özellikleri ve Kullanım Alanları*, Cumhuriyet Bilim Teknik Dergisi, Mayıs sayısı (11), 12.
7. Melemez, F.F., (2012), *An Experimental Study On The Incorporation Of Carbon Nanotubes Into Resin Transfer Molded Composites*, Yüksek Lisans Tezi, Sabancı Üniversitesi.

8. Geim, A.K., Novoselov, K.S. (2007), *The Rise of Graphene*, Nature, 6, 183-191.
9. Iijima, S., (1991), *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*, Nature, 354, 56-58.
10. Saito, R.F. (1992), *Electronic Structure Of Chiral Graphene Tubules*, Applied Physics Letters, 60, 2204-2206.
11. Eser, H.M., (2006), *Karbon Nanotüp-Sıvı Kristal Karışımlarının Elektriksel Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
12. Jiang, K., Li, Q., Fan, S. (2002), *Nanotechnology: Spinning Continuous Carbon Nanotube Yarns-Carbon Nanotubes Weave Their Way Into A Range Of Imaginative Macroscopic Applications*, Nature, 419, 6909, 801.
13. Zhang, M., Atkinson, K.R., Baughman, R.H., (2004), *Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology*, Science, 306, 1358-1361.
14. Zhang, M., Fang S., Zakhidov A.A., Lee S.B., Aliev A.E., Williams C.D., (2005), *Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets*, Science, 309 (5738), 1215-1219.
15. Li, Q., Zhang, X.F., DePaula, R.F., Zheng, L., Zhao, Y., Stan, L., Holesinger, T. G., Arendt, P.N., Peterson, D. E., Zhu, Y.T., (2006), *Sustained Growth Of Ultralong Carbon Nanotube Arrays For Fiber Spinning*, Advanced Materials, 18 (23), 3160-3163.
16. Atkinson, K., Hawkins, S., Huynh, C., Skourtis, C., Dai, J., Zhang, M., Fang, S., Zakhidov, A.A., Lee S., Aliev A.E., Williams C., Baughman R., (2007), *Multifunctional Carbon Nanotube Yarns And Transparent Sheets: Fabrication, Properties and Applications*, Physica B, 394, 339-343.
17. Zhang, S., Zhu, L., Minus, M.L., Chae, H.G., Jagannathan, S., Wong, C.P., Kowalik, J., Roberson, L.B., Kumar, S., (2008), *Solid-State Spun Fibers And Yarns From 1-mm Long Carbon Nanotube Forests Synthesized By Water-Assisted Chemical Vapor Deposition*, Journal of Material Science, 43 (13), 4356-4362.
18. Liu, K., Sun, Y.H., Chen, L., Feng, C., Feng, X.F., Jiang, K.L., Zhao, Y., Fan, S., (2008), *Controlled Growth Of Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays For Spinning Continuous Unidirectional Sheets With Tunable Physical Properties*, Nano Letters, 8 (2), 700-705.
19. Nakayama, Y., *Synthesis, Nanoprocessing and Yarn Application of Carbon Nanotubes* (2008), Japanese Journal of Applied Physics, Part 2, 47 (10), 8149-8156.
20. Mallik, N., Schulz, M. J., Shanov, V.N., Hurd, D., Chakraborty, S., Jayasinghe, C., Abot, J., Song, A., (2009), *Study On Carbon Nano-Tube Spun Thread As Piezoresistive Sensor Element*, Advanced Materials Research, 67, 155-160.
21. Tran, C.D., Humphries, W., Smith, S., Huynh, C., Lucas, S., (2009), *Improving The Tensile Strength Of Carbon Nanotube Spun Yarns Using a Modified Spinning Process*, Carbon, 47, 2662-2670.
22. Iijima, T., Oshima, H., Hayashi, Y., Suryavanshi, U., Hayashi, A., Tanemura, M., Oshima, H., (2012), *In-Situ Observation Of Carbon Nanotube Fiber Spinning From Vertically Aligned Carbon Nanotube Forest*, Diamond&Related Materials, 24, 158-160.
23. Lepro, X., Lima, M.D., Baughman, R.H., (2010), *Spinnable Carbonnanotube Forests Grown On Thin, Flexible Metallic Substrates*, Carbon, 48, 3621-3627.
24. Inoue, Y., Kakihata, K., Hirono, Y., Horie, T., Ishida, A., Mimura, H., (2008), *One-step Grown Aligned Bulk Carbon Nanotubes by Chloride Mediated Chemical Vapour Deposition*, Applied Physics Letters, 92, 213113,1-3.
25. Luo, Y., Gong, Z., He, M., Wang, X., Tang, Z., Chen, H., (2012), *Fabrication Of High-Quality Carbon Nanotube Fibers For Optoelectronic Applications*, Solar Energy Materials&Solar Cells, 97, 78-82.
26. Behaptu, N., Young, C.C., Tsentelovich, D.E., Kleinerman, O., Wang, X., Ma, A.W.K., Bengio, E.A., Waarbeek, R.F., Jong, J.J., Hoogerwerf, R.E., Fairchild, S.B., Ferguson, J.B., Maruyama, B., Kono, J., Talmon, Y., Cohen, Y., Otto, M.J., Pasquali, M., (2013), *Strong, Light, Multifuncyional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity*, Science, 339, 182-186.
27. Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsu, R.R., Rauset, A., (2001), *Specific Surface Area of Carbon Nanotubes and Bundles of Carbon Nanotubes*, Carbon, 39, 507-514.
28. Mittal, V. (2011), *Polymer Nanotube Nanocomposites, Synthesis, Properties and Applications*, Scrivener Publishing LLC.
29. Koziol, K., Vilatela, J., Moisala, A., Motta, M., Cunniff, P., Sennett, M., Windle, A., (2007), *High-Performance Carbon Nanotube Fiber*, Science, 318, 1892-1895.
30. Zhang, X., Jiang, K., Feng, C., Liu, P., Zhang, L., Kong, J., Zhang, T., Li, Q., Fan, S., (2006), *Spinning and Processing Continuous Yarns from 4-InchWafer Scale Super-Aligned Carbon Nanotube Arrays*, Advanced Materials, 18, 1505-1510.
31. Zhang, X., Li, Q., Tu, Y., Li, Y., Coulter J., Zheng, L., Zhao Y., Jia Q., Peterson, D., Zhu, Y., (2007), *Strong Carbon-Nanotube Fibers Spun from Long Carbon-Nanotube Arrays*, Small, 3 (2), 244-248.
32. Ericson, L., Ramesh, S., Fan, H., Wang, Y., Davis, V., Vavro, J., Zhou, W., Guthy, C., Fischer, J., Hauge, R., Pasquali, M., Hwang, W., Hauge, R.H., Fischer, J.E., Smalley, R.E., (2004), *Macroscopic, Neat, Single-walled Carbon Nanotube Fiber*, Science, 305, 1447-1450.
33. Capps, R.C., (2011), *Carbon Nanotube Fibers And Ribbons Produced By A Novel Wet-Spinning Process*, Doktora Tezi, Dallas Teksas Üniversitesi, A.B.D.
34. Zhong, X., Li, Y., Liu, Y., Qiao, X., Feng, Y., Liang, J., Jin, J., Zhu, L., Hou, F., Li, J., (2010), *Continuous Multilayered Carbon Nanotube Yarns*, Advanced Materials, 22, 692-696.

35. Ghemes, A., Minami, Y., Muramatsu, J., Okada, M. Mimura, H., Yoku Inoue, Y., (2012), *Fabrication and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Yarns Spun from Ultra Long Multi-walled Carbon Nanotube Arrays*, Carbon, 50, 4579-4587.
36. Liu, K., Sun, Y., Zhou, R., Zhu, H., Wang, J., Liu, L., Fan, S., Jiang, K., (2010), *Carbon Nanotube Yarns With High Tensile Strength Made By A Twisting And Shrinking Method*, Nanotechnology, 21 (4), 1-7.
37. Jayasinghe, C., Li, W., Song, Y., Abot, J.L., Shanov, V.N., Fialkova, S., Yarmolenko, S., Sundaramurthy, S., Chen, Y., Cho, W., Chakrabarti, S., Li, G., Yun, Y., Schulz, M.J., (2010), *Nanotube Responsive Materials*, MRS Bulletin, 53, 682-692.
38. Miao, M., *Electrical Conductivity Of Pure Carbon Nanotube Yarns*, (2011), Carbon, 49 (12), 3755-3761.
39. Jakubinek, M.B., Johnson, M.J., White, M.A., Jayasinghe, C., Li, G., Cho, W., Shulz, M., Shanov, V., (2012), *Thermal and Electrical Conductivity of Array-Spun Multi-Walled Carbon Nanotube Yarns*, Carbon, 50, 244-248.
40. Lima, M., Fang, S., Lepró, X., Lewis, C., Ovalle-Robles, R., Carretero-González J., Castillo-Martínez E., Kozlov M., Oh J., Rawat N., Haines, C., Haque, M., Aare, V., Stoughton, S., Zakhidov, A.A., Baughman R.H., (2011), *Biscrolling Nanotube Sheets and Functional Guests into Yarns*, Science 331, 51-55.
41. Lima, M., Li, N., Andrade, M. J., Fang, S., Oh, J., Spinks, G.M., Kozlov, M.E., Haines C. S., Dongseok Suh, D., Foroughi, J., Kim, S.J., Chen, Y., Ware, T., Shin, M.K., Machado, L.D., Fonseca, A. F., Madden, J. D. W., Voit, W.E., Galvão, D. S., Baughman, R.H., (2012), *Electrically, Chemically, and Photonically Powered Torsional and Tensile Actuation of Hybrid Carbon Nanotube Yarn Muscles*, Science, 338, 928-932.
42. Haines, C.S., Lima, M.D., Li, N., Spinks, G.M., Foroughi, J., Madden, J.D.W., Kim, S.H., Fang, S., de Andrade, M.J., Göktepe, F., Göktepe, Ö., Mirvakili, S.M., Naficy, S., Lepró, X., Oh, J., Kozlov, M.E., Kim, S.J., Xu, X., Swedlove, B.J., Wallace G.G., Baughman, R.H., (2014), *Artificial Muscles from Fishing Line and Sewing Thread*, Science, 343, 868-872.