

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN MODİFİKASYONU,
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMA
KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ**

FATİH PEHLİVAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yasemin TURHAN (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Mehmet DOĞAN
Prof. Dr. Nalan TEKİN

BALIKESİR, OCAK - 2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Fatih PEHLİVAN tarafından hazırlanan “**ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 29 Ocak 2020 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Yasemin TURHAN
Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Mehmet DOĞAN
Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Nalan TEKİN
Kocaeli Üniversitesi

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Modifikasyonu, Karakterizasyonu Ve Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Fatih PEHLİVAN

ÖZET

**ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN MODİFİKASYONU,
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİNİN
BELİRLENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FATİH PEHLİVAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. YASEMİN TURHAN)
BALIKESİR, OCAK - 2020**

Bu tez çalışmasında, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) saflaştırılarak, hidrosillenerek ve APTS (3-aminopropil trietoksisilan) organosilan bileşiği ile modifiye edilerek fonksiyonelleştirilmiştir. Hazırlanan tüm MWCNT örnekleri Co, Ni ve Cu ile doplanarak metalli ara bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen MWCNT'lerin karakterizasyonunda; yapı analizi için Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrofotometresi (FTIR-ATR), morfoloji için X ışını kırınım difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), elementel analiz için SEM-EDX ve termal kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla termal gravimetrik (TGA) analiz kullanılmıştır. Ayrıca BET yüzey alanı tayin cihazı ise yüzey alanı ölçümleri için kullanılmıştır. Karakterize edilen tüm örneklerin çok bileşenli manometrik gaz sorpsiyon cihazı ile hidrojen depolama kapasiteleri oda sıcaklığında ve farklı basınçlarda (0-100 bar) belirlenmiştir. FTIR-ATR analizleri sonucunda satın alınan MWCNT örneklerinin hidrosillendiğini ve APTS organosilan bileşiği ile modifiye edildiği doğrulanmaktadır. XRD ve SEM ölçümleri, MWCNT örneklerinin fonksiyonelleştirildikten sonra kristal yapısında veya MWCNT'lerin yüzey morfolojisinde bir bozulma olmadığını ve tüplü yapı korunduğunu göstermiştir. TG ve d[TG] termogramlarından genel olarak doplanmayan örneklerin termal kararlılıklarının daha yüksek olduğu, örneklerin rezidü miktarları kıyaslandığında en fazla kütle kaybının MWCNT-APTS örneklerinden hazırlanan adsorbentlere ait olduğu bulunmuştur. BET yüzey alanı tayin cihazı ile yüzey alanı değerleri belirlenmiş ve en yüksek yüzey alanı değeri (236,57 m²/g) saflaştırılıp Ni doplaması yapılan p-MWCNT-Ni örneğine aittir. Ayrıca aynı örnek en yüksek hidrojen gazı adsorplama kapasitesini göstermiştir ve bu değer %0,65 olarak bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Çok duvarlı karbon nanotüp, modifikasyon, karakterizasyon, hidrojen gazı depolama

ABSTRACT

MODIFICATION, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF HYDROGEN STORAGE CAPACITIES OF MULTI-WALL CARBON NANOTUBES

MSC THESIS

FATİH PEHLİVAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. YASEMİN TURHAN)

BALIKESİR, JANUARY - 2020)

In this thesis, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were functionalized by purification, hydroxylation and modification of APTS (3-aminopropyl triethoxysilane) organosilane compound. All MWCNT samples were doped with Co, Ni and Cu to synthesize metallic compounds. In the characterization of synthesized MWCNTs; Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR-ATR) for structure analysis, X ray diffraction diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) for morphology, SEM-EDX for elemental analysis and thermal gravimetric (TGA) analysis for determination of thermal stability were used. In addition, BET surface area determination device was used for surface area measurements. Hydrogen storage capacities of all characterized samples were determined by multi-component manometric gas sorption device at room temperature and at different pressures (0-100 bar). The FTIR-ATR analysis confirmed that the MWCNT samples purchased were hydroxylated and modified with the APTS organosilane compound. XRD and SEM measurements showed that after functionalization of the MWCNT samples, there was no deterioration in the crystal structure or the surface morphology of the MWCNT and that the tube structure was preserved. From the TG and d [TG] thermograms, it was generally found that the non-doped samples had higher thermal stability, and when the residual amounts of the samples were compared, the highest mass loss was found to be from adsorbents prepared from MWCNT-APTS samples. The surface area values were determined by BET surface area determination device and the highest surface area value (236,57 m²/g) belongs to p-MWCNT-Ni sample which is purified and Ni doped. In addition, the same sample showed the highest hydrogen gas adsorption capacity and this value was found as 0.65%.

KEYWORDS: Multi-walled carbon nanotube, modification, characterization, hydrogen gas storage

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Hidrojen Depolama	1
1.1.1 Hidrojeni Gaz Olarak Depolama	3
1.1.2 Sıvı Depolama	5
1.1.3 Metal Hidritler Formunda Depolama.....	6
1.1.4 Yüksek Yüzey Alanlı Materyallere Adsorpsiyon ile Depolama	9
1.2 Karbon ve Allotropları	10
1.3 Karbon Nanotüpler	11
1.4 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler	12
1.5 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler	13
1.6 Karbon Nanotüp Yapıları	14
1.7 Karbon Nanotüp Morfolojisi.....	15
1.8 Karbon Nanotüplerin Sentezlenme Yöntemleri.....	16
1.8.1 Ark-Desarj Yöntemiyle CNT Sentezi.....	16
1.8.2 Lazer Ablasyonu Yöntemiyle CNT Sentezi.....	17
1.8.3 Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemiyle CNT Sentezi.....	18
1.9 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları	18
1.10 Literatür Özeti.....	19
1.11 Çalışmanın Amacı.....	21
2. MATERYAL VE METOD	23
2.1 Kullanılan Kimyasal Materyaller	23
2.2 Kullanılan Cihazlar.....	24
2.3 Metod.....	35
2.3.1 MWCNT' lerin Saflaştırılması	35
2.3.2 p-MWCNT' lerin Hidroksillenmesi.....	35
2.3.3 MWCNT-OH' ların Silanlanması.....	36
2.3.4 p-MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-APTS' ün Metal İyonları ile Yüklenmesi	37
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
3.1 Fourier Transform Infrared (FTIR-ATR) Analizi.....	39
3.2 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	41
3.3 X-ışını Difraksiyonu (XRD) Spektrumları	47
3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri.....	49

3.5	Brunauer Emmet Teller (BET) Spesifik Yüzey Analizleri.....	55
3.6	Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi	58
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	63
5.	KAYNAKLAR.....	65
	ÖZGEÇMİŞ	70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1:	Hidrojen için ilkel faz diyagramı.....	3
Şekil 1.2:	İdeal gaz, sıvı hidrojen ve sıkıştırılmış hidrojen gazının hacimsel yoğunluğunun gösterimi.....	5
Şekil 1.3:	Metal yüzeyinden uzaklaşan bir hidrojen molekülünün ve iki hidrojen atomunun potansiyeli ayrılma enerjisi grafiği.....	7
Şekil 1.4:	Hidrojen adsorpsiyonu basınç izotermi grafiği.....	8
Şekil 1.5:	Sentetik karbon allotrop dünyası ve yıllara göre gelişiminin şematik gösterimi.....	11
Şekil 1.6:	Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) (A) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) (B) dağıtım sistemlerinin, MWCNT'lerde grafen tabakaları arasındaki uzunluk, genişlik ve ayırma mesafesinin tipik boyutlarını gösteren kavramsal diyagramı.....	13
Şekil 1.7:	Altıgen bir grafit yaprağının bir karbon nanotüp oluşturmak için nasıl "yuvarlandığını" gösteren şematik diyagram.....	14
Şekil 1.8:	(a) koltuk ve (b) zik-zag nanotüpün atomik yapısının çizimleri.....	15
Şekil 1.9:	Çok duvarlı bir karbon nanotüpün katmanlı yapısını gösteren TEM mikrografı.....	16
Şekil 1.10:	Ark-desarj yöntemi ile CNT sentezi şematik gösterimi.....	17
Şekil 1.11:	Lazer ablasyon yöntemi ile CNT sentezinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 1.12:	Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile CNT sentezinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.1:	Isıtıcı manyetik karıştırıcı.....	25
Şekil 2.2:	Ultrasonik banyo.....	25
Şekil 2.3:	Ultrasonik homojenizatör.....	26
Şekil 2.4:	Analitik terazi.....	26
Şekil 2.5:	Etüv.....	27
Şekil 2.6:	Vakumlu etüv.....	27
Şekil 2.7:	Vakum pompası.....	28
Şekil 2.8:	Ultra saf su cihazı.....	28
Şekil 2.9:	pH metre.....	29
Şekil 2.10:	İnkübatör.....	29
Şekil 2.11:	Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR-ATR spektrometresi.....	30
Şekil 2.12:	Perkin Elmer Diamond Simultane DTA/TG cihazı.....	30
Şekil 2.13:	Bruker D8 Advance model X-ray difraktometre cihazı.....	31
Şekil 2.14:	ZEISS EVO LS 10 taramalı elektron mikroskopu.....	32
Şekil 2.15:	NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) BET yüzey alanı tayin cihazı.....	32
Şekil 2.16:	IMI-HTP manometrik analiz cihazı.....	34
Şekil 2.17:	IMI-HTP manometrik analiz cihazının şematik gösterimi.....	35
Şekil 2.18:	MWCNT' nin hidrosillenmesi.....	36
Şekil 2.19:	MWCNT-OH' ın silanlanması.....	37
Şekil 3.1:	MWCNT, p-MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-APTS' ye ait FITR-ATR spektrumları.....	40
Şekil 3.2:	MWCNT-OH ile APTS arasındaki modifikasyona ait olası gösterim.....	41
Şekil 3.3:	MWCNT' ye ait TG ve d[TG] eğrileri.....	42
Şekil 3.4:	p-MWCNT' ye ait TG ve d[TG] eğrileri.....	43
Şekil 3.5:	MWCNT-OH' a ye ait TG ve d[TG] eğrileri.....	43
Şekil 3.6:	MWCNT-APTS' ye ait TG ve d[TG] eğrileri.....	44

Şekil 3.7: p-MWCNT, p-MWCNT-Ni, p-MWCNT-Co, p-MWCNT-Cu' a ait TG eğrileri.....	44
Şekil 3.8: MWCNT-OH, MWCNT-OH-Ni, MWCNT-OH-Co, MWCNT-OH-Cu' a ait TG eğrileri.....	45
Şekil 3.9: MWCNT-APTS, MWCNT-APTS-Ni, MWCNT-APTS-Co, MWCNT-APTS-Cu' a ait TG eğrileri.....	45
Şekil 3.10: MWCNT, p-MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-APTS' ye ait XRD desenleri	47
Şekil 3.11: p-MWCNT, p-MWCNT-Ni, p-MWCNT-Co, p-MWCNT-Cu' a ait XRD desenleri	48
Şekil 3.12: MWCNT-OH, MWCNT-OH-Ni, MWCNT-OH-Co, MWCNT-OH-Cu' a ait XRD desenleri	48
Şekil 3.13: MWCNT-APTS, MWCNT-APTS-Ni, MWCNT-APTS-Co, MWCNT-APTS-Cu' a ait XRD desenleri	49
Şekil 3.14: MWCNT' ye ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni	49
Şekil 3.15: p-MWCNT' ye ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni	50
Şekil 3.16: MWCNT-OH' a ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni	50
Şekil 3.17: MWCNT-APTS' ye ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni.....	50
Şekil 3.18: p-MWCNT-Ni' ye ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni.....	51
Şekil 3.19: p-MWCNT-Co' ya ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni.....	51
Şekil 3.20: p-MWCNT-Cu' ya ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni	51
Şekil 3.21: MWCNT-OH-Ni' ye ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni	52
Şekil 3.22: MWCNT-OH-Co' ya ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni.....	52
Şekil 3.23: MWCNT-OH-Cu' ya ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni.....	52
Şekil 3.24: MWCNT-APTS-Ni' ye ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni	53
Şekil 3.25: MWCNT-APTS-Co' ya ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni.....	53
Şekil 3.26: MWCNT-APTS-Cu' ya ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni.....	53
Şekil 3.27: MWCNT, p-MWCNT, MWCNT-OH ve MWCNT-APTS için basınç-H ₂ depolama kapasitesi grafiği.....	59
Şekil 3.28: p-MWCNT, p-MWCNT-Ni, p-MWCNT-Co ve p-MWCNT-Cu için basınç-H ₂ depolama kapasitesi grafiği.....	59
Şekil 3.29: MWCNT-OH, MWCNT-OH-Ni, MWCNT-OH-Co, MWCNT-OH-Cu için basınç-H ₂ depolama kapasitesi grafiği.....	60
Şekil 3.30: MWCNT-APTS, MWCNT-APTS-Ni, MWCNT-APTS-Co, MWCNT-APTS-Cu' a için basınç-H ₂ depolama kapasitesi grafiği.....	60
Şekil 3.31: MWCNT ve modifiye MWCNT numunelerine ait oda sıcaklığı ve 0-100 bar basınç aralığında elde edilen en yüksek hidrojen depolama verileri.....	62

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Altı temel hidrojen depolama yöntemi ve olgusu. Gravimetrik yoğunluk ρ_m , hacimsel yoğunluk ρ_v , çalışma sıcaklığı T ve basınç p gösterilmiştir. RT oda sıcaklığını (25 °C) gösterir.	2
Tablo 1.2: Prototip ve yapı dahil olmak üzere, hidrit oluşturan intermetalik bileşiklerin en önemli aileleri. E elementi, hidrojene karşı yüksek bir afiniteye sahiptir ve B elemanı, hidrojene karşı düşük bir afiniteye sahiptir.	9
Tablo 2.1: Deneylerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	23
Tablo 2.2: Deneylerde kullanılan CNT' nin özellikleri.	24
Tablo 3.1: MWCNT ve modifiye MWCNT numunelerine ait TG verileri.....	46
Tablo 3.2: MWCNT' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	53
Tablo 3.3: p-MWCNT' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	54
Tablo 3.4: MWCNT-OH' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	54
Tablo 3.5: MWCNT-APTS' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	54
Tablo 3.6: p-MWCNT-Ni' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	54
Tablo 3.7: p-MWCNT-Co' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	54
Tablo 3.8: p-MWCNT-Cu' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	54
Tablo 3.9: MWCNT-OH-Ni' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	54
Tablo 3.10: MWCNT-OH-Co' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	55
Tablo 3.11: MWCNT-OH-Cu' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	55
Tablo 3.12: MWCNT-APTS-Ni' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	55
Tablo 3.13: MWCNT-APTS-Co' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	55
Tablo 3.14: MWCNT-APTS-Cu' ye ait % elementel içeriği değerleri.....	55
Tablo 3.15: MWCNT ve modifiye MWCNT numunelerine ait BET yüzey alanları.....	57
Tablo 3.16: Yayınlanan makalelerde hidrojen depolama ile ilgili yapılan sonuçlar ve bu çalışmadaki nihai sonuca ait veriler.....	61

SEMBOL LİSTESİ

APTS	: 3-aminopropil trietoksisilan
CNT	: Karbon nanotüp
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DOE	: Amerika Enerji Bakanlığı
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-OH	: Hidroksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-OH-Ni	: Nikel yüklenmiş hidroksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-OH-Co	: Kobalt yüklenmiş hidroksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-OH-Cu	: Bakır yüklenmiş hidroksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-OH-Cu	: Bakır yüklenmiş hidroksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-APTS	: Silanlanmış çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-APTS-Ni	: Nikel yüklenmiş silanlanmış çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-APTS-Co	: Kobalt yüklenmiş silanlanmış çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-APTS-Cu	: Bakır yüklenmiş silanlanmış çok duvarlı karbon nanotüp
p-MWCNT	: Saflaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüp
p-MWCNT-Ni	: Nikel yüklenmiş saflaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüp
p-MWCNT-Co	: Kobalt yüklenmiş saflaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüp
p-MWCNT-Cu	: Bakır yüklenmiş saflaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüp
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopu
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-ışınları kırınımı
a	: Dipol etkileşim
b	: Hidrojen hacmi

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimin başından bu yana maddi manevi desteğini, güler yüzünü ve samimiyetini benden hiç esirgemeyen, daha o zamandan bilime olan ilgimi keşfetmemi sağlayıp bu alanda yüksek lisans eğitimime başlamamda öncü olan ve tez çalışmamın başından sonuna kadar bütün evrelerinde yanıma çekinmeden gidebildiğim, bana değerli zamanımı ayırıp sabırla ve büyük ilgiyle her zaman elinden gelenin fazlasını yapan gerçek bilim insanının tüm özelliklerini taşıyan, bütün hayatım boyunca kendime örnek edindiğim, en önemlisi de hiçbir zaman sıradan bir danışman hoca olmayan, bana ailem kadar yakın olan, yeri geldiğinde abla yeri geldiğinde anne yeri geldiğinde de öğretmen olan çok kıymetli saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Yasemin TURHAN' a sonsuz minnetle teşekkürü borç biliyor şükranlarımı sunuyorum.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana her türlü imkanı sağlayan, bu süreçte çok değerli katkılarda bulunan, danışmanı olduğu öğrencilerinden biri gibi hissettiren tecrübelerinden çokça yararlandığım idealistliği, çalışkanlığı, bilge kişiliğiyle bana ve bünyesindeki birçok kişiye rehberlik eden değerli hocam Prof. Dr. Mehmet DOĞAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında tecrübelerinden oldukça fazla yararlandığım, değerli fikirlerini aldığım Doç. Dr. Onur TURHAN' a; tez çalışmamdaki XRD analizlerinin alınmasında imkan sunan Dr. Öğr. Üyesi Aydın TÜRKYILMAZ' a sonsuz teşekkürlerimi belirtmek isterim.

Tez çalışmam sırasında her zaman yanımda olan maddi manevi destek veren, deneysel süreçlerde, analizlerde, cihaz kullanımında ve paylaşılan bir öğün yemekle bile çalışmamı kolaylaştıran iyi ki aynı laboratuvarında çalışmışız dedirten sevgili hocalarım, çalışma arkadaşlarım ve güzel insanlar, Öğretim Görevlisi Berna KOÇER KIZILDUMAN' a, Öğretim Görevlisi Zeynep BİCİL' e, Öğretim Görevlisi Dr. Ersin YANMAZ' a, Öğretim Görevlisi Dr. Mehmet Emin DİKEN' e en içten duygularıyla teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca eğitim hayatımın en başından beri her türlü fedakârlığı yapan beni bu günlere getiren anneme ve aileme sonsuz minnettarım.

Son olarak tez sürecinde ve hayatımın her anında desteği ve sevgisiyle yanımda olan, anlayışla, sabırla beni bekleyen hakkını ne yapsam ödeyemeyeceğim bir teşekkürden çok daha fazlasını hak eden benim biricik nişanlım Gizem' e kalbi duygularıyla sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Hidrojen evrendeki en basit ve en çok bulunan elementlerden biridir. Kokusuz, renksiz, tatsız zehirsiz bir gazdır. Periyodik sistemin ilk elementi olan hidrojen çekirdeğinde bir proton ve orbitalinde bir elektron bulunan 1 atom sayılı ametaldir (ASLAN, 2007). 1700'lü yıllarda yanma özelliğinin farkına varılmış hidrojen, oksijen ile yanma sırasında en yüksek enerjiyi veren moleküldür ve yanma sonrasında azot oksitler, sülfür oksitler, hidrokarbonlar ve karbon monoksit gibi kirletici maddeler üretmez tek yanma ürünü sudur (Brenda Johnston, 2005).

Karbon bazlı fosil yakıtların yüzyıl boyunca kullanımı, dünya ikliminde ölçülebilir ve yıkıcı değişikliklere yol açmış görünüyor. Karbon içermeyen enerji kaynağının kullanımı sera etkisini tersine çevirebileceğini veya yavaşlatabileceği ümit ediliyor. Hidrojen geleceğin küresel enerji dengesinde en umut verici alternatif enerji kaynağı olarak kabul edilir. Bununla birlikte, hidrojen önemli avantajlara sahip olsa da, kullanımında büyük dezavantajlar sergiler. En önemlisi yakıt olarak kullanımı için depolama özellikleridir. Hidrojen depolama için dört ana yöntem vardır: (1) sıkıştırılmış gaz, (2) kriyojenik sıvı, (3) metal hidritler formunda ve (4) yüksek yüzey alanlı materyaller üzerine adsorbe edilir. İlk iki alternatif depolama yöntemi, tank hacmine, sıkıştırma gereksinimlerine, buharlaşmaya bağlı kayıplar ve güvenlik ile ilgili problemler yaşanır. Üçüncü seçenek olarak metal hidritlerin yüksek ağırlığı, aşırı üretim maliyeti ve yüksek dekompozisyon sıcaklıkları gibi dezavantajlarına sahiptir (Gerasimos E. Ioannatos, 2010).

Hidrojenin yüksek yüzey alanlı gözenekli malzemelerin yüzeyine adsorpsiyonu, düşük ağırlık ve desorpsiyon kolaylığı avantajlarının yanı sıra, ABD Enerji Bakanlığı' nın (DOE) % 6,5 ile belirlenen kapasite hedeflerini karşılayabilme potansiyeline sahip olduğundan hidrojen depolama için uygun bir alternatif olabilir. Bu bağlamda incelenen malzemeler arasında karbon nanotüpler (CNT' ler) belirgin bir konuma sahiptir (Gerasimos E. Ioannatos, 2010).

1.1 Hidrojen Depolama

Hidrojen depolama bir malzeme bilimi sorunudur çünkü, şu anda araştırılmakta olan depolama yöntemleri için, hidrojen ile güçlü bir etkileşimi ve herhangi bir reaksiyonu bulunmayan malzemeler gereklidir. Geleneksel depolama yöntemlerinin dışında, yukarıda

belirtilen dört ana yöntemde hidrojenin depolanması incelenmiştir. Amaç mümkün olduğunca ek malzeme kullanarak en yüksek hacimsel depolama yoğunluğuna ulaşmaktır. Hidrojen depolama muazzam bir şekilde hidrojen gazının hacimsel azalması anlamına gelir. Oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta 1 kg gazın hacmi 11 m³’ tür. Hidrojen yoğunluğunu arttırmak için ya kritik sıcaklığın altına sıcaklığı düşürmek, basınç uygulamak ya da hidrojen ile bağ kurmayan materyal ile etkileşimi azaltmak gerekir.

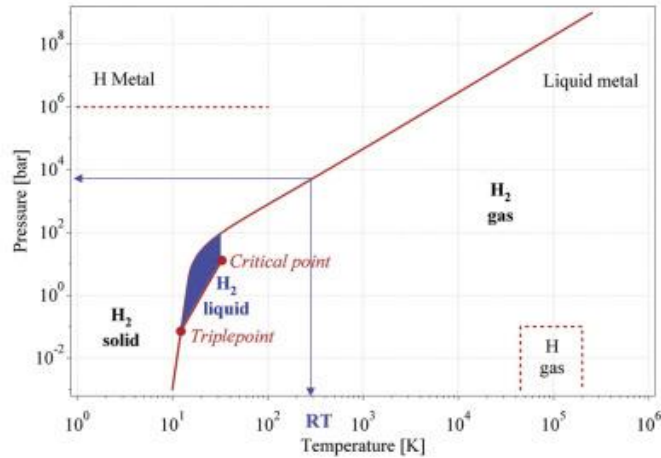
Hidrojen depolama sistemi için ikinci önemli kriter hidrojenin alımı ve salınımı prensipleridir. Hidrojen ile etkileşime giren maddelerin bu nedenle inert olması çok önemlidir. Hidrojenin tersine dekompozisyon prensipleri tüm kovalent hidrojen-karbon bileşiklerini içermez çünkü hidrojen sadece 800 °C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda veya karbon oksitlenirse serbest kalır. Temel olarak yüksek hacimsel ve gravimetrik yoğunluğa sahip tersine çevrilebilen hidrojen depolama yöntemleri Tablo 1’ de gösterilmiştir (Züttel, 2003).

Tablo 1.1 Altı temel hidrojen depolama yöntemi ve olgusu. Gravimetrik yoğunluk ρ_m , hacimsel yoğunluk ρ_v , çalışma sıcaklığı T ve basınç p gösterilmiştir. RT oda sıcaklığını (25 °C) gösterir (Züttel, 2003).

Depolama yöntemi	ρ_m [kütle%]	ρ_v [kg H ₂ m ⁻³]	T [°C]	P [bar]	Olaylar ve açıklamalar
Yüksek basınçlı gaz tüpleri	13	<40	RT	800	Hafifletilmiş kompozit (malzemenin çekme dayanımı 2000 MPa' dır) silindirlere sıkıştırılmış gaz (moleküler H ₂).
Kriyojenik tanklarda sıvı hidrojen	boyuta bağlı	70.8	-252	1	Sıvı hidrojen (moleküler H ₂), RT’ de günlük hidrojen miktarının % birkaçında sürekli kayıp
Adsorbe edilmiş hidrojen	≈ 2	20	-80	100	Malzemeler üzerinde (moleküler H ₂) fiziksel adsorpsiyon, örneğin tamamen geri dönüşümlü, çok geniş bir spesifik yüzey alanına sahip karbon.
Aralanmış yapılar arasında adsorbe edilen hidrojen	≈ 2	150	RT	1	Hidrojen interkalasyonu bir ana metal metallerde, RT’ de çalışan metalik hidritler tamamen tersine çevrilebilir.

1.1.1 Hidrojeni Gaz Olarak Depolama

Hidrojenin üç izotopu bilinmektedir, hidrojen veya protium (H), döteryum (D) ve kararsız trityum (T). Hidrojenin tüm izotopları atomdaki tek elektron nedeniyle H₂, D₂ ve T₂ gibi kovalent molekülleri oluşturur. Hidrojenin iyonik bileşiklerde anyon (H⁻) veya katyon (H⁺) olarak meydana gelen kovalent bağlar oluşturan diğer elementlere karşı kararsız bir davranışı vardır. Karbon ile ortam sıcaklığında alaşımlar veya intermetal bileşikler oluşturmak için bir metal gibi davranır.



Şekil 1.1: Hidrojen için ilkel faz diyagramı (Züttel, 2003).

Şekil 1.1' de sıvı hidrojen sadece solidus çizgisi ile 21.2 K' deki üçlü noktadan ve 32 K' deki kritik noktadan oluşan çizgi arasında bulunur. Hidrojen 1 bar basınçta -262 °C' de 70.6 kg. m⁻³ ve 0 °C' de 0.089886 kg. m⁻³ yoğunluğuna sahiptir. Hidrojen, -253 °C' de 70,8 kg. m⁻³ yoğunluğunda üçlü ve kritik noktalar arasındaki küçük bir bölgedeki bir sıvıdır. Oda sıcaklığında (298.15 K), hidrojen gazı Van der Waals denklemiyle açıklanmaktadır:

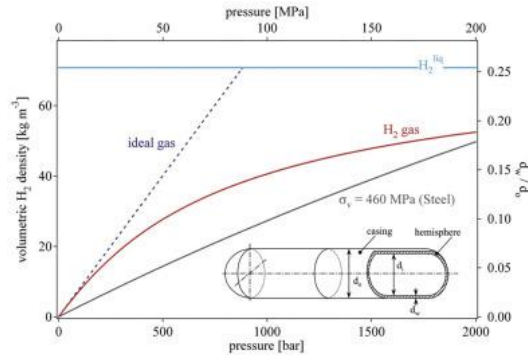
$$p(V) = \frac{n.R.T}{V-n.b} - a.\frac{n^2}{V^2} \quad (1.1)$$

burada p gaz basıncı, V hacmi, T mutlak sıcaklık, n mol sayısı, R gaz sabiti, a dipol etkileşimi veya itme sabiti, ve b ise hidrojen molekülleri tarafından doldurulan hacimdir. Hidrojen arasındaki güçlü itici etkileşim, gazın düşük kritik (T_c=33K) sıcaklığından sorumludur.

En yaygın depolama sistemi, maksimum 20 MPa basınçta çalışan yüksek basınçlı gaz tüpleridir. İki yarıküreyle kapatılmış bir silindirin duvar kalınlığı aşağıdaki denklemle verilir.

$$\frac{d_w}{d_0} = \frac{\Delta P}{2 \cdot \sigma_V + \Delta P} \quad (1.2)$$

Burada d_w duvar kalınlığı, d_0 silindirin dış çapı, ΔP basınç ve σ_V malzemenin gerilme mukavemeti. Malzemelerin gerilme mukavemeti Al için 50 MPa' dan yüksek kaliteli çelik için 1100 MPa' ya kadar değişmektedir. B gibi diğer materyaller 2410 MPa' ya kadar gerilme direncine ve 2370 kg.m³ yoğunluğa sahiptir. 80 MPa' ya kadar olan basınçlara dayanabilen yeni hafif kompozit silindirler geliştirilmiştir, böylece hidrojenin normal kaynama noktasında sıvı formunda yaklaşık olarak yarım kat daha fazla 36 kg.m³ hacme ulaşması sağlanır. Yüksek basınçlı bir silindir için ideal malzeme çok yüksek gerilme mukavemetine sahiptir, düşük bir yoğunlukta ve hidrojen ile reaksiyona girmez veya hidrojen içine nüfuz etmesine izin vermez. Bugüne kadar çoğu silindirik gaz depolama tüpleri sıcaklık ve hidrojen etkilerine karşı dayanıklı olan Cu ve Al alaşımli paslanmaz çelik olanları kullanılmıştır. Şekil 1.2, silindirin içindeki hidrojenin hacimsel yoğunluğunu ve duvar kalınlığının, 460 MPa' lık bir gerilme mukavemeti olan paslanmaz çelik için basınç silindirinin dış çapına oranını göstermektedir. Hacimsel yoğunluk, basınçla artar ve malzemenin gerilme mukavemetine bağlı olarak maksimum 1000 bar' a ulaşır. Bununla birlikte, gravimetrik yoğunluk artan basınçla azalır ve maksimum gravimetrik yoğunluk sıfır aşırı basınç için bulunur. Bu nedenle, hacimsel depolama yoğunluğundaki artış, basınçlı gaz sistemlerinde gravimetrik yoğunluğun azaltılması ile feda edilir (Züttel, 2003).



Şekil 1.2: İdeal gaz, sıvı hidrojen ve sıkıştırılmış hidrojen gazının hacimsel yoğunlunun gösterimi (Züttel, 2003).

Şekil 1.2' de ideal gaz ve sıvı hidrojen de dahil olmak üzere bir gaz basıncının fonksiyonu olarak sıkıştırılmış hidrojen gazının hacimsel yoğunluğu. Duvar kalınlığının basınç silindirin dış çapına oranı, 460 MPa'lık bir çekme dayanımına sahip çelik için sağ tarafta gösterilmiştir. Silindirik gaz tüpünün şematik çizimi iç metin olarak gösterilir. Hidrojen standart piston tipi mekanik kompresörler kullanılarak sıkıştırılabilir. Hidrojenin izotermal sıkıştırılması için teorik çalışma, aşağıdaki denklem ile verilir:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (1.3)$$

Burada R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, p ve p₀ ilk basınç ve son basıncı gösterir. 0,3-100 MPa basınç aralığında denklem 1.3 ile hesaplanan işin hatası % 6' dan azdır. Hidrojenin 0.1-80 MPa' dan izotermal sıkıştırması için 2.21 kWh. kg⁻¹ birim güç tüketilir. Gerçek bir süreçte, sıkıştırma izotermal olmadığı için çalışma tüketimi önemli ölçüde daha yüksektir.

Sistemdeki çok yüksek gaz basınçları ile birlikte nispeten düşük hidrojen yoğunluğu teknik olarak basit ve laboratuvar ölçeğinde iyi kurulmuş yüksek basınçlı depolama yönteminin önemli dezavantajlarıdır (Züttel, 2003).

1.1.2 Sıvı Depolama

Sıvı hidrojen, ortam basıncında 21,2 K' de kriyojenik tanklarda depolanır. Hidrojenin (33 K) düşük kritik sıcaklığından dolayı, sıvı form yalnızca kritik sıcaklıkların üzerinde sıvı faz bulunmadığından açık sistemlerde depolanabilir. Kapalı bir depolama sistemindeki oda sıcaklığında (RT) basınç ~ 104 bara yükselebilir.

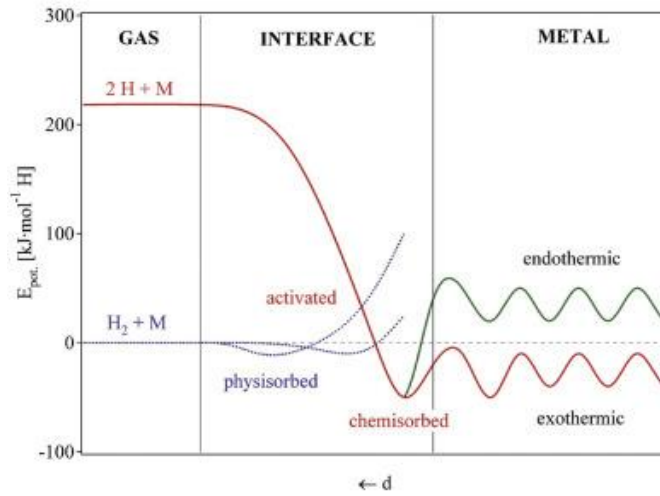
En basit sıvılaştırma döngüsü Joule-Thompson döngüsüdür (Linde döngüsü). Gaz önce sıkıştırılır ve daha sonra bir ısı değiştirici içinde soğutulur, bir gaz valfi içinden geçmeden önce, bir kısmı bir Joule-Thomson genişlemesi geçirir ve bir miktar sıvı üretir. Soğutulan gaz sıvıdan ayrılır ve ısı değiştirici vasıtasıyla kompresöre geri gönderilir. Joule-Thompson döngüsü, RT' nin üzerinde bir inversiyon sıcaklığı ile nitrojen gibi gazlar için çalışır. Bununla birlikte hidrojen, oda sıcaklığındaki genişlemeyi ısıtır. Hidrojenin genişmesi üzerine soğuması için, sıcaklığı 202 K' nin inversiyon sıcaklığının altında olmalıdır. Hidrojen ilk genişleme adımı gerçekleşmeden önce genellikle sıvı azot (78 K) kullanılarak önceden soğutulur. 300 K' de gaz halindeki hidrojen ile 20 K' deki sıvı hidrojen arasındaki

serbest entalpi değişimi, 11640 kJ.kg^{-1} dir. Hidrojenin RT' den sıvılaştırılması için gerekli teorik enerji (iç) $W_{th}=3,23 \text{ kWh.kg}^{-1}$ dir, teknik çalışma yaklaşık $15,2 \text{ kWh.kg}^{-1}$, hidrojen yanmanın alt ısıtma değerinin neredeyse yarısıdır.

Isı sızıntıları sonucunda kaynama kayıpları yüzey-hacim oranıyla orantılı olduğundan, depolama tankı boyutu arttıkça buharlaşma oranı azalır. Çift duvarlı, vakum yalıtımlı küresel dewar kapları için, kaynama kayıpları günde % 0,4' dür 50 m^3 depolama hacmi, 100 m^3 tanklar için % 0,2 ve 20.000 m^3 tanklar için % 0,06' dir. Sıvılaştırma ve hidrojenin sürekli kaynatılması için gerekli olan büyük miktarda enerji, hidrojenin maliyetinin olmadığı ve gazın kısa sürede tüketildiği uygulamalar için sıvı hidrojen depolama sistemlerinin olası kullanımını sınırlar (Züttel, 2003).

1.1.3 Metal Hidritler Formunda Depolama

Hidrojen, birçok geçiş metali ve bunların alaşımları ile hidritler oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girer. Elektropozitif elemanlar en reaktiftir, yani Sc, Yt, lantanidler, aktinitler ve Ti ve Va gruplarının üyeleridir. Geçiş metallerinin ikili hidritleri baskın olarak metalik karakterdedir ve genellikle metalik hidrürler olarak adlandırılır. Hidrojen gazının bir metal ile reaksiyonu, absorpsiyon işlemi olarak adlandırılır ve basitleştirilmiş bir boyutlu potansiyel enerji eğrisi açısından açıklanabilir.(şekil 1.3) Hidrojen atomları elektronlarını metalin bant yapısına katkıda bulunur. Küçük bir hidrojen ila metal oranında ($H / M < 0.1$), hidrojen metalden ekzotermik olarak özölür (katı-çözelti, α -faz). Metal kafes, hidrojen konsantrasyonu ile orantılı olarak hidrojen atomu başına yaklaşık $2-3 \text{ \AA}^3$ oranında genleşir.

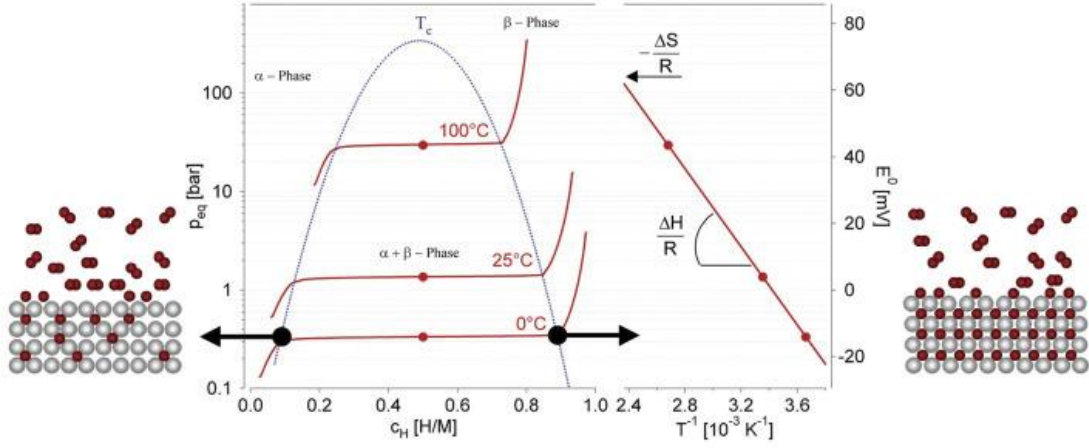


şekil 1.3: Metal yüzeyinden uzaklaşan bir hidrojen molekölünün ve iki hidrojen atomunun potansiyeli ayrılma enerjisi grafiği (Züttel, 2003).

Şekil 1.3' te metal yüzeyinden uzakta, bir hidrojen molekülünün ve iki hidrojen atomunun potansiyeli ayrılma enerjisi ile ölçülür ($H_2 \rightarrow 2H$, $E_D = 435,99 \text{ kJ mol}^{-1}$). Metal yüzeye yaklaşan hidrojen molekülünün ilk çekici etkileşimi, metal yüzeyinden yaklaşık bir hidrojen molekülü yarıçapına ($\approx 0,2 \text{ nm}$) yol açan fiziki soğurulan duruma ($E_{\text{Phys}} \approx 10 \text{ kJ mol}^{-1}$) yol açan Van der Waals kuvvetidir. Yüzeye daha yakın, hidrojen, ayrışma ve hidrojen metal bağının oluşumu için bir aktivasyon bariyerini aşmalıdır. Aktivasyon bariyerinin yüksekliği ilgili yüzey elemanlarına bağlıdır. Elektronlarını yüzeydeki metal atomları ile paylaşan hidrojen atomları daha sonra kemisorbe edilmiş haldedir ($E_{\text{Chem}} \approx 50 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$). Kimyasal olarak emilmiş hidrojen atomları, yüksek bir yüzey hareketliliğine sahip olabilir, birbirleriyle etkileşime girebilir ve yeterince yüksek kapsamda yüzey fazları oluşturabilir. Bir sonraki adımda, kimyasal olarak emilmiş hidrojen atomu, yeraltı katmanına atlayabilir ve en sonunda, interstisyel bölgeler üzerinde konakçı metal kafes boyunca yayılabilir (Züttel, 2003).

Gaz halindeki hidrojenden hidrit oluşumunun termodinamik yönleri, basınç-kompozisyon izotermi ile açıklanmaktadır (Şekil 1.4). Katı çözeltili ve hidrit fazları bir arada bulunduğu, izotermde, depolanan hidrojenin miktarını belirleyen bir plato vardır. Saf β -fazında, hidrojen basıncı konsantrasyon ile dik bir şekilde yükselir. İki fazlı bölge, üzerinde α - β -fazına geçişin sürekli olduğu kritik bir T_C noktasında sona ermektedir. Denge basıncı p_{eq} , Van' t Hoff denklemi ile sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, entalpi ve entropide sırasıyla ΔH ve ΔS değişiklikleriyle ilgilidir:

$$\ln \left(\frac{p_{eq}}{p_0} \right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.4)$$



Şekil 1.4: Hidrojen adsorpsiyonu basınç izotermeleri grafiği (Züttel, 2003).

Şekil 1.4’ te sol taraftaki tipik bir intermetalik bileşikte hidrojen emilimi için basınç bileşimi izotermeleri gösterilmiştir. Katı çözelti (α -fazı), hidrit fazı (β -fazı) ve iki fazın bir arada bulunma bölgesi gösterilmiştir. Bir arada varolma bölgesi düz plato ile karakterize edilir ve kritik sıcaklıkta (T_c) biter. Van’ t Hoff arsa yapısı sağ tarafta gösterilmiştir. Çizginin eğimi, gaz sabiti ile bölünen oluşum entalpisine eşittir ve kesişme, gaz sabiti ile bölünen oluşum entropisine eşittir.

Hidrojen adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun karakteristikleri, konakçı kafes içinde bileşen elementlerin kısmi ikamesi ile uyarlanabilir. Bazı metal hidritler, ortam sıcaklığında ve atmosfer basıncına yakın bir sıcaklıkta hidrojen absorbe ve desorbe eder. Tablo 1.2’ de listelenen çeşitli metalik bileşikler ailesi hidrojen depolama için ilgi çekicidir. Hepsi, hidrojene, A elementine ve düşük afiniteli bir element B’ ye yüksek afinitesi olan bir elementten oluşur. Sonuncusu en azından kısmen Ni’ dir çünkü hidrojen ayrışması için mükemmel bir katalizördür.

Tablo 1.2. Prototip ve yapı dahil olmak üzere, hidrit oluşturan intermetalik bileşiklerin en önemli aileleri. A elementi, hidrojene karşı yüksek bir afiniteye sahiptir ve B elementi, hidrojene karşı düşük bir afiniteye sahiptir (Züttel, 2003).

İntermetalik bileşik	Prototip	Yapı
AB ₅	LaNi ₅	Haucke fazlar, altıgen
AB ₂	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂	Laves faz, altıgen veya kübik
AB ₃	CeNi ₃ , YFe ₃	Altıgen, PuNi ₃ tip
A ₂ B ₇	Y ₂ Ni ₇ , Th ₂ Fe ₇	Altıgen, Ce ₂ Ni ₇ tip
A ₆ B ₂₃	Y ₆ Fe ₂₃	Kübik, Th ₆ Mn ₂₃ tipi
AB	TiFe, ZrNi	Kübik, CsCl- veya CrB-tip
A ₂ B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni	Kübik, MoSi ₂ veya Ti ₂ Ni tipi

Metal hidritler, büyük miktarlarda hidrojenin güvenli ve kompakt bir şekilde depolanmasında çok etkilidir. Ortam sıcaklığı ve atmosferik basınç etrafında çalışan tüm ters çevrilebilir hidritler geçiş metallerinden oluşur; bu nedenle, gravimetrik hidrojen yoğunluğu % 3' ten az kütle ile sınırlıdır. Hafif metal hidritlerin özelliklerini keşfetmek için bir sorun olmaya devam etmektedir (Züttel, 2003).

1.1.4 Yüksek Yüzey Alanlı Materyallere Adsorpsiyon ile Depolama

Dağıtıcı ya da Van der Waals etkileşimleri olarak adlandırılan yük dağılımlarındaki rezonans dalgalanmaları, gaz moleküllerinin bir katı yüzeyine fiziksel adsorpsiyon kaynağıdır. Bu işlemde, bir gaz molekülü bir katı yüzeyinde birkaç atomla etkileşir. Etkileşim iki aşamadan oluşur: molekül ile yüzey arasındaki mesafeyi -6 gücüne indiren çekici bir aşama ve -12' nin gücüne olan uzaklığı azaltan itici bir aşama. Molekülün potansiyel enerjisi, bu nedenle, adsorbe olan maddenin yaklaşık bir moleküler yarıçapından bir mesafede minimum gösterir. En düşük enerji, 0,01-0,1 eV (1-10 kJ·mol⁻¹) mertebesinde. Zayıf etkileşim nedeniyle, önemli bir fiziksel adsorpsiyon sadece düşük sıcaklıklarda gözlemlenir (<273 K). Bir kez adsorbe olan gaz molekülleri tek katmanlı oluşur. Sıvı veya gaz moleküllerinden oluşan tek katman katı madde yüzeyiyle etkileşir. Sonuç olarak, tek bir tabaka, belirli bir basınçta adsorbe olan madde kaynama noktasına eşit veya daha yüksek bir sıcaklıkta adsorbe edilir. Tek tabakada adsorbe olan madde miktarını tahmin etmek için, adsorbe olan sıvı maddenin yoğunluğu ve molekülün hacmi gereklidir. Eğer sıvının kapalı paketlenmiş, yüzey merkezli kübik bir yapıdan oluştuğu

varsayılırsa, bir substrat üzerindeki bir tek tabakalı adsorbe olan maddenin molü için minimum yüzey alanı, S_{ml} , eşitlik (1.5)' ten hesaplanabilir. Burada; sıvının yoğunluğu adsorbatın moleküler kütlesi, N_A , Avogadro sabiti.

$$S_{ml} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \left(\sqrt{2} N_A \cdot \frac{M_{ads}}{\rho_{liq}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1.5)$$

Hidrojen için tek tabakalı yüzey alanı $S_{ml} (H_2) = 85917 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ' dir. Spesifik yüzey alanı olan S_{spec} ile bir substrat malzemesinde adsorbe olan madde miktarı, $m_{ads} = m_{ads} \cdot S_{spec} / S_{ml}$ formülü ile hesaplanır.

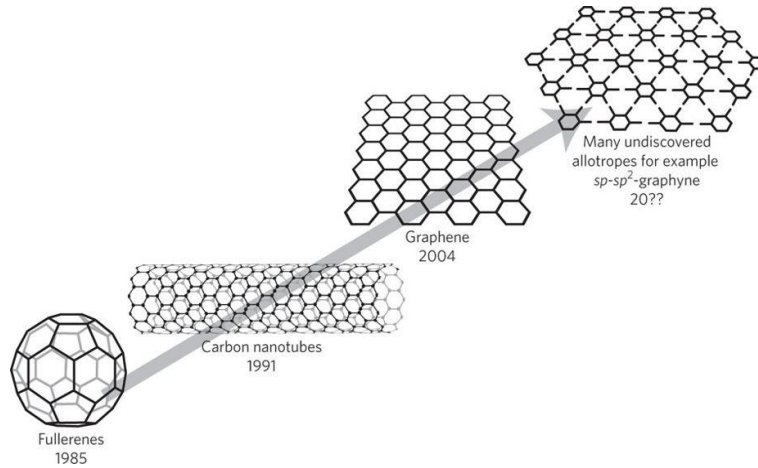
Substratın karbon ve adsorbe olan maddenin hidrojen olması durumunda, karbonun maksimum spesifik yüzey alanı $S_{spec} = 1315 \text{ m}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ (tek taraflı grafen tabaka) ve maksimum adsorbe edilmiş hidrojen miktarı kütlece $m_{ads} = \% 3.0$ ' tür. Bu yaklaşımdan, adsorbe edilmiş hidrojen miktarının, adsorbatın $m_{ads} / S_{spec} = 2,27 \times 10^{-3}$ kütlece $\% \cdot \text{m}^{-2} \text{ g}$, ile spesifik yüzey alanı ile orantılı olduğu ve sadece çok düşük sıcaklıklarda gözlemlenebileceği sonucuna varabiliriz.

Aktif veya nanoyapılı karbon ve karbon nanotüpler (CNT' ler) gibi geniş bir yüzey alanına sahip materyaller, fiziksel adsorpsiyon için olası substratlardır. CNT' ler ve yüksek yüzey alanlı grafit arasındaki ana fark, grafen tabakalarının ve tüpün içindeki boşluğun eğriliğidir. Birkaç moleküler çaptan daha az bir genişliğe sahip olan kılcal damarlı mikro gözenekli katı maddelerde, karşıt duvarlardan gelen potansiyel alanlar üst üste biner, böylece adsorbe olan madde moleküller üzerinde etkili olan çekici kuvvet, düz bir karbon yüzeyi ile karşılaştırıldığında arttırılır. Bu olağan üstü olgu, hidrojen-CNT etkileşiminin araştırılmasında ana motivasyondur (Züttel, 2003).

1.2 Karbon ve Allotropları

Karbon, periyodik tabloda yeryüzündeki yaşamın temeli olan elementtir. İlaçtan sentetik materyallere kadar birçok teknolojik uygulama için de önemlidir. Bu rol, karbonun kendisine ve sınırsız çeşitlilikteki neredeyse tüm öğelere bağlanma yeteneğinin bir sonucudur. Organik bileşiklerin ve moleküllerin ortaya çıkan yapısal çeşitliliğine geniş bir dizi kimyasal ve fiziksel özellik eşlik eder. Modern sentetik kimyanın araçları, bu özelliklerin özel olarak tasarlanmasına, yeni hedef sistemlerde yapısal ve fonksiyonel

yapı bloklarının kontrollü kombinasyonu ile izin verir. Elementel karbon, sırasıyla sp^3 ve sp^2 hibritlenmiş karbon atomlarının genişletilmiş ağlarından oluşan iki doğal allotrop, elmas ve grafit halinde bulunur. Her iki form da, sertlik, termal iletkenlik, yağlama davranışı veya elektriksel iletkenlik gibi benzersiz fiziksel özellikler göstermektedir. Kavramsal olarak, karbon allotropları inşa etmenin diğer birçok yolu, sp^3 , sp^2 ve sp hibridize karbon atomlarından oluşan ağlarda periyodik bağlanma motifini değiştirerek mümkündür. Bir süredir bu karbon allotropların beklenen olağanüstü fiziksel özelliklerinin bir sonucu olarak makroskopik miktarlarda hazırlanmaları için yöntemler geliştirmek çekici olmuştur. Bununla birlikte, elmas ve grafit, uzun zamandır bilinen tek karbon allotroplarını temsil etmiştir. Bu durum 1985 yılında, Kroto ve çalışma arkadaşları tarafından ilk kez gözlenen fullerenlerin ortaya çıkmasıyla değişmiştir. Bu şans eseri keşif sentetik karbon allotropları bir dönemin başlangıcı oldu. Günümüzde Buckminsterfullerene' nin 34. doğum gününü kutlarken, 1991 yılında karbon nanotüplerin sentezini ve 2004 yılında grafenin yeniden keşfedilmesi ve aynı zamanda sentetik karbon allotroplar ailesini büyümesiyle bu konu üzerine önem göstermenin zamanıdır (Hirsch, 2010).



Şekil 1.5: Sentetik karbon allotrop dünyası ve yıllara göre gelişiminin şematik gösterimi (Hirsch, 2010).

1.3 Karbon Nanotüpler

1980' lerin ortalarında, Smalley ve çalışma arkadaşları (Kroto HW, 1985) Rice Üniversitesi' nde fullerenlerin kimyasını geliştirdiler. Fullerenler, altıgen ve beşgen yüzlerden oluşan geometrik kafes benzeri karbon atom yapılarıdır. Oluşan ilk kapalı, dışbükey yapı C_{60} molekülüdür. Jeodezik kubbeleri tasarlamak için bilinen mimarın ismini alan R. Buckminster Fuller, buckminsterfulleren' in yapısını altıgen parçalardan oluşan futbol topunun 60 karbonlu kapalı kafes yapısına benzetmiştir. Birkaç yıl sonra, keşifleri

karbon nanotüplerin sentezine yol göstermiştir. Nanotüpler, tüplerin duvarlarının altıgen karbon (grafit yapısı) olduğu ve sıklıkla her bir uçta kaplandığı uzun, ince fullerenlerdir.

Bu kafes benzeri karbon formlarının, simetrik yapılarının bir sonucu olan olağanüstü malzeme özellikleri sergiledikleri gösterilmiştir. Birçok araştırmacı karbon nanotüplerin daha önce var olan herhangi bir malzemeyi aşan mekanik özelliklerini rapor etmiştir. Literatürde karbon nanotüplerin kesin özellikleri hakkında çeşitli raporlar olmasına rağmen, teorik ve deneysel sonuçlar, 1 TPa' dan daha yüksek olan (elmasın elastik modülü 1.2 TPa' dır) son derece yüksek elastiklik katsayısı ve rapor edilen kuvvetlerin, ağırlığın bir bölümünde en güçlü çeliğe göre 10-100 kat daha yüksek olduğunu göstermiştir. Gerçekten de, rapor edilen mekanik özellikler doğrultusunda, karbon nanotüpler yeni bir ileri malzeme sınıfına neden olabilir.

Karbon nanotüpler olağanüstü mekanik özelliklere ek olarak, aşağıda sıralanan üstün termal ve elektriksel özelliklere de sahiptir:

- vakumda 2800 °C' ye kadar termal olarak kararlı,
- yaklaşık iki kat daha yüksek termal iletkenlik,
- bakır-tellerden 1000 kat daha yüksek elektrik-akım taşıma kapasitesi.

Karbon nanotüpler, bir tüpe yuvarlanmış bir grafit levhası olarak görselleştirilebilir. Bir tetrahedronda düzenlenmiş en yakın dört komşuya sahip olan her bir karbon atomu ile bir 3-D elmas kübik kristal yapısının oluşturulduğu elmasın aksine, grafit bir altıgen dizi içinde düzenlenmiş bir 2-D karbon atomu tabakası olarak oluşturulmaktadır. Bu durumda, her bir karbon atomu en yakın üç komşuya sahiptir. Grafit tabakalarının silindirlere 'yuvarlanması', karbon nanotüpleri oluşturur. Nanotüplerin özellikleri atomik düzenlemeye (grafit tabakalarının nasıl yuvarlandığını), tüplerin çap ve uzunluğuna ve morfolojiye veya nano yapıya bağlıdır. Nanotüpler, tek duvarlı veya çok duvarlı yapılar olarak bulunurlar ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT' ler) basitçe eş merkezli tek duvarlı karbon nanotüplerden (SWCNT' ler) oluşur (Erik T. Thostensona, 2001).

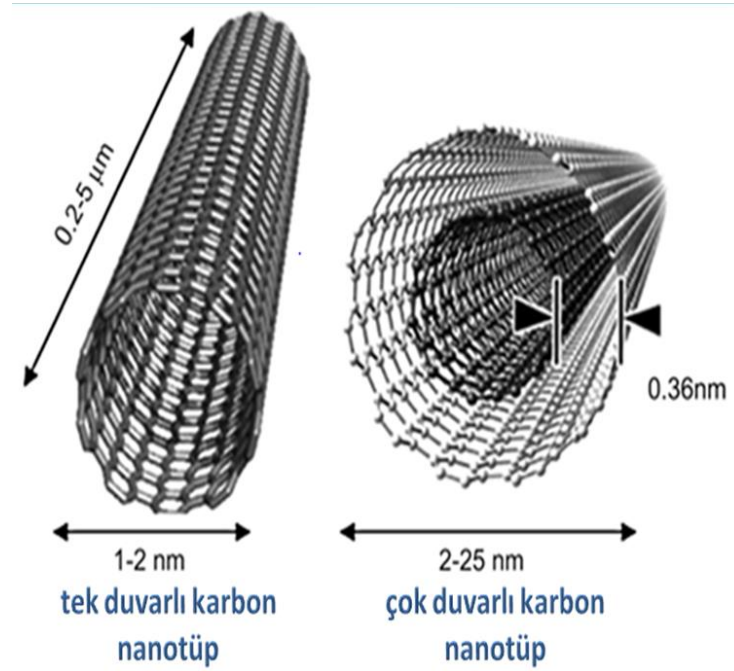
1.4 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler

Tek duvarlı karbon nanotüpler her iki ucu kapatılmış grafit tabakanın kıvrılarak silindirik tüp haline getirilmesine benzer bir şekle sahiptir. 1-2 nm aralığında değişen, Gauss dağılımı gösteren çap değerlerine sahiptir. Üretim yöntemlerinden kaynaklı bu çap aralığı

farklılık gösterebilmektedir. Örneğin; Zeolit gözenekleri içerisinde sentezlenmeleri ile 0.4 nanometreye kadar küçük çaplı tek duvarlı karbon nanotüplerin de üretimi sağlanabilmiştir. SWCNT' ler genellikle altıgen paketlenmiş kristalli demetler halinde bulunurlar. Bu yapıda karbon atomları birbirine Van der Waals kuvvetleri ile tutunurlar (YUCA, 2010).

1.5 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler

Çok duvarlı karbon nanotüpler en az iki tek duvarlı karbon nanotüpün iç içe geçmesiyle oluşan ve tek duvarlı karbon nanotüpe göre termal, iletkenlik, sertlik, çekme kuvveti, konformasyon gibi yönlerden çok farklı özellikler gösterir. MWCNT' lerin iç çapları 0,4 nm boyutunda görülmesiyle birlikte 5 nm' ye kadar çıktığı görülmüştür. Dış çapları ise yaklaşık 15 nm düzeyindedir. Teorik olarak MWCNT' lerde duvarlar arası mesafenin 0,339 nm olduğu hesaplanmıştır. XRD ve TEM analizlerinde ise duvarların birbirlerine olan uzaklıkları 0,34-0,39 nm aralığında ölçülmüştür. Bu değerler duvarlar arası sınır olarak kabul edilen 0,334 nm' nin grafitteki tabakalar arası uzaklığın üzerinde bulunduğundan, çok duvarlı karbon nanotüplerde komşu grafen duvarların birbiri ile bağlantılı olmadığı söylenmektedir (YUCA, 2010).



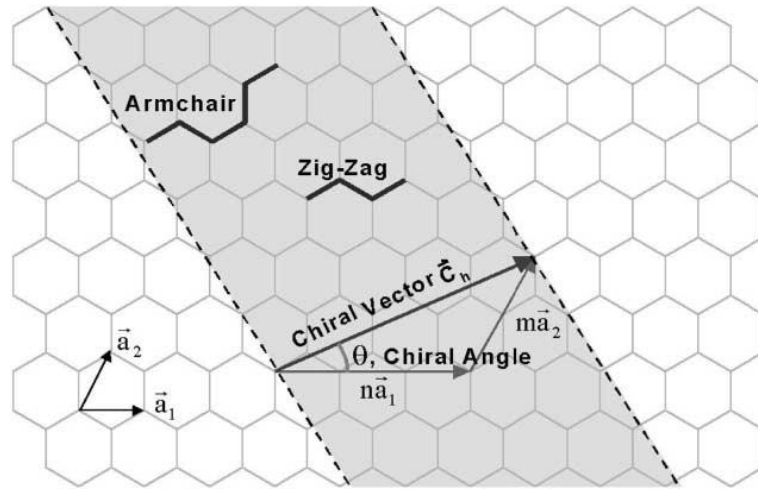
Şekil 1.6: Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) (A) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) (B) dağıtım sistemlerinin, MWCNT' lerde grafen tabakaları arasındaki uzunluk, genişlik ve ayırma mesafesinin tipik boyutlarını gösteren kavramsal diyagramı (Reilly, 2007).

1.6 Karbon Nanotüp Yapıları

Nanotüplerin atomik yapısı, kiral vektör \vec{C}_h , kiral açı θ ile tanımlanan tüp kiralitesi veya helisitesi açısından açıklanmaktadır. Şekil 1.7’ de, grafit tabakasının noktalı çizgiler boyunca kesilmesi ve borunun yuvarlanması, kiral vektörün ucu kuyruğuna temas edecek şekilde görselleştirilebilir. Genellikle kıvrırma vektörü olarak bilinen kiral vektör, aşağıdaki denklemle açıklanabilir:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

burada tamsayılar (n, m) altıgen kafesin zig-zag karbon bağları boyunca adım sayısıdır ve \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 Şekil 1.7’ de gösterilen birim vektörlerdir. Kiral açı, tüpteki “bükülme” miktarını belirler. Kiral açının 0° ve 30° olduğu iki sınırlayıcı durum vardır.

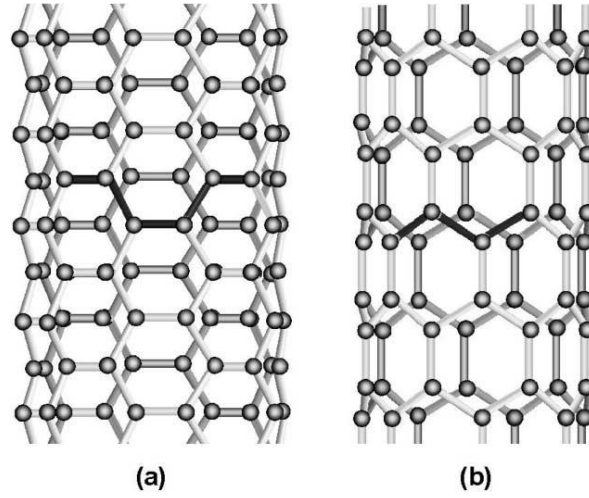


Şekil 1.7: Altıgen bir grafit yaprağının bir karbon nanotüp oluşturmak için nasıl “yuvarlandığını” gösteren şematik diyagram (Erik T. Thostensona, 2001).

Bu sınırlayıcı durumlar nanotüpün çevresi etrafındaki karbon bağlarının geometrisine dayanan zig-zag (0°) ve koltuk (30°) olarak adlandırılır. Koltuk ve zig-zag nanotüp yapılarındaki fark, Şekil 1.8’ de gösterilmiştir. Kiral vektörü açısından, zig-zag nanotüp ($n, 0$) ve koltuk nanotüpü (n, n) dir. Nanotüpün kiral vektörü aynı zamanda karbon atomlarının atomlararası mesafesi bilindiğinden nanotüp çapını da tanımlamaktadır.

Karbon nanotüpün kirallığı malzeme özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Özellikle tüp kiralitesinin karbon nanotüplerin elektronik özellikleri üzerinde güçlü bir etkisi olduğu

bilinmektedir. Grafit yarı-metal olarak kabul edilir ancak nanotüplerin tüp kiralitesine bağlı olarak ya metalik ya da yarı iletken olabildiği gösterilmiştir (Erik T. Thostensona, 2001).

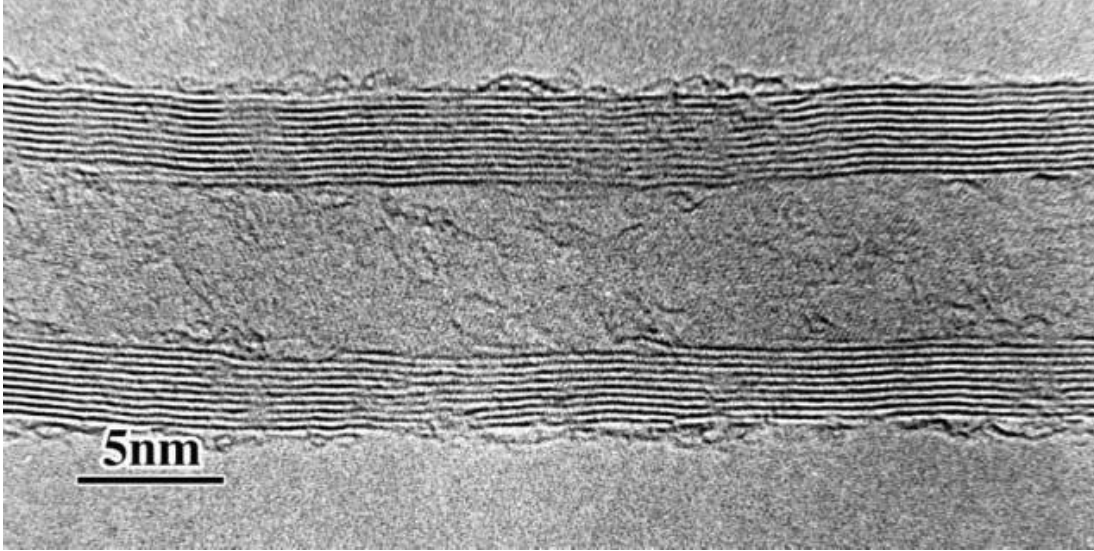


Şekil 1.8: (a) koltuk ve (b) zik-zag nanotüpün atomik yapısının çizimleri. (Erik T. Thostensona, 2001)

1.7 Karbon Nanotüp Morfolojisi

Daha önce de belirtildiği gibi fullerener kapalı beşgenler ve altıgenlerden oluşan dışbükey kafeslerdir. Stone-Wales dönüşümü nanotüp yapısında, hepgon yapıda yeni bir kusur getirir. Heptagonlar nanotüp içerisinde içbükey bölgelere izin verir. Böylece, nanotüplerdeki heptagonal kusurlar birçok olası denge şekli ile sonuçlanabilir. Gerçekten de, çoğu nanotüp, yarı küresel kapaklı düz silindir değildir.

Hatalardan kaynaklanan farklı tüp morfolojilerine ek olarak, karbon nanotüpler tek duvarlı veya çok duvarlı yapılar olabilir. Şekil 1.9' da grafit bazlı karbon ve içi boş bir çekirdek tabakasının görüldüğü çok duvarlı bir karbon nanotüpün nano yapısını gösteren bir geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsünü gösterir. Çok duvarlı karbon nanotüpler her bir tüpün farklı kiraliteye sahip olduğu esasen eş merkezli tek duvarlı tüplerdir. Bu eşmerkezli nanotüpler, ikincil, Van der Waals bağı ile bir arada tutulur. Tek duvarlı nanotüpler, en çok karbon nanotüplerdeki yapı/özellik ilişkilerinin temel incelemeleri için tercih edilmektedir, çünkü tüp içi etkileşimler karbon nanotüplerin özelliklerini daha da karmaşık hale getirmektedir. Aslında, hem tek hem de çok duvarlı nanotüpler, kompozit materyallerde kullanım için benzersiz özellikler göstermektedir (Erik T. Thostensona, 2001).



Şekil 1.9: Çok duvarlı bir karbon nanotüpün katmanlı yapısını gösteren TEM mikrografı (Erik T. Thostensona, 2001).

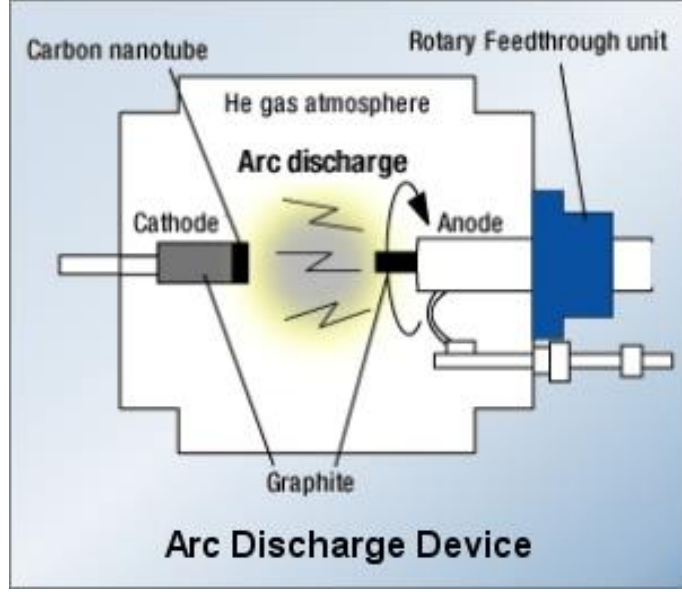
1.8 Karbon Nanotüplerin Sentezlenme Yöntemleri

Karbon nanotüplerin Iijima tarafından ilk keşfedilmesinden günümüze 28 yıl geçmiştir ve bu zaman zarfında bu buluş üzerinde birçok çalışma yapılmış ve önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu gelişmeler sonucunda özellikle karbon nanotüplerin üretimi açısından yeni yöntemler kazanılmış ve bu yöntemler ticari ve araştırma açısından çeşitli faydalar sağlamıştır. Üretim yöntemlerin en yaygın kullanılanları şunlardır:

- Ark deşarjı
- Lazer ablasyonu
- Kimyasal Buhar Çöktürme (Baykara, 2016)

1.8.1 Ark-Desarj Yöntemiyle CNT Sentezi

İki karbon kaynaklı grafit elektrot arasına uygulanan yüksek elektrik akımıyla oluşturulan karbon plazma anotta başlar ve katot üzerinde birikerek nanotüp oluşur. Bu yöntemle verim ağırlıkça % 30 karbon nanotüp eldesinin sağlanmasıdır. Hem SWCNT hem de MWCNT' ler elde edilebilir. Tüp uzunlukları yaklaşık $<50 \mu\text{m}$ ' dir.

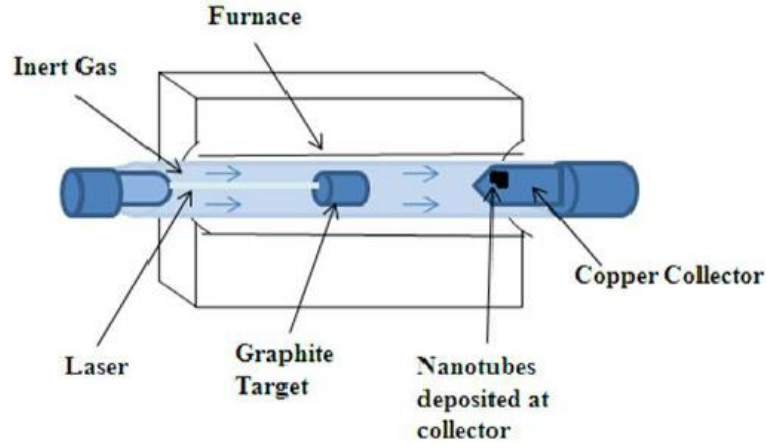


Şekil 1.10: Ark-desarj yöntemi ile cnt sentezi şematik gösterimi (Waseem Khan, 2016).

CNT' ler ilk kez bu yöntemle sentezlenmiştir. Grafit arasındaki deşarj plazması üzerindeki sıcaklıkların 3200 K civarında yüksek olmasından dolayı süreç kontrolü son derece zordur. Yüksek akım geçirilen anot ile katot arasındaki mesafe 1 mm' dir yaklaşık 50-120 Å olan bu akımla nanotüplerin süblimasyonu gerçekleşir (Baykara, 2016).

1.8.2 Lazer Ablasyonu Yöntemiyle CNT Sentezi

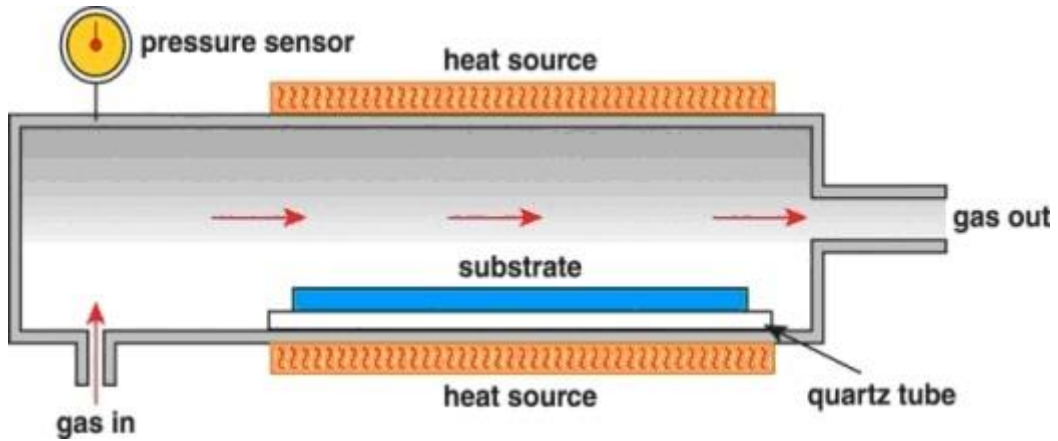
Yüksek güçlü lazer ışınları ile grafit çubuklardan CNT sentezleme yöntemidir. Üretim sonunda beklenen verim kütlece %70' e yakındır. Sadece SWCNT' ler üretilebilir. Reaksiyon sıcaklıkları ile istenilen tüp çapı elde edilir. Şekil 1.11' de bir lazer ablasyon yönteminin şematik gösterimi bulunmaktadır. Burada, grafit hedef üzerine uygulanan lazer ışınlarıyla oluşan nanotüplerin bakır kollektörde toplanması gösterilmektedir (Baykara, 2016).



Şekil 1.11: Lazer ablasyon yöntemi ile CNT sentezinin şematik gösterimi. (Veena Choudhary, 2013).

1.8.3 Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemiyle CNT Sentezi

Bir fırın içerisine yerleştirilen metal katalizörlerle 600-1000 °C sıcaklıklarda hidrokarbon gaz kaynağının verilmesiyle gerçekleşen sentez yöntemidir. Hidrokarbon gazın verilen sıcaklıklarda dekompozisyon olmasıyla CNT' ler farklılık gösterebilir. Bu dekompozisyon reaksiyonunun koşullarının kontrolü ile MWCNT veya SWCNT üretimi istenilen tarafa çekilebilir. Verim kütlece %20-100 arasında değişirken yüksek miktarda üretime uygun bir sentez yöntemidir (Baykara, 2016).



Şekil 1.12: Kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile CNT sentezinin şematik gösterimi (Manglaviti, 2018).

1.9 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Karbon nanotüplerin birçok faydalı özelliklerinin haricinde çeşitli kimyasal yapılarda bulunmasının verdiği uyumla pek çok uygulamada kullanılmış ve bilim insanları tarafından araştırma konusu olarak seçilmiştir. Günümüzde ticari olarak giderek kolay elde

edilmesiyle uygulama alanları artarak çok çeşitlilik göstermektedir. Mikroskop propları, elektron yayılımı uygulaması ile düz ekran teknolojisinde, kimyasal ve biyosensörler, biyomedikal, biyoteknoloji, katalizör, güneş hücreleri, kompozit ve nanokompozitler, kapasitörler, yakıt hücreleri, gaz depolama, abzorbantlar, ilaç salınımı, ince filmler, elektrotlar, nano araç, nano cihaz, nano sistemler, uzay ve havacılık teknolojileri gibi birçok alanda sıralanabilir (Bedri Onur Küçükıldırım, 2012).

1.10 Literatür Özeti

Nanotüpleri oluşturmak için tek yönlü materyallerin geliştirmesi son yıllarda büyük ilgi kazandı. Organik veya inorganik malzemelerden yapılmış ve ilginç elektronik, mekanik ve yapısal özellikler sergileyen farklı tüp sınıfları içerisinde, karbon nanotüpler malzeme bilimi, kimya ve enerji depolama uygulamaları için son derece ümit verici malzemelerdir. CNT' nin keşfi, makroskobik miktarlarda fullerenlerin sentezinin keşfinden hemen sonra bulunmuş ve o zamandan bu yana yapılan çeşitli araştırmalar sürekli bir evrim geçirmiştir (Dimitrios Tasis, 2006).

Her ne kadar CNT' ler ilk olarak 30 yıl önce gözlenmiş olsada Iijima' nın 1991' deki raporu bu nanomalzemelere dünya çapında büyük ilgi uyandırmıştır. CNT' ler ile ilgili sadece 2005 yılında üç binin üzerinde makale ortaya çıktı (Aldo R. Boccaccini, 2006).

Bileşke malzemeler, elektronik cihazlar, nanosensörler veya gaz depolama malzemesi olarak uygulamalar yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Tüm bu potansiyel uygulamalar, nanotüplerin işlenmesini sağlamak ve özelliklerini ayarlamak için genişletilmiş bir işlevselleştirilme gerektirir (H. Kuzmany, 2003).

CNT' lerin adsorpsiyon kapasitesi esas olarak kimyasal oksidasyon yoluyla yüzeylerine bağlı fonksiyonel gruplarla ilgilidir. Oksidasyon, -COOH ve -OH gruplarını daha ileri modifikasyonlar için faydalı kimyasal bağ kurma konumları içerir ve ayrıca CNT çözünürlüğünü de geliştirir. Amino modifiyeli adsorbanlar ise amino grubunun güçlü aktivitesi nedeniyle iyon değişimi ve kompleks oluşumu yoluyla çözünmüş kirleticilerle etkileşime girebilir. Pek çok araştırmacı, adsorbanlar üzerinde, ağır metaller için adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için amino fonksiyonelizasyon geliştirmiştir (Jiseon Jang, 2018).

CNT'lerin silan bağlama ajanları ile silanizasyonu, yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde ve aynı zamanda CNT'ler üzerinde reaktif fonksiyonel grupların tanıtılmasında kullanılabilen etkili bir yöntemdir. Birçok araştırmacı, CNT'lerin silanizasyonunun silan birleştirme ajanları ile etkilerini incelemiştir. Silanize-CNT'lerin adsorban olarak daha iyi bir dispersiyon ve arayüzey bağlanması olduğunu göstermişlerdir (Alireza Yaghoubi, 2018).

1997'den beri birçok araştırma grubu, karbon nanotüplerin yanı sıra çeşitli şekillerde karbon grafit numunelerinde hidrojen depolamayı incelemiştir. Dillon ve çalışma arkadaşları CNT'nin ilk kez mükemmel hidrojen depolama özelliklerini bildirdiler. CNT'nin hidrojen depolama kapasitesinin, numunenin %5 ile %10'u arasında olduğunu tahmin etmiştir. Umut verici bir araştırma malzemesi, DOE ağırlıkça %6.5 hidrojen veya 65 g H₂/kg C gravimetrik adsorpsiyon kapasitesi tarafından belirlenen depolama gereksinimlerini karşılama potansiyeli sergilemiştir (Dmitry S. Muratov, 2018).

CNT'lerde hidrojen depolama ile ilgili pek çok makale yayınlanmış ve rapor edilen hidrojen depolama kapasiteleri ağırlıkça %0.25 ile 67'dir (A.C. Dillon, 2001), (Alan Chambers, 1998), (Gautam Gundiah, 2002), (C. Liu, 1999), (L.Z. Gao, 2002), (R.Chahine, 1994), (E. Yoo, 2004), (X.B. Wu, 2000), (Y. Ye, 1999)). Bazı iddia edilen hidrojen depolama kapasiteleri halihazırda yerleşik hidrojen depolama sistemi için DOE tarafından belirlenen hedefi (%6 ağırlık) aşmıştır. Ne yazık ki, raporlanan verilerin çoğunun tekrarlanabilirliği oldukça düşüktür. Farklı araştırma grupları tarafından talep edilen depolama kapasitesinde büyük farklılıklar vardır ve bu gerçeğe dayanarak, bazı alanlarda DOE hidrojen depolama gereksinimlerini karbon nano yapılarında karşılanabileceği şüphesi vardır. CNT'lerde hidrojen depolama kapasitesindeki büyük farklılıktan sorumlu birçok sebep vardır; Bunlar arasında CNT'lerin morfolojisindeki farklılıklar (çap, uzunluk ve duvar kalınlığı, vb.), üretimi sonrasında yapılan işlemler sonucunda CNT'lerde bulunan safsızlıklar bulunmaktadır. Son zamanlarda Liu ve arkadaşları (Chang Liu, 2010) SWCNT'ler ve MWCNT'ler dahil olmak üzere çeşitli CNT numuneleri üzerinde hidrojen depolamasını tekrar incelemişler ve 12 MPa ve oda sıcaklığı altında CNT'lerin hidrojen depolama kapasitesinin ağırlıkça %1.7'den az olduğu sonucuna varmışlardır. CNT'lerin metal hidritler veya kompleks bileşikler gibi diğer hidrojen depolama materyallerine etkili bir katkı maddesi olarak kullanılabileceğine dikkat çektiler. Aslında, bazı kalıntı metal katalizörü rapor edilen

yüksek hidrojen depolama kapasitelerinde önemli bir rol oynamıştır. Metal alaşımın eklenmesi CNT' lerdeki hidrojen depolanma kapasitesini önemli ölçüde artırdı (Lizhen Gao, 2010).

Zhu ve arkadaşları (H.W. Zhu, 2000) hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin MWCNT' de 10 MPa basınç altında 300 K' de % 5 olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, Tibbetts ve arkadaşları (G.G. Tibbetts, 2001) SWCNT ve MWCNT' lerin, 3.5 MPa' lık bir basınç altında ve oda sıcaklığında % 0.1' den daha az hidrojen aldıklarını göstermişlerdir. Karbon nanotüp depolama çalışmalarının sonuçlarındaki farklılıklar, hidrojen karbon nanotüpler arasında kurulan Van der Waals bağlarının zayıflığına bağlı olabilir. Adsorbent kapasitesi ve dolayısıyla MWCNT' lerin hidrojen depolama kapasitesi çeşitli metallerin eklenmesiyle artırılabilir. Nanotüplere çeşitli metaller ve kimyasal bileşikler eklemek gözenekliliği, dipol-dipol etkileşimini artırır ve böylece daha yüksek hidrojen depolama kapasitesi sağlar. Çok sayıda çalışma, hidrojen alma kapasitesinin, metallerin ve Ni, Pd, Pt, Li, TiO₂, Al₂O₃, ZnO, BN gibi kimyasal bileşiklerin katılmasıyla artırıldığını göstermiştir (Songul Kaskun, 2018).

1.11 Çalışmanın Amacı

Karbon bazlı fosil yakıtların uzun yıllar kullanmanın, dünya ikliminde ölçülebilir ve yıkıcı değişikliklere yol açtığı görülmektedir. Karbon içermeyen enerji kaynağının kullanmanın sera etkisini tersine çevirebileceği veya yavaşlatabileceği ümit ediliyor. Bu nedenle hidrojen geleceğin küresel enerji dengesinde en umut verici alternatif enerji kaynağı olarak kabul edilir.

Hidrojen evrendeki en basit ve en çok bulunan elementlerden biridir. Kokusuz, renksiz, tatsız zehirsiz bir gazdır. 1700' lü yıllarda yanma özelliği farkına varılmış olan hidrojen, oksijen ile yanma sırasında en yüksek enerjiyi veren moleküldür ve bu yanma reaksiyonu sonucunda azot oksitler, sülfür oksitler, hidrokarbonlar ve karbon monoksit gibi kirlenici maddeler oluşmaz. Hidrojenin tek yanma ürünü sudur. Hidrojenin yakıt olarak kullanımı için en önemlisi depolama özellikleridir. Hidrojen depolama için dört ana yöntem vardır: (1) sıkıştırılmış gaz, (2) kriyojenik sıvı, (3) metal hidritler formunda ve (4) yüksek yüzey alanlı materyaller üzerine adsorbe edilir. Hidrojenin yüksek yüzey alanlı gözenekli malzemelerin yüzeyine adsorpsiyonu, düşük ağırlık ve desorpsiyon kolaylığı avantajlarının yanı sıra, DOE % 6,5 ile belirlenen kapasite hedeflerini karşılayabilme potansiyeline sahip

olduğundan hidrojen depolama için uygun bir alternatif olabilir. Aktif veya nanoyapılı karbon ve karbon nanotüpler gibi geniş bir yüzey alanına sahip materyaller, fiziksel adsorpsiyon için olası substratlardır. Bu bağlamda incelenen malzemeler arasında karbon CNT' ler belirgin bir konuma sahiptir (Gerasimos E. Ioannatos, 2010).

Günümüzde mekanik, termal ve elektriksel açıdan CNT örneklerinin üstün ve istisnai özellikleri, araştırmacıları bu malzemeyi çeşitli alanlarda kullanmaya teşvik etmiştir. Bilimsel çalışmalar, substrat olarak kullanılan CNT' lere metallerin dopant olarak eklenmesi ile malzemelerin mekanik, termal ve elektriksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiğini göstermiştir. Bu nedenle MWCNT' leri fonksiyonel hale getirdikten sonra Co, Cu ve Ni ilavesi ile hidrojen depolama özelliğinin incelenmesi amaçlanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, ticari olarak satın alınan MWCNT deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce asit ile saflaştırıldı ve sonra çeşitli kimyasal yöntemlerle hidroksil grubu ve silan grupları ile fonksiyonel hale getirildiler. Belli derişimlerde hazırlanan Co, Cu ve Ni çözeltileri ile foksiyonelleştirilen MWCNT' ler etkileştirilerek elementler CNT yüzeyine dopant edildiler. Sentezlenen maddelerin karakterizasyonu ile ilgili olarak, kimyasal ve yapısal değişime uğrayan MWCNT' lerin karakterizasyonu XRD, SEM ile belirlendi; fonksiyonelleştirme sonucu MWCNT ile fonksiyonel grup ve metaller arasındaki etkileşim FTIR-ATR ile incelendi. Termal özellikleri TG ve d[TG] ile tayin edildi. Yüzey alanı BET yöntemi ile belirlendi. Son olarak çok bileşenli manometrik gaz sorpsiyon cihazı ile hidrojen depolama kapasitesi belirlendi ve çalışmanın nihai amacı sonuçlandı.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Kullanılan Kimyasal Materyaller

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ticari olarak çeşitli markalardan analitik saflıkta satın alınmış ve saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Kullanılan bu kimyasalların özellikleri aşağıdaki tablo 2.1’ de verilmiştir. MWCNT örneği nanografi şirketinden temin edildi ve özellikleri aşağıda tablo 2.2’ de verilmiştir.

Tablo 2.1 Deneyleerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasalın Adı	Formülü	Marka	Saflık
Kobalt (II) Klorür	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba	% 99
Nikel (II) Klorür	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba	% 99
Bakır nitrat tri hidrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba	% 99
Demir II klorür tetrahidrat	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	VWR Chemicals	% 99
Hidrojen peroksit	H_2O_2	Sigma- Aldrich	$\geq\% 35$
Hidroklorik asit	HCl	Merck	% 37
Toluen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Lab-Scan	$\geq\%99,8$
Metanol	CH_3OH	Carlo Erba	$\geq\%99,9$
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck	%96
Aseton	CH_3COCH_3	Merck	$\geq\%99,5$
3-aminopropil trietoksisilan (APTS)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{H}_5\text{O})_3$	Merck	$\geq\%98$

Tablo 2.2 Deneyleerde kullanılan CNT' nin özellikleri

Teknik Özellikler	Değer
Saflık	> % 90
Renk	Siyah
Dış çap	10-20 nm
İç çap	5-10 nm
Uzunluk	1-5 micron
Yoğunluk	2,4 g/cm ³
SSA	200-350 m ² /g
Elektiriksel iletkenlik	98 S/cm
Üretim yöntemi	CVD

2.2 Kullanılan Cihazlar

Bu tez çalışmasında MWCNT' lerin modifiye edilmesi, karakterizasyonu ve hidrojen depolama özelliklerinin incelenmesi için kullanılan cihazlar hakkında marka model ve çalışma prensipleri hakkında aşağıda açıklamalar yapılmıştır.

❖ Deneysel Süreçlerde Kullanılan Cihazlar;

• Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı:

Bu tez çalışmasında tüm deneysel işlemler ve MWCNT' lerin modifiyesinde Heidolp MR HEI Standart marka ısıtıcıli manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Sıcaklık kontrolleri cihaza bağlı digital termometre ile yapılmıştır.



Şekil 2.1: Isıtıcı manyetik karıştırıcı.

- **Ultrasonik Banyo:**

Bu tez çalışmasındaki kimyasalların çözücü ortamında çözünmesi homojen dağılması, cam malzemelerin temizliği ve MWCNT' lerin modifikasyon işlemlerinde Elmasonic s60h marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Zaman ve ısıtma kontrollü olan cihazın ultrasonik frekansı 37 kHz' dir.



Şekil 2.2: Ultrasonik banyo.

- **Ultrasonik Homojenizatör:**

CNT örneklerinin SEM cihazında görüntülenmesi için numune hazırlama aşamasında MWCNT' lerin organik çözücü içerisinde homojen dağılması için Sonic VCX-750 Vibra Cell marka ultra homojenizatör kullanılmıştır.



Şekil 2.3: Ultrasonik homojenizatör.

- **Analitik Terazî:**

Bu tez çalışmasında tüm katı kimyasallar ve karbon nanotüp tartımları Denver Instrument SI-234 summit serisi analitik terazi ile yapılmıştır. Kapasitesi 230 g, okunabilirlik hassasiyeti 0.0001 g' dır



Şekil 2.4: Analitik terazi.

- **Etüv:**

Bu tez çalışmasındaki bütün cam malzeme modifikasyon sonrası reaksiyon sonunda malzemelerin ıslak kurutma işlemleri Memmert UNB 500 marka sirkülasyonlu etüv kullanılmıştır.



Şekil 2.5: Etüv.

- **Vakumlu Etüv:**

Bu çalışmadaki bütün MWCNT örnekleri normal etüvde ıslakları alınıp kuru hale getirildikten sonra yapısından ayrılması zor olan nemi ve organik çözücülerini uzaklaştırmak için JP Selecta Vaciotem-T marka vakumlu etüv kullanılmıştır.



Şekil 2.6: Vakumlu etüv.

- **Vakum Pompası:**

Bu çalışmadaki MWCNT modifikasyon deneylerinde ayırma, süzme, yıkama işlemlerinde Heidolph marka valf ayarlı vakum pompası kullanılmıştır.



Şekil 2.7: Vakum pompası.

- **Ultra Saf Su Cihazı:**

Bu tez çalışmasındaki tüm deneylerde kullanılan ultra saf su New Human Power I-Scholar UV marka ultra saf su cihazında saflaştırılarak kullanıldı.



Şekil 2.8: Ultra saf su cihazı.

- **pH metre:**

Bu çalışmadaki deneysel pH kontrolleri Thermo scientific orion 3 star marka pH metre ile kontrol edilmiştir.



Şekil 2.9: pH metre.

- **İnkübatör Çalkalama Cihazı:**

Bu çalışmadaki MWCNT' lerin modifikasyonu sırasında sıcaklık ve zaman kontrollü çalkalama işlemi GFL 3031 markalı inkübatör ile yapılmıştır.



Şekil 2.10: İnkübatör.

❖ Karakterizasyon Aşamasında Kullanılan Cihazlar;

• Fourier Dönüştümlü İnfrared Spektrofotometre (FTIR-ATR):

FTIR ölçümleri Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR-ATR spektrometresi cihazı ile yapılmıştır. Bu ölçümlerin yapılmasındaki amaç saflaştırılan ve ardından modifiye edilen ve son olarak tüm çeşitli MWCNT örneklerini metaller ile birleştirildikten sonra MWCNT yüzeyinde fonksiyonel, organik, organometalik, anorganik gibi yapıların bağları spektrumlarla belirlenerek kontrol edilmesidir. Bu ölçümler Spektroskopik ölçümler için temin edilen toz KBr ile pellet hazırlanılarak ışın yolu üzerinden $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında alındı. KBr pellet hazırlanırken her ölçümde aynı oranda KBr ve aynı eser miktarda MWCNT örnekleri homojen karıştırılarak oda sıcaklığında hazırlandı.



Şekil 2.11: Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR-ATR spektrometresi.

• Termogravimetrik Analizör (DTA/TG):

MWCNT'lerin termogravimetrik analizleri Perkin Elmer Diamond Simultane DTA/TG cihazı ile yapılmıştır. Örneklerin termogramları dakikada $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik artışlarla $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığı arasında azot ortamında (200 ml/dk) yapılmıştır.



Şekil 2.12: Perkin Elmer Diamond Simultane DTA/TG cihazı.

- **X-Işını Difraksiyonu (XRD):**

XRD ölçümleri oda sıcaklığında Bruker marka D8 Advance model X-ray diffraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Monokromatör olarak dalga boyu $\lambda=1,54$ nm olan bakır katot kullanılan cihazda $6^\circ/\text{dk}$ tarama hızıyla 40 mA ve 40 kV' de $3-90^\circ$ arasında analiz yapılmıştır.



Şekil 2.13: Bruker D8 Advance model X-ray diffraktometre cihazı (Nikumaa, 2010).

- **Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM):**

MWCNT' lerin yüzey görüntülerini ve EDX elemental haritalandırılması ZEISS EVO LS 10 taramalı elektron cihazı ile yapıldı. Örneklerden eser miktarda alınarak 50 ml' lik metanol içinde ultrasonik homojenizatör ile dispers edildi ve daha sonra hazırlanan bu

Çözelti iletken bakır bant üzerine damlatılarak çözücüsü etüvde uzaklaştırılarak analize hazır hale getirildi. Görüntüleme işlemlerinde kullanılan hizalama voltajı, büyüme aralığı, EDX saniye başına düşen X-ray voltajı gibi parametreleri her numune için görüntü üzerinde verilmiştir.



Şekil 2.14: ZEISS EVO LS 10 taramalı elektron mikroskobu.

- **Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı Tayin Cihazı:**
MWCNT örneklerinin yüzey alanları NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) BET yüzey alanı tayin cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümlerden önce örnekler 100 °C' de azot gazı ortamında vakum altında 20 saat degas işlemi yapılmıştır. Ölçümler 77 K' de 11 adsorpsiyon noktası üzerinde 0.05 ve 0.025 basınç değerleri arasında BET yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 2.15: NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) BET yüzey alanı tayin cihazı.

❖ **Hidrojen Depolama Kapasitesi Ölçmek İçin Kullanılan Cihaz;**

• **Hiden Isochema IMI Serisi Manometrik Hidrojen Sorpsiyon Analizörü:**

Hiden Isochema' nın IMI serisi, temel seviyedeki manometrik analizörlerden, entegre kütle spektrometrisine sahip gelişmiş çok bileşenli dinamik akış ünitelerine kadar materyallerle kimyasal absorpsiyon, fizisorpsiyon ve gaz depolama analizi için çok fonksiyonlu cihazlardır.

Bu değişken cihaz ayrıca, gaz depolama ve ayırmadan yüksek basınç katalizine ve yüzey alanı belirlemeden yüksek basınç çalışmalarına kadar çeşitli uygulamalar için uyarlanabilir.

Zamana bağlı ölçümler sorpsiyon kinetiğinin gözlenmesini mümkün kılarken, sorpsiyon entalpilerinin hesaplanması için çeşitli sıcaklıklarda denge alımı tayini uygulanabilir.

IMI-HTP entegre ısıtma ve soğutma, genişletilmiş basınç aralığı ve vakum ve 200 bar arasında yüksek hassasiyetli ölçümlere izin veren bir turbo moleküler pompa ile optimize edilmiş bir reaktör içerir.

IMI serisi gaz sorpsiyon analizörleri, gazların malzemeden vakumla 200 bar' a kadar çeşitli basınçlarda alınmasını belirlemek için kullanılabilir. Düşük basınç rejimindeki adsorpsiyon

ölçümleri, gözenekli malzemelerin özelliklerini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılırken, gaz depolama ve ayırma gibi bir dizi pratik uygulama için malzemelerin değerlendirilmesi için yüksek basınç ölçümleri gereklidir.

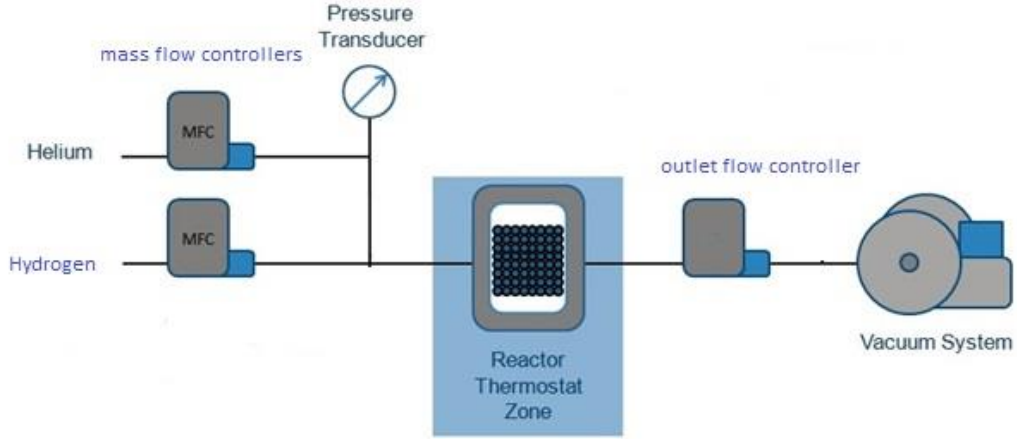
Yüksek doğrulukta gaz depolama ölçümleri, farklı gazların ve izoterm sıcaklıklarının programlanması dahil olmak üzere, cihaz çalışmasının tüm yönlerinin tam bilgisayar kontrolü ile otomatik olarak gerçekleştirilebilir. H₂ dışında N₂, CO₂ ve CH₄ gibi bir dizi gaz türlerinin depolama kapasiteleri incelenebilir (Hiden Isochema).



Şekil 2.16: IMI-HTP manometrik analiz cihazı.

Ölçümler, Şekil 2.16 da gösterildiği gibi tam otomatik bir IMI-HTP manometrik analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında örneklere 100 °C’ de dinamik vakum altında 20 saat süreyle degas işlemi uygulandı. Hidrojen ölçümlerinden önce örnek yoğunlukları oda sıcaklığında 30 bar’ lık basınçta helyum piknometresi (% 99.999 saflık)

kullanılarak ölçüldü. Hidrojen adsorpsiyon izotermi oda sıcaklığında, her basınçta (0,5-90 bar) yeterli dengeleme süresi (10 dk) kullanılarak 31 adsorpsiyon noktası üzerinde Sieverts tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Hidrojen adsorpsiyonu İzoterm grafikleri basınca karşı kütlece yüzde şeklinde çizilerek verilmiştir.



Şekil 2.17: IMI-HTP manometrik analiz cihazının şematik gösterimi (D. P. Broom, 2009).

2.3 Metod

2.3.1 MWCNT'lerin Saflaştırılması

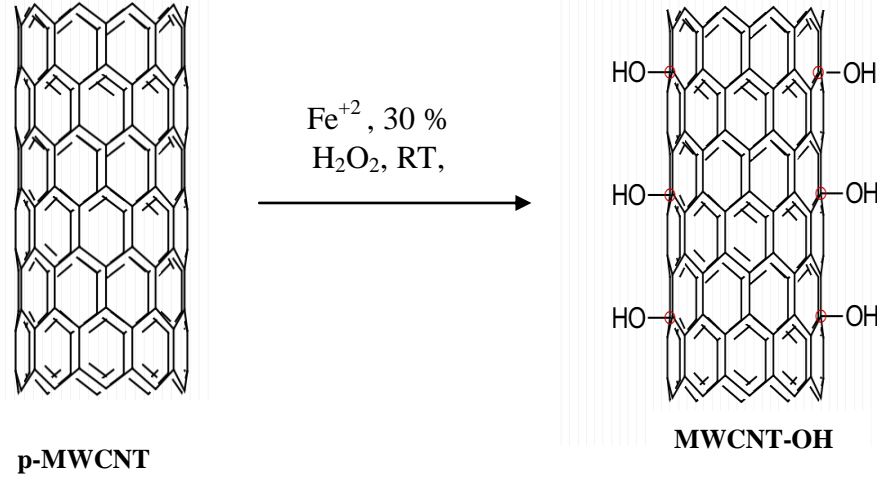
MWCNT örnekleri üretim yöntemlerinden kaynaklanan bazı safsızlıklar içermektedir. Bu safsızlıkları gidermek için asitle muamele işlemi gerekmektedir. Bu yöntem ile hem amorf karbonun hem de metallerin uzaklaşmasını sağlanmaktadır.

DeneySEL Süreç: 1 g MWCNT ve 100 mL 5 M HCl çözeltisi 250 mL'lik reaksiyon balonuna konularak 30 °C' de 1 saat ultrasonik banyoda (50 Hz) tutuldu. Devamında bu karışım 70 °C' de 48 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. 48 saat sonunda reaksiyon balonuna saf su (500 mL) ilave edilerek seyreltme işlemi yapıldı. Seyreltilen karışım vakum ortamında süzüldü ve pH değeri 7 olana kadar bol su ile yıkandı. İşlem sonunda asiti uzaklaştırılan MWCNT örnekleri önce 60 °C' de 24 saat etüvde daha sonra 60 °C' de vakumlu etüvde tutularak kurutuldu. Saflaştırılan MWCNT örnekleri p-MWCNT olarak etiketlendirildi.

2.3.2 p-MWCNT'lerin Hidroksillenmesi

Bu yöntemde saflaştırılmış MWCNT örnekleri Fe²⁺ ve %30' luk H₂O₂ çözeltileri ile bir gece, oda sıcaklığında karıştırıldı. Gerçekleşen yükseltgenme tepkimesi sonucunda

MWCNT yüzeyine hidroksil grupları bağlandı. Bu işlem FTIR-ATR karakterizasyonu ile açıklandı.

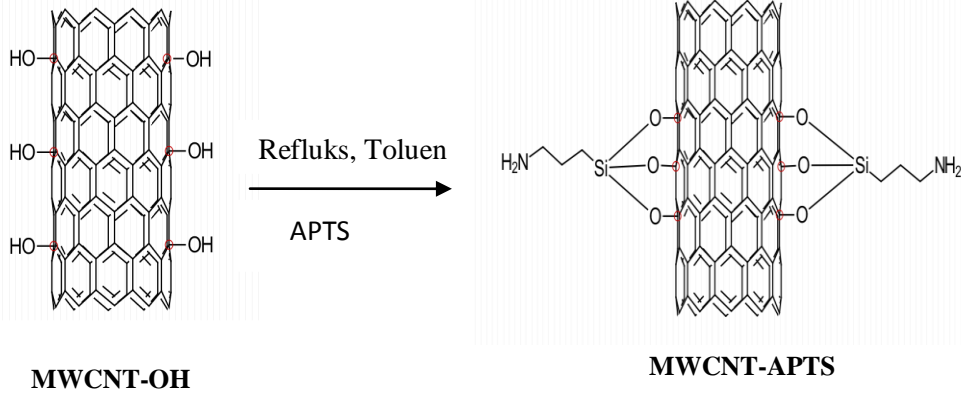


Şekil 2.18: p-MWCNT' nin hidroksillenmesi

DeneySEL Süreç: 0.5 g p-MWCNT ile 0.3 M 30 mL $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ çözeltisi 500 mL' lik reaksiyon balonuna alınarak 30 °C de 1 saat boyunca ultrasonik banyoda (50 Hz) tutuldu. Manyetik karıştırıcıya alınan bu karışıma damlatma hunisi ile toplam 120 mL % 30 'luk H_2O_2 ' den 8 saniyede 1 damla olacak şekilde yavaş yavaş eklendi. Damlatma işlemi bittikten sonra oda sıcaklığında 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra çözelti vakumlu süzme düzeneği kullanılarak süzüldü. Süzüntüden safsızlıkları gidermek için önce % 5' lik HCl çözeltisi ile birkaç kez yıkandı, pH değeri kontrol edilerek 7 olana kadar damıtılmış saf su ile yıkamaya devam edildi. Yıkama işleminden sonra 60 °C' de 24 saat etüvde daha sonra 60 °C' de 48 saat vakumlu etüvde tutuldu. Hazırlanan örnekler MWCNT-OH olarak etiketlendirildi.

2.3.3 MWCNT-OH' ların Silanlanması

Modifikasyon işlemi, organik çözücü ortamında modifiyer madde ile yüzeyine hidroksil grupları bağlı MWCNT (MWCNT-OH) örnekleri arasında gerçekleştirildi. Silanizasyon mekanizması ile hidroksil gruplarındaki hidrojen yapıdan ayrılarak, 3-(trioksisilyl)propilamin (APTS) grubundaki Si atomu ile O-Si bağı oluşturacak şekilde MWCNT yüzeyine bağlandı. Bu bağlanma FTIR-ATR karakterizasyonu ile açıklandı.



Şekil 2.19: MWCNT-OH' ın silanlanması.

Deneysel Süreç: Modifikasyon işlemi için 100 mL' lik reaksiyon balonuna 75 mL toluen, 2 mL 3-Aminopropil)trietoksisilan (APTS) ve 1 gram MWCNT-OH alındı. Bu karışım 30 °C' de 30 dakika ultrasonik (50 Hz) banyoda tutuldu. Ultrasonikasyon işleminden sonra homojen hale gelen bu karışım manyetik karıştırıcıya alınarak geri soğutucu altında 24 saat 80 °C' de tutuldu. Reflaks işleminden sonra ürün süzülerek ve reaksiyona girmeyen maddelerin giderilmesi ve saflaştırma işlemi için önce toluen daha sonra metanol ve aseton ile üçer kez yıkandı. Oluşan ürün 24 saat 60 °C de etüvde tutularak kurutuldu. Oluşan ürün MWCNT-APTS olarak etiketlendirildi.

2.3.4 p-MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-APTS' nin Metal İyonları ile Yüklenmesi

Saflaştırılmış, hidroksillenmiş ve silanlanmış MWCNT örneklerine kobalt, nikel ve bakır bileşiklerinin belirli derişimdeki sulu çözeltisi ile yükleme işlemi yapılmıştır. Yükleme işleminin deneysel kısmında ise CoCl_2 , NiCl_2 ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin 10^{-4} M derişiminde sulu çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerden 25 ml alınarak polietilen kaplara konuldu ve her bir çözelti ortamına saflaştırılmış ve modifiye edilmiş MWCNT örneklerinden ayrı ayrı 0,1 gram tartılarak çözeltiler içerisine eklendi. Daha sonra inkübator cihazına alınan numuneler 30 °C 200 rpm' de 24 saat çalkalandı. 24 saat sonrasında yükleme işlemi yapılmış MWCNT örnekleri süzme düzeneği ile süzüldü. Süzüntü saf su ile yıkama işleminden sonra 60 °C' de etüvde kurutuldu ve daha sonra vakumlu etüvde 60 °C' de 48 saat tutuldu. Elde edilen numuneler MWCNT-Ni, MWCNT-

Co, MWCNT-Cu, MWCNT-OH-Ni, MWCNT-OH-Co, MWCNT-OH-Cu, MWCNT-APTS-Ni, MWCNT-APTS-Co ve MWCNT-APTS-Cu örnekleri olarak isimlendirildi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

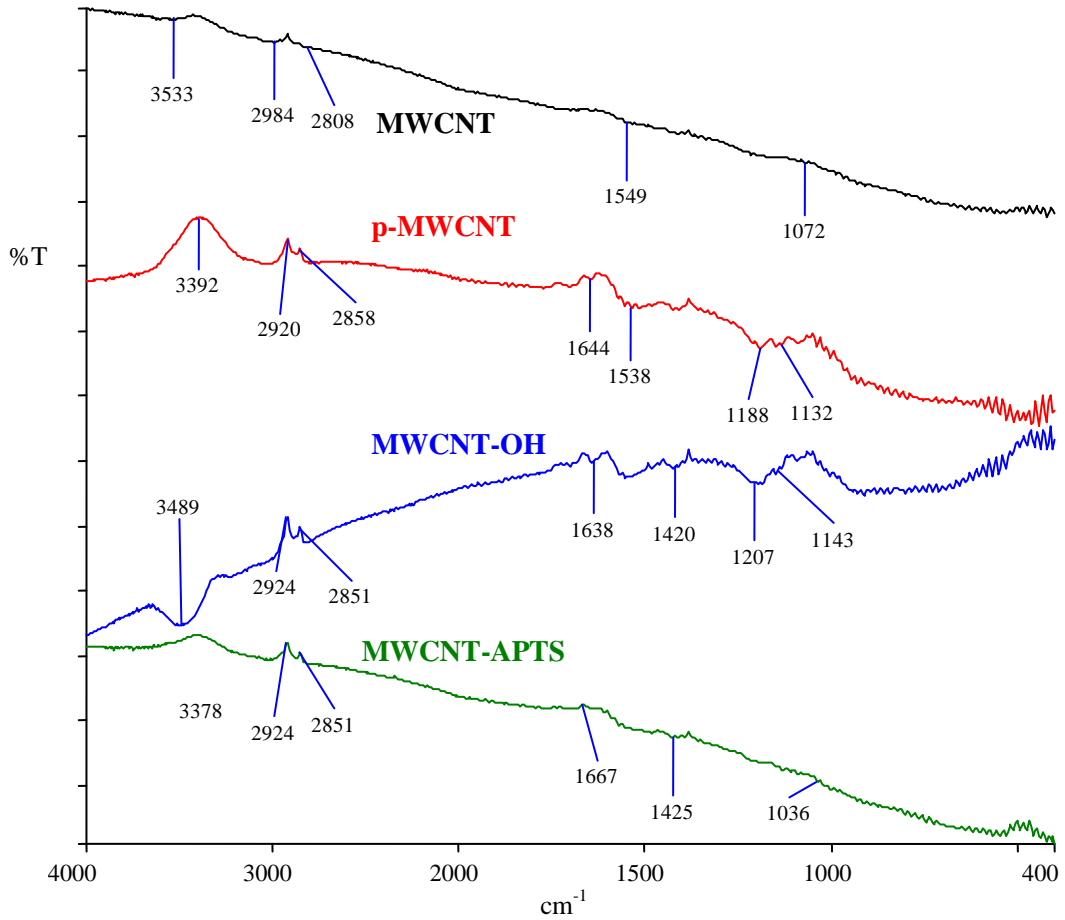
Bu bölümde MWCNT, p-MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-APTS ve metal iyonları ile yüklenen p-MWCNT-Ni, p-MWCNT-Co, p-MWCNT-Cu, MWCNT-OH-Ni, MWCNT-OH-Co, MWCNT-OH-Cu, MWCNT-APTS-Ni, MWCNT-APTS-Co, MWCNT-APTS-Cu numunelerinin yapı analizleri, XRD desenleri, morfoloji çalışmaları, BET yüzey alanı değerleri, termal analizleri ve hidrojen depolama kapasitelerine için elde edilen bulgular verilecek ve tartışılacaktır.

3.1 Fourier Transform Infrared (FTIR-ATR) Analizi

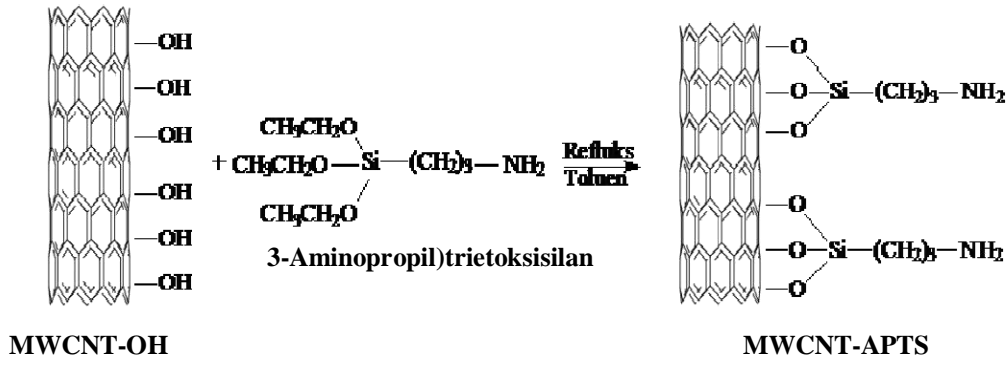
Satın alınan MWCNT, saflaştırılan p-MWCNT, hidrosillenen MWCNT-OH ve silanlanan MWCNT-APTS ve metal iyonları ile yüklenen modifiye MWCNT' lere ait FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.1' de verilmektedir. MWCNT' e ait FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde 3533, 2984, 2808, 1549 ve 1072 cm^{-1} ' de çeşitli bantlar gözlenmektedir. 3533 cm^{-1} ' deki pik –OH gruplarının varlığını göstermektedir. 2984 ve 2808 cm^{-1} ' de çıkan bantlar alifatik C-C gerilme titreşimlerine ait bantları göstermektedir. 1549 cm^{-1} de gözlenen bant, MWCNT' nin birinci dereceden grafit karbon titreşim modundan kaynaklanmaktadır. 1072 cm^{-1} deki pik, doğal nem nedeniyle absorbe edilen OH' ın eğilme titreşimine karşılık gelir (A. Tiwari, 2007).

Saflaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüpe ait FTIR-ATR spektrumu aynı şekilde p-MWCNT spektrumu ile verilmiştir. Hidrosillenen MWCNT, MWCNT-OH' a ait spektrumdaki geniş 3489 cm^{-1} ' deki band işlemi doğrulamaktadır. APTS ile MWCNT' nin modifikasyonuna ait FTIR-ATR spektrumundaki 2924 cm^{-1} civarında doğrudan modifiyeden kaynaklanan uzun alkil zincirinin gözükmesi ve alkoksi hidrojeninin kaybolması modifikasyonun işareti olarak kabul edilir (Brandye M. Smith, 2004), (Liang Li, 2006). Aynı zamanda, MWCNT ve MWCNT-APTS' ye ait FTIR spektrumlarındaki titreşim frekanslarında gözlenmiş farklar, modifiye MWCNT-APTS' deki etkileşimin işaretleri olarak düşünülebilir. Modifikasyon süresince ortama etanol olarak salıverilen 2970 cm^{-1} civarındaki etoksi grubu pikinin kaybolması ve yaklaşık 2924 cm^{-1} ' de propil zincirine ait pikin gözükmesi modifikasyon olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 3.1' den görüldüğü gibi FTIR spektrumunun C-H bölgesinin (2900-3100 cm^{-1}) odaklanması modifikasyon hakkında daha ayrıntılı bilgi vermektedir. Ayrıca modifiyerdeki 1482 cm^{-1} 'de çıkan C-N piki modifikasyon sonrasında 1425 cm^{-1} değerine

kaymıştır. Yukarıdaki açıklamalara göre MWCNT-OH örneğindeki hidroksil grupları ile modifiyerin etoksi grupları arasındaki reaksiyon Şekil 3.2’deki gibi yazılabilir. Saflaştırılan, hidroksillenen ve silanlanan MWCNT örneklerine Co, Cu ve Ni çözeltileri kullanılarak yüklemeler yapılmıştır. Metal yüklenen bu örnekler için FTIR-ATR analizlerinde metal titreşimlerine ait bantların gözlenmeyeceği sebebiyle FTIR-ATR spektrumları gösterilmemiştir.



Şekil 3.1: MWCNT, p-MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-APTS’ye ait FTIR-ATR spektrumları.

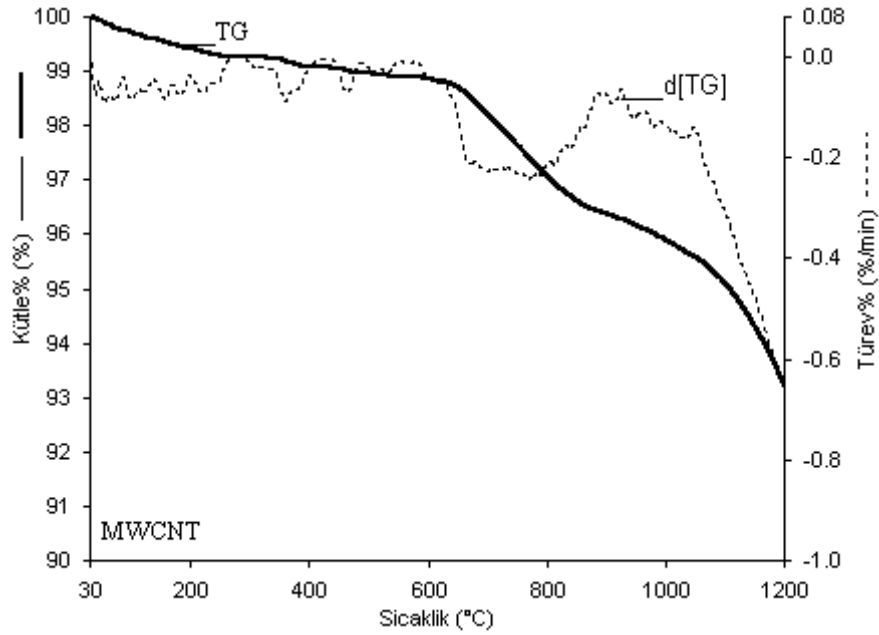


Şekil 3.2: MWCNT-OH ile APTS arasındaki modifikasyona ait olası gösterim.

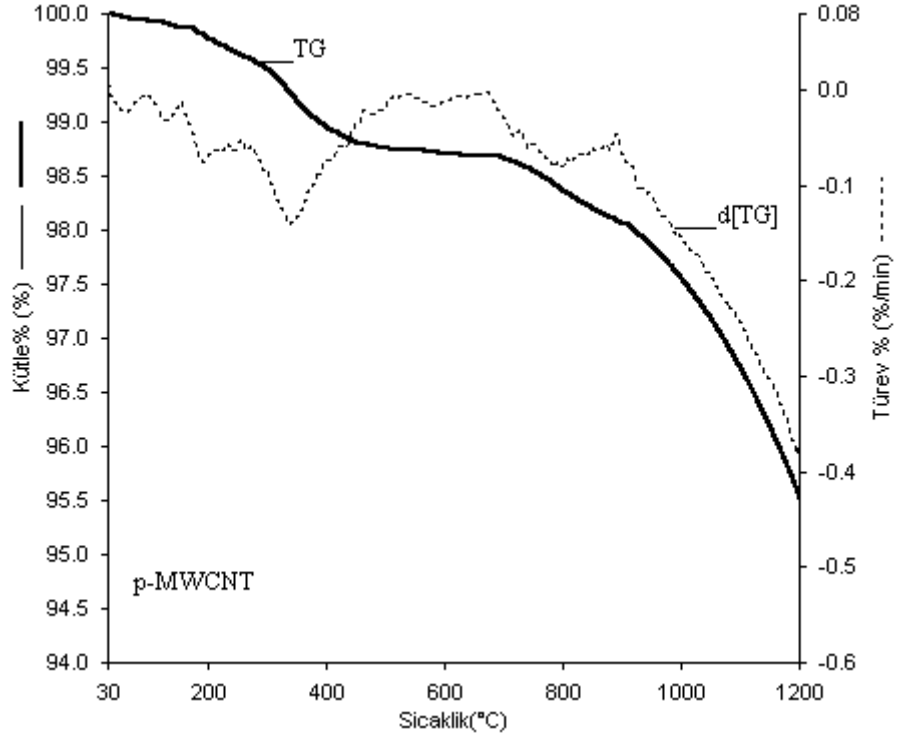
3.2 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Satın alınan MWCNT, saflaştırılan p-MWCNT, hidroksilenen MWCNT-OH ve silanlanan MWCNT-APTS ve metal iyonları ile yüklenen modifiye MWCNT' lere ait TG eğrileri bu bölümde verilmiştir. Basit bir analitik teknik olarak termogravimetri, termal stabiliteyi değerlendirmek ve CNT sistemlerinin saflığını karakterize etmek için sıklıkla kullanılır. Saflaştırılmamış CNT' lerle ilgili ilave problemler, hava atmosferindeki TG deneyleri sırasındaki kütleli değişimin, tipik olarak karbonun oksidasyonuna bağlı kütle kaybının bir süperpozisyonu olması gerçeğinden kaynaklanabilir (Arepalli, 2008). $d[\text{TG}]$ eğrisi, termogravimetrik fonksiyonun birinci dereceden bir türevi olarak, araştırılan sistemlerin saflığı ile ilgili olarak ve bozunma mekanizması hakkında TGA eğrisinin kendisinden daha kesin bilgiler verebilir (Aleksandra Buzarovska, 2015). Ayrıca, artan ısıtma hızı ile, $d[\text{TG}]$ zirveleri daha belirgin hale gelir, daha belirgin omuzlarla birlikte, farklı örnek fraksiyonlarının kademeli olarak ağırlık almasını sağlar. MWCNT ve modifiye örneklerinin TG/ $d[\text{TG}]$ termogramları inert (azot atmosferinde) gaz ortamında alınarak karşılaştırılmıştır. Elde edilen termogramlar sırasıyla Şekil 3.3-3.9' de verilmektedir. Termogramlardan ve bu eğrilerden elde edilen termal kararlılığa ait veriler Tablo 3.1' de verilmektedir. Türevdeki T_{\max} değerleri numunelerin maksimum bozunma kütlelerine ait sıcaklık değerlerini, ΔY ; bu bozunma basamaklarındaki bozunan % kütle miktarlarını, rezidü ise analiz sonundaki kalan maddenin % miktarlarını göstermektedir. Şekil 3.5 ve türeve ait Şekil 3.6' dan görüldüğü gibi MWCNT yüzeyinin modifiye edildiği değişen mekanizmadan anlaşılmaktadır. Organik maddenin bozunması, maddenin miktarından bağımsız ve bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisine bağlı olan bir sıcaklıkta

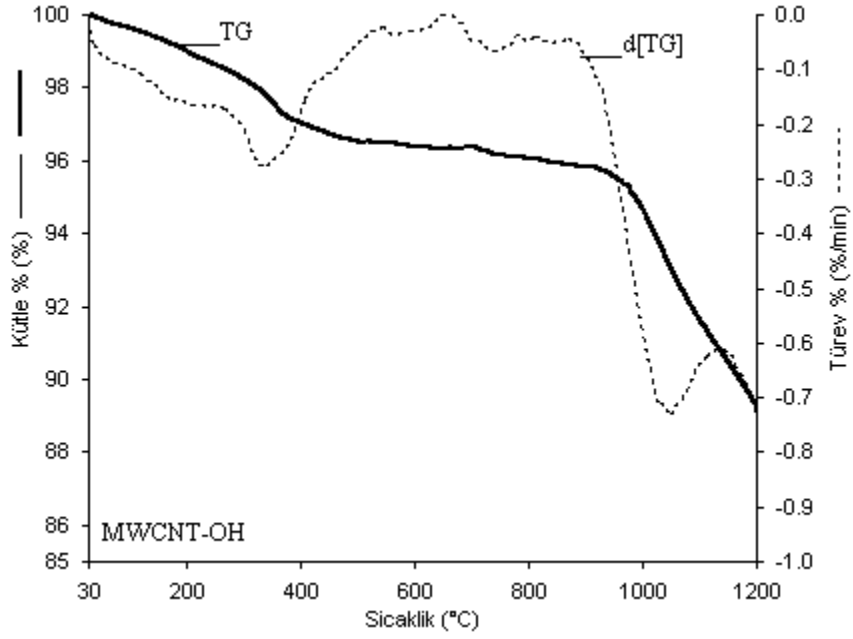
gerçekleşir (Yariv, 2004). Genelde 200-320 °C sıcaklık aralığında modifiye karbon nanotüp MWCNT-APTS örneğinin termal işlemi süresince organosilan grubu kömüre dönüşür. 500-620 °C sıcaklık aralığında d[TG] eğrisinde gözlenen pik kömürün ve CO₂'nin oluşumuna aittir. Şekil 3.3-3.9 saflaştırılan (p-MWCNT), hidroksillenmiş (MWCNT-OH) ve silanlanmış (MWCNT-APTS) karbon nanotüp örneklerine Co, Cu ve Ni yüklemeleri yapılarak hazırlanan örneklerin TG eğrilerini göstermektedir. Genel olarak yükleme yapılmayan örneklerin termal kararlılıkları daha yüksekken karbon nanotüp APTS ile silanlandığında ve Co ve Ni yüklemesi yapıldığında termal olarak daha kararlı hale gelmektedir. Rezidü miktarları kıyaslandığında organik bir bileşik ile silanmasından dolayı en fazla kütle kaybı MWCNT-APTS örneklerinden hazırlanan adsorbentlere aittir. En yüksek rezidü miktarlarına, saflaştırılmış karbon nanotüp örneklerinden hazırlanan adsorbentler sahiptir.



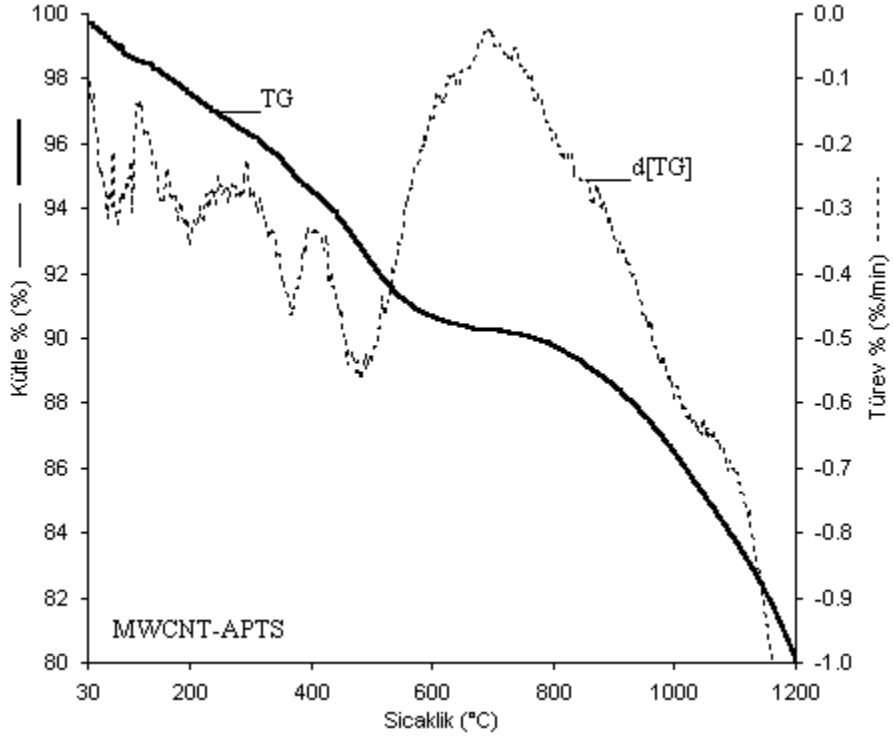
Şekil 3.3: MWCNT'ye ait TG ve d[TG] eğrileri.



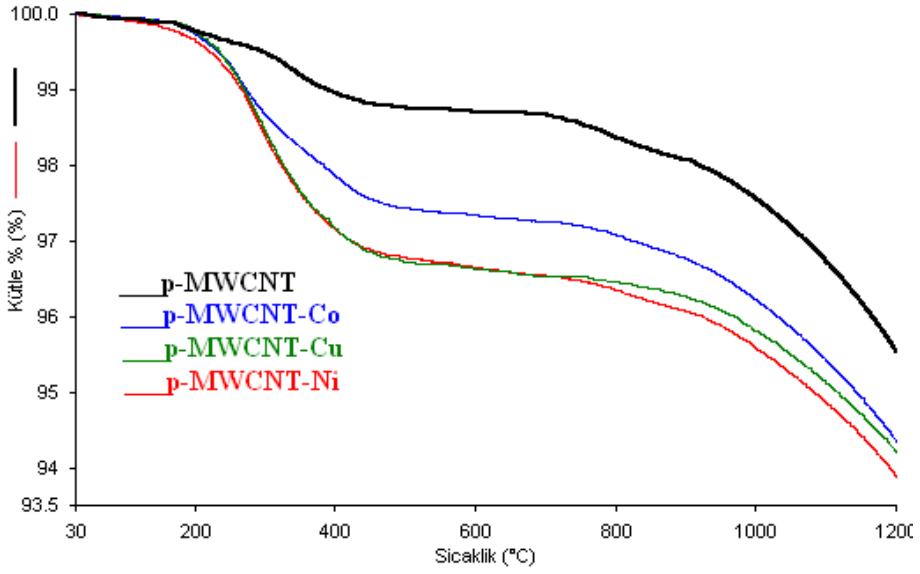
Şekil 3.4: p-MWCNT' ye ait TG ve d[TG] eğrileri.



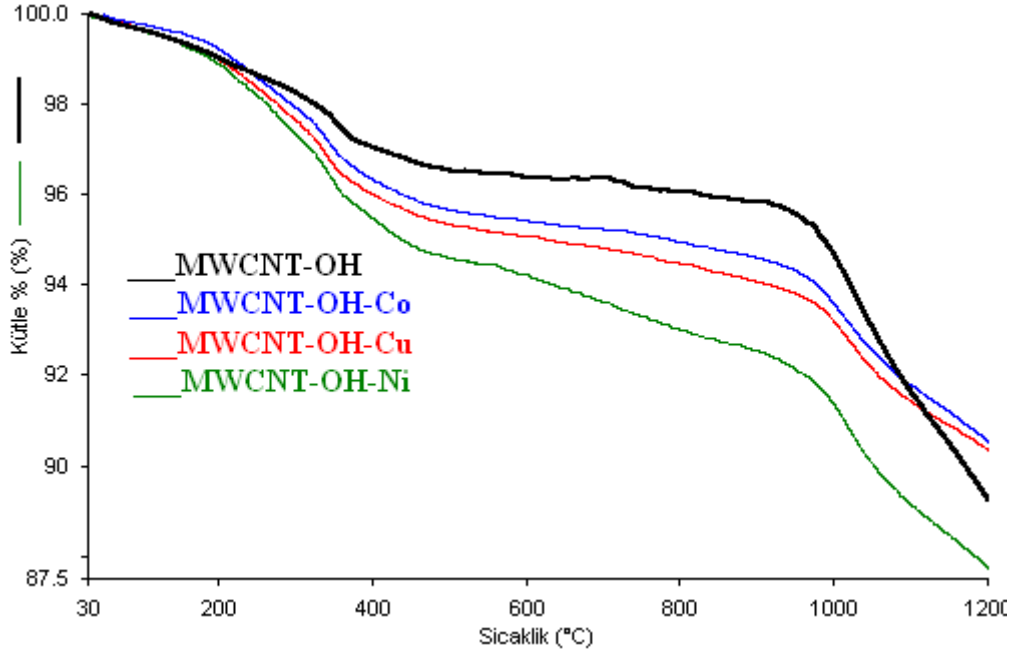
Şekil 3.5: MWCNT-OH' a ye ait TG ve d[TG] eğrileri.



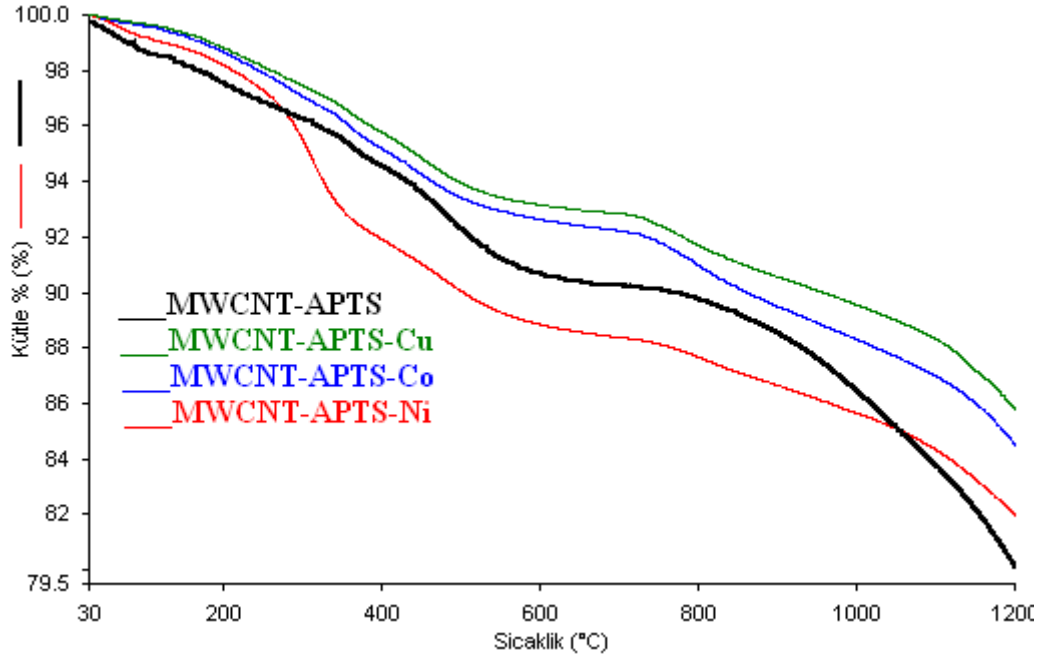
Şekil 3.6: MWCNT-APTS' ye ait TG ve d[TG] eğrileri.



Şekil 3.7: p-MWCNT, p-MWCNT-Ni, p-MWCNT-Co, p-MWCNT-Cu'a ait TG eğrileri.



Şekil 3.8: MWCNT-OH, MWCNT-OH-Ni, MWCNT-OH-Co, MWCNT-OH-Cu' a ait TG eğrileri.



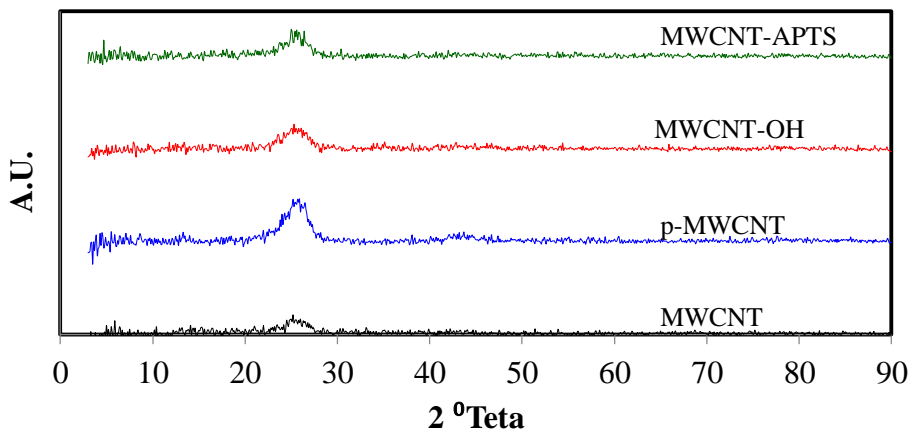
Şekil 3.9: MWCNT-APTS, MWCNT-APTS-Ni, MWCNT-APTS-Co, MWCNT-APTS-Cu' a ait TG eğrileri.

Tablo 3.1 MWCNT ve modifiye MWCNT numunelerine ait TG verileri

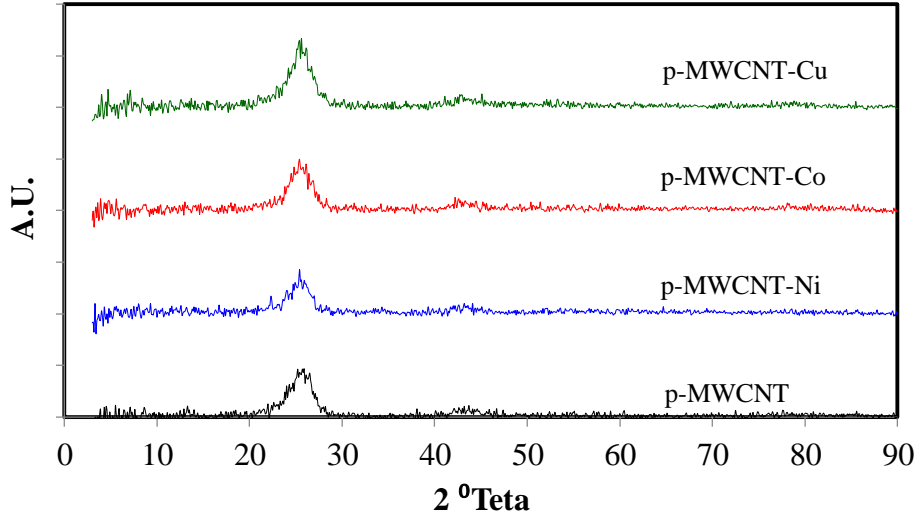
Örnekler	T _{max1} (°C)	Delta Y ₁ (%)	T _{max2} (°C)	Delta Y ₂ (%)	T _{max3} (°C)	Delta Y ₃ (%)	T _{max4} (°C)	Delta Y ₄ (%)	Rezidü (%) 1200 °C
MWCNT	71,65	0,70	355,24	0,41	770,53	2,64	1197,03	3,05	93,24
p-MWCNT	—	—	331,38	1,33	784,75	0,59	1193,35	2,57	95,54
MWCNT-OH	—	—	353,03	3,76	733,52	0,29	979,50	6,56	89,27
MWCNT-APTS	74,66	1,26	301,1	3,24	479,2	5,23	1145,48	9,84	80,16
p-MWCNT-Ni	—	—	299,81	3,29	674,18	0,80	1194,63	1,88	93,89
p-MWCNT-Co	—	—	259,51	2,56	899,08	0,79	1153,97	2,93	94,36
p-MWCNT-Cu	—	—	296,86	3,27	900,46	0,51	1154,39	2,43	94,21
MWCNT-OH-Ni	—	—	340,82	4,24	562,54	1,98	1022,37	6,12	87,75
MWCNT-OH-Co	50,12	0,36	335,57	4,14	457,08	0,92	1001,39	4,96	90,55
MWCNT-OH-Cu	—	—	296,86	3,27	900,46	0,51	1154,39	2,43	90,35
MWCNT-APTS-Ni	—	—	313,03	8,36	482,71	3,79	1215,50	6,51	82,01
MWCNT-APTS-Co	—	—	341,76	6,88	911,28	3,75	1192,20	4,68	84,54
MWCNT-APTS-Cu	—	—	419,92	6,71	730,65	2,78	1191,1	4,07	85,81

3.3 X-ışını Difraksiyon (XRD) Analizleri

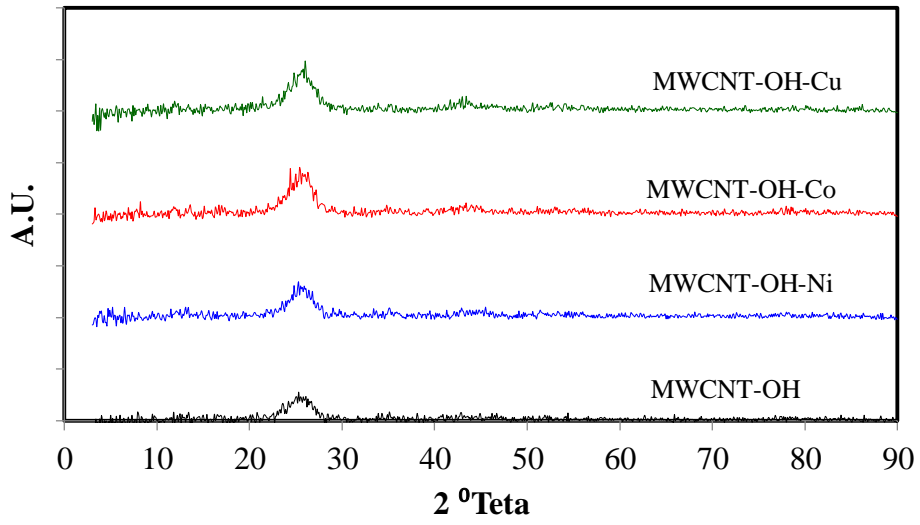
CNT kristal olmayan bir malzeme olarak kabul edilmekle birlikte, periyodik yapısı belirgin X-ışını kırınım desenindeki piklere yol açar (Jette Oddershede, 2007). XRD, CNT' nin morfolojisini ve yapısal özelliklerini aydınlatmak için farklı açılardan başarılı bir şekilde kullanılmıştır (D. Reznik, 1995), (Anyuan Cao, 2001), (Yahachi Saito, 1993), (O. Zhou, 1994). CNT' lerdeki karbon atomları, ışığı farklı, ancak belirli açılarda yayan 3D optik difraktörler olarak işlev görür. Kırınımına uğrayan açılardan, CNT grafen tabakalarının hizalanmış kirişlerin konumundan ve yoğunluğundan hizalanmasıyla ilgili bilgi elde etmek mümkün olur (C Suryanarayana, 1998). CNT' lerin XRD deseni, muhtemelen benzer bazı içsel grafen özelliklerinden dolayı grafitleriyle benzerlikler gösterir (T.Belin, 2005). Grafen içindeki turbostatik atomik karbon yapısı rastgele oryantasyonlara sahiptir ve grafit levha yerine sıralı karbon atomları söz konusudur (Bhushan, 2010). Satın alınan MWCNT, saflaştırılan p-MWCNT, hidroksilenen MWCNT-OH ve silanlanan MWCNT-APTS ve metal iyonları ile yüklenen modifiye MWCNT' lere ait XRD desenleri Şekil 3.9-3.12' de verilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi tüm XRD desenleri birbirine benzemektedir. MWCNT' nin saflaştırılması, hidroksillenmesi, silanlanması ve hazırlanan bu örneklerle metal yüklenmesi ile elde edilen tüm adsorbentlerin yapısında herhangi bir değişiklik olmadığı bu desenlerden görülmektedir. Desenlerin tümünde yaklaşık aynı $2\theta=24-25^\circ$ değerinde bir pik gözlenmektedir. Bu pik bazal altıgen karbon atomik ağlarından ve paralel nanotüp istifleme katmanlarındaki yansımalar tarafından üretilmektedir (Somiya, 2013). Çok duvarlı karbon nanotüplerin XRD deseninde benzer pikler literatürdeki çalışmalarla da uyumludur (Mohamed Abdel Salam, 2012). Hakim pikin konumu, nanotüp tabakaları arasındaki bazal uzaklığı vermektedir (Rasel Dasa, 2015).



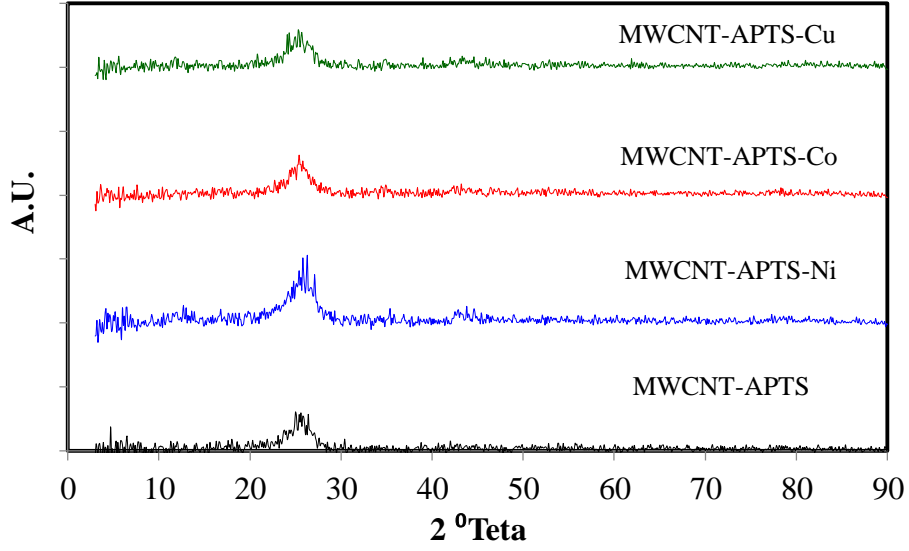
Şekil 3.10: MWCNT, p-MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-APTS' ye ait XRD desenleri.



Şekil 3.11: p-MWCNT, p-MWCNT-Ni, p-MWCNT-Co, p-MWCNT-Cu' a ait XRD desenleri.



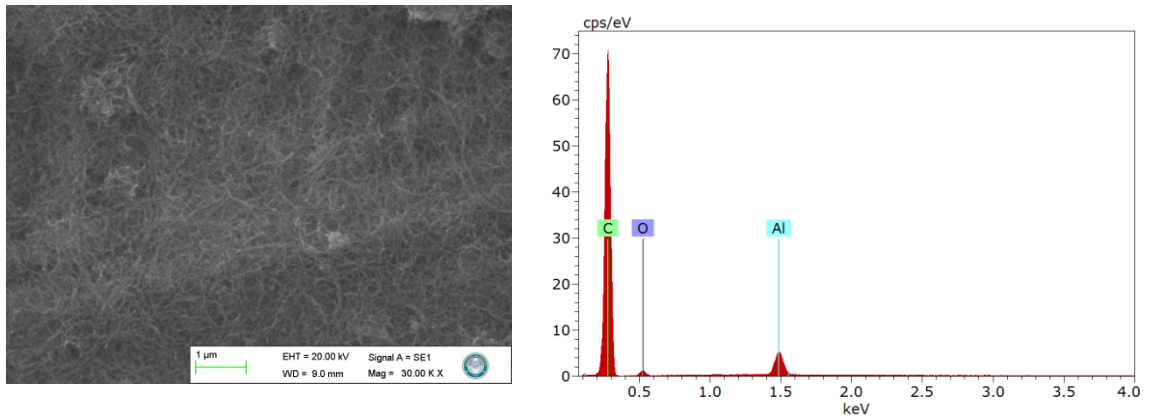
Şekil 3.12: MWCNT-OH, MWCNT-OH-Ni, MWCNT-OH-Co, MWCNT-OH-Cu' a ait XRD desenleri.



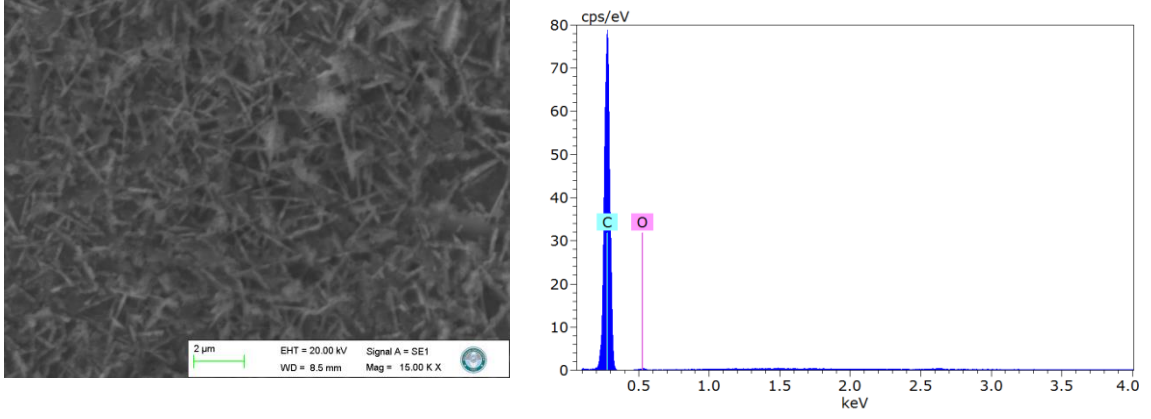
Şekil 3.13: MWCNT-APTS, MWCNT-APTS-Ni, MWCNT-APTS-Co, MWCNT-APTS-Cu' a ait XRD desenleri.

3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

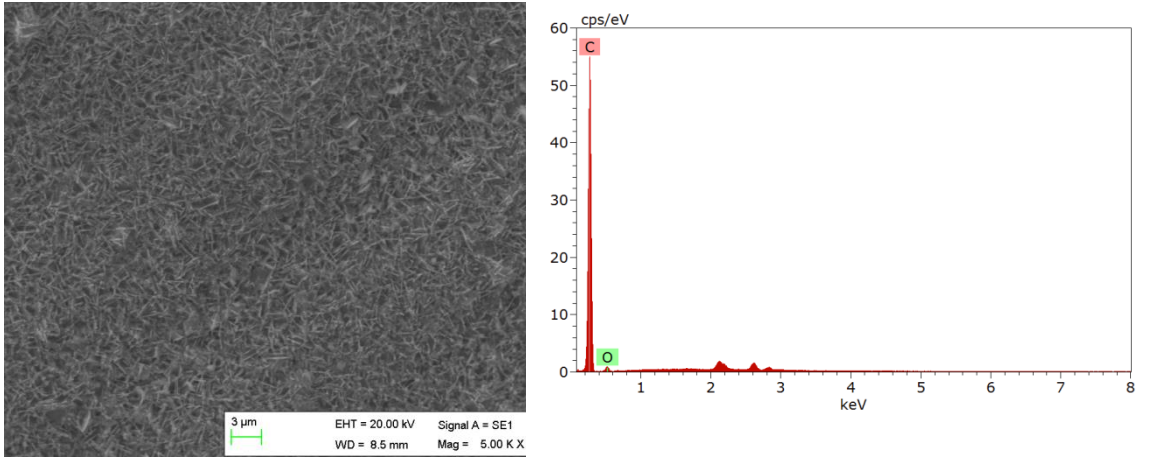
Satın alınan MWCNT, saflaştırılan p-MWCNT, hidrosillenen MWCNT-OH ve silanlanan MWCNT-APTS ve metal iyonları ile yüklenen modifiye MWCNT' lere ait SEM görüntüleri ve ayrıca tüm bu örnekler için EDX deseni Şekil 3.13-3.25' te verilmektedir. Ayrıca tüm bu örnekler için EDX deseninden elde edilen yaklaşık % elementel içeriği değerleri ise Tablo 3.2-3.14' te belirtilmektedir. SEM fotoğraflarından saflaştırılmış MWCNT' nin fonksiyonelleştirilmesi ile tüplü yapısında herhangi bir bozulma olmadığı görülmektedir.



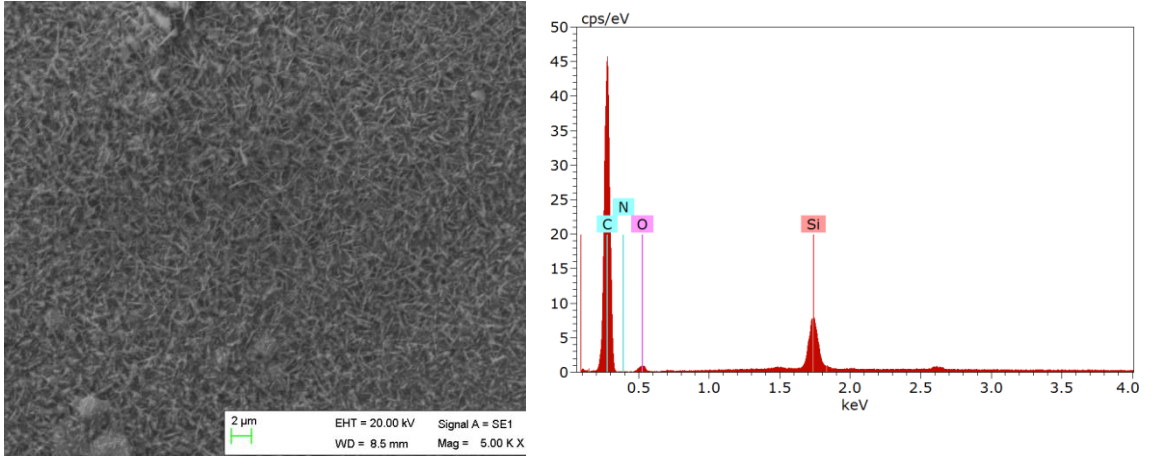
Şekil 3.14: MWCNT' ye ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni



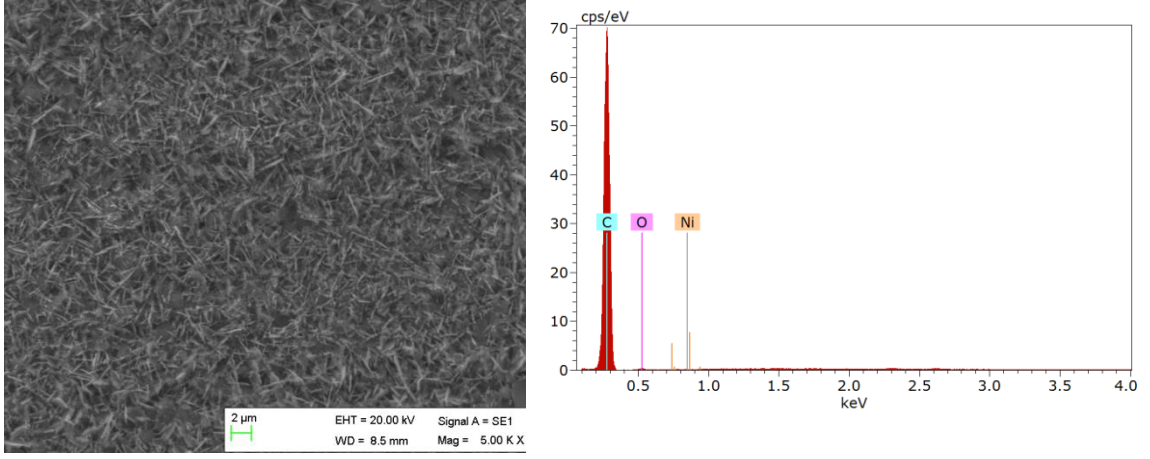
Şekil 3.15: p-MWCNT' ye ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni



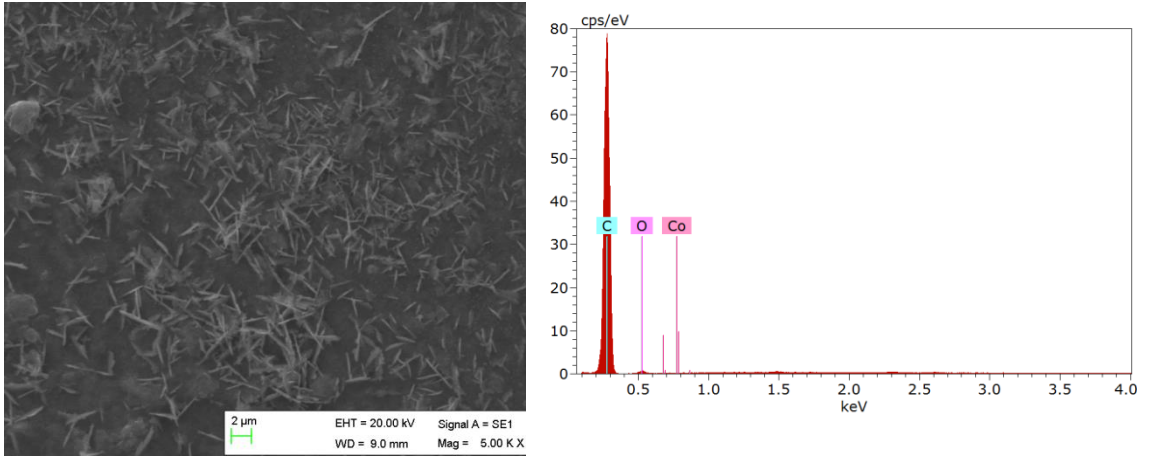
Şekil 3.16: MWCNT-OH' a ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni



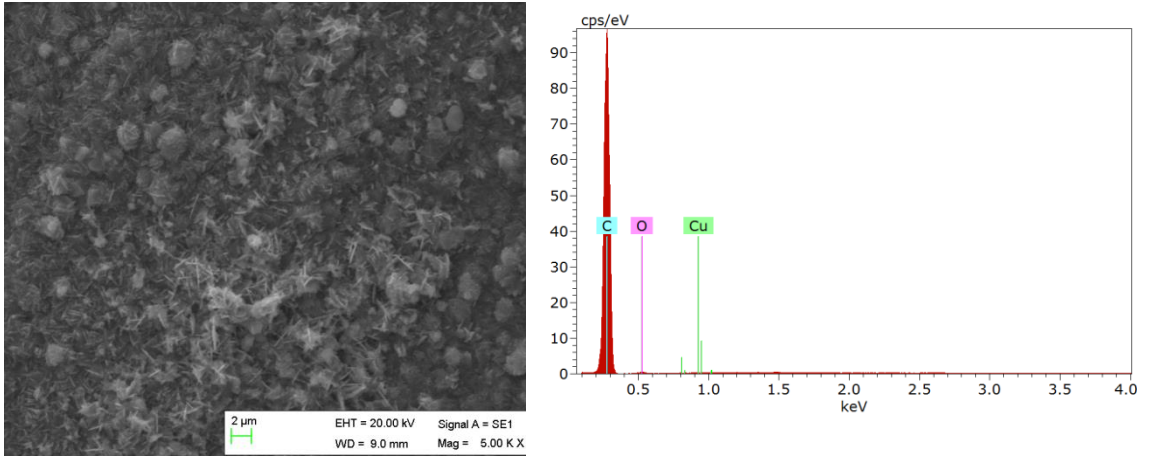
Şekil 3.17: MWCNT-APTS' ye ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni



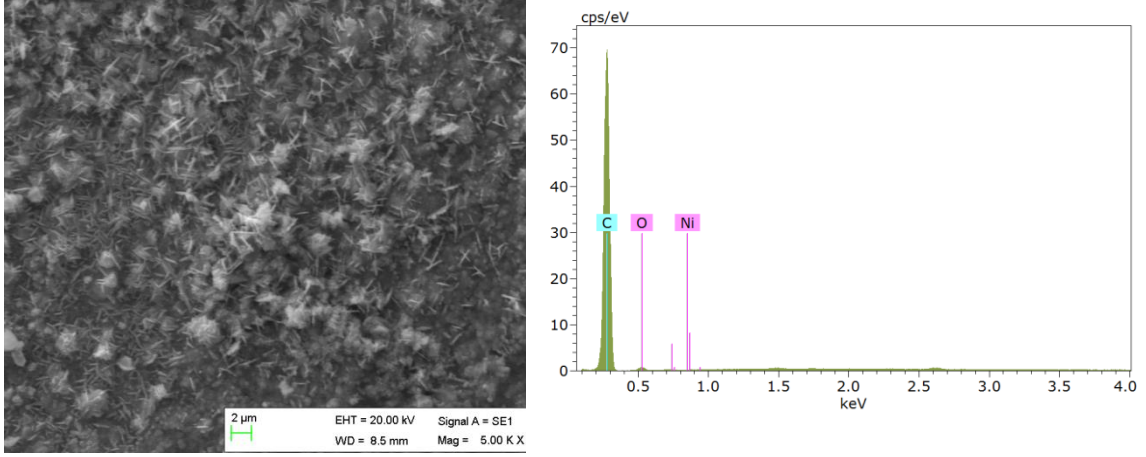
Şekil 3.18: p-MWCNT-Ni' ye ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni



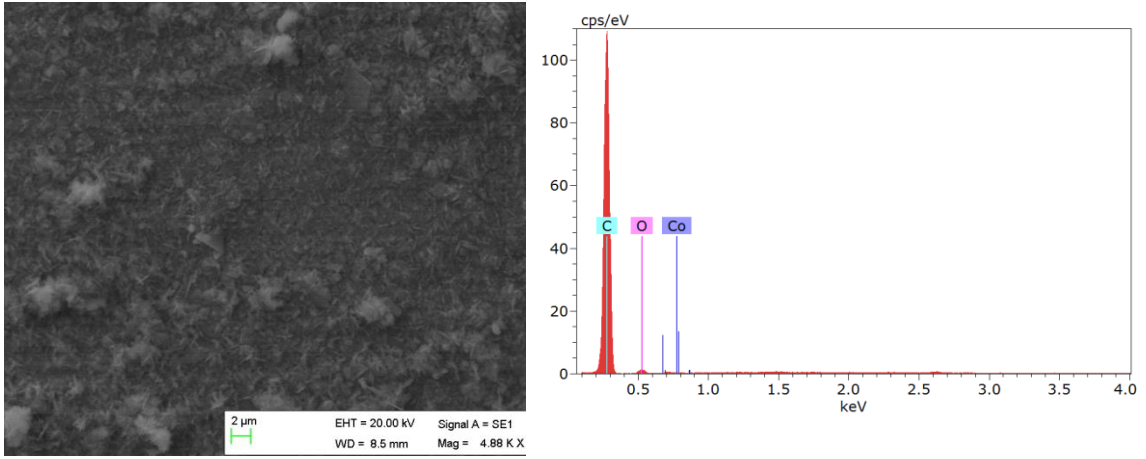
Şekil 3.19: p-MWCNT-Co' ya ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni



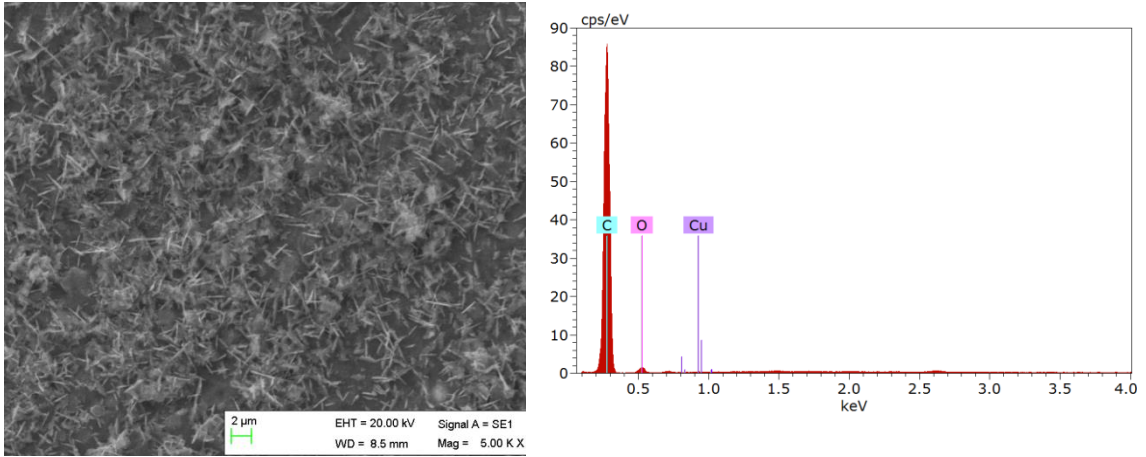
Şekil 3.20: p-MWCNT-Cu' ya ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni



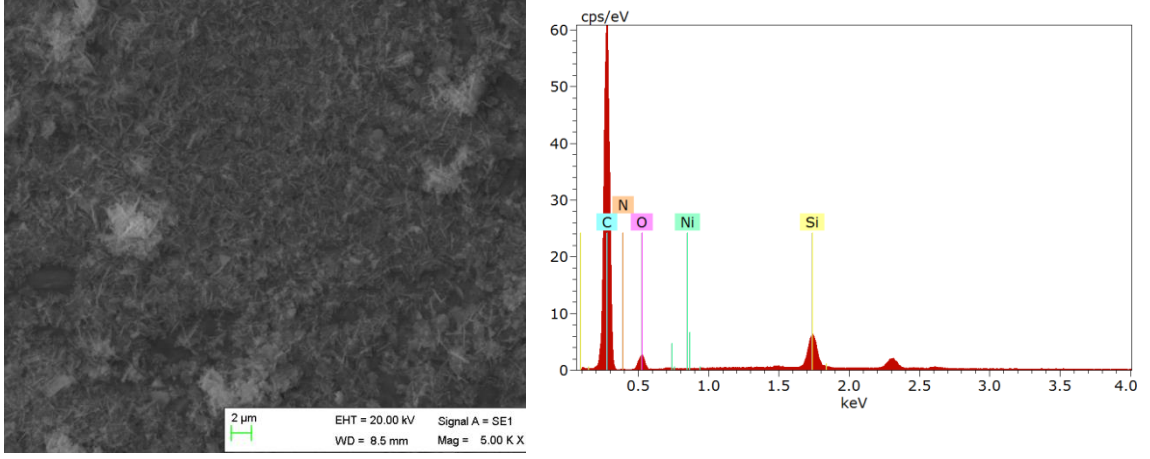
Şekil 3.21: MWCNT-OH-Ni' ye ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni



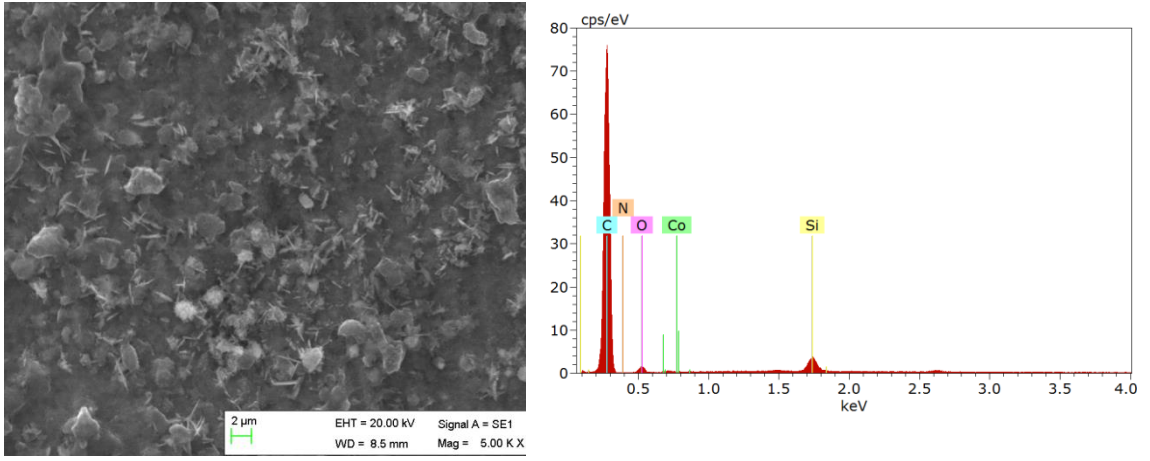
Şekil 3.22: MWCNT-OH-Co' ya ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni



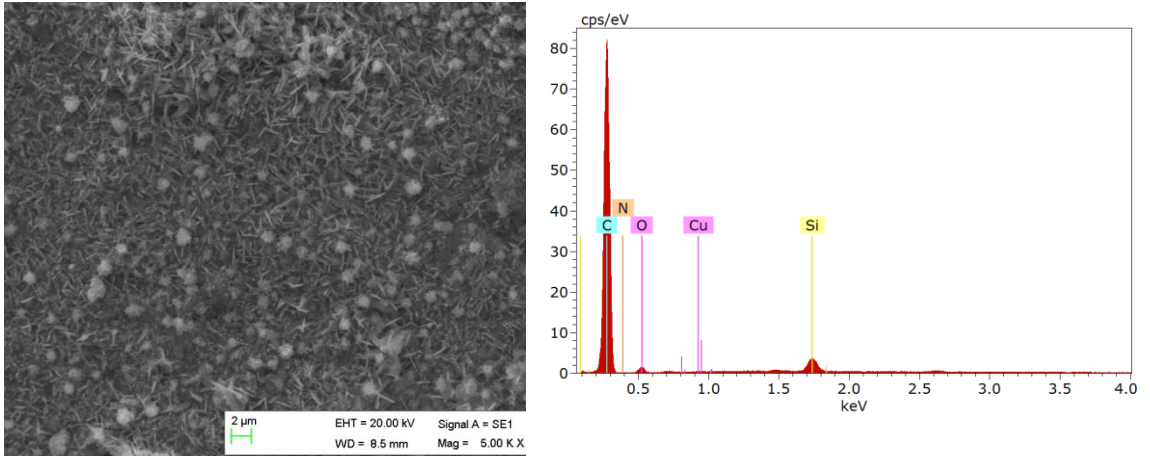
Şekil 3.23: MWCNT-OH-Cu' ya ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni



Şekil 3.24: MWCNT-APTS-Ni' ye ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni



Şekil 3.25: MWCNT-APTS-Co' ya ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni



Şekil 3.26: MWCNT-APTS-Cu' ya ait SEM fotoğrafı ve EDX deseni

Tablo 3.2: MWCNT' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	Al
MWCNT	91.39	6.12	2.49

Tablo 3.3: p-MWCNT' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O
p-MWCNT	97.70	2.30

Tablo 3.4: MWCNT-OH' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O
MWCNT-OH	92.60	7.40

Tablo 3.5: MWCNT-APTS' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	Si	N
MWCNT-APTS	87.38	6.11	4.64	1.86

Tablo 3.6: p-MWCNT-Ni' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	Ni
p-MWCNT-Ni	97.76	2.21	0.03

Tablo 3.7: p-MWCNT-Co' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	Co
p-MWCNT-Co	95.83	4.10	0.07

Tablo 3.8: p-MWCNT-Cu' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	Cu
p-MWCNT-Cu	97.22	2.71	0.07

Tablo 3.9: MWCNT-OH-Ni' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	N
MWCNT-OH-Ni	94.48	5.48	0.04

Tablo 3.10: MWCNT-OH-Co' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	Co
MWCNT-OH-Co	94.03	5.77	0.19

Tablo 3.11: MWCNT-OH-Cu' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	Cu
MWCNT-OH-Cu	92.03	7.78	0.20

Tablo 3.12: MWCNT-APTS-Ni' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	Si	N	Ni
MWCNT-APTS-Ni	82.73	12.34	2.75	2.19	0

Tablo 3.13: MWCNT-APTS-Co' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	N	Si	Co
MWCNT-APTS-Co	88.69	7.59	1.80	1.47	0.45

Tablo 3.14: MWCNT-APTS-Cu' ye ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	N	Si	Cu
MWCNT-APTS-Cu	89.88	6.77	1.67	1.49	0.19

3.5 Brunauer Emmet Teller (BET) Spesifik Yüzey Alanı Analizleri

MWCNT'lerin benzersiz fenomenlerinin çoğu, yüzeyde meydana gelen etkileşimlere bağlanabilir. Zehirlilik, gaz adsorpsiyonu ve katalitik aktivite de yüzeyden güçlü bir şekilde etkilenir. Saflaştırma, nanotüp demetlenmesindeki değişiklik ve fonksiyonizasyon dahil olmak üzere nanotüp modifikasyonlarının etkinliği, nanotüp örneklerinin yüzey alanını güçlü bir şekilde değiştirir. Nanotüp yüzey alanının karakterizasyonu, bu etkileşimleri ve materyalin aktifliğini aydınlatmaya yardımcı olur (John H. Lehman M. T., 2011). Karbon nanotüplerin yüzey alanı ölçümü genellikle N₂ gaz adsorpsiyonuna dayanır. BET (Brunauer–Emmett–Teller) modeli 1938 yılında geliştirilmiştir ve 77 K (sıvı N₂ sıcaklığı) olarak ölçülen izotermal N₂ adsorpsiyonuna uygulanmıştır (Brunauer AS, 1938). Bir malzemenin N₂ yüzeyinin çok katmanlı adsorpsiyonunu tarif etmek için Langmuir adsorption teorisi genişletilerek kullanılır. BET teorisi, bir adsorbat tekli tabakasının yoğunlaşma oranını, bir önceki tek tabakalı kaplamanın yüzeydeki desorpsiyon oranına eşittir (Do, 1998), (Rouquerol F, 1999). BET eşitliği ve türevlerine ait denklem birçok formda bulunabilir. Eşitlik (3.1) gösterilen BET denklemde, n; adsorplanan gaz miktarı, P adsorplanan gaz basıncı (her ikisinin de ölçümü yapılır) P₀, adsorbatın buhar basıncı ve n_m; tek tabakanın kaplanma oranı ve C; parametre sabitidir. Bahsedilen ilişki Eşitlik (3.1) 'de gösterilmektedir ve bu denklemden elde edilen doğru "lineer BET doğrusu" olarak ifade edilebilir ve doğru denklemi de Eşitlik (3.2) de verilmektedir.

$$\frac{n}{n_m} = \frac{CP}{(P - P_0) \left[1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]} \quad (3.1)$$

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0} \right)}{n \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.2)$$

Lineer BET denklemine göre adsorpsiyon verilerinin çizilmesinden, n_m ve C, hesaplanabilir. Denklem eğim değeri s = (C-1)/n_mC ve kesim noktası, i=1/n_mC' yi vermektedir. Bu ilişki sadece tipik olarak P/P₀ = 0,05-0,35 olan BET eğrisinin doğrusal aralığında geçerlidir. Genel olarak, düşük basınçlarda meydana gelen adsorpsiyon, mikro gözenekli doldurma nedeniyle tek tabaka kaplamayı temsil etmeyebilir veya kılcal

yoğunlaşma nedeniyle daha yüksek basınçlarda bulunmayabilir. C' nin değeri her zaman pozitif olmalıdır ve genel olarak adsorbat ve adsorbent arasındaki etkileşimin gücüne atfedilir. Yüzey alanı aşağıdaki Eşitlik (3.3)' ten hesaplanabilir. Burada (n_m); tek tabaka absorpsiyon kapasitesi, (N_A); Avogadro sayısı ve (σ); absorbe edici molekülün moleküler kesit alanıdır. N_2 kesit alanının ortalama değeri 0.162 nm^2 ' dir (John H. Lehman M. T., 2011).

$$A = n_m N_A \sigma \quad (3.3)$$

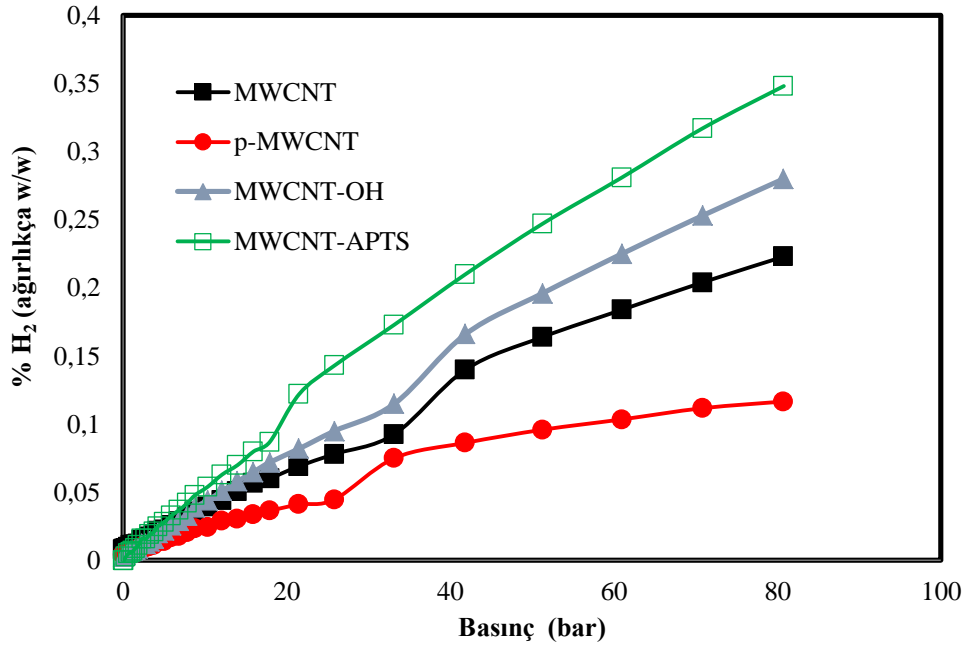
Yukarıda sıralanan teori ve formüllerin kullanılmasını otomatik olarak gerçekleştiren NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) BET yüzey alanı tayin cihazı ile satın alınan, saflaştırılan, hidrosillenlen, silanlanan ve tüm bu örneklere metal yüklemesi yapılarak elde edilen tüm MWCNT örneklerinin yüzey alanları analiz edilmiş ve yüzey alanı değerleri Tablo 3.1' de verilmiştir. En yüksek yüzey alanının saflaştırılarak Ni yüklemesi yapılan p-MWCNT-Ni örneğine aittir ve değer $236,566 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. En düşük yüzey alanı ise saflaştırılıp silanlanmış ve Ni yüklemesi yapılmış örnek olan MWCNT-APTS-Ni, göstermektedir ve yüzey alanı $140,361 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dir.

Tablo 3.15: MWCNT ve modifiye MWCNT numunelerine ait BET yüzey alanları.

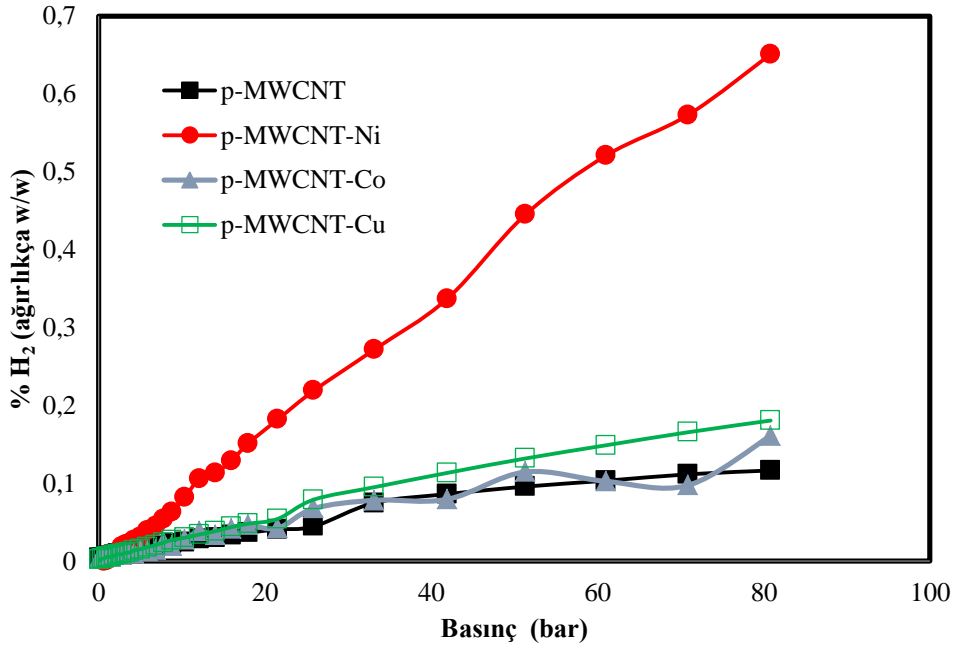
Örnekler	Yüzey Alanı (m^2/g)
MWCNT	207
p-MWCNT	204
MWCNT-OH	205
MWCNT-APTS	169
p-MWCNT-Ni	237
p-MWCNT-Co	215
p-MWCNT-Cu	229
MWCNT-OH-Ni	210
MWCNT-OH-Co	199
MWCNT-OH-Cu	198
MWCNT-APTS-Ni	140
MWCNT-APTS-Co	158
MWCNT-APTS-Cu	189

3.6 Hidrojen Gazı Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi

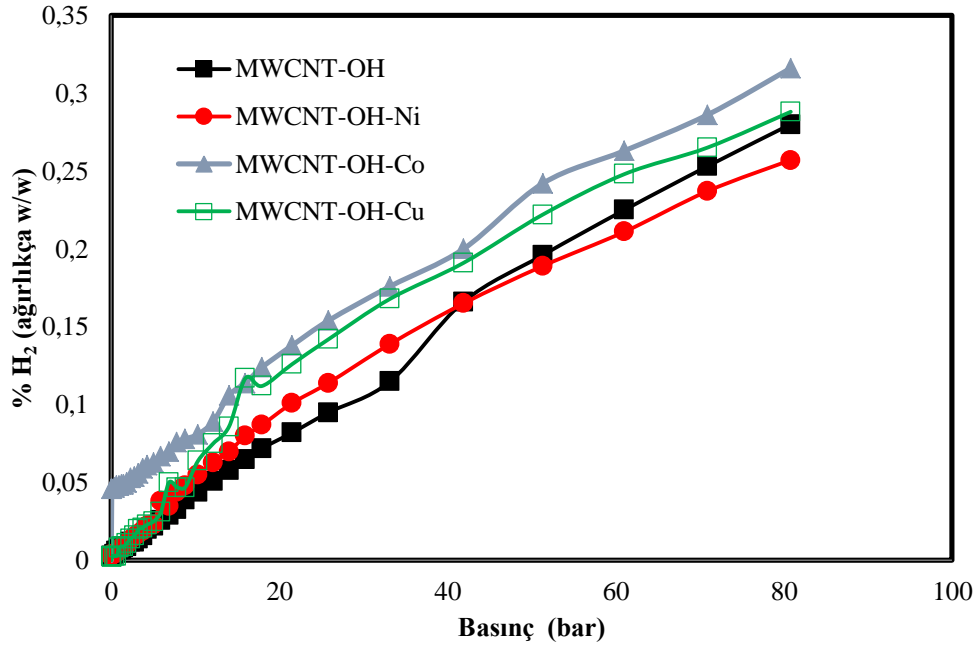
Bu çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüpler saflaştırılarak, hidroksillenerek, silanlanarak ve Co, Ni ve Cu gibi metallerle doplanarak farklı MWCNT örnekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm bu örneklerin oda sıcaklığında ve 0-100 bar basınç aralığında hidrojen gazı adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır ve elde edilen veriler ile çizilmiş basınç-hidrojen depolama kapasitesi grafikleri Şekil 3.27-3.30' de verilmiştir. Hidrojen temiz bir enerji taşıyıcısı olarak umut verici olduğundan bilimsel ve teknolojik açıdan oldukça ilgi çekmektedir (Louis Schlapbach, 2001). Bu bağlamda, hidrojenin oda sıcaklığından 100 °C' ye kadar değişen sıcaklıklarda güvenli, etkili ve ucuz bir sistemle yüksek kapasiteli depolanması ve pratik uygulamalarda ~100 barın altındaki basınçlarda gereklidir (Giannis Mpourmpakis, 2007), (Bilic A, 2008), (Baizeng Fang, 2006), (Louis Schlapbach, 2001), (John Vajo, 2009). Bu koşullar, hidrojenin, sıkıştırılmış veya sıvı hidrojen yerine katı malzemelerle etkileşime dayalı olarak depolanması, yüksek basınç gerektiren (700 bar) veya düşük sıcaklıklar gerektiren (20K) depolama yerine tercih edilir (Louis Schlapbach, 2001), (John Vajo, 2009). Sayılan nedenlerle bu tez çalışmasında, hidrojen gazının adsorpsiyonuna ait çalışma şartları oda sıcaklığı ve 100 barın altındaki basınçlar olarak tercih edilmiştir. Karbon bazlı malzemeler, düşük maliyetleri ve kütleleri nedeniyle, uzun zamandır hidrojenin tersinir depolanması için uygun adsorpsiyon substratları olarak kabul edilmiştir (Hoonkyung Lee, 2010), (Jacob Burrell, 2009). Hazırlanan tüm örnekler için manometrik olarak belirlenen hidrojen gazı adsorpsiyon analizine ait elde edilen veriler ile çizilen grafikler Şekil 3.27-3.30' da verilmektedir. Ayrıca tüm örneklere ait elde edilen en yüksek H₂ adsorplama kapasitesine sahip örnekler ve % adsorplama miktarını gösteren grafik Şekil 3.31' de verilmektedir. En yüksek hidrojen gazı adsorplama kapasitesini, en yüksek BET yüzey alanına sahip olan saflaştırılarak Ni doplanan p-MWCNT-Ni örneği göstermektedir. Son zamanlarda yapılan birçok çalışma, hidrojen depolama kapasitesinin Ag, B, Ca, Fe, K, Li, Ni, Pd, Pt, Ru, Ti, TiO₂ ve V gibi karbon yapılarına eklenen metallerle arttırıldığını ortaya koymuştur (Hoonkyung Lee, 2010). Bu çalışmada elde edilen sonuç literatürle uyumludur. Ayrıca Tablo 3.16' da daha önceden MWCNT ile yapılan hidrojen gazı depolama çalışmalarından elde edilen kapasite değerleri ile bu çalışmadaki en yüksek depolama kapasitesinin karşılaştırılması amacıyla bilgiler verilmektedir. Görüldüğü gibi elde edilen sonuç oda sıcaklığı şartları için oldukça iyidir.



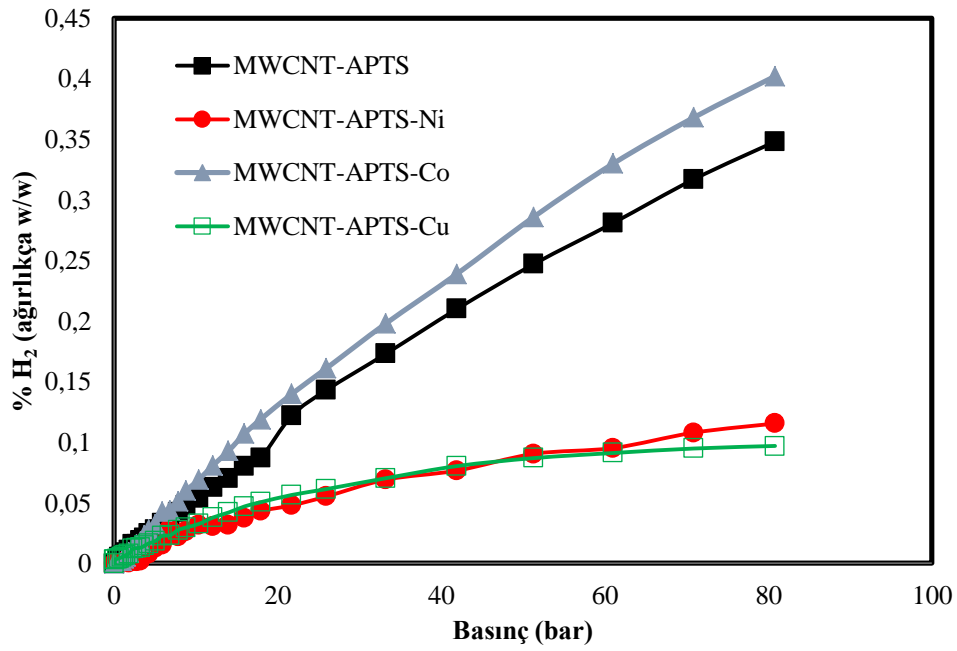
Şekil 3.27: MWCNT, p-MWCNT, MWCNT-OH ve MWCNT-APTS için basınç-H₂ depolama kapasitesi grafiği.



Şekil 3.28: p-MWCNT, p-MWCNT-Ni, p-MWCNT-Co ve p-MWCNT-Cu için basınç-H₂ depolama kapasitesi grafiği.



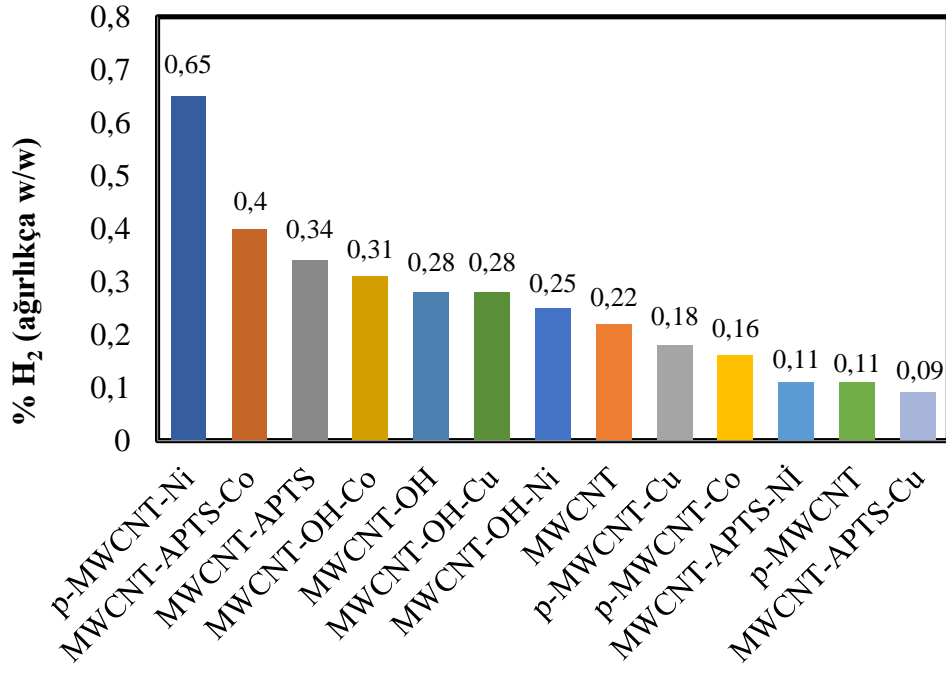
Şekil 3.29: MWCNT-OH, MWCNT-OH-Ni, MWCNT-OH-Co, MWCNT-OH-Cu' için basınç-H₂ depolama kapasitesi grafiği.



Şekil 3.30: MWCNT-APTS, MWCNT-APTS-Ni, MWCNT-APTS-Co, MWCNT-APTS-Cu'a için basınç-H₂ depolama kapasitesi grafiği.

Tablo 3.16: Literatürden elde edilen MWCNT' ye ait H₂ gazı depolama kapasiteleri.

No	Örnekler	Açıklama	H ₂ depolama(wt. %)	H ₂ depolama koşulları	Referans
1	Pristine CNT	Saflaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüp	0.075	Oda sıcaklığı; 8–18 atm basıncı.	(Sami-ullah Rather, 2009)
2	CNT–TiO ₂ -NR	TiO ₂ -nanorot takviyeli karbon nanotüp	0.35	Oda sıcaklığı; 8–18 atm basıncı.	(Sami-ullah Rather, 2009)
3	Ni-MWCNT	Nikel katkılı çok duvarlı karbon nanotüpler	0.11- 0.29	Oda sıcaklığı; 4–20 bar.	(Songul Kaskun, 2018)
4	Pristine CNT	Saflaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüp	0.53	Oda sıcaklığında; 2 MPa	(Renju Zacharia, 2005)
5	Pd-CNT	Paladyum katkılı karbon nanotüpler	0.66	Oda sıcaklığında; 2 MPa	(Renju Zacharia, 2005)
6	V-CNT	Vanadyum katkılı karbon nanotüpler	0.69	Oda sıcaklığında; 2 MPa	(Renju Zacharia, 2005)
7	F-MWCNT	fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerden	0.40	Oda sıcaklığı; 0–34 bar.	(Mahrokh Elyassi, 2017)
8	P-MWCNT	Saflaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüp	0.67	Oda sıcaklığı; 0–34 bar.	(Mahrokh Elyassi, 2017)
9	p-MWCNT-Ni	Nikel katkılı çok duvarlı karbon nanotüpler	0.65	Oda sıcaklığı; 0–100 bar.	(Bu çalışma)



Şekil 3.31: MWCNT ve modifiye MWCNT numunelerine ait oda sıcaklığı ve 0-100 bar basınç aralığında elde edilen en yüksek hidrojen depolama verileri.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, çok duvarlı karbon nano tüpler saflaştırılarak, hidroksillenerek ve APTS organosilan bileşiği ile modifiye edilerek başarılı bir şekilde hazırlanmış ve fonksiyonelleştirilen bu örnekler Co, Ni ve Cu ile doplanarak metalli ara bileşikleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bütün örnekler FTIR-ATR, XRD, TG, BET, SEM-EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. Daha sonra karakterize edilen örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri oda sıcaklığında ve farklı basınçlarda (0-100 bar) belirlenmiştir. Yapılan bu çalışma ile ilgili elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmektedir. Ayrıca bu maddelerde çalışma ile ilgili öneriler de yer almaktadır.

- FTIR-ATR analizleri sonucunda elde edilen spektrumlardan satın alınan MWCNT örneklerinin hidroksillendiğini ve APTS organo silan bileşiği ile modifiye edildiği doğrulanmaktadır. Saflaştırılan, hidroksillenen ve silanlanan MWCNT örneklerinin Co, Cu ve Ni metalleri ile doplanmasıyla hazırlanan örneklere ait FTIR-ATR analizleri ise metal titreşimlerine ait bantların gözlenememesi nedeniyle yapılmamıştır.
- Hazırlanan MWCNT örneklerinin termal kararlılıkları ve bozunma mekanizmaları TG ve d[TG] termogramlarından elde edilen veriler ile belirlenmiştir. Genel olarak doplanmayan örneklerin termal kararlılıkları daha yüksektir. Örneklerin rezidü miktarları kıyaslandığında organik bir bileşik ile silanmasından dolayı en fazla kütle kaybı MWCNT-APTS örneklerinden hazırlanan adsorbentlere aittir. En yüksek rezidü miktarlarına, saflaştırılmış karbon nanotüp örneklerinden hazırlanan adsorbentler sahiptir. Ayrıca APTS ile modifiye edilen örneklerin bozunma mekanizmasının farklı olduğu d[TG] eğrilerinden görülmüştür.
- XRD ve SEM ölçümleri, MWCNT örneklerinin işlevselleştirmeden sonra kristal yapısında veya MWCNT'lerin yüzey morfolojisinde önemli bir değişiklik olmadığını göstermiştir.
- BET yüzey alanı tayin cihazı ile tüm MWCNT örnekleri analiz edilerek yüzey alanı değerleri belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanını saflaştırılarak Ni doplaması yapılan p-MWCNT-Ni örneği göstermiştir ve değer 236,566 m²/g olarak bulunmuştur.
- Hazırlanan tüm örnekler için manometrik hidrojen gazı adsorpsiyon analizi yapılmıştır. Bu örnekler arasından en yüksek hidrojen gazı adsorplama kapasitesini %0,65 ile, en yüksek BET yüzey alanına sahip olan ve saflaştırılarak Ni doplanan

p-MWCNT-Ni örneği göstermektedir. Literatürdeki bu tez çalışmasındaki aynı şartlarda gerçekleştirilen hidrojen depolama kapasiteleri ile bu tez çalışmasındaki örneklere ait hidrojen depolama kapasiteleri kıyaslandığında % 0.65 oranının iyi bir değeri olduğu açıktır.

- Bu tez çalışması için hidrojen depolama kapasitelerinin gerçekleştiği sıcaklığın değiştirilmesi verilebilecek en iyi öneridir. Literatür çalışması yapıldığında en yüksek H₂ gazı adsorplama sıcaklığının kriyojenik şartlar (77 K) sağlandığında gerçekleştiği görülmüştür.
- Ayrıca metal ile doplanan çok duvarlı karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerinin yüksek olması nedeniyle Co, Ni ve Cu dışındaki diğer metallere yüklenerek H₂ gazı adsorpsiyonu incelenebilir.

5. KAYNAKLAR

- Arapalli, S. and Nikolaev, P. (2008). Thermogravimetric Analysis (TGA). In Freiman, S., Hooker, S., Migler, K. and Arapalli, S. (Eds.), Measurement issues in single-wall carbon nanotubes (pp. 1-78). Washington: NIST.
- Aslan, Ö. (2007). Hidrojen ekonomisine doğru. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 11, 283-298.
- Baykara, P.D. (2016). *Nanoteknolojiler dünyasına doğru*. Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık, 115-144.
- Belin, T. and Epron, F. (2005). Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B*, 119, 105-118.
- Bhushan, B. (2010). *Handbook of Nanotechnology*. Berlin: Springer.
- Bilic, A. and Gale J.D. (2008). Chemisorption of molecular hydrogen on carbon nanotubes: a route to effective hydrogen storage?, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 12568–12575.
- Boccaccini, A.R., Cho, J., Roether, J.A., Thomas, B.J.C., Minay, E.J. and Shaffer M.S.P. (2006). Electrophoretic deposition of carbon nanotubes. *Carbon 44*, 3149-3160.
- Broom, D.P., Keens, S.G., Thomas K.M. and Benham M.J. (2009). Determination of multicomponent mass transport processes for adsorptive environmental applications. *Isochema Laboratory, Hiden Isochema*, 129, 1819-1841.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc*, 60, 309-319.
- Burress, J., Kraus, M., Beckner, M., Cepel, R., Suppes, G., Wexler, C., et. al. (2009). Hydrogen storage in engineered carbon nanospaces. *Nanotechnology*, 20, 204026–204035.
- Buzarovska, A., Stefov, V., Najdoski, M. and Bogoeva-Gaceva G., (2015). Thermal analysis of multi-walled carbon nanotubes material obtained by catalytic pyrolysis of polyethylene. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 34, 373–379.
- Cao, A., Xu, C., Liang, J., Wu, D. and Wei B. (2001). X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 344, 13-17.
- Chahine, R. and Bose, T.K. (1994). Low-pressure adsorption storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 19, 161-164.

- Chambers, A., Park, C., Baker, R.T.K., and Rodriguez N.M (1998). Hydrogen storage in graphite nanofibers. *J. Phys. Chem. B*, 102, 4253-4256.
- Choudhary, V., Singh, B.P. and Mathur, R.B. (2013). Carbon nanotubes and their composites. In Suzuki, S. (Eds), *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites* (pp. 193-222). Rijeka: IntechOpen.
- Dasa, R., Hamid, S.B.A., Ali, M.E., Ramakrishna, S. and Yongzhi, W. (2015). Carbon Nanotubes Characterization by X-ray Powder Diffraction – A Review. *Current Nanoscience*, 11, 23-35.
- Dillon, A.C. and Heben, M. H. (2001). Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Applied Physics A*, 72, 133–142.
- Do, D.D. (1998). *Adsorption Analysis*, London: Imperial College Press.
- Elyassi, M., Rashidi, A. and Hantehzadeh M.R. (2017). Hydrogen storage behaviors by adsorption on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27, 285-298.
- Fang, B., Zhou, H. and Honma I. (2006). Ordered porous carbon with tailored pore size for electrochemical hydrogen storage application. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 4875-4880.
- Gao, L., Yoo, E., Nakamura, J., Zhang, W. and Chua H.T. (2010). Hydrogen storage in Pd–Ni doped defective carbon nanotubes through the formation of CH_x (x = 1, 2). *Carbon*, 48, 3250–3255.
- Gao, L.Z., Ng, C.F. and Au, C.T. (2002). NO titration for the estimation of H₂ storage capacity of carbon. *Carbon* 40, 1597–1617.
- Gundiah, G., Govindaraj, A., Rajalakshmi, N., Dhathathreyan K.S. and Rao, C.N.R (2002). Hydrogen storage in carbon nanotubes and related materials. *Advances in Chemistry*, 305-309.
- Hidden Isochema (n.d.). Equipment. <https://www.azom.com/equipment-details.aspx?EquipID=3479>. Erişim tarihi: 15.10.2019.
- Ioannatos, G.E. and Verykios X.E. (2010). H₂ storage on single- and multi-walled carbon nanotubes. *International journal of hydrogen energy*, 35, 622 – 628.
- Jang, J., Miran, W., and Lee, D.S. (2018). Amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes for removal. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 316, 691-701.
- Johnston, B., Mayo, M.C. and Khare A. (2005). Hydrogen: the energy source for the 21st century. *Technovation*, 25, 569-585.

- Kaskun, S. and Kayfeci M. (2018). The synthesized nickel-doped multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage under moderate pressures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 10773-10778.
- Khan, W., Sharma, R. and Saini, P. (2016) Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications. In Berber, M. and Hafez, I.H. (Eds), Carbon Nanotubes: Current Progress of their Polymer Composites (pp. 1-46). Rijeka: IntechOpen.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162–163.
- Kuzmany, H., Kukovecz, A., Simona, F., Holzweber, M., Kramberger, Ch., and Pichler T. (2003). Functionalization of carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 141, 113-122.
- Küçükıldırım, B.O. ve Eker A.A. (2012). Karbon nanotüpler, sentezleme yöntemleri ve kullanım alanları. *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 630, 34-44.
- Lee, H., Ihm, J., Cohen, M.L. and Louie, S.G. (2010). Calcium-decorated graphene-based nanostructures for hydrogen storage. *Nano Letters*, 10, 793-798.
- Lehman, J.H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K.E. and Meunier, V. (2011). Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49, 2581-2602.
- Li, L. and Shi, J. (2006). In situ reduction and nitrification method for the synthesis of Ga and GaN quantum dots in the channels of mesoporous silicon materials. *Nanotechnology*, 17, 344–348.
- Liu, C., Chen, Y., Wu, C.Z., Xu, S.T. and Cheng, H.M. (2010). Hydrogen storage in carbon nanotubes revisited. *Carbon* 48, 452 – 455.
- Liu, C., Fan, Y.Y., Liu, M., Cong, H.T., Cheng, H.M. and Dresselhaus M.S. (1999). Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science*, 286, 1127-1129.
- Manglaviti, A. (2018, August 29). Cfn user spotlight: jennifer carpena-núñez studies the fundamentals of carbon nanotube growth. Erişim adresi: <https://www.bnl.gov/cfn/newsletter/news.php?a=213091>.
- Mpourmpakis, G., Tylianakis, E., and Froudakis G.E. (2007). Carbon nanoscrolls: a promising material for hydrogen storage. *Nano Letters*, 7, 1893-1897.
- Muratov, D.S., Stolyarov, R.A. and Gromov S.V. (2018). Surface Structure and Adsorption Characteristics of COOH-Functionalized Multi-Wall Carbon Nanotubes. *BioNanoScience*, 8, 668–674.

- Nikumaa, M. (2011). Solid Solution in the systems BiMO₃-ATiO₃ (M=Fe, Cr; A=Ba, Sr) Synthesis, structure and magnetic properties (Master's thesis). Available from Pro Quest Dissertations and Theses database (UMI No. 146774).
- Oddershede, J., Nielsen, K. and Stahl, K. (2007). Using X-ray powder diffraction and principal component analysis to determine structural properties for bulk samples of multiwall carbon nanotubes. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 222, 186–192.
- Rather, S., Mehraj-ud-din, N., Zacharia, R., Hwang, S.W., Kim, A.R. and Nahm, K.S. (2009). Hydrogen storage of nanostructured TiO₂-impregnated carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 961-966.
- Reilly, R.M. (2007). Carbon nanotubes: potential benefits and risks of nanotechnology in nuclear medicine. *Nanotechnology In Nuclear Medicine*, 48, 1039-1042.
- Reznik, D., Olk, C.H., Neumann, D.A. and Copley, J.R.D. (1995). X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles. *Physical Review*, 52, 116-124.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing K.W.A., Llewellyn, P. And Maurin, G. (1999). *Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications*. London: Academic Press.
- Saito, Y., Yoshikawa, T., Bandow, S., Tomita, M. and Hayashi, T. (1993). Interlayer spacings in carbon nanotubes. *Physical Review*, 48, 1907-1909.
- Salam, M.A. and Burk, R. (2012). Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes modified with octadecylamine and polyethylene glycol. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 921-927.
- Schlapbach, L. and Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Materials for Sustainable Energy*, 414, 353-358.
- Smith, B.M., Lappi, S.E., Brewer, S.H., Dembowy, S., Belyea, J. and Franzen S. (2004). Covalent attachment of a nickel nitrilotriacetic acid group to a germanium attenuated total reflectance element. *Langmuir*, 20, 1184-1188.
- Somiya, S. (2013). *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications Processing, and Properties*. Netherlands: Elsevier.
- Suryanarayana, C. And Norton, M.G. (1998). *X-ray Diffraction: A Practical Approach*. Berlin: Springer
- Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., and Prato, M. (2006). Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 106, 1105-1136.

- Thostenson, E.T., Ren, Z. and Chou, T.W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, 61, 1899–1912.
- Tibbetts, G.G., Meisner, G.P. and Olk, C.H. (2001). Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers. *Carbon*, 39, 2291-2301.
- Tiwari, A. and Singh, V. (2007). Synthesis and characterization of electrical conducting chitosan-graft-polyaniline. *eXPRESS Polymer Letters*, 5, 308–317.
- Vajo, J., Pinkerton, F. and Stetson, N. (2009). Nanoscale phenomena in hydrogen. *Nanotechnology*, 20, 200201–200202.
- Wu, X.B., Chen, P., Lin, J. and Tan, K.L. (2000). Hydrogen uptake by carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 261-265.
- Yaghoubi, A. and Nikje M.M.A (2018). Silanization of multi-walled carbon nanotubes and the study of its effects on the properties of polyurethane rigid foam nanocomposites. *Composites Part A*, 109, 338-344.
- Yariv, S. (2004). The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Applied Clay Science*, 24, 225-236.
- Ye, Y., Ahn, C.C., Witham, C., Fultz, B., Liu, J., Rinzler, A.G. et. al. (1999). Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Applied physics letters*, 74, 2307-2309.
- Yoo, E., Gao, L., Komatsu, T., Yagai, N., Arai, K., Yamazaki, T., et. al. (2004). Atomic hydrogen storage in carbon nanotubes promoted by metal catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 108, 18903-18907.
- Yuca, N. (2010). Karbon nanotüplerin çeşitli yöntemlerle saflaştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 256495).
- Zacharia, R., Kim, K.Y., Fazle Kibria, A.K.M. and Nahm K.S. (2005). Enhancement of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes via spill-over from vanadium and palladium nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 412, 369–375.
- Zhou, O., Fleming, R.M., Murphy, D.W., Chen, C.H., Haddon, R.C., Ramirez, A.P. et.al. (1994). Defects in carbon nanostructures. *Science*, 263, 1744-1747.
- Zhu, H.W., Ci, L.J., Chen, A., Mao, Z.Q., Xu, C.L., and Xiao, X. (2000). Hydrogen uptake in multi-walled carbon nanotubes at room temperature. *Int Assoc Hydrogen Energy*, 560-564.
- Züttel, A. (2003). Materials for hydrogen storage. *materials today*, 6, 24-33.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Fatih PEHLİVAN
Doğum tarihi ve yeri : 30.10.1990 Bakırköy
e-posta : fatih.pehlivan@baun.edu.tr

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2020
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya	2016
Lise	Bağcılar Anadolu Lisesi	2011

Bildiri Listesi

1. Ümit Çakır, **Fatih Pehlivan**, Mehmet Doğan (23.08.2017 -25.08.2017), IV. International Multidisciplinary Congress Of Eurasia (IMCOFE), 2017 The Investigation of Hydrogen Storage Properties of Schiff Base Modified Carbon Nanotubes (CNTs)
2. Fulya Kestel, **Fatih Pehlivan**, Mehmet Doğan, Ümit Çakır, Organo-Modifiye Karbon Nanotüplerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolamada Kullanımı, 28-29 June 2019 Ankara, Turkey, 2 ND INTERNATIONAL EURASIAN CONFERENCE ON BIOLOGICAL AND CHEMICAL SCIENCES (EurasianBioChem 2019)

Yayın Listesi

1. **Fatih Pehlivan**, Berna Kocer-Kizilduman, Zeynep Bicil, Mehmet Dogan, Yasemin Turhan. "Synthesis, characterization and Environmental application of poly(methyl Methacrylate)/glass fiber composite." Fresenius Environmental Bulletin, Volume 27 – No. 11/2018, 7643-7651.