

KARBON NANOTÜPLER, SENTEZLEME YÖNTEMLERİ VE KULLANIM ALANLARI

Bedri Onur Küçükyıldırım*

Dr., Yıldız Teknik Üniversitesi,
Makine Fakültesi,
Makine Mühendisliği Bölümü,
Beşiktaş, İstanbul
kucukyil@yildiz.edu.tr

Ayşegül Akdoğan Eker

Prof. Dr., Yıldız Teknik Üniversitesi,
Makine Fakültesi,
Makine Mühendisliği Bölümü,
Beşiktaş, İstanbul
akdogan@yildiz.edu.tr

ÖZET

Karbon nanotüpler, nanoteknolojinin uygulama aşamasında önemli bir yol katedilmiş alt dallarından biridir. Kendilerine özgü yapıları ve üstün özelliklerinden dolayı nanotüpler, bilim adamları ve araştırmacıların oldukça üzerlerinde durduğu nano yapılarıdır. Nanotüpler üzerinde yapılan araştırmalar, nanotüplerin sentezlenmeleri, oluşum mekanizmaları, yapıları, özelliklerini etkileyen unsurlar üzerinde yoğunlaşırken, bu araştırmalardan sağlanan verilerle birlikte özellikleri geliştirilmiş ve kontrol edilebilen, ucuz ve seri üretilen nanotüpler ve birçok alanda kullanılmak istenmektedir. Karbon nanotüplerin üretimi günümüzde pahalıya mal olmakta; fakat gün geçtikçe daha seri sentezlenmesiyle ilgili çalışmalar ve firmalar çoğalmakta ve maliyet de düşmektedir. Karbon nanotüpler üzerine bir bakış açısına sahip olmak için hazırlanan bu araştırmada, karbon nanotüplerin çeşitleri, özellikleri, üretim yöntemleri ve en önemlisi dünyadaki ve Türkiye’deki başlıca uygulama alanları ele alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, nanoteknoloji, nanomalzeme

Carbon Nanotubes: Their Synthesize Methods and Application Areas

ABSTRACT

Carbon nanotubes are one of the most progressed areas in nanotechnology field. Nanotubes are fairly aformentioned nano structures because of their unique and outstanding properties. Studies about nanotubes are mostly centre upon sythesis, growth mechanisms, structures and factors that affecting their properties. Thus, cheap and mass productable nanotubes with improved properties will be sythesized with the data of these studies. Nowadays, production of carbon nanotubes is expensive; but with the studies carried on about mass production of nanotubes, companies are increasing and costs are decreasing. In this study that prepared to build up a perspective about carbon nanotubes, types of carbon nanotubes, their properties, synthesize methods and the most important the application area in the world and Turkey is discussed.

Keywords: Carbon nanotube, nanotechnology, nanomaterial

* İletişim yazarı

Geliş tarihi : 28.05.2012

Kabul tarihi : 31.07.2012

20-21 Ekim 2011 tarihlerinde Makina Mühendisleri Odası tarafından İstanbul’da düzenlenen Geleceğin Teknolojileri Sempozyumu’nda sunulan bildiri, yazarınlarca güncellenerek ve genişletilerek bu makale hazırlanmıştır.

Küçükyıldırım, B. O., Akdoğan, Eker, A. 2012. “Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları,” TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi, cilt 53, sayı 630, s. 34-44.

1. GİRİŞ

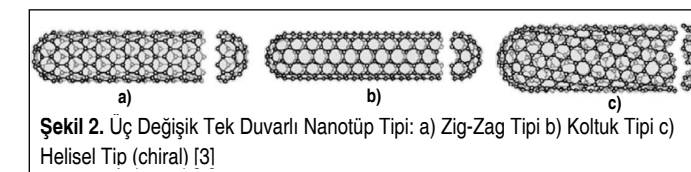
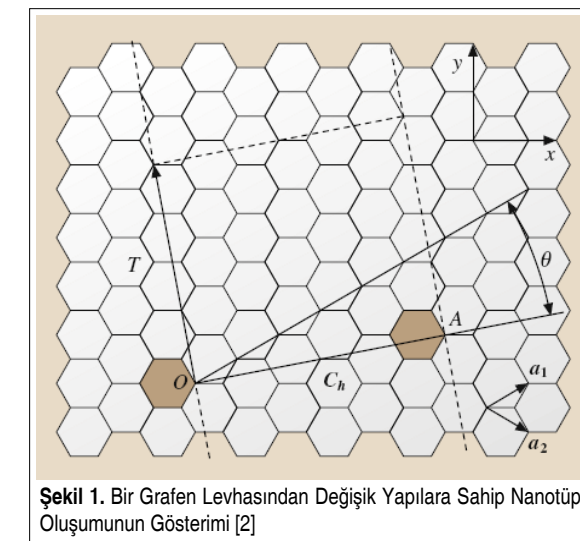
Günümüzde teknoloji, insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılamak için sürekli gelişmektedir. Bu gelişmelerden biri de boyutların küçültülmesiyle başlayan ve malzemelerin özelliklerini iyileştirmeye yönelik olan “nanoteknoloji”dir. ‘Mikroteknolojiden daha küçük teknoloji’ olarak da adlandırılan nanoteknoloji, atomik ölçekte gerçekleştirilen işleme teknolojisidir [1].

Nanoteknoloji ile ilgili çalışmalar malzemelerin geliştirilmesi için de büyük önem taşımaktadır. Atomik seviyede görüntüleme, ölçme ve işleyebilme sayesinde istenilen özellikler verilerek malzemelerin geliştirilmesi de sağlanabilir. Bu işlemler sayesinde boyutları 1 ile 100 nm arasında değişen, gelişmiş özellikli malzemeler ortaya çıkartılabilir.

1985 yılında, Richard Smalley’in bulduğu, karbon atomlarının 60’lı gruplar halinde birbirlerine bağlanmasıyla oluşan “buckyball”lar (küresel molekül) kütlelerine birkaç kobalt veya nikel atomu eklendiğinde şekil değiştirerek, kimyasal olarak kararlı ve duvar kalınlığı bir nanometre boyutundaki “nanotüp” şekline dönüşür.

Nanotüpler ilk olarak 1991 yılında ortaya çıkmıştır. Grafen düzlemi dediğimiz örülü yapının bir silindir şekline sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılmasıyla oluşturulur.

Koltuk tipi nanotüp, zikzak yapan nanotüp ve her iki tür nanotüpten farklı yapıya sahip chiral tip nanotüp olmak üzere üç şekilde oluşum gösterirler. Ayrıca mukavemet artışı amacıyla



birden fazla sarım üst üste yapılarak çok duvarlı nanotüp yapıları da elde edilebilir.

Çok hafif olması, yüksek elastiklik modülüne sahip olması ve bilinen en dayanıklı fiber olması ihtimalleri, Karbon Nano Tüplerin (KNT) en önemli özelliklerindedir. Deneysel bazı çalışmalar sonucu çok cidarlı KNT’lerin 1-1.8 TPa arasında elastiklik modülüne ve TEM-esaslı çekme ve eğme testleriyle de 0.8-150 GPa arasında çekme dayanımına sahip olduğu anlaşılmaktadır [4]. Çok cidarlı KNT’lerin çekme dayanımlarının tek cidarlılardan daha düşük olduğu bilinmektedir. Bunun temel sebebi, her bir nanotüp katmanının KNT’lerin sürütmesize yakın kinetik özelliklere sahip olmasından dolayı birbiri üzerinden kayarak sıyrılmaya (pull-out) olarak bilinen özelliğinin görülmesidir. Yu ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise tek cidarlı KNT’lerin dış yüzeylerinde taşıdığı yükler vasıtasıyla oluşturulan gerilme-gerinim eğrilerinden 13-52 GPa arasında kırılma dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir [5]. Aynı yöntemle çok cidarlı KNT’ler için gerçekleştirilen çalışmada ise 11-63 GPa arasında çekme dayanımı ile 0.27 – 0.95 TPa mertebesinde elastiklik modülü tayin edilmiştir. Özellikle, yoğunluğu da dikkate alındığında çelikten çok daha yüksek spesifik dayanıma sahip olan KNTler bilinen en dayanımlı malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir.

Grafenin simetrisi ve kendine has elektriksel yapısından ötürü, karbon nanotübün yapısı elektriksel özelliklerini önemli bir şekilde etkilemektedir. Nanotüplerin çeşitlerine yani atomların diziliş şekline göre elektriksel özellikleri de değişmektedir. Örneğin tüm koltuk tipi nanotüpler, metalik özelliğe sahiptir; yani iletkenlerdir. Teoride metalik nanotüplerin elektrik gerilim yoğunlukları gümüş ya da bakır gibi metallerle kıyasla 1000 kat daha fazladır [6].

Günümüzde NASA, bakır kablolarla göre en az 10 kez daha iyi elektrik iletliği için, Rice Üniversitesine KNT’lerden oluşan bir enerji iletim kablosu yaptırmaktadır [7]. Bu iletim kablolarının üretimi için bir reaktöre nanotüp kaynağı yerleştirilir ve karbonmonoksit kullanımıyla birlikte KNT’lerin oluşması veya büyümesi sağlanır. Uzayan bu tüplerin sarılarak kuantum kablo haline getirilmesi planlanmaktadır. NASA’nın KNT kablolar üretimindeki amacı, uzay mekiklerini ağır bakır kablolarla arındırıp, KNT kablolarla hafif bir yapı sağlamaktır.

2. KARBON NANOTÜP SENTEZLEME YÖNTEMLERİ

Karbon nano tüp sentezlenmesi için yıllar süren çalışmalar sonucunda belirli yöntemler ortaya çıkartılmıştır. Sentezleme yöntemlerinin her biri farklı uygulama ve kullanım istekleri doğrultusunda şekillendirilmiştir. Yüksek saflıkta üretim isteği, düşük sıcaklıklarda sentezleme ve üretim kapasitesinin

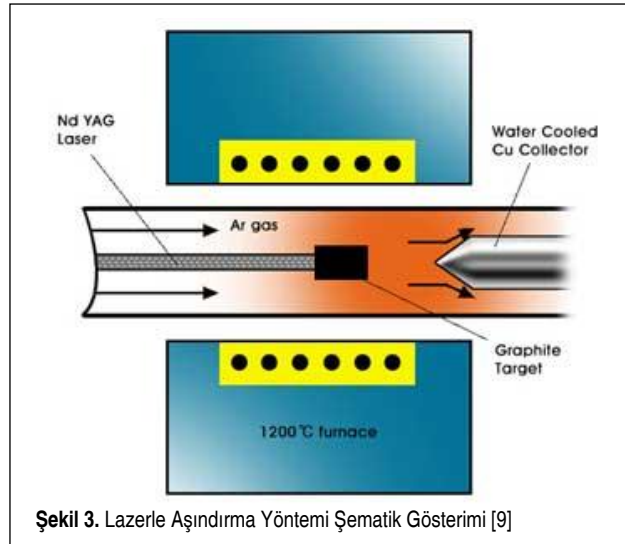
artırılması üzerine yapılan çalışmalarla birçok değişik yöntem ortaya konulmuş ve üretimde uygulanan malzemelerin hallerinden esinlenerek katı hâlde karbondan ve gaz hâlde karbondan sentezleme şeklinde bir sınıflandırmaya gidilmiştir. Bu hallerin dışında kalan ve farklı isteklere cevap veren durumlar ise diğer sentezleme yöntemleri olarak belirtilmiştir.

2.1 Katı Hâlde Karbondan Sentezlenenler

Katı hâlde karbondan sentezleme yöntemlerinde karbon kaynağı, katı halde bulunan grafit bir parça kullanılmaktadır. Grafit çubuğun geometrisi yöntemden yönteme değişmektedir. Bu yöntemlerde yüksek sıcaklıklar ve yüksek basınçlar söz konusu olmaktadır.

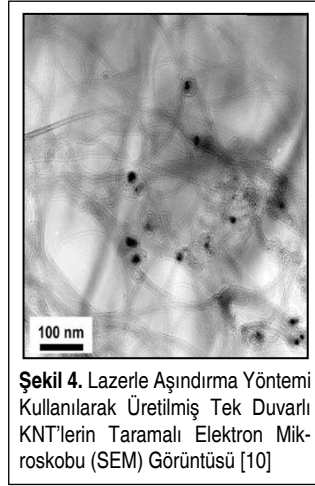
Lazerle Aşındırma Yöntemi

Bir grafit parçanın hedef olarak kullanılması ve 500 Tor basınç altında yaklaşık 1200 °C sıcaklıkta çalışan bir fırın içinde lazer ünitesiyle bombardımanı ile KNT sentezlenmesi gerçekleştirilmektedir [8]. İlk olarak 1995 yılında, Rice Üniversitesinde keşfedilen bu yöntemde lazerle buharlaştırılan grafitten çıkan karbon kümeleri, helyum veya argon içeren soy gaz ortamında su soğutmalı bakır toplayıcı üzerinde birikirler. Bu birikim içinde karbon nano tüpler olacağı gibi bir miktar da nano parçacık bulunacaktır.

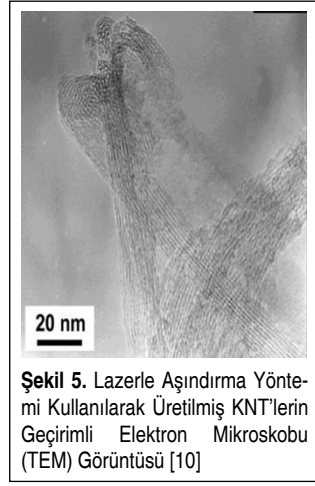


Şekil 3. Lazerle Aşındırma Yöntemi Şematik Gösterimi [9]

Saf grafit hedef ile yapılan bombardıman sonucu elde edilen nano tüpler çok duvarlı olurken, Co, Ni, Fe, Y gibi katalizör içeren hedeflerden elde edilen nano tüpler tek duvarlı yapıda olmaktadır. Lazerle aşındırma yöntemi kullanılarak üretilen karbon nano tüplerin yapı görüntüleri Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir. Lazerle aşındırma yöntemi, ark boşaltma yöntemine göre akma dayanımı daha yüksek, daha kaliteli tek duvarlı karbon nano tüpler üretmek için daha elverişli olmasına rağmen çok maliyetli ve üretim kapasitesi düşük bir yöntem olduğundan pek tercih edilmemektedir.



Şekil 4. Lazerle Aşındırma Yöntemi Kullanılarak Üretilmiş Tek Duvarlı KNT'lerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüsü [10]

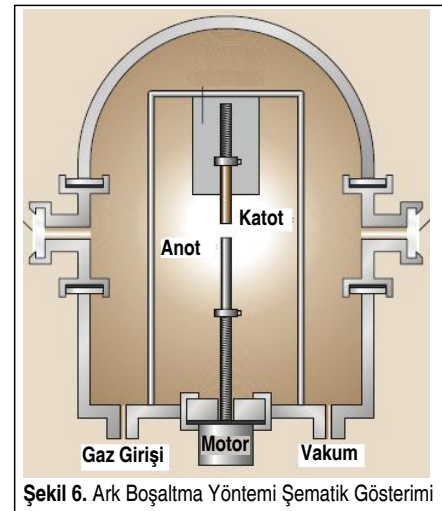


Şekil 5. Lazerle Aşındırma Yöntemi Kullanılarak Üretilmiş KNT'lerin Geçirimsiz Elektron Mikroskobu (TEM) Görüntüsü [10]

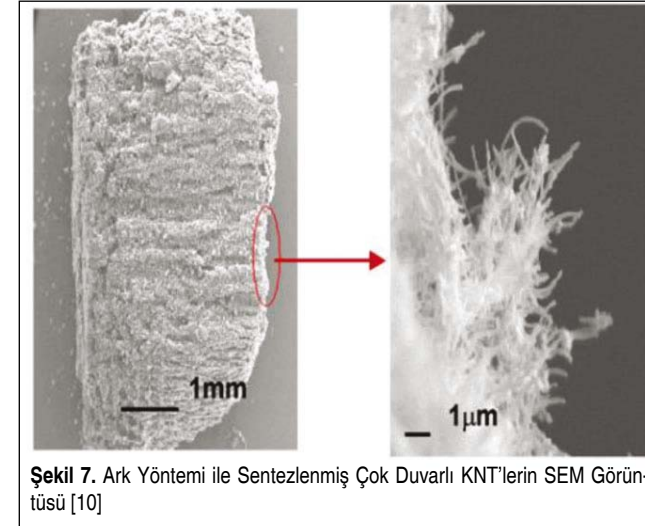
Ark Boşaltma Yöntemi

Ark boşaltma yöntemi karbon nano tüp sentezlenmesinde kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Yöntemde, biri anot diğeri de katot olmak üzere hazırlanmış iki grafit çubuk arasında ark oluşacak şekilde bir mesafe oluşturularak uygulanan doğru akım sonucu nano tüp sentezlenmesi sağlanır [8]. İşlemin gerçekleşmesi için bir ark reaktörü içerisinde genellikle helyum gazı ile 600mbar'dan yüksek bir basınç sağlanır ve 6mm çaplı bir anot ile 9 mm çaplı bir katot arasında 20-40 V arası bir gerilim ve 50-100 A arası bir akım oluşturulur. Stabil arkın oluşma mesafesi 1mm veya daha az olmaktadır. Anoda geçen elektronlar anot ile çarpışarak katot üzerinde bir depozit oluşumuna yol açar. Bu oluşan depozit içinde karbon nano tüpler, nano parçacıklar ve kümelenmiş karbon bulunur. Ayrıca, ark reaktörünün iç çeperi de karbon kümeleriyle kaplanır.

Ark boşaltma yönteminde de lazer yöntemindeki gibi saf grafit hedef ile yapılan bombardıman sonucu elde edilen nano tüpler çok duvarlı olurken, Co, Ni, Fe, Y gibi katalizör içeren hedeflerden elde edilen nano tüpler, tek duvarlı yapıda olmaktadır. Katalizörler anot parçacığının merkezine yerleştirilirler.



Şekil 6. Ark Boşaltma Yöntemi Şematik Gösterimi



Şekil 7. Ark Yöntemi ile Sentezlenmiş Çok Duvarlı KNT'lerin SEM Görüntüsü [10]

Solar Fırın Yöntemi

Çoğunlukla fulleren sentezlenmesi için tasarlanmış bu yöntem, sonraları karbon nano tüp sentezlenmesi için de kullanılmaya başlanmıştır. İşlem sıcaklıkları 4000°K düzeyindedir [8]. Düşük verimli bir üretim söz konusu olduğundan pek tercih edilmemekte ve hatta pek çok kaynaktan bu yöntemde değinilmemektedir. Yöntemin en önemli yanı güneş enerjisini kullanarak sentezlemenin gerçekleştirilmesidir.

2.2 Gaz Halde Karbondan Sentezlenenler

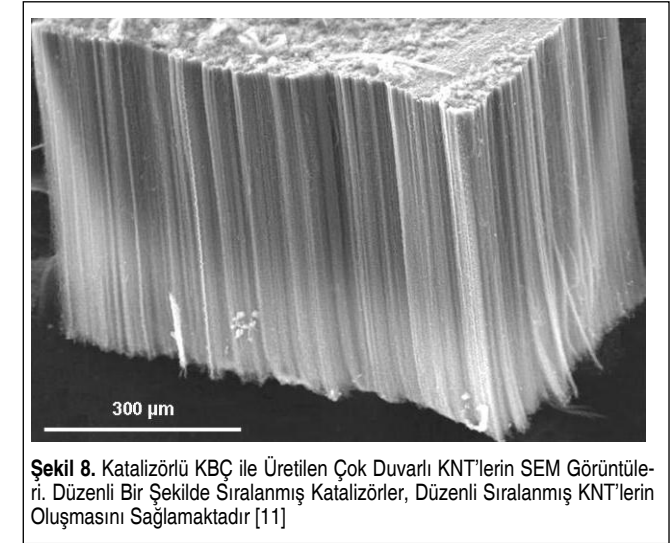
Bu yöntemlerde kullanılan karbon kaynakları çeşitli konvansiyonel gazlar olmaktadır. Yüksek miktarlarda KNT üretmek için sıklıkla kullanılan ve günümüze özellikle üzerinde durulan kimyasal buhar çökeltme (KBÇ, CVD) yöntemleri bu grup içerisinde yer almaktadır.

Kimyasal Buhar Çökeltme (KBÇ, CVD)

Genel olarak katalizörlü kimyasal buhar çökeltme (CCVD) olarak bilinen, karbon gazlarının katalizör yardımıyla kırılarak karbon nanofilamanların üretilmesi yöntemi uzun süredir uygulanmaktadır. 90'lı yıllara kadar karbon nanofilamanlar, katalizörsüz kimyasal buhar çökeltme işlemlerinde kalınlaşma prensibiyle oluşturulan buharla büyütülen karbon fiberler adındaki daha büyük (mikrometrik) karbon fiberlerin üretiminde çekirdek altlığı olarak kullanılmaktadır.

Tek duvarlı ya da çok duvarlı KNT'lerin KBÇ metotlarıyla üretilmesi, karbon içeren bir kaynağın küçük metalik parçalar ya da öbekler üzerinde ayrışması prensibine dayanmaktadır. Bu teknikte eğer bir katı altlık kullanımı söz konusuysa işleme heterojen işlem, eğer her şey bir gaz fazı içinde gerçekleşiyorsa işleme homojen işlem denmektedir. Bu tepkimeler için kullanılan metaller genelde Fe, Co ve Ni gibi geçiş metallere aittir. Ark ve lazer teknikleriyle karşılaştırıldıklarında daha düşük sıcaklıklarda uygulanan işlemlerdir, zira KNT'lerin oluşumu 600°C ila 1000°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir. Dü-

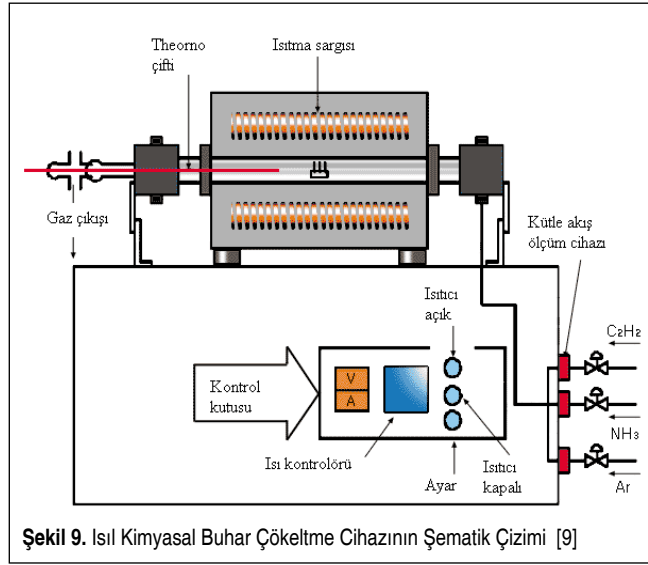
şük sıcaklık kullanımından ötürü, KBÇ yöntemlerinin çok duvarlı KNT'lerin üretiminde kullanılmak üzere seçilmesi daha iyi olacaktır. Çünkü örnek olarak ark yöntemiyle üretilen ham tek duvarlı nanotüplerin yanında grafitik parçacıklar ve amorf benzeri karbon kalıntıları da bulunmaktadır. Homojen ve heterojen işlemlerin ikisi de hem kullanılan katalizörün doğasına hem de işlem şartlarına göre oldukça yüksek hassasiyet göstermektedirler. KBÇ metotlarıyla üretilen KNT'ler ark yöntemiyle üretilenlerden genellikle çok daha uzunlardır (ark yöntemindekiler birkaç mikrometre uzunlukta iken, KBÇ yöntemiyle üretilen onlarca hatta yüzlerce mikrometre uzunluklarında olabilirler). Düşük sıcaklıkta oluşan tepkimenin yapısal değişikliklere izin vermemesinden dolayı KBÇ yöntemiyle üretilen çok duvarlı nanotüplerin kalitesinin ark yöntemiyle üretilenlerden daha düşük olduğu söylenmektedir. Bu sorunlar daha sonra inert gaz ya da vakum ortamında yapılan ısı işlemlerle giderilebilirler. Bu tip bir sorunun tek duvarlı nanotüpler için geçerli olup olmadığı ise halen bir soru işaretidir. KBÇ ile üretilen tek duvarlı nanotüpler, genellikle ark ve lazer yöntemleriyle üretilenlere göre (yaklaşık 100 nm çaplı) daha küçük çaplı (birkaç on nm) demetler halinde bulunurlar. KBÇ yöntemleriyle KNT'lerin daha düşük maliyetlerle seri üretimi mümkün olabilmektedir. Bu durum endüstriyel büyüklükteki uygulamaları için kilit nokta olmaktadır.



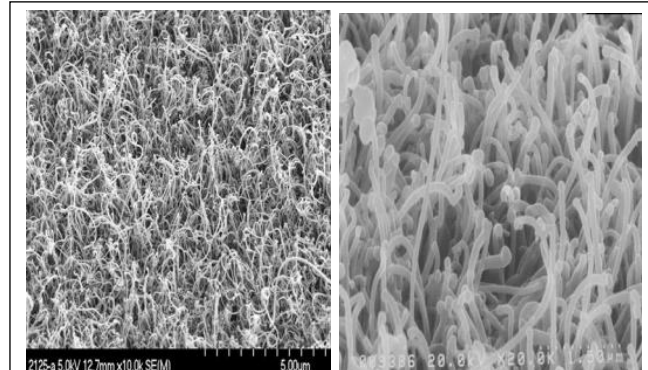
Şekil 8. Katalizörlü KBÇ ile Üretilen Çok Duvarlı KNT'lerin SEM Görüntüleri. Düzenli Bir Şekilde Sıralanmış Katalizörler, Düzenli Sıralanmış KNT'lerin Oluşmasını Sağlamaktadır [11]

Isıl Kimyasal Buhar Çökeltme (IKBÇ, Thermal-CVD)

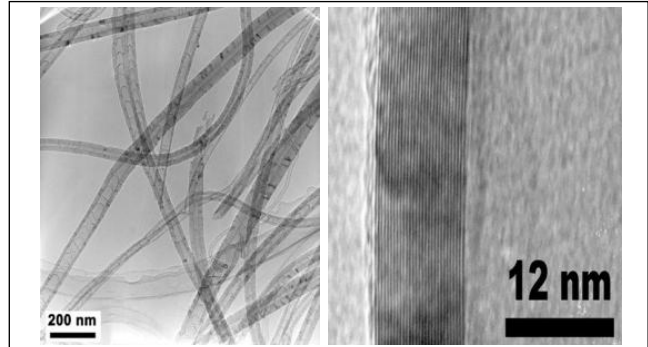
Isıl kimyasal buhar çökeltme işleminin ürün ve hidrokarbon çeşitliliği, yüksek kaliteli malzemelerin sentezlenebilmesi ve mikroskobik yapıların kontrol edilebilirliği gibi avantajları bulunmaktadır [8]. Tepkime gazının akışındaki değişime kararsız gaz tedariki anlamına geldiğinden, bu metot altlığın homojenliği açısından iyi değildir. Ayrıca işlem sıcaklığına ve tepkime odasının sıcaklığına da duyarlıdır. Bu dezavantajların yanında cihaz kurulumunun basitliği ve seri imalatta avantajlı olmaları gibi özellikleri vardır. Isıl kimyasal buhar



çökeltme ile KNT üretimi şu şekilde olmaktadır. Fe, Ni, Co, ya da bu üç katalizör metalinin alaşımı öncelikle bir altlığın üzerine çökeltir. Altlık, damıtılmış suyla seyreltilmiş HF çözeltisiyle dağlandıktan sonra numune kuartz teknesine konur. Tekne bir kimyasal buhar çökeltme reaktörüne konur ve katalizör metal filminin NH₃ kullanımı ile 750 ile 1050°C sıcaklıkta bir kez daha dağlanmasından sonra nano ölçekte küçük metal parçalarının üzerinde oluştuklarından bunların oluşturulması en önemli işlemdir.



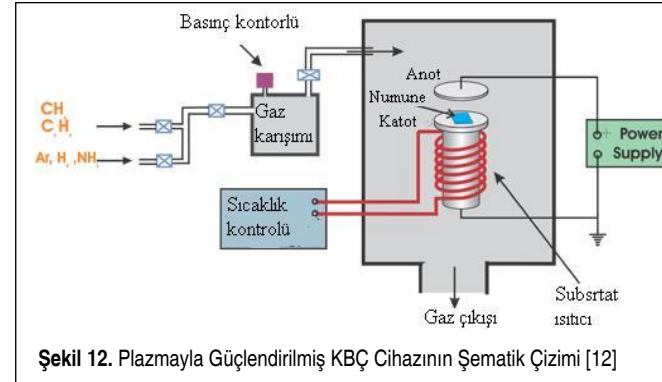
Şekil 10. İKBC İşlemiyle Büyütülmüş Nanotüplerin SEM Görüntüleri [10]



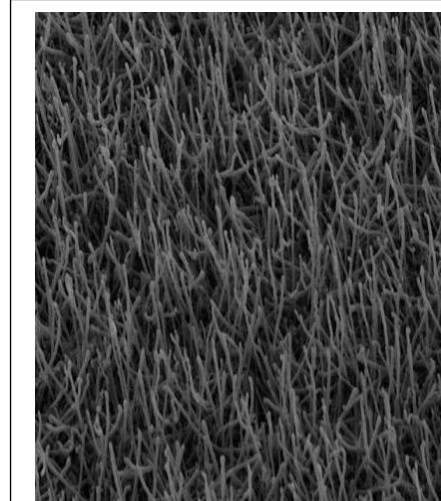
Şekil 11. İKBC ile Üretilmiş KNT'lerin TEM Görüntüleri [10]

Plazmayla Güçlendirilmiş Kimyasal Buhar Çökeltme (PGKBC, PECVD)

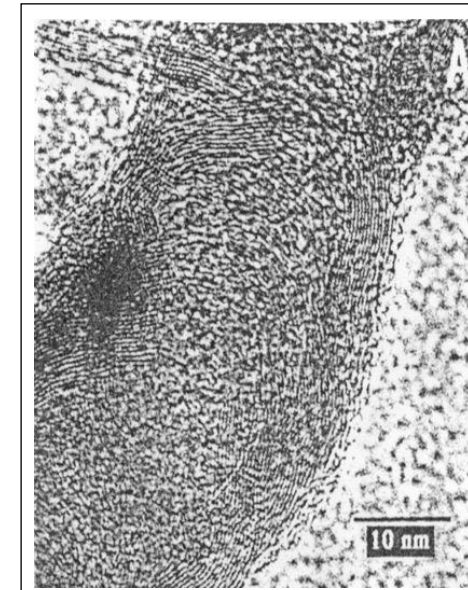
Plazmayla güçlendirilmiş kimyasal buhar çökeltme yönteminin, ısıl kimyasal buhar çökeltme işlemine göre düşük sıcaklık avantajı bulunmaktadır [8]. Özellikle görüntüleme cihazlarında kullanılacak olan KNT'lerin üretimi soda kireci üzerinde, soda kirecinin eridiği 550°C'tan az bir sıcaklıkta üretilebilirler. Plazma KBC yönteminde deşarj için kullanılan güç kaynakları genelde yüksek frekanslı doğru akım kaynaklarıdır. RF (13,56 MHz) ve mikrodalgalar (2,47 GHz) genellikle kullanılan yüksek frekans güç kaynaklarıdır. Plazma yönteminde iki elektroda da yüksek frekans uygulanarak bir reaksiyon odası ya da fırınında parlak deşarj yapılır. Altlık, topraklanmış bir elektrot üstüne konmuştur. Üniform bir film oluşturmak için karşı plakadan tepkime gazı yolları. C₂H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CO gazları KNT üretiminde tipik olarak kullanılan gazlardır. Fe, Ni ve Co gibi katalizör metaller, Si, SiO₂ ya da cam altlık üzerine ısıl KBC ya da püskürtme kullanılarak uygulanırlar. Altlık üzerindeki çökeltmiş metal, amonyak ya da H₂ kullanılarak dağlanabilir. Nanoskobik küçüklükte metal parçalar oluştuktan sonra, yüksek frekanslı güç kaynağından güç alan parlak plazma deşarjı ile KNT'ler bu metal parçacıklar üzerinde büyürler. C₂H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CO gibi reaksiyon gazları işlem sırasında reaksiyon odasına yollarırlar.



Şekil 12. Plazmayla Güçlendirilmiş KBC Cihazının Şematik Çizimi [12]



Şekil 13. Plazmayla Güçlendirilmiş KBC Yöntemiyle Üretilmiş KNT'lerin SEM Görüntüleri [10]



Şekil 14. Plazmayla Güçlendirilmiş KBC Yöntemiyle Üretilmiş KNTlerin TEM Görüntüsü [10]

Mikrodalga Plazmayla Kimyasal Buhar Çökeltme (MDPGBC, MWPCVD)

Mikrodalga plazmayla kimyasal buhar çökeltme yönteminde, KNT'lerin atmosferik basınçlarda üretilmesi söz konusudur. Yöntemin düzeneğinde mikrodalga gücü bir mikrodalga jeneratörü tarafından sağlanır [8]. Dalgalar; dalga rehberi, eşleştirme ünitesi ve bir eş eksenli hattın geçerek demirden bir üfleç elektroda gider. Karbon kaynağı olarak CH₄ gibi konvansiyonel gazlar kullanılırken, argon ve hidrojen de çökeltmenin sağlanması için dışardan üflece eklenir. Gazların akış hızları elektronik gaz akış kontrolörleri tarafından kontrol edilir. Üfleçte oluşan plazma boşalması kuartz bir tüp ile çevrelenerek dış atmosferden korunur. KNT üretimi için gerekli olan altlık, elektrot nozulün üstündeki kuartz tübün üstünde duran bir kapağa bağlanmış kuartz tutucu üzerine konulur. Altlık olarak silikon malzemeler kullanılabilir.

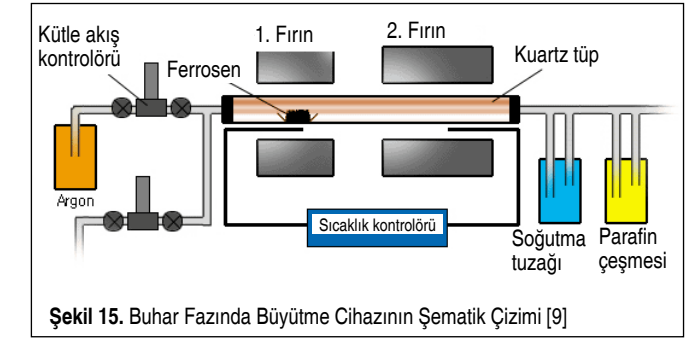
Akış halindeki argon gazı içerisinde (1000 sccm) plazma üfleci ateşlendikten sonra, 300 sccm H₂ ve 10-50 sccm CH₄'ten oluşan çökeltme karışımı eklenir. Son olarak nozulden arzu edilen bir uzaklığa altlık yerleştirilir.

MDPGBC yöntemiyle çok duvarlı KNT'ler atmosferik basınçlar altında, altlık üzerine dışarıdan ısı uygulanmadan, düzgün sıralı bir şekilde üretilebilmektedir. Altlığın çabuk ısıtılabilmesi ve eş zamanlı olarak reaktif karbon türlerinin boşalmadaki yüksek konsantrasyonları, bu yöntemin avantajları olarak sayılabilir.

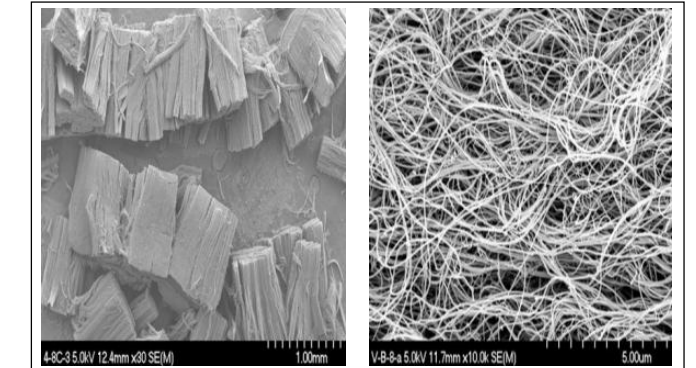
Buhar Fazında Büyütme

KNT'lerin gaz karbon kaynaklardan üretim yöntemlerinin çoğunda, KNTG'ler metal katalizörlerin bir altlık üzerine C₂H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ gibi konvansiyonel gazlar kullanıla-

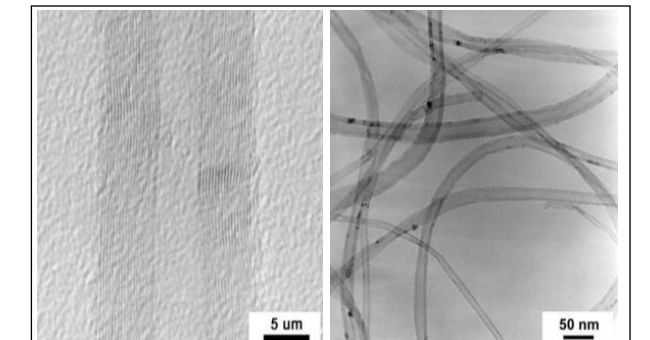
arak çökeltmesiyle üretilmektedir. Buhar fazında büyütme yönteminde ise KNT'ler, tepkime gazı ve metal katalizörün tepkime odasına bir altlık bulunmadan gönderilmesiyle üretilirler. Seri üretim için uygun bir yöntem olduğu bilinmektedir. Kütle akış kontrolörü bir köşede konulmuştur ve metal katalizörlerin bulunduğu tekne tepkime odasının içindedir. Oda, iki bölüm fırından oluşmaktadır. Göreceli olarak daha düşük sıcaklık ilk fırında sağlanırken, asıl tepkimenin oluştuğu ikinci fırında sıcaklık daha yüksektir. İlk fırında hidrokarbon gaz her ne kadar ayrışmasa da, metal katalizörün buharlaşması için gerekli sıcaklık sağlanmış olur. Tozdan buharlaşan metal katalizörler atomik olsalar da, odanın içinde çarpışarak küçük tanecikler haline gelecek şekilde toplanırlar. Düşük sıcaklık bölgesinde metal tozundan buharlaşan küçük katalizör taneleri ikinci fırına ulaştıklarında, sıcak bölgede ayrılmış karbonlar tarafından absorbe olunur, metal katalizör parçalarına difüze olur ve KNT olarak sentezlenir.



Şekil 15. Buhar Fazında Büyütme Cihazının Şematik Çizimi [9]



Şekil 16. Buhar Fazında Büyütme Yöntemiyle Üretilmiş KNTlerin SEM Görüntüleri [10]



Şekil 17. Buhar Fazında Büyütme Yöntemiyle Üretilmiş KNT'lerin TEM Görüntüleri [10]

2.3 Diğer Sentezleme Yöntemleri

Bu yöntemler sıklıkla kullanılmamakla beraber, daha çok deneysel ve geliştirme aşamasındaki uygulama olan diğer sentezleme yöntemlerinde hidrotermal sentezleme ve elektroliz yöntemi olarak iki grupta irdelenebilir.

Hidrotermal Sentezleme

Hidrotermal sentezleme yönteminde, çeşitli teknikler kullanılarak yüksek basınç altında bir sulu çözeltiden maddeler kristalize edilmektedir [13, 14]. Yöntem "hidrotermal metot" olarak da anılmaktadır. Kristal büyümesi, besleyici malzemenin su ile beraber yollandığı çelikten yapılmış basınçlı bir kap olan otoklav içinde gerçekleşir. Odanın karşılıklı tarafları farklı sıcaklıklardadır. Bu sayede sıcak tarafta besleyici madde çözülürken, soğuk tarafta tohumların ek büyümesi sağlanır.

Farklı sınıflara ait birçok bileşik, hidrotermal koşullarda üretilebilmektedir. Elementler, basit ve karmaşık oksitler, tungstatlar, molibdetler, karbonatlar, silikatlar, germanatlar üretilen bileşiklere örnek olarak verilebilir. Hidrotermal sentezleme ticari değeri olan sentetik kuartz ve değerli taşların üretiminde kullanılır. Verimli bir şekilde üretilen kristallerden bazıları zümrüt, yakut, kuartz ve aleksandritlerdir.

Hidrotermal metotta üç farklı çeşit uygulama vardır. En çok kullanılan yöntem sıcaklık farkı yöntemidir. Aşırı doyurma işlemi kristal büyüme bölgesinde sıcaklığın düşürülmesiyle sağlanır. Besleyici madde otoklavın alt kısmında belirli bir miktar çözücüyle beraber konur. Otoklav, farklı iki sıcaklık bölgesi oluşturulacak şekilde ısıtılır. Besleyici malzeme daha sıcak bölgede çözünürken, alt kısımdaki doymuş sulu çözelti, çözeltinin konvektif hareketiyle üst kısma taşınır. Üst kısımdaki daha soğuk ve yoğun çözelti alçalırken, karşı akıştaki çözelti yükselir. Sıcaklıktaki düşüş sebebiyle çözelti üst kısımda aşırı doymuş hâle gelir ve kristalizasyon başlar.

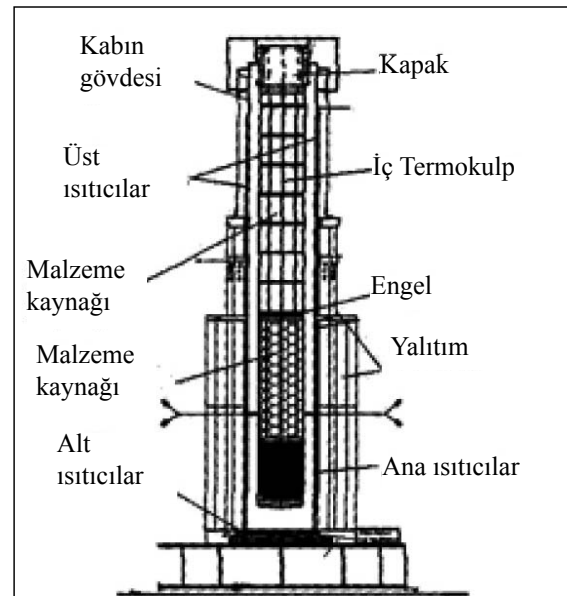
İkinci yöntem olan sıcaklık düşürme yönteminde kristalizasyon, büyüme ve ayrışma bölgeleri arasında sıcaklık farkı olmadan oluşur. Aşırı doyurma çözeltinin otoklav içinde dereceli bir şekilde soğutulmasıyla yapılır. Bu yöntemin dezavantajı büyüme işleminin kontrolünün ve tohum kristalin girişinin zor yapılmasıdır. Bu sebepten ötürü bu teknik çok nadir kullanılır.

Yarı kararlı faz yönteminde ise, büyütülecek faz ile başlangıç malzemesi görevi yapan fazın arasındaki çözünebilirlik farkından yararlanır. Besleyici madde içerisinde büyüme koşullarında termodinamik olarak kararsız davranan bileşenler konulur. Yarı kararlı fazın çözünebilirliği kararlı fazinkini geçer. Kararlı faz yarı kararlı fazın çözünmesine bağlı olarak kristalleşir. Bu teknik genel olarak diğer iki teknikle beraber birlikte kullanılırlar.

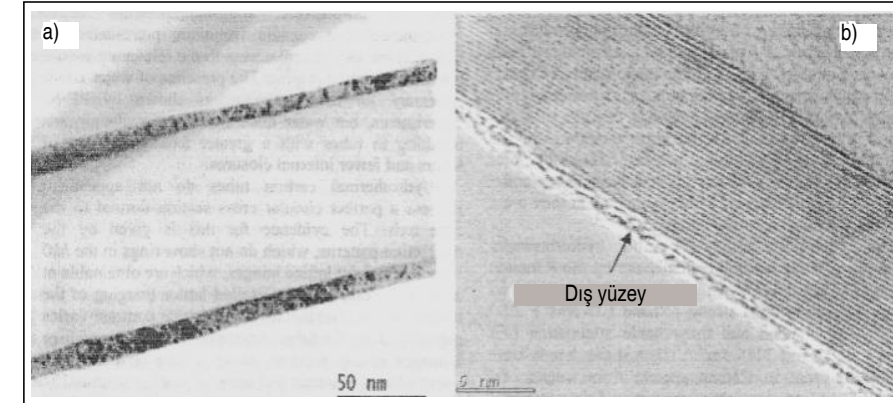
Hidrotermal sentezleme karbon malzemelerin üretiminde de önemli bir yöntem olmuştur [14]. Polivinil klorür bazlı kokun 100 MPa ve 600°C gibi düşük basınç ve sıcaklık değer-

lerinde su ve kalsiyum karbonat ile tepkimeye girerek grafitize olduğu görülmüştür, aynı araştırma dahilinde 1 GPa ve 1400°C değerlerinde su kullanılmadığı durumda grafitizasyon görülmemiştir. Karbon kaplamalar, yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta suyla oluşturulabilmektedir. Daha sonra yapılan hidrotermal deneylerde içi boş bazı karbon yapılarına rastlanmıştır. Bambu benzeri karbon filamanların, bir altlık üzerinde dizilmiş halde de üretimi dahil olmak üzere, hidrotermal sentezlenmesi, bu yöntemin KNT'lerin üretimi için belli bir potansiyel taşıdığını göstermiştir [13 – 15]. Bu yöntemin uygulandığı deneylerde yüksek yoğunluklu polietilen levha ya da etilen glikol, su ve nikel tozu kullanılmış, bunlar altın kapsüller içinde yüksek basınç ve sıcaklık altında tepkimeye uğratılmıştır. Sonuç olarak, çapları 10 nm ila 1,3 µm arasında değişen çok duvarlı tüpler elde edilmiştir. Oluşan tüpler oldukça düzgün sıralanmış grafitik duvar yapılarına ve geniş kanallara sahiptirler. Grafitik çökeltilerin şekilleri karbon filamanlarına oldukça benzemektedir. Yüksek derecedeki grafitizasyonları ve geniş iç kanalları sayesinde farklılık göstermektedirler. Tüp içinde sıvı tutabilmeleri, grafit tabakası sürekliliklerinin yüksek derecede olduğunu ve yüksek dayanıma sahip olduklarını ispatlamaktadır.

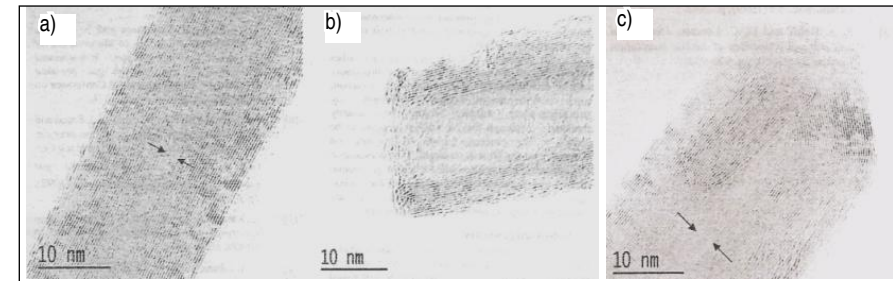
Hidrotermal karbon tüplerinin sentezlenmesi, karbon, oksijen ve hidrojen atomlarının gerekli oranının sağlanması dışında kullanılan karbon kaynağının çeşidine bağımlı değildir. Hemen hemen her hidrokarbon/su karışımı uygun bir şekilde formüle edilebilir. Her ne kadar nikel katalizörü işlem için zorunlu gözükse de, grafitin büyümesinin nikel ile ilişkili olmadığı görülmüştür. Ortamdaki suyun büyük iç kanalların ve yüksek grafitik yapının oluşumundan sorumlu olduğu gözükmektedir. Su olmadan yapılan uygulamalarda daha az grafitik yapı, çok sayıda kapalı iç yapıların oluşumuyla karşılaşılmasıdır.



Şekil 18. Hidrotermal Sentezleme Cihazı Kurlumu [14]



Şekil 19. Hidrotermal Sentezlemeyle PE, su, Ni Karışımından Üretilen KNT'lerin TEM Görüntüleri Hidrotermal Yöntemle Üretilen Nanotüpler Geniş Kanallı ve İnce Duvarlı Olarak Karakterize Edilirler. a) Kafes Kenarı Görüntüsü. b) Oldukça Düzgün Sıralanmış Grafitik Duvar Yapıları



Şekil 20. TEM Görüntüleri a) Dar İç Kanallara Sahip Çok Duvarlı KNT'ler, b) Açık Tüplerin c) Oklarla İç Kanalları Gösterilen Kapalı KNT'ler

Elektroliz

Bu yöntemde ergiyik lityum klorürün, grafit bir hücre kullanılarak elektrolize edilmesiyle çok duvarlı nanotüplerin üretimi yapılır [16]. Grafit hücrenin içindeki anot grafit bir potadır. Grafit potanın atmosferdeki sıcaklığı yaklaşık 600°C'dir. 3–20 A ve 20 V'tan az DC güç kullanıldığında 2–10 nm çaplı ve 0,5 µm ya da daha fazla uzunlukta çok duvarlı nanotüpler bu yöntemle üretilebilmektedir. Amorf karbonlar KNT'lerin içinde yan ürün olarak oluşmaktadır.

3. NANOTÜPLERİN UYGULAMA ALANLARI VE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Nanotüplerin taşıdıkları önem uygulamalarda sağladıkları farklarla rahatça anlaşılabilir. Dünyada ve ülkemizde nanotüpler üzerinde yapılan kimi çalışmalarda ticari uygulamalara dahi geçilmiştir, kimi çalışmalar ise şu an teoride beklemektedir. Özellikle mühendislik açısından günümüzde uygulamaların ve geleceğe dair öngörülerin anlaşılması, bu teknolojiye dair açık bir vizyonun oluşumunu sağlayacaktır. Konunun dünya üzerindeki önemini anlaşılması adına bir bilimsel makale arama sitesinden bakıldığında, sadece bir yıllık süre içinde bile KNT'lerle ilgili 1000'den fazla yayım olduğu görülmektedir.

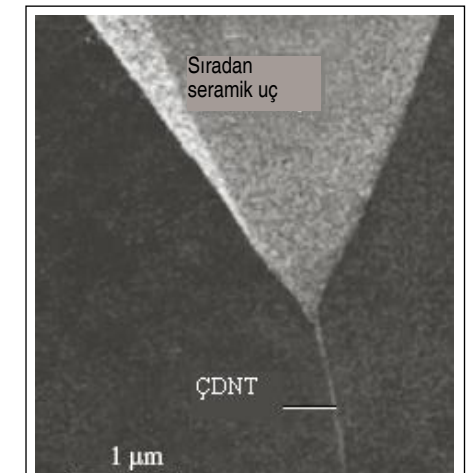
Nanotüpler, tüm dünyada birçok araştırma grubu tarafından üzerinde çalışma yapılan bir alandır. Yaklaşık 20 sene boyunca yapılan çalışmaların sonuçları günümüzde alınmaya başlanmıştır. Halihazırda sınırlı endüstriyel boyutta uygulamalarına dahi geçilmiş olsa da büyük çaplı endüstriyel uygulamalar için, bir miktar zamana daha ihtiyaç bulunmaktadır. Özellikle, geleceğe dair uygulama planları çok önemli kazanımlar vaat etmektedir.

3.1 Günümüzdeki Uygulamalar

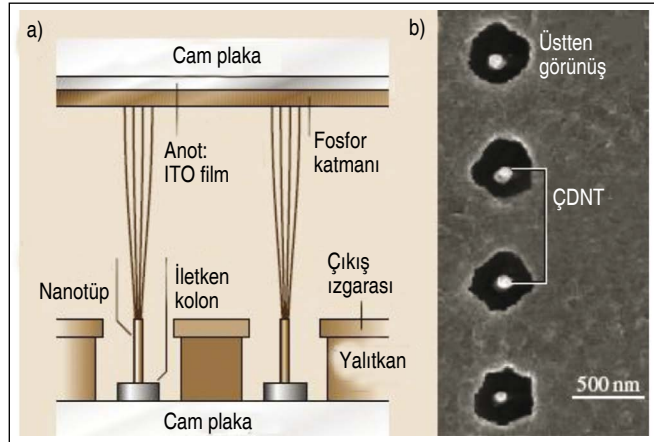
Günümüzdeki nanotüp uygulamaları kısıtlı oranlarda olup, geniş kitlelerce kullanılan bir hâlde bulunmamaktadır. Yine de özellikle nanotüplerin teorideki özelliklerinin kullanılabilir hâle geçebildiğini ispatladıklarından ötürü büyük önem taşımaktadırlar. Ayrıca, bu uygulamalardan yola çıkılarak yeni alanlara yönelme, iyileştirme çalışmalarının yapılabilmesi, uzun vadeli planlar üzerinde yeni ufukların açılabilmesi mümkün olmaktadır. Nanotüp teknolojisinin uygun fiyatla, seri imalatta kullanılabilir hâle gelmesi endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğinin artmasını sağlayacaktır.

Mikroskop Problemi

Yüksek dayanımlardan ötürü KNT'ler taramalı uç mikroskoplarında (SPM) kullanılmaktadır [8, 18]. KNT'lerin kullanımıyla daha yüksek dayanıma sahip uçlar elde edilmiş ve yüzeyler daha yüksek çözünürlükle incelenebilmiştir. Bu tip uygulamalarda, konvansiyonel olarak kullanılan



Şekil 20. Atomik Kuvvet Mikroskopunda Kullanılan Standart Seramik Uç Üzerine Yerleştirilmiş Olan Nanotüp Proben SEM Görüntüsü [8]



Şekil 22. Elektron Yayılımı Temelli Cihazlar
a) Elektron Yayıcı Temelli Ekranın Çalışma Prensibi.
b) Nanotüp Bazlı Yayım Sisteminin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüsü. Beyaz Daireler Çok Duvarlı Nanotüpler, Çevresindeki Siyah Kısımlar İse Çıkış Izgarasını Göstermektedir [8]

seramik uçlu kuvvet sensörleri yerine çok duvarlı nanotüpler tercih edilmektedir.

Ayrıca KNT'ler, kimyasal kuvvet mikroskoplarında (CFM) kimyasal seçiciliklerinden yararlanılarak seçilmiş görüntüler almak için kullanılmaktadırlar. Nanotüplerin kimyasal olarak en reaktif oldukları uç kısımları uygulama türüne göre fonksiyonelleştirilerek uzaysal çözünürlük artırılmaktadır.

Elektron Yayılımı Temelli Cihazlar

Yapılan araştırmalarda KNT'lerin elektron yayılımında oldukça verimli araçlar oldukları ortaya çıkmıştır. Bu özellikleriyle televizyon veya bilgisayar ekranlarında veya elektron üretmesi gereken bir katoda ihtiyaç duyulan her türlü uygulamalarda kullanılabilirler.

Kimyasal Sensörler

Yarı iletken tek duvarlı KNT'lerin, oda sıcaklığında kendilerini çevreleyen atmosferdeki kimyasal değişimlere karşı oldukça hassas oldukları görülmüştür. Genel olarak bakıldığında yeni nesil nanotüp bazlı sensörler, standart sensörlerden üçüncü kuvvet derecesinde daha hassastır. Öte yandan nanotüp kullanılan bu cihazlar, hâlen kullanımda olanlardan çok daha küçük basit yapılar olup, oda sıcaklıklarında çalışabilmektedir ve de sahip oldukları seçicilikle tek bir cihaz farklı birçok uygulama için kullanıma uygun olmaktadır.

Katalizör Desteği

Karbon malzemeler, heterojen katalizörlü proseslerde kullanılan cezbedici destek malzemeleridir. KNT'ler, diğer aktive edilmiş karbon yapılarına göre çok daha üstün özellikleriyle katalizör desteği malzemeler olarak kullanılmaktadır. KNT'lerin morfolojileri, boyutları, özellikle boy en oranları-

nın çok büyük olması katalitik olarak aktif olan metal parçacıklar üzerine yayılmalarını kolaylaştırmaktadır.

Üç Boyutlu Güneş Hücreleri

Günümüzde kullanılan güneş hücreleri iki boyutludur ve üzerlerine gelen güneş ışığının bir kısmını geri yansıtırlar. Üç boyutlu güneş hücrelerinin ise üzerlerine gelen güneş ışığının neredeyse hepsini yakalayabilmesi ve bu sayede verimin yüksek oranlarda artması, ağırlık ve mekanik karmaşıklığı düşebilmesi mümkündür [18].



Şekil 23. 3B Güneş Hücresi



Şekil 24. Tour De France 2006'ya Kazanan Floyd Landis ve Nanotüp Takviyeli Bisikleti

Nanotüple Alaşımlandırılmış Karbon Fiberler

KNT'lerle alaşımlandırılmış karbon fiberlerin geliştirilmiş reçine sistemiyle üretildiği malzemeden üretilen bir bisiklet gövdesi, BMC bisiklet firması tarafından üretildi [19]. Bisiklet gövdesi sadece bir kilogramın altında bir ağırlığa sahip olmasıyla beraber, yüksek rijitliğe ve dayanıma sahiptir. ABD'li bisikletçi Floyd Landis bu bisikletle, dünyanın en prestijli bisiklet yarışı sayılan Tour de France'ı 2006 yılında kazanmıştır.

3.2 Geleceğe Yönelik Uygulama Planları

Nanotüp uygulamalarında özellikle heyecan uyandıran kısım bu gruba dahil olmaktadır. Nanotüp teknolojisinde teoriyle pratiğin buluştuğu noktada, bu uygulamaların hayata geçirilebileceği umulmaktadır. Günümüzde bu tip uygulamalar deneysel anlamda yürütülmekte olup, ayrıca farklı alanlarda planlamalar ve tasarımlar sürdürülmektedir. Nanotüplerin yapısal, kimyasal, elektriksel vd. özelliklerinden en fazla bu tür uygulamalarda yararlanılmaya çalışılmaktadır. Bunların başlıcalarını aşağıdaki gibi başlıklarda incelenebilir [8]:

- Kapasitörler
- Yakıt Hücreleri
- Gaz Depolama
- Abzorbantlar
- Bio-Sensörler
- Kompozit Malzemeler
 - o Metal Matrisli Kompozitler
 - o Seramik Matrisli Kompozitler
 - o Plastik Matrisli Kompozitler

- Çok Fonksiyonlu Malzemeler
- Nano Araçlar, Nano Cihazlar, Nano Sistemler

3.3 Türkiye'de Yapılan Çalışmalar

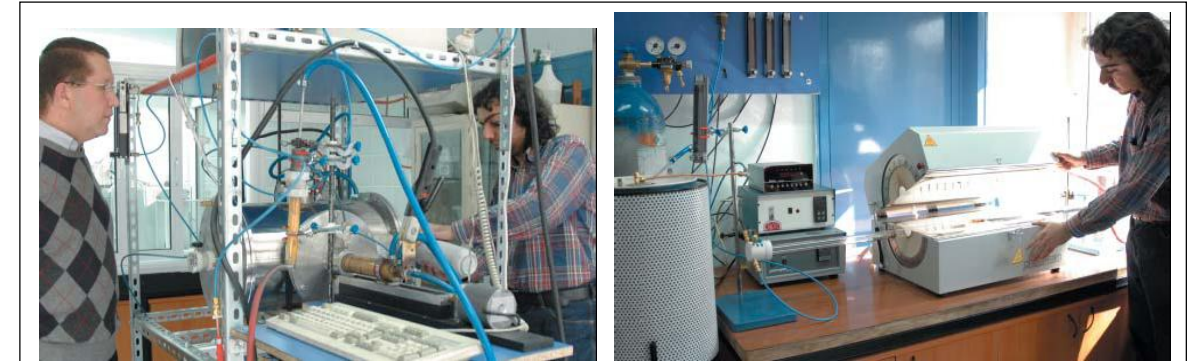
Ülkemizde nanoteknoloji üzerine yapılan çalışmalarla birlikte nanotüpler üzerine de yoğunlaşan enstitüler ve kurumlar bulunmaktadır. Özellikle, eğitim alanında yapılan atılımla yetkin araştırmacılar yetiştirmek daha sonra da sanayi ölçeğinde uygulamalar geliştirmek, dolayısıyla ülkeye katma değer kazandırmak amaçlanmaktadır. Bu bakımdan yapılan çalışmalar oldukça ümit verici olup, devlet stratejisi olarak devamlı bir şekilde uygulanması halinde ülkemize kazançları oldukça yüksek olacaktır. Yapılan çalışmalar günümüzde daha çok nanotüp üretimi ve araştırmaları üzerine odaklanmış olmakla beraber, kısa vadede sanayi tipi uygulamalara geçiş planlanmaktadır.

Vizyon 2023 Projesi

Ağustos 2004'te Ankara'da Nanoteknoloji Strateji Grubu tarafından nanoteknolojinin önemini belirten ve ülkemizde yapılması planlanan çalışmaları ortaya koyan "Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri" raporu yayımlanmıştır. Raporun içeriğinde bulunan "Yakıt Hücresi ve Enerji," "Nanofabrikasyon" gibi başlıklar özellikle ülkemizdeki nanotüp uygulamalarını ilgilendiren bir konudur [20]. Bu proje dahilinde



Şekil 25. Bir Ark Reaktörü



Şekil 26. Bir Ark Reaktörü (üstte) ve KBC Sistemi (altta)

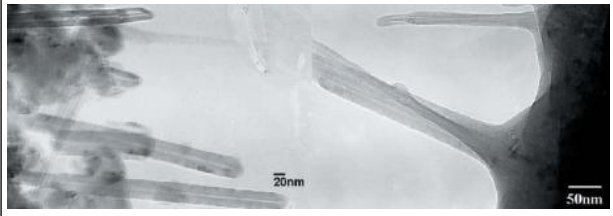
nanotüp uygulamalarıyla beraber diğer nanoteknoloji çalışmalarına da destek verilmektedir.

Diğer Çalışmalar

Ülkemizde, nanoteknolojiyle ilgili düşük boyutlu kuantum yapılarında elektron taşınımı, tarayıcı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) uç-yüzey arası etkileşimler ve nanotriboloji, nanotüp ve atom zincirleri konularında yoğun kuramsal araştırmalar yapılmaktaydı [21]. Nanoteknoloji konusunu geniş bir kapsamda ele almak, bazı kritik konularda gerekli teknolojiyi geliştirmek, uzman yetiştirmek üzere hazırlanan Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Projesi, T.C. Devlet Planlama Teşkilatı tarafından 11 milyon TL kaynakla desteklenmeye karar verilmiştir. Projede, prototipler geliştirmeye yönelik araştırma konuları belirlenmiştir. Kuramsal çalışmalar, nanobilimin temel problemlerinin çözümleriyle uğraşarak uygulamalı çalışmalara destek verecek, çok parçacık sistemlerinin kuantum mekaniğine dayalı hesaplama yöntemleriyle yeni nano yapılar (tüpler, teller, kuantum noktaları, manyetik moleküller, sürtünmesiz yüzeyler vb.) geliştirilecek, spin ve enerjinin denge dışı kuantum istatistik fizik kuramıyla taşınması ve tutarlılığı incelenecektir.

Bazı üniversitelerde yapılan çalışmalarda tek ve çok duvarlı nanotüpler üretilmektedir [22]. Desteklenen bir projeye yüksek sıcaklık ortamında gerçekleşen tepkimeler, tepkime hızları, kritik basamaklar ve tetikleyici bileşenlerin tespitiyle nanotüp oluşum mekanizmasının aydınlatılmasına çalışmaktadır.

Ayrıca gene bazı kuruluşlar tarafından desteklenmekte olduğu bilinen "KNT takviyeli plastik matrisli kompozitler" ve "KNT takviyeli metal matrisli kompozit malzemeler" üzerine çalışmalar yürütülmektedir [23,24]. Araştırmanın amaçları arasında nanotüplerin metal matrisi içinde düzgün bir şekilde disperse edilip kompozit malzeme üretilmesi, mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerin geliştirilmesi ve şekillendirme çalışmalarının yapılması bulunmaktadır. Bahsi geçen projeler, nanoteknolojinin sanayi boyutunda uygulanabilirliğine örnek oluşturacaktır. Ayrıca, altın nanotüpler, Sıkı-Bağ Moleküler Dinamik Yöntemi ile KNT Simülasyonu gibi teorik ve bilgisayar ortamı çalışmaları da yapılmaktadır [25, 26].



Şekil 27. Üniversitelerde Sentezlenmiş Nanotüp Örnekleri

4. SONUÇLAR

İleri teknoloji ürünü malzemeler üretiminin bir parçası olan KNT'ler, sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle üzerinde en çok çalışılan malzemeler arasında yer almaktadır. Birçok yöntemle sentezlenerek geniş kullanım alanı bulmaktadır. Sentezleme yöntemleri arasında yüksek sıcaklıklarda az miktarda; fakat kaliteli ve yüksek saflıkta KNT üretilen elektrik ark yönteminin yanı sıra daha fazla miktarlarda fakat daha düşük kalitede nanotüp üretmeye yarayan KBC gibi yöntemler de mevcuttur. Üretim yöntemi seçiminde ihtiyacımız olan nanotüp miktarı ve kalitesi önem kazanmaktadır.

KNT'lerin kullanım alanlarıyla ilgili yapılan birçok çalışmanın başarıya ulaşması sayesinde çok dayanıklı malzemelerden iletkenliği isteğe bağlı olarak düzenlenmiş elektronik parçalarına kadar birçok gelişme mümkün olacaktır.

Nanotüpler her ne kadar kullanım alanları açısından cevabi verilmemiş birçok soruyu, aydınlanmamış birçok sırrı barındırırsa da, bu küçük yapıların günlük hayatımızda önemli bir yere varacağını şimdiden söyleyebilmek mümkündür. Nanotüplerin kısa tarihinden günümüze olan gelişimini bilmek, mühendislik açısından önümüzdeki yıllarda yapılacak çalışmalara ortak olabilmek ve de bu çalışmalarını takip edebilmek, bu sayede kullanım alanları açısından uygulamaya koyabilmek dünyadaki gelişime katılabilmek açısından oldukça önem arz etmektedir.

KAYNAKÇA

1. Akdoğan, A., Küçükıldırım, B.O. 2006. "Nanomalzeme-ler ve Uygulamaları," MakinaTek., sayı 99, s.114-117.
2. Hamada, N., Sawada, S.I., Oshiyama, A. 1992. "New One Dimensional Conductors, Graphite Microtubules," Physics Review Letters, vol. 68, p.1579-1581
3. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C. 1995. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, ISBN 0122218205, Academic Press, San Diego.
4. Gogotsi, Y. 2006. Nanotubes and Nanofibers, ISBN 0849393876, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton.
5. 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, vol. 84, no.24, p.5552-5555.
6. Seunghun, H., Myung, S. 2007. "Nanotube Electronics: A Flexible Approach to Mobility," Nature Nanotechnology, vol. 2, p.207 - 208.
7. NTVMSNBC, "KNT'ler Mars'a Götürecek," 2005. <http://arsiv.ntvmsnbc.com/news/321325.asp>, son erişim tarihi: 13 Mart 2011.
8. Bhushan, B. 2004. Springer Handbook of Nanotechnology, ISBN 3642025242, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
9. <http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html>
10. Iljin Nanotechnology, <http://www.iljinnanotech.co.kr/en/material/>, son erişim tarihi: 13 Mart 2011.
11. Leonhardt, A. 2010. "CVD of CNFs, MW-, DW-, and SW-Nanotubes," <http://www.ifw-dresden.de/institutes/iff/research/Carbon/CNT/cvd-of-mw-dw-and-sw-nanotubes>, son erişim tarihi: 21 Mayıs 2012.
12. Jonson, M. 2007. "Experimental Facilities," http://www.physics.gu.se/forskning/atomic_and_molecular/atomfysik/forskning/nanotubes/experimental_facilities/, son erişim tarihi: 21 Mayıs 2012.
13. Byrappa, K., Yoshimura M. 2001. Handbook of Hydrothermal Technology, ISBN 081551445X, William Andrew.
14. Roditi, 2007. "Hydrothermal Cristal Growth - Quarts," 2007. http://www.roditi.com/SingleCrystal/Quartz/Hydrothermal_Growth.html, son erişim tarihi: 21 Mayıs 2012.
15. Gogotsi, Y., Libera, J.A., Van Groos, A.F.K., Yoshimura, M. 2000. "Hydrothermal Synthesis of Carbon Nanotubes," International Symposium on Hydrothermal Reactions, Kochi.
16. Alekseev, N., Arapov, O., Belozero, I., Osipov, Yu., Semenov, K., Polovtsev, S., Charykov, N., Izotova, S. 2005. "Formation of Carbon Nanostructures in Electrolytic Production of Alkali Metals," Russian Journal of Applied Chemistry, vol.78, no.12, p.1944-1947.
17. Guo, L., Liang, J., Dong, S., Xu, Z., Zhao, Q. 2004. "Property of Carbon Nanotube Tip for Surface Topography Characterization," Applied Surface Science, 228: 53-56.
18. California Science and Technology News, 2007. "3D Solar Cells Boost Efficiency, Reduce Size and Weight," <http://www.ccnmag.com/news.php?id=5027>, son erişim tarihi: 13 Mart 2011.
19. Kalaugher, L. 2005. "Nanotube Bike Enters Tour de France," <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/22597>, son erişim tarihi: 13 Mart 2011.
20. Vizyon 2023 Projesi Nanoteknoloji Strateji Grubu, Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri, 2004, Tübitak, Ankara.
21. Çıracı, B. 2005. "Bilkent Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi," Bilim ve Teknik, Yeni Ufuklara eki, sayı 453, s. 4-5.
22. Altan, M., Güneş, A. 2007. "Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Elemanları Nanotüp Oluşum Mekanizmasını Aydınlatmaya Çalışıyorlar," Üni Haber, Ankara Üniversitesi Haber Bülteni, sayı 82, s. 6-7.
23. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, "Projeler," <http://me.iyte.edu.tr/projects.php>, son erişim tarihi: 13 Mart 2011.
24. Yıldız Teknik Üniversitesi, "BAPK", <http://www.apk.yildiz.edu.tr/category.php?id=15>, son erişim tarihi: 13 Mart 2011.
25. Senger, R.T., Dag, S., Ciraci, S. 2004. "Chiral Single-Wall Gold Nanotubes," Physics Review Letters vol. 93, no.19, p.1-4.
26. Dereli, G., Süngü, B., Eyecioğlu, Ö., Vardar, N. 2006. "KNT Simülasyon Laboratuvarı," http://www.yildiz.edu.tr/~gdereli/lab_homepage/index.htm, son erişim tarihi: 13 Mart 2011.